

ВЪРХУ ТЕОРИЯТА НА НЕОБРАТИМИТЕ ТЕРМОДИНАМИЧНИ ПРОЦЕСИ

От Кирил А. Попов

У в о д

Още W. Thomson, като разглежда взаимодействието между топлинни и електродинамични процеси в един проводник, установява следната връзка между електродвигателната сила X_1 , силата X_2 , която причинява топлинния поток в проводника от една страна и електричния J_1 и топлинния поток J_2 от друга:

$$X_1 = R_{11}J_1 + R_{12}J_2,$$

$$X_2 = R_{21}J_1 + R_{22}J_2,$$

от гдето следва

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2,$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2.$$

Той допуска, въз основа на известни съображения, че имаме $R_{12} = R_{21}$ и следователно $L_{12} = L_{21}$, равенства, които според него ще трябва да бъдат потвърдени опитно или отхвърлени от опита. Днес тези равенства са установени експериментално в границите на грешките при експериментирането. По този образец са третирани и много други явления от Хелмхолца, Нернста и други, явления в които се преплитат ефекти от различни сили и са установени феноменологични релации от вида

$$(1) \quad \begin{cases} J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + \dots + L_{1n}X_n, \\ J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + \dots + L_{2n}X_n, \\ \vdots \\ J_n = L_{n1}X_1 + L_{n2}X_2 + \dots + L_{nn}X_n, \end{cases}$$

гдето $J_1, J_2, \dots, J_n$ означават потоци на различни енергии, ентропия маса, а $X_1, X_2, \dots, X_n$ двигателните сили. $L_{11}, L_{12}, \dots, L_{nn}$ са съответните коефициенти.

Onsager си поставя за задача да установи симетричността на тензора L т. е. да установи, че имаме

$$(2) \quad L_{ik} = L_{ki}$$

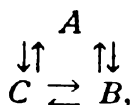
за голяма група явления, като излиза от установения от Lord Rayleigh принцип за разсейването на енергията, според който ентропията

представлява един потенциал. За тази цел той подлага на един старателен анализ две типични явления: 1) процесите в една химична, мономолекулярна триъгълна реакция и 2) топлопроводността в един анизотропен кристал.

За да дам една бегла идея за проблемите, които той поставя, и за методите, които той предлага, ще се спра върху първата от горните проблеми.

Химическа мономолекулярна, триъгълна реакция

Да допустнем, че известно вещество може да съществува в хомогенна фаза в три различни форми: A , B , C . Да допустнем, че то може да преминава спонтанно от коя да било от тези форми направо в коя да било от останалите според схемата



и че реакцията удовлетворява на закона за масата и действието. Да означим с n_A , n_B , n_C броя на молекулите от съответните състояния в кой да било момент t , гдето

$$n_A + n_B + n_C = n = \text{постоянно},$$

и да допустнем, че броят на молекулите, които в интервал време dt преминават от състояние A в състояние B е $K_{BA}n_A dt$, и аналогично за другите състояния, при което K_{AB} , K_{AC} , K_{BA} и пр. са константи. При тези допускания броят на молекулите от различните форми във всеки момент ще се получи от следната система линейни диференциални уравнения

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{dn_A}{dt} = -(K_{BA} + K_{CA})n_A + K_{AB}n_B + K_{AC}n_C, \\ \frac{dn_B}{dt} = K_{BA}n_A - (K_{AB} + K_{CB})n_B + K_{BC}n_C, \\ \frac{dn_C}{dt} = K_{CA}n_A + K_{CB}n_B - (K_{AC} + K_{BC})n_C. \end{cases}$$

Концентрацията на различните форми при равновесното състояние се определя от условието

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = \frac{dn_C}{dt} = 0$$

т. е. от системата алгебрични уравнения

$$(4) \quad \begin{cases} -(K_{BA} + K_{CA})n_A^0 + K_{AB}n_B^0 + K_{AC}n_C^0 = 0, \\ K_{BA}n_A^0 - (K_{AB} + K_{CB})n_B^0 + K_{BC}n_C^0 = 0, \\ K_{CA}n_A^0 + K_{CB}n_B^0 - (K_{AC} + K_{BC})n_C^0 = 0, \end{cases}$$

при $n_A^0 + n_B^0 + n_C^0 = n$.

