

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ФОРМА ОБОБЩЕННЫХ ЗАКОНОВ ПЕРЕНОСА

Д.т.н., проф. В.Эткин

Предложена «диагональная» форма феноменологических законов, содержащая единственную (результатирующую) движущую силу и позволяющая описать эффекты наложения меньшим числом кинетических коэффициентов.

Стремление придать законам переноса тепла, вещества, заряда и т.п. более общий вид, включающий описание эффектов наложения (взаимосвязи) разнородных необратимых процессов, побудило Л.Онзагера постулировать, что обобщенная скорость какого-либо процесса (поток J_i) линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил X_j [1]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (1)$$

Здесь L_{ij} - постоянные феноменологические коэффициенты, образующие в случае принадлежности сил X_i и X_j к одним и тем же (четным или нечетным) функциям времени симметричную матрицу

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (2)$$

Более полувека этот постулат не вызывал каких-либо возражений и воспроизводился во всех руководствах по термодинамике необратимых процессов с той лишь оговоркой, что в соответствии с принципом симметрии Кюри налагаться могут только процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга и вида [2,3]. При этом даже не возник вопрос о том, каким образом могут быть взаимосвязаны скорости процессов, найденные в соответствии с [1] как производные по времени от независимых параметров состояния системы¹⁾. Не смутило и то, что этот постулат расходился с многовековыми устоями механики, согласно которым каждому независимому процессу (перемещения, ускорения, установления механического равновесия и т.п.) соответствует единственная (результатирующая) сила, с исчезновением которой этот процесс прекращается. О последнем свидетельствовали и уравнения анизотропной теплопроводности или электропроводности, послужившие, по собственному признанию Л.Онзагера, прообразом его феноменологических законов²⁾.

Чтобы показать, что теория Л.Онзагера не свободна от внутренних противоречий, представим законы (1) в виде:

$$J_i = \sum_j X_{ij} L_{ij} X_j = \sum_j X_{ij} J_{ij}, \quad (3)$$

где $J_{ij} = L_{ij} X_j$ - составляющие потока J_i , отражающие эффекты наложения.

Поскольку в соответствии с (1) в линейных системах $L_{ij} = (\partial J_i / \partial X_j)_{X_i=0}$, а $X_j = (J_j / L_{jj})_{X_i=0}$, то при их совместном рассмотрении легко установить, что при $X_i = 0$ между диагональными L_{jj} и перекрестными L_{ij} коэффициентами существует определенная связь:

$$L_{ij} = L_{jj} (\partial J_i / \partial J_j)_{X_i=0}. \quad (4)$$

¹⁾ В таком случае взаимосвязь потоков может возникнуть лишь вследствие дополнительных наложенных связей, которые не могут постулироваться «априори».

²⁾ В этом случае X_j ($j=1,2,3$) - компоненты единственной силы - вектора отрицательного градиента температуры - ∇T или же напряженности электрического поля E .

Отсюда следует, что если потоки J_i и J_j невязаносвязаны, т.е. их вариации независимы, то при $X_i = 0$ коэффициенты L_{ij} обращаются в нуль вместе с производной $(\partial J_i / \partial J_j)_{X_i = 0}$. Это означает, что для независимых потоков соотношения взаимности удовлетворяются тривиально $L_{ij} = L_{ji} = 0$, как того и следовало ожидать. Иными словами, в отсутствие одноименной потоку J_i движущей силы X_i никакая другая сила не может вызвать этот поток, если последний действительно независим.

Имеются и другие основания усомниться в адекватности постулата Онзагера существу дела. В соответствии с уравнениями (1) многочисленные термомеханические, термоэлектрические, термодиффузионные и т.п. эффекты объясняются взаимосвязью скоростей необратимых процессов, протекающих в одних и тех же областях пространства, т.е. «наложением» потоков J_i и J_j [2,3], их взаимным «увлечением» [4]. Между тем известно, что упомянутые эффекты достигают максимума в так называемых стационарных состояниях, когда незафиксированные потоки исчезают и потому не могут налагаться на оставшиеся потоки. Например, в растворах электролитов, в которых имеют место явления электропроводности и диффузии, разность электрических потенциалов (эффект Квинке) максимальна тогда, когда ток прекращается [3]. Точно так же обстоит дело с эффектом Соре - возникновением градиента концентрации k -го вещества в первоначально гомогенной системе при создании в ней градиента температуры, где указанный градиент концентраций достигает максимума при исчезновении диффузионных потоков [3]. Следовательно, причину возникновения подобных эффектов наложения следует искать не во взаимодействии потоков, а в сложении разнородных сил подобно тому, как это имеет место в механике.

