

Постулаты Онзагера

- Попытки кинетического обобщения термодинамики делались с начала XX в. Начиная с работ [Онзагера](#) Попытки кинетического обобщения термодинамики делались с начала XX в. Начиная с работ Онзагера (1931 г.) можно уже говорить о систематическом построении новой [термодинамики необратимых процессов](#), интенсивно развиваемой в настоящее время.
- Основными постулатами этой теории, применимыми лишь к небольшим отклонениям от равновесия, являются:
- 1) утверждение о [линейной зависимости](#) 1) утверждение о линейной зависимости обобщенных [термодинамических потоков](#) от обобщенных потенциалов
- 2) [соотношение Онзагера](#) 2) соотношение Онзагера, выражающее равенство [перекрестных коэффициентов](#) этой зависимости
- 3) [теорема Пригожина](#) о минимальности производства энтропии.



Lars
Onsager
(1903-1975)
Norwegian

- Термодинамика необратимых процессов Онзагера имеет в своей основе весь аппарат классической термодинамики, включая первое и второе начала, а также два дополнительных принципа – линейности и взаимности . Принцип линейности возник на основе обобщения известного уравнения , описывающего процесс распространения теплоты в анизотропном кристалле, на любые разнородные явления. Идея взаимности почерпнута из соотношений взаимности .

- Для доказательства теоремы взаимности Онзагер воспользовался принципом микроскопической обратимости из теории детального равновесия химических реакций. Он распространил этот принцип на неравновесные системы, находящиеся вблизи состояния равновесия, и таким образом доказал справедливость соотношений

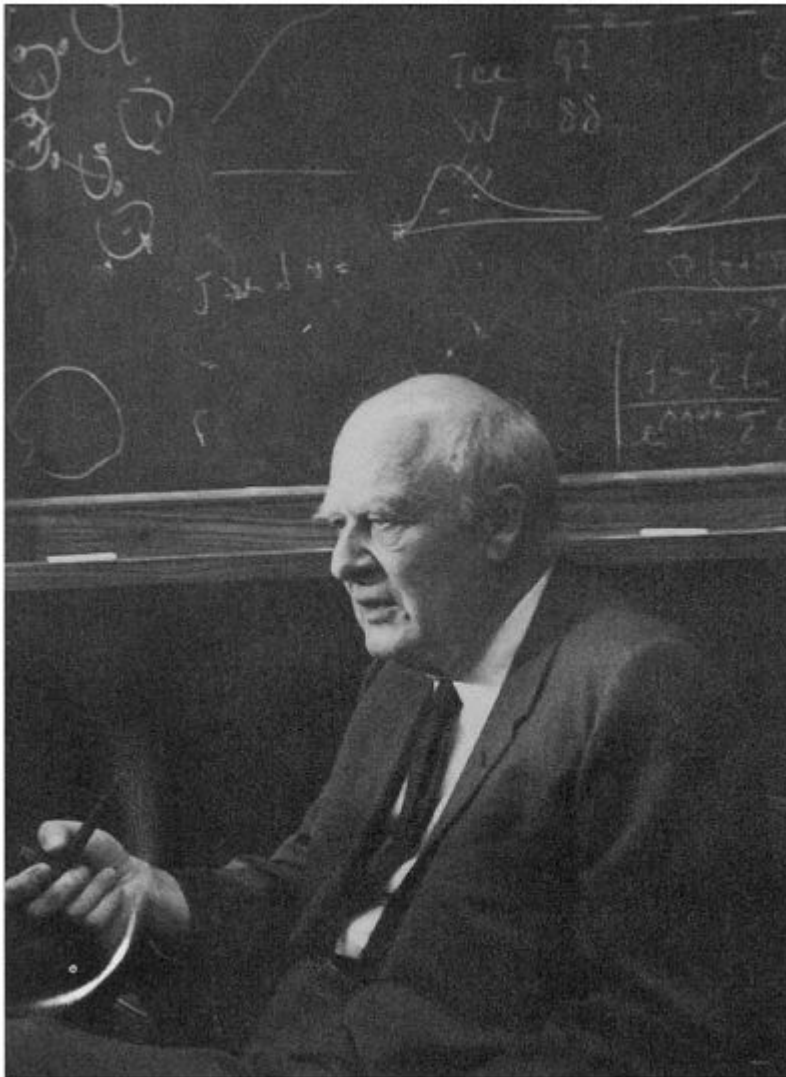
- За свою работу Онзагер в 1968 г. был удостоен Нобелевской премии. Эта награда подчеркивает важность для науки того факта, что теория, наконец, повернулась лицом к реальным необратимым процессам; она несомненно привлечет внимание инженеров и исследователей к идеям термодинамики, отличающимся фундаментальностью и неисчерпаемыми возможностями.