За да приведе системата (3) във вида (1), Onsager прибягва до дефиницията на Boltzmann'a за ентропията (и производните от нея функции) като логаритъм от една вероятност. Като приема, че уравнението (3) дава едно идеално решение, той изразява свободната енергия при постоянна температура T на системата $n_A n_B n_C$ във вида

$$Z = Z_{min} + RT \left[n_A \log \frac{n_A}{n_A^0} + n_B \log \frac{n_B}{n_B^0} + n_C \log \frac{n_C}{n_C^0} \right]$$

от гдето се получава

$$\delta Z = RT \left[\log \frac{n_A}{n_A^0} \delta n_A + \log \frac{n_B}{n_B^0} \delta n_B + \log \frac{n_C}{n_C^0} \delta n_C \right],$$

или още

$$\delta Z = -X_A \delta x_A - X_B \delta x_B - X_C \delta x_C,$$

гдето

$$x_A = n_A - n_A^0, \quad x_B = n_B - n_B^0, \quad x_C = n_C - n_C^0,$$

и

$$(5) \quad X_A \sim -RT \log \frac{n_A}{n_A^0}, \quad X_B \sim -RT \log \frac{n_B}{n_B^0}, \quad X_C \sim -RT \log \frac{n_C}{n_C^0}.$$

Около стабилното състояние, при което $x_A = n_A - n_A^0$, и пр. са малки величини, като пренебрегнем квадратите и по-високите степени на x_A, x_B, x_C , получавам

$$(6) \quad X_A \sim -\frac{RT}{n_A^0} x_A, \quad X_B \sim -\frac{RT}{n_B^0} x_B, \quad X_C \sim -\frac{RT}{n_C^0} x_C.$$

След тези преобразования и означения уравненията (3) добиват вид

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{dx_A}{dt} = (K_{BA} + K_{CA}) \frac{n_A^0}{RT} X_A - K_{AB} \frac{n_B^0}{RT} X_B - K_{AC} \frac{n_C^0}{RT} X_C, \\ \frac{dx_B}{dt} = -K_{BA} \frac{n_A^0}{RT} X_A + (K_{AB} + K_{CB}) \frac{n_B^0}{RT} X_B - K_{BC} \frac{n_C^0}{RT} X_C, \\ \frac{dx_C}{dt} = -K_{CA} \frac{n_A^0}{RT} X_A - K_{CB} \frac{n_B^0}{RT} X_B + (K_{AC} + K_{BC}) \frac{n_C^0}{RT} X_C, \end{cases}$$

които, както и уравненията (3) пред вид (6), са линейарни.

За да установи в този специален случай равенствата (2)

$$L_{ik} = L_{ki}$$

Onsager прави следната забележка: „The chemists are accustomed to impose a very interesting additional restriction, namely: when the equilibrium is reached each individual reaction must balance itself. They require that the transition $A \rightarrow B$ must take place as frequently as

the reverse transition $B \rightarrow A$ etc.“ т. е. химиците обикновено приемат, че при равновесното състояние прехода $A \rightarrow B$ се случва тъй често както прехода $B \rightarrow A$ или с други думи имаме

$$(8) \quad \begin{aligned} K_{BA} n_A^0 &= K_{AB} n_B^0, \\ K_{CB} n_B^0 &= K_{BC} n_C^0, \\ K_{AC} n_C^0 &= K_{CA} n_A^0, \end{aligned}$$

което изразява принципа на микроскопичната обратимост. За уравненията (3) и (7), които са линейни, равновесното състояние настъпва при

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = \frac{dn_C}{dt} = 0.$$

За да установи симетричността на тензора L , Onsager прибягва до тежкия апарат на статистичната механика, до теорията на флуктуациите, до теорията на микроскопичните обратими процеси, като приема мълком, че диференциалните уравнения на движението на отделните частици са симетрични по отношение на миналото и бъдещето, или по-точно казано са инвариантни по отношение на трансформацията $t \rightarrow (-t)$. Но както Casimir показва, Onsager допуска и една нова, допълнителна хипотеза, а именно, че средните стойности на отклоненията на общените производни на параметрите, които характеризират състоянието на системата, са подчинени на обикновените феноменологични макроскопични закони, т. е. че имаме

$$\left(\frac{x_i(t+\tau) - x_i(t)}{\tau} \right) \text{ средна стойност} = \sum_k L_{ik} X_k$$

В цитираното на края съчинение на de Groot тази симетрия се приема като нов принцип на термодинамиката.

В следните редове ние ще се помъчим да се освободим от тези допускания и ще установим, че релациите (2), които изразяват симетрията на тензора L_{ik} и които играят такава голяма роля в термодинамиката на необратимите процеси, могат да се изведат като логично следствие от Нютоновата механика, като излизаме от принципа на Lord Rayleigh, че нарастването на ентропията играе ролята на една потенциална функция.

Феноменологичните релации са първи интеграли на една по обща система на диференциални уравнения. Тяхните свойства

Onsager, Casimir и de Groot разглеждат възрастни системи, които са имали достатъчно време за да достигнат състояние близко до състояние на стабилност, при което ентропията достига максимална стойност.

Да означим с $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ стойностите на параметрите, които определят напълно състоянието на дадена адиабатично изолирана система, със $S(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ — ентропията на системата в разглеждания момент а $\xi_1^0, \xi_2^0, \dots, \xi_n^0$ стойностите на горните параметри при максималната стойност на ентропията.