Последнее означает, что в отсутствие дополнительных наложенных связей постулат Онзагера следует заменить положением, согласно которому *обобщенная скорость какого-либо необратимого процесса (поток J_i) зависит лишь от компонент X_{ij} единственной (результатирующей) движущей силы $X_i = \sum_j X_{ij}$* . Это положение соответствует кинетическим уравнениям вида

$$J_i = L_{ii}(X_i) X_i = L_{ii}(X_i) \sum_j X_{ij}, \quad (5)$$

где $L_{ii}(X_i)$ - кинетические коэффициенты, которые в отличие от (1), могут быть произвольными функциями термостатических параметров (температуры T , давления p , концентраций k -х веществ и т.д.), а также сил X_i . Принципиальное отличие уравнений (5) помимо их нелинейности состоит в том, что каждое из них содержит единственный кинетический коэффициент $L_{ii}(X_i)$, в то время как компоненты X_{ij} силы X_i определяются исключительно термодинамическими свойствами системы.

Возможность приведения феноменологических законов (1) к диагональной форме (с единственной термодинамической силой) не противоречит ТНП, согласно которой для этого необходимо и достаточно линейности этих законов и симметрии матрицы феноменологических коэффициентов в них [2,3]. Однако эта процедура, осуществляемая в ТНП путем линейного преобразования потоков и сил, не дает никаких преимуществ, поскольку не уменьшает числа независимых феноменологических коэффициентов в исходных уравнениях (1) и не снимает ограничений, свойственных линейной ТНП. Иное дело, если была бы найдена возможность непосредственного нахождения альтернативной формы (5) уравнений Фурье, Ома, Дарси, Фика, Ньютона и т.п., которая содержала бы обобщенную движущую силу и позволяла описать те же эффекты наложения меньшим числом кинетических коэффициентов и без допущения об их постоянстве. В теории Онзагера и в существующей ТНП [2,3] нахождение такой силы затруднено самим формализмом этих теорий. Известно, например, что магнитная составляющая силы Лоренца F_L , ответственная за термогальваномагнитные эффекты, нормальна к направлению электрического тока и потому не дает вклада в производство энтропии σ

[2,3]. Поэтому формализм теории Онзагера, определяющий силы как производные от σ по соответствующей переменной состояния, в данном случае неприемлем. Это относится также к гравитационным, центробежным и кариолисовым силам, ответственным за обратимые эффекты. Далее, формализм этих теорий не учитывает в полной мере *условий однозначности* конкретных исследуемых процессов. Так, при составлении уравнения баланса энтропии для нахождения потоков и движущих сил разнородных процессов в ТНП неизменно используется одно и то же соотношение Гиббса в его классической форме

$$du = Tds - pdv + \sum_k \mu_k dc_k, \quad (6)$$

которая предполагает удельную энтропию s и удельный объем системы v независимыми переменными (координатами процессов теплообмена и объемной деформации). Между тем использование химического потенциала $\mu_k \equiv (\partial u / \partial c_k)_{s,v}$ в условиях, отличных от $s, v = const$ (например, при наличии диффузии, когда s и v с необходимостью изменяются вследствие изменения состава системы) приводит к тому, что найденные на основе (6) силы $\nabla \mu_k, \nabla \mu_k / T$ или $\Delta \mu_k, \Delta \mu_k / T$ не содержат теплоты переноса и потому оказываются недостаточными для описания явлений термодиффузии или термоосмоса без привлечения других сил, несмотря на наличие в составе $\nabla \mu_k$ необходимых для этого градиентов температуры и концентрации всех независимых компонентов системы. В силу этого предположение о существовании единственной движущей силы любого независимого процесса не могло возникнуть в рамках ТНП.

Между тем убедиться в существовании результирующей термодинамических сил довольно несложно: достаточно приведения соотношения Гиббса (6) в соответствие с условиями однозначности каждого конкретного процесса. Первым шагом на этом пути является устранение существующего произвола в определении понятия теплоты в открытых системах [2,3], что позволило бы характеризовать теплообмен, работу и энергообмен как независимые процессы, вызывающие *особые, феноменологически отличимые и несводимые к другим изменения состояния системы*. Этому требованию соответствует принятое в настоящее время определение теплоты Q и работы W как части энергообмена, не связанной с переносом вещества через границы системы [5]. В соответствии с этим для нахождения элементарной теплоты δQ и работы δW в открытых системах необходимо вычесть из полного изменения их энтропии dS и объема dV ту их часть $\sum_k \underline{s}_k dn_k$ и $\sum_k \underline{v}_k dn_k$, которая обусловлена переносом k -х компонентов через границы системы, где под \underline{s}_k понимается энтропия, *фактически привнесенная в систему с молекул k -го вещества*, т.е. величина, называемая в англоязычной литературе (вслед за Агаром [3]) "переданной энтропией" (*transported entropy*)], а под \underline{v}_k - *фактически привнесенный в систему молекул k -го вещества объем* :

$$\delta Q = TdS - \sum_k \underline{s}_k dn_k; \quad \delta W = pdV - \sum_k \underline{v}_k dn_k, \quad (7)$$

$$\delta q = Tds - \sum_k \underline{s}_k dc_k; \quad \delta w = pdv - \sum_k \underline{v}_k dc_k, \quad (8)$$

где c_k - мольная доля k -го компонента, n_k - число его молей.