- Первый постулат Онзагера дает объяснение ряду таких используемых в технике процессов, как термодиффузия, термоэлектричество и др. В указанных примерах наличие «чужой» термодинамической движущей силы — градиента температуры — приводит соответственно к переносу компонентов и возникновению разности электрического потенциала.

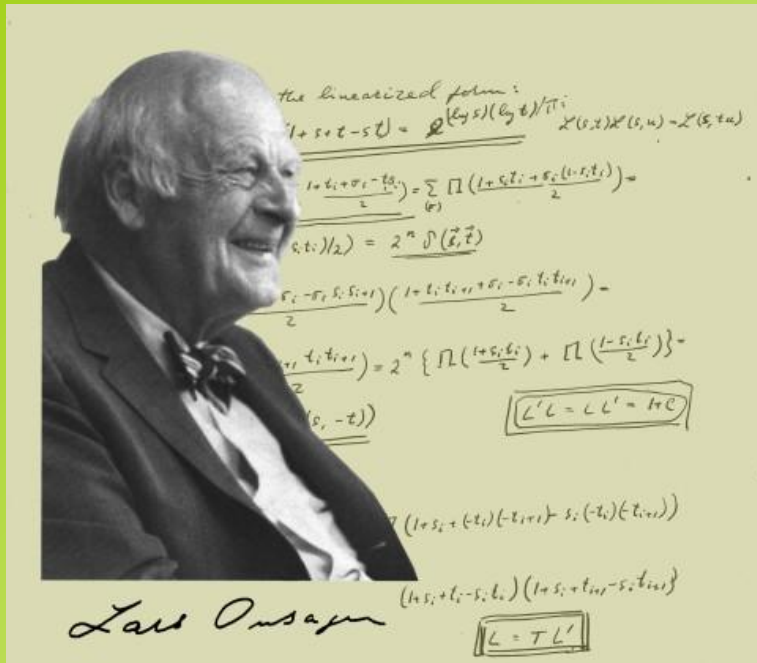
$$\mathbf{I} = \mathbf{L}X$$

- Вторым положением термодинамики необратимых процессов Онзагер постулировал связь между термодинамической характеристикой системы — энтропией, скоростью протекания необратимых процессов \bar{j}_i и термодинамическими движущими силами.
- В соответствии со вторым постулатом Онзагера произведение абсолютной температуры на прирост локальной энтропии в единицу времени за счет протекания необратимых процессов (скорость возникновения, генерация энтропии) равно сумме произведений плотности потока на «собственную» термодинамическую движущую силу: $T(\partial S_{\text{вн}} / \partial t) = \sum \bar{j}_i \bar{X}_i$
- Важность второго постулата Онзагера заключается в том, что он связывает термодинамическую характеристику системы - энтропию — со скоростью протекания процессов, которую не рассматривает классическая термодинамика.



Lars Onsager

- Следующий вывод можно сделать из результатов предыдущего раздела. Мы получили для случая одной химической реакции выражения для кинетических коэффициентов в явном виде. Из этой матрицы следует, что $L_{ik} = L_{ki}$.
- Оказывается, это соотношение выполняется всегда. Оно называется правилом симметрии кинетических коэффициентов. Это правило для общего случая не может быть получено в рамках термодинамики, поэтому Онзагер ввел его в качестве третьего постулата термодинамики необратимых процессов. Физический смысл этого постулата может быть понят только с помощью статистической термодинамики. Можно показать, что он является следствием так называемой микроскопической обратимости, т.е. инвариантности уравнений механики (как классической, так и квантовой) по отношению к изменению знака времени. Иначе говоря, третий постулат следует из того факта, что если повернуть время вспять, то микрочастицы будут двигаться в обратном направлении, но по тем же траекториям.



- В заключение еще раз подчеркнем, что в сложных энерготехнологических процессах вопросы математического моделирования тепломассопереноса тесно связаны с рассмотрением физико-химических процессов. В заключение еще раз подчеркнем, что в сложных энерготехнологических процессах вопросы математического моделирования тепломассопереноса тесно связаны с рассмотрением физико-химических процессов. В последнее время при рассмотрении физико-химических процессов В заключение еще раз подчеркнем,