Нарастването ΔS на ентропията около състоянието на стабилност, с достатъчна точност ще бъде следователно

$$(9) \quad \Delta S = S(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) - S(\xi_1^0, \xi_2^0, \dots, \xi_n^0) = \\ = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_k} \right)_0 (\xi_i - \xi_i^0) (\xi_k - \xi_k^0) = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} x_i x_k,$$

гдето

$$x_i = \xi_i - \xi_i^0$$

и гдето коефициентите g_{ik} са стойностите на вторите производни на S за $\xi_1^0, \xi_2^0, \dots, \xi_n^0$,

$$g_{ik} = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_k} \right)_0,$$

при $g_{ik} = g_{ki}$.

От уравненията (9) получаваме най-напред

$$(10) \quad \delta(-\Delta S) = + \sum_{ik} g_{ik} x_i \delta x_k$$

и след това

$$(11) \quad (-\dot{\Delta S}) = \sum_{ik} g_{ik} x_i \dot{x}_k$$

гдето $\dot{\Delta S}$ и $\dot{x}_k$ означават обобщените производни на ΔS и x_k спрямо t . Уравненията (10) и (11) могат да се напишат още тъй

$$(12) \quad \delta(-\Delta S) = \sum_k X_k \delta x_k$$

и

$$(-\dot{\Delta S}) = \sum_k X_k \dot{x}_k,$$

гдето

$$X_k = \frac{\partial(-\Delta S)}{\partial x_k}.$$

Onsager и de Groot наричат производните $\dot{x}_k$ „потоци“ (flux) и ги означават с J_k , а величините X_k „сили“ според поменатия принцип на Lord Rayleigh и пишат, по аналогия с процеси изучени от W. Thomson, Helmholtz и други

$$(13) \quad J_i = \sum_k L_{ik} X_k.$$

Но според (12) $\delta(-\Delta S)$ може да се тълкува като работа на силите X_k при елементарни премествания δx_k . Ние ще установим, че, като разглеждаме X_k като Нютонови сили т. е. като излизаме от системата уравнения

$$(14) \quad \frac{d^2 x_k}{dt^2} = X_k, \quad k=1, 2, \dots, n,$$

феноменологичните релации

$$J_l = \sum_k L_{lk} X_k, \quad \text{със } L_{lk} = L_{kl}$$

се получават като логично следствие от Нютоновата механика, без каквито и да било допълнителни хипотези.

Установяване на феноменологичните релации като следствие от (14)

Ние ще допустнем с Onsager, de Groot и други автори, които са третирали аналогични въпроси, че около равновесните състояния с достатъчна точност, имаме

$$(15) \quad \Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} x_i x_k, \quad \text{при } g_{ik} = g_{ki}.$$

С тази стойност на ΔS , според принципа на Lord Rayleigh имаме

$$X_k = \frac{\partial(-\Delta S)}{\partial x_k} = \sum_i g_{ik} x_i$$

и

$$\delta(-\Delta S) = \sum_k X_k \delta x_k, \quad \frac{d(-\Delta S)}{dt} = \sum_k X_k \cdot \frac{dx_k}{dt}.$$

От уравнения (14)

$$(14 \text{ bis}) \quad \frac{d^2 x_k}{dt^2} = X_k$$

получаваме, след помножаване с $\frac{dx_k}{dt} = x'_k$

$$\sum_k x'_k \frac{d^2 x_k}{dt^2} = \sum_k X_k \frac{dx_k}{dt} = \frac{d(-\Delta S)}{dt}$$

и следователно

$$(17) \quad \frac{1}{2}(x'^2_1 + x'^2_2 + \dots + x'^2_n) + \Delta S = C.$$

гдето C е интеграционна константа.

Уравнението (17) изразява един закон аналогичен на теоремата за живите сили, на закона за съхранението на енергията.

След тези предварителни бележки, да допустнем за да не усложняваме писането, че $n=2$, което не намаля общността на нашето изложение, и да означим за по-голяма ясност $x_1=x$ и $x_2=y$, $X_1=X$, $X_2=Y$. С тези означения ще имаме вместо (14)

$$(18) \quad \frac{d^2x}{dt^2} = ax + by = X, \quad \frac{d^2y}{dt^2} = bx + cy = Y,$$

гдето a, b, c са константи, които заместват вторите частни производни на $(-\Delta S)$ за момента на термодинамическото равновесие на системата.

От тези уравнения получаваме, след интегриране между $t=0$ и t , при условие $x'(0)=0$,

$$\frac{dx}{dt} = a \int x dt + b \int y dt,$$

и след ново интегриране по части

$$\frac{dx}{dt} = (ax + by)t - a \int t \frac{dx}{dt} dt - b \int t \frac{dy}{dt} dt.$$

Едно ново интегриране по части дава

$$\left(1 + a \frac{t^2}{2!}\right) \frac{dx}{dt} + b \frac{t^2}{2!} \frac{dy}{dt} = Xt + \frac{a}{2!} \int t^2 \frac{d^2x}{dt^2} dt + \frac{b}{2!} \int t^2 \frac{d^2y}{dt^2} dt.$$