Учитывая, что $s = \sum_k s_k c_k$, где s_k - парциальная молярная энтропия k -го компонента, после прибавления и вычитания из правой части (7) члена $\sum_k T s_k dc_k$ этим выражениям можно придать вид:

$$\delta q = Tds - \sum_k \underline{s}_k dc_k = \sum_k T c_k ds_k - \sum_k T (\underline{s}_k - s_k) dc_k. \quad (9)$$

$$\delta w = pdv - \sum_k \underline{v}_k dc_k = \sum_k p c_k dv_k - \sum_k p (\underline{v}_k - v_k) dc_k. \quad (10)$$

Разность между молярной энтропией переносимого вещества \underline{s}_k и действительным приращением энтропии смеси s_k при вводе моля этого вещества при постоянной температуре и давлении¹⁾, фигурирующая во втором члене выражения (9), характеризует тепловые эффекты, сопровождающие ввод k -го вещества. Эти эффекты были впервые рассмотрены еще в рамках псевдотермостатической теории Истменом (1926) и Вагнером (1929), которые назвали разность $\underline{s}_k - s_k$ “энтропией переноса” s_k^* (entropy of transfer), а соответствующую ей величину

$$q_k^* = T(\underline{s}_k - s_k) = T s_k^* \quad (11)$$

- “теплотой переноса” моля k -го вещества²⁾. По Истмену и Вагнеру q_k^* - это теплота, которую необходимо подвести к системе из окружающей среды (или отвести от системы), чтобы поддержать неизменной ее температуру при вводе в систему моля k -го вещества. Такая трактовка теплоты переноса близка к ее классическому пониманию. ТНП вводит величину q_k^* как один из эмпирических коэффициентов L_{ij} , который благодаря соотношениям взаимности (2) приобретает смысл энергии, переносимой потоком k -го вещества в отсутствие градиента температуры [2,3]. И в том, и в другом случае теплота переноса оказывается неразрывно связанной с массообменом, так что ее следует исключить из определения теплоты процесса в ее классическом понимании. Это и осуществляется в выражении (9), которое, таким образом, дает однозначное определение теплоты процесса в открытых системах. Аналогичным образом в выражении (10) работа расширения в открытых системах определяется изменением объемов компонентов за вычетом объемных эффектов $w^* = p(\underline{v}_k - v_k) = p v_k^*$, обусловленных вводом k -х веществ. Данное выше определение теплоты и работы видоизменяет выражение энергомассообмена, определяемое как остаточный член в уравнении баланса энергии открытых систем. Естественно, что последний оказывается различным в зависимости от условий протекания процесса. Так, для диффузии в условиях постоянства объема ($V, v = const$) и в отсутствие теплообмена в его классическом понимании ($\delta Q, \delta q = 0$) подстановка выражений (9) и (10) в соотношение Гиббса (6) приводит его к виду :

$$du = \delta q - \delta w + \sum_k \psi_k^\circ dc_k, \quad (12)$$

где $\psi_k^\circ = \mu_k + T\underline{s}_k - p\underline{v}_k$ - потенциал k -го компонента, названный нами ранее [6] диффузионным в связи с тем, что названные выше условия однозначности характерны для процесса диффузии. То, что теплота переноса, исключенная из выражения теплообмена, вошла в другую часть уравнения баланса энергии (в выражение энергомассообмена), вполне закономерно, поскольку баланс энергии при этом не должен нарушаться. Таким образом, в условиях диффузии, осложненной тепловыми и объемными эффектами, химический потенциал уступает место диффузионному потенциалу.

Рассмотрим теперь процесс осмоса k -го компонента в замкнутое пространство ($V = const$) в отсутствие теплообмена ($\delta Q = 0$). В этом случае соотношение Гиббса (6) принимает вид

$$du = \delta q - \delta w + \sum_k \psi_k^{oc} dc_k, \quad (13)$$

где $\psi_k^{oc} = \mu_k + T\underline{s}_k$ - потенциал k -го компонента, названный нами ранее [7] осмотическим. Используя известное соотношение $\mu_k = h_k - T s_k$, легко показать, что осмотический

¹⁾ Эта величина, как известно, может быть и отрицательной (в отличие от \underline{s}_k).

²⁾ В литературе встречаются и другие определения данной величины. Так, Хаазе [3] называет энтропией переноса величину \underline{s}_k . Мы придерживаемся наиболее употребимого определения энтропии переноса, понимая (вслед за Истменом) под ней величину $s_k^* = q_k^*/T$.

потенциал компонента равен сумме его парциальной энтальпии h_k и теплоты переноса данного компонента q_k^* :

$$\psi_k^{oc} = h_k + T(\underline{s}_k - s_k) = h_k + q_k^* . \quad (14)$$

Поскольку потенциал компонента определяется исключительно термодинамическим состоянием системы, q_k^* и w_k^* следует трактовать как новые термодинамические переменные. Их величина и знак зависят от разности $\underline{s}_k - s_k$ и $\underline{v}_k - v_k$, т.е. от термодинамических свойств области, из которой (в которую) вводится k -й компонент