След като заместим под интегралните знаци вторите производни на x и y със съответните им стойности X и Y от (18) и след едно ново интегриране по части получаваме

$$\left(1 + a \frac{t^2}{2!}\right) \frac{dx}{dt} + b \frac{t^2}{2!} \frac{dy}{dt} = \left(t + a \frac{t^3}{3!}\right) X + b \frac{t^3}{3!} Y - \frac{a}{3!} \int t^3 \frac{dX}{dt} dt - \frac{b}{3!} \int t^3 \frac{dY}{dt} dt.$$

Заместването на производните на X и Y с техните стойности, получени от (18), в горния израз и едно ново интегриране по части дава

$$\begin{aligned} \left(1 + a \frac{t^2}{2!} + \frac{a^2 + b^2}{4!} t^4\right) \frac{dx}{dt} + \left(b \frac{t^2}{2!} + \frac{b(a+c)}{4!} t^4\right) \frac{dy}{dt} = & \left(t + a \frac{t^3}{3!}\right) X + \frac{b}{3!} t^3 Y + \\ & + \frac{a}{4!} \int t^4 \left(a \frac{d^2x}{dt^2} + b \frac{d^2y}{dt^2}\right) dt + \frac{b}{4!} \int t^4 \left(b \frac{d^2x}{dt^2} + c \frac{d^2y}{dt^2}\right) dt. \end{aligned}$$

След една нова субституция на вторите производни на x и y с X и Y и интегриране по части, получаваме

$$\begin{aligned} (19_1) \quad & \left(1 + \frac{a}{2!} t^2 + \frac{a^2 + b^2}{4!} t^4\right) \frac{dx}{dt} + \left(\frac{b}{2!} t^2 + \frac{b(a+c)}{4!} t^4\right) \frac{dy}{dt} = \\ & = \left(t + \frac{a}{3!} t^3 + \frac{a^2 + b^2}{5!} t^5\right) X + \left(\frac{b}{3!} t^3 + \frac{b(a+c)}{5!} t^5\right) Y - \\ & - \frac{a^2 + b^2}{5!} \int t^5 \frac{dX}{dt} dt - \frac{b(a+c)}{5!} \int t^5 \frac{dY}{dt} dt, \end{aligned}$$

и тъй нататък и тъй нататък. Итерационния процес е безкраен.

По аналогичен начин, като тръгнем от второто уравнение на системата (18), получаваме

$$\begin{aligned}
 (19_2) \quad & \left(\frac{b}{2!} t^2 + \frac{b(a+c)}{4!} t^4 \right) \frac{dx}{dt} + \left(1 + \frac{c}{2!} t^2 + \frac{b^2+c^2}{4!} t^4 \right) \frac{dy}{dt} = \\
 & = \left(\frac{b}{3!} t^3 + \frac{b(a+c)}{5!} t^5 \right) X + \left(t + \frac{c}{3!} t^3 + \frac{b^2+c^2}{5!} t^5 \right) Y \\
 & \quad - \frac{b(a+c)}{5!} \int t^5 \frac{dX}{dt} dt - \frac{b^2+c^2}{5!} \int t^5 \frac{dY}{dt} dt.
 \end{aligned}$$

Итерационният процес е конвергентен

За да установим конвергентността на итерационния процес и на получените безкрайни редове за всички стойности на t , ще излезем от мажорантната система

$$(20) \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = p(x+y) = X, \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = p(x+y) = Y,$$

гдето p е най-голямо от числата $|a|$, $|b|$, $|c|$.

И тук, като следваме методата, използвана в предишния параграф, получаваме най-напред

$$\frac{dx}{dt} = tX - \frac{p}{2} t^2 \left(\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} \right) + \frac{p}{2} \int t^2 (X+Y) dt$$

отгдето

$$\left(1 + \frac{p}{2!} t^2 \right) \frac{dx}{dt} + \frac{p}{2!} t^2 \frac{dy}{dt} = \left(t + \frac{p}{3!} t^3 \right) X + \frac{p}{3!} t^3 Y - \frac{p^2}{3!} \int t^3 \left(\frac{dX}{dt} + \frac{dY}{dt} \right) dt.$$

Като заместим производните на X и Y с техните изрази посредством x и y от (20), получаваме

$$\left(1 + \frac{p}{2!} t^2 \right) \frac{dx}{dt} + \frac{p}{2!} t^2 \frac{dy}{dt} = \left(t + \frac{p}{3!} t^3 \right) X + \frac{p}{3!} t^3 Y - \frac{2p^2}{3!} \int t^3 \left(\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} \right)$$

и изобщо

$$\begin{aligned}
 & \left(1 + \frac{p}{2!} t^2 + \frac{2p^2}{4!} t^4 + \frac{2^2 p^3}{6!} t^6 + \dots + \frac{2^{n-1} p^n}{(2n)!} t^{2n} \right) \frac{dx}{dt} + \\
 & + \left(\frac{p}{2!} t^2 + \frac{2p^2}{4!} t^4 + \frac{2^2 p^3}{6!} t^6 + \dots + \frac{2^{n-1} p^n}{(2n)!} t^{2n} \right) \frac{dy}{dt} = \\
 & = \left(t + \frac{p}{3!} t^3 + \frac{2p^2}{5!} t^5 + \dots + \frac{2^{n-2} p^{n-1}}{(2n-1)!} t^{2n-1} \right) X + \\
 & + \left(\frac{p}{3!} t^3 + \frac{2p^2}{5!} t^5 + \dots + \frac{2^{n-2} p^{n-1}}{(2n-1)!} t^{2n-1} \right) Y + \frac{2^{n-1} p^n}{(2n)!} \int t^{2n} (X+Y) dt.
 \end{aligned}$$

Интеграла в последния ред, взет между крайни граници, дава

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2^{n-1} p^n}{(2n)!} \int t^{2n} (X+Y) dt = 0.$$

От друга страна границата на отношението между $(n+1)$ -ия и n -я член на редовете, които фигурират като коефициенти на dx/dt и dy/dt , X , Y , клони към нула за всяко t , когато n расте неограничено. А fortiori съответните коефициенти в уравненията (19) ще конвергират за всички стойности на t и ние можем да пишем

$$(21) \quad \begin{cases} P \frac{dx}{dt} + Q \frac{dy}{dt} = \alpha X + \beta Y, \\ Q \frac{dx}{dt} + R \frac{dy}{dt} = \beta X + \gamma Y. \end{cases}$$

със

$$(22) \quad \begin{cases} P = 1 + \frac{a}{2!} t^2 + \frac{a^2+b}{4!} t^4 + \dots, & \alpha = t + \frac{a}{3!} t^3 + \frac{a^2+b^2}{5!} t^5 + \dots, \\ Q = \frac{b}{2!} t^2 + \frac{b(a+c)}{4!} t^4 + \dots, & \beta = \frac{b}{3!} t^3 + \frac{b(a+c)}{5!} t^5 + \dots, \\ R = 1 + \frac{c}{2!} t^2 + \frac{b^2+c^2}{4!} t^4 + \dots, & \gamma = t + \frac{c}{3!} t^3 + \frac{b^2+c^2}{5!} t^5 + \dots, \end{cases}$$

От уравненията (21) получаваме

$$(23) \quad \begin{cases} J_1 = \frac{dx}{dt} = L_{11}X + L_{12}Y, \\ J_2 = \frac{dy}{dt} = L_{21}X + L_{22}Y, \end{cases}$$

гдето

$$(24) \quad \left\{ L_{11} = \frac{R\alpha - Q\beta}{PR - Q^2}, \quad L_{12} = \frac{R\beta - Q\gamma}{PR - Q^2}, \quad L_{21} = \frac{P\beta - Q\alpha}{PR - Q^2}, \quad L_{22} = \frac{P\gamma - Q\beta}{PR - Q^2} \right\}.$$

Тук имаме

$$PR - Q^2 = 1 + \frac{a+c}{2!} t^2 + \dots$$

и $L_{12} = L_{21}$, както лесно се вижда като образуваме разликата

$$(R\beta - Q\gamma) - (P\beta - Q\alpha) = \beta(R - P) - Q(\gamma - \alpha)$$

и вземаме пред вид (22).

Вземем ли момента на термодинамическото равновесие за начало ($t=0$), на термодинамичния процес ще отговарят отрицателни значения на t . Тъй за $t_1 < t_2 < 0$ ще имаме

$$x'(t_1) = L_{11}(t_1)x(t_1) + L_{12}(t_1)Y(t_1), \quad y'(t_1) = L_{21}(t_1)X(t_1) + L_{22}(t_1)Y(t_1), \\ L_{12}(t_1) = L_{21}(t_1).$$

Като положим $t_2 = t_1 + \tau$, гдето τ е положително, получаваме

$$x'(\tau) = L_{11}(\tau)X(\tau) + L_{12}(\tau)Y(\tau), \quad y'(\tau) = L_{21}(\tau)X(\tau) + L_{22}(\tau)Y(\tau), \\ L_{12} = L_{21}.$$

Забелѣжка. До същите резултати бихме достигнали, ако вмесго ентропията бихме избрали друг съответна характеристична функция за процеса. На различния избор ще отговарят различните трансформации на потоци и сили, установени в цитираното съчинение на de Groot, трансформации, които са линейрни,

Феноменологичните релации (13) са първи интеграли на системата. диференциални уравнения (14)

Да разгледаме системата (14) която при $n=2$ може да се напише във вида

$$(25) \quad \begin{cases} \frac{dx}{dt} = \xi, & \frac{d\xi}{dt} = ax + by, \\ \frac{dy}{dt} = \eta, & \frac{d\eta}{dt} = bx + cy. \end{cases}$$

Тя допуска интеграли от вида

$$(26) \quad x = e^{rt}, \quad y = ae^{rt}, \quad \xi = \beta e^{rt}, \quad \eta = \gamma e^{rt}.$$

Тези изрази на x, y, ξ, η заместени в (25) дават

$$(27) \quad \beta = r, \quad a = \frac{r\beta - a}{b} = \frac{\beta^2 - a}{b}, \quad \gamma = r\alpha = \beta\alpha$$

и

$$(28) \quad r^4 - r^2(a+c) + ac - b^2 = 0$$

Последното уравнение има четири реални корени

$$r_1 = +\sqrt{\frac{a+c}{2}} + \sqrt{\left(\frac{a+c}{2}\right)^2 + b^2 - ac}, \quad r_2 = -r_1,$$

$$r_3 = +\sqrt{\frac{a+c}{2}} - \sqrt{\left(\frac{a+c}{2}\right)^2 + b^2 - ac}, \quad r_4 = -r_3.$$

И наистина, понеже $ax^2 + 2bxy + cy^2$ е позитивно дефинирана квадратична форма, имаме

$$ac - b^2 > 0, \quad a > 0, \quad c > 0,$$

и тъй като

$$\left(\frac{a+c}{2}\right)^2 + b^2 - ac = \left(\frac{a-c}{2}\right)^2 + b^2$$

е положително и по-малко от $\left(\frac{a+c}{2}\right)^2$, то

$$r_1 > r_3 > 0, \quad r_2 < r_4 < 0.$$

Интегралите на системата (25), които клонят към нула при $t = +\infty$, отговарят на отрицателните корени r_2 и r_4 . Те са следните

$$(29) \quad \begin{cases} x = C_2 e^{r_2 t} + C_4 e^{r_4 t}, & y = C_2 a_2 e^{r_2 t} + C_4 a_4 e^{r_4 t}, \\ \xi = C_2 \beta_2 e^{r_2 t} + C_4 \beta_4 e^{r_4 t}, & \eta = C_2 \gamma_2 e^{r_2 t} + C_4 \gamma_4 e^{r_4 t}. \end{cases}$$

Стойностите на $C_2 e^{r_2 t}$ и $C_4 e^{r_4 t}$, определени от първите две уравнения и заместени в последните две, след някои преобразования дават

$$(30) \quad \begin{cases} \xi = \frac{dx}{dt} = \frac{\beta_2 a_4 - \beta_4 a_2}{a_4 - a_2} x - \frac{\beta_2 - \beta_4}{a_4 - a_2} y = A(ax + by) + B(bx + cy) = AX + BY, \\ \eta = \frac{dy}{dt} = \frac{\gamma_2 a_4 - \gamma_4 a_2}{a_4 - a_2} x - \frac{\gamma_2 - \gamma_4}{a_4 - a_2} y = D(ax + by) + C(bx + cy) = DX + BY \end{cases}$$

или още

$$(31) \quad \begin{cases} \xi = (Aa + Bb)x + (Ab + Bc)y, \\ \eta = (Da + Cb)x + (Db + Cc)y. \end{cases}$$

Като сравним коефициентите на x и y във изразите на ξ и η , от (30) и (31) получаваме след някои преобразования, като имаме пред вид изразите на r_2 и r_4

$$\begin{aligned} (ac - b^2)B &= -(r_4 - r_2)\sqrt{ac - b^2}, \\ (ac - b^2)D &= -(r_4 - r_2)\sqrt{ac - b^2} \end{aligned}$$

Следователно $B = D$, т. е. матрицата

$$\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix}$$

е симетрична, което трябваше да се докаже,

З а к л ю ч е н и е. Феноменологичните релации, установени при най-различни случаи в термодинамиката на необратимите процеси, могат да се изведат като логично следствие на Нютоновата механика, отгдето непосредствено следва симетричността на съответния тензор.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. O n s a g g e r, L a r s.: Reciprocal relations in irreversible processes. I. Physical review. 37 (1931), 405—426.
Reciprocal relations in irreversible processes. II. Physical review. 38 (1931), 2265—2279.
2. C a s i m i r, H. B. C.: On Onsager's principle of microscopic reversibility. Reviews of modern physics. 13 (1945), 343—350.
Phillips Res. Rep., 1 (1946), 185.
3. d e G r o o t, S. R.: Thermodynamics of irreversible processes. Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1951.

Постъпило юни 1951.

SUR LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES

Par Kyrille Popoff

Résumé

En se basant sur la théorie des probabilités, Onsager et Casimir ont établi qu'autour des états stables, où l'accroissement de l'entropie ΔS peut être mis sous la forme

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{ik} g_{ik} x_i x_k,$$

les relations phénoménologiques $J_i = \sum_k L_{ik} X_k$ entre les „flux“ J_i et les „forces“ X_k satisfont à la condition $L_{ik} = L_{ki}$. Dans ce qui suit on démontre que les relations phénoménologiques, avec $L_{ik} = L_{ki}$, peuvent être déduites comme conséquences logiques de la mécanique Newtonienne où l'on a ΔS sous la forme

$$(1) \quad \Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{ik} g_{ik} x_i x_k.$$

A l'instar d'Onsager et de de Groot nous appelons les $X_i = \frac{(-\Delta S)}{\partial x_i} = \sum_k g_{ik} x_k$ des „forces“. De l'équation (1) l'on tire

$$(2) \quad \delta(-\Delta S) = \sum_k X_k \delta x_k,$$

ce qu'on peut interpréter comme le travail des forces X_k , correspondant aux déplacements δx_k . En partant des équations

$$(3) \quad \frac{d^2 x_k}{dt^2} = X_k, \quad k=1, 2, \dots, n$$

l'on obtient, en multipliant par $\frac{dx_k}{dt} = x'_k$ et en faisant la somme,

$$(4) \quad \frac{x_1'^2 + x_2'^2 + \dots + x_n'^2}{2} + \Delta S = C,$$

où C est une constante d'intégration. Cette équation exprime une loi analogue à la loi de la conservation de l'énergie.

Pour simplifier l'écriture et éviter les indices nous posons $n=2$, ce qui n'est pas une restriction de la généralité, et nous écrivons les équations (3) sous la forme

$$(5) \quad \begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} &= ax + by = X, \\ \frac{d^2y}{dt^2} &= bx + cy = Y, \end{aligned}$$

les coefficients a, b, c correspondant à une forme quadratique positivement définie.

Des équations (5), intégrées entre des limites $t=0$ et t , avec les conditions initiales $x'(0)=y'(0)=0$, l'on obtient:

$$\frac{dx}{dt} = (ax + by)t - a \int t \frac{dx}{dt} dt - b \int t \frac{dy}{dt} dt.$$

Une nouvelle intégration par partie donne, eu égard à (5),

$$\left(1 + \frac{a}{2}t^2\right)\frac{dx}{dt} + \frac{b}{2}t^2\frac{dy}{dt} = Xt + \frac{a}{2}\int t^2\frac{d^2x}{dt^2}dt + \frac{b}{2}\int t^2\frac{d^2y}{dt^2}dt.$$

En substituant, sous les signes d'intégrales, aux dérivées secondes de x et de y leurs valeurs respectives X et Y et en intégrant par partie et ainsi de suite, on obtient, par exemple, par ce procédé d'itération qui peut être poussé à l'infini,

$$(6_1) \quad \left\{ \begin{aligned} &\left(1 + \frac{a}{2!}t^2 + \frac{a^2+b^2}{4!}t^4\right)\frac{dx}{dt} + \left(\frac{b}{2!}t^2 + \frac{b(a+c)}{4!}t^4\right)\frac{dy}{dt} \\ &= \left(t + \frac{a}{3!}t^3 + \frac{a^2+b^2}{5!}t^5\right)X + \left(\frac{b}{3!}t^3 + \frac{b(a+c)}{5!}t^5\right)Y \\ &\quad - \frac{a^2+b^2}{5!}\int t^5\frac{dX}{dt}dt - \frac{b(a+c)}{5!}\int t^5\frac{dY}{dt}dt, \end{aligned} \right.$$

et de même

$$(6_2) \quad \left\{ \begin{aligned} &\left(\frac{b}{2!}t^2 + \frac{b(a+c)}{4!}t^4\right)\frac{dx}{dt} + \left(1 + \frac{c}{2!}t^2 + \frac{b^2+c^2}{4!}t^4\right)\frac{dy}{dt} \\ &= \left(\frac{b}{3!}t^3 + \frac{b(a+c)}{5!}t^5\right)X + \left(t + \frac{c}{3!}t^3 + \frac{b^2+c^2}{5!}t^5\right)Y \\ &\quad - \frac{b(a+c)}{5!}\int t^5\frac{dX}{dt}dt - \frac{b^2+c^2}{5!}\int t^5\frac{dY}{dt}dt. \end{aligned} \right.$$

Pour démontrer la convergence des itérations et des séries ainsi obtenues il n'y a qu'à former le système majorant

$$(7) \quad \frac{d^2x}{dt^2} = p(x+y) = X, \quad \frac{dy}{dt} = p(x+y) = Y,$$

où p est le plus grand des nombres $|a|, |b|, |c|$ et employer le procédé d'itération.

Les résultats ainsi obtenus peuvent être mis sous la forme

$$(8) \quad \begin{cases} P \frac{dx}{dt} + Q \frac{dy}{dt} = \alpha X + \beta Y, \\ Q \frac{dx}{dt} + R \frac{dy}{dt} = \beta X + \gamma Y \end{cases}$$

avec

$$(9) \quad \begin{cases} P = 1 + \frac{a}{2!} t^2 + \frac{a^2 + b^2}{4!} t^4 + \dots, & \alpha = t + \frac{a}{3!} t^3 + \frac{a^2 + b^2}{5!} t^5 + \dots, \\ Q = \frac{b}{2!} t^2 + \frac{b(a+c)}{4!} t^4 + \dots, & \beta = \frac{b}{3!} t^3 + \frac{b(a+c)}{5!} t^5 + \dots, \\ R = 1 + \frac{b}{2!} t^2 + \frac{b^2 + c^2}{4!} t^4 + \dots, & \gamma = t + \frac{c}{3!} t^3 + \frac{b^2 + c^2}{5!} t^5 + \dots. \end{cases}$$

Ces équations donnent ainsi

$$(10) \quad \begin{cases} J_1 = \frac{dx}{dt} = L_{11}X + L_{12}Y, \\ J_2 = \frac{dy}{dt} = L_{21}X + L_{22}Y, \end{cases}$$

avec

$$(11) \quad \begin{aligned} L_{11} &= \frac{Ra - Q\beta}{PR - Q^2}, & L_{12} &= \frac{R\beta - Q\gamma}{PR - Q^2}, \\ L_{21} &= \frac{P\beta - Q\alpha}{PR - Q^2}, & L_{22} &= \frac{P\gamma - Q\beta}{PR - Q^2}. \end{aligned}$$

Un calcul simple, en tenant compte des expressions des $P, Q, R, \alpha, \beta, \gamma$ montre qu'on a $L_{12} = L_{21}$.

Ayant pris le moment de l'équilibre thermodynamique pour l'origine des temps, le processus thermodynamique est caractérisé par des valeurs négatives de t . Ainsi, pour $t_1 < t_2 < 0$, l'on aura

$$x'(t_1) = L_{11}(t_1)X(t_1) + L_{12}(t_1)Y(t_1), \quad y'(t_1) = L_{21}(t_1)X(t_1) + L_{22}(t_1)Y(t_1),$$

$$L_{12} = L_{21}.$$

En posant $t_2 = t_1 + \tau$, où τ change de 0 à $(-t_1)$, l'on aura

$$(12) \quad x'(\tau) = L_{11}(\tau)X(\tau) + L_{12}(\tau)Y(\tau), \quad y'(\tau) = L_{21}(\tau)X(\tau) + L_{22}(\tau)Y(\tau),$$

avec $L_{12} = L_{21}$.

Les relations phénoménologiques obtenues comme premières intégrales des équations (5).

Ecrivons les équations (5) sous la forme

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{dx}{dt} = \xi, & \frac{d\xi}{dt} = ax + by, \\ \frac{dy}{dt} = \eta, & \frac{d\eta}{dt} = bx + cy. \end{cases}$$

Elles admettent des intégrales $x=e^{rt}$, $y=ae^{rt}$, $\xi=\beta e^{rt}$, $\eta=\gamma e^{rt}$.

La substitution de ces intégrales dans le système (13) conduit aux relations

$$(14) \quad \beta=r, \quad a=\frac{r\beta-a}{b}=\frac{\beta^2-a}{b}, \quad \gamma=ra=\beta a.$$

r étant déterminé par l'équation $r^4-r^2(a+c)+ac-b^2=0$, ce qui donne

$$\begin{aligned} r_1 &= +\sqrt{\frac{a+c}{2}} + \sqrt{\left(\frac{a+c}{2}\right)^2 + b^2 - ac}, \\ r_2 &= -r_1, \\ r_3 &= +\sqrt{\frac{a+c}{2}} - \sqrt{\left(\frac{a+c}{2}\right)^2 + b^2 - ac}, \\ r_4 &= -r_3. \end{aligned}$$

La forme quadratique $ax^2+2bxy+cy^2$ étant positivement définie, l'on a

$$b^2-ac < 0, \quad a > 0, \quad c > 0$$

et par cosequent

$$\left(\frac{a+c}{2}\right)^2 + b^2 - ac = \left(\frac{a-c}{2}\right)^2 + b^2$$

est positif et plus petit que $\left(\frac{a+c}{2}\right)^2$, d'où l'on tire $r_1 > r_3 > 0$, $r_2 < r_4 < 0$,

L'on a ainsi pour le système d'intégrales de (13), s'annulant pour $t \rightarrow +\infty$

$$\begin{aligned} x &= C_3 e^{r_3 t} + C_4 e^{r_4 t}, & \xi &= C_3 r_3 e^{r_3 t} + C_4 r_4 e^{r_4 t}, \\ y &= C_3 a_3 e^{r_3 t} + C_4 a_4 e^{r_4 t}, & \eta &= C_3 a_3 r_3 e^{r_3 t} + C_4 a_4 r_4 e^{r_4 t}. \end{aligned}$$

En substituant à $e^{r_3 t}$, $e^{r_4 t}$ dans les expressions de ξ , η leurs valeurs tirées des deux premières, l'on obtient, après quelques transs-formations,

$$\frac{dx}{dt} = \xi = \frac{r_3 a_4 - r_4 a_3}{a_4 - a_3} x - \frac{r_3 - r_4}{a_4 - a_3} y = A(ax + by) + B(bx + cy) = AX + BY,$$

$$\frac{dy}{dt} = \eta = \frac{r_3 - r_4}{a_4 - a_3} a_3 a_4 x - \frac{r_3 a_3 - r_4 a_4}{a_4 - a_3} y = D(ax + by) + C(bx + cy) = DX + CY.$$

On vérifie aisemens que l'on a $a_3 a_4 = -1$ et $D=B$ et par conséquent,

$$\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix}$$

est une matrice symétrique, ce qu'il fallait démontrer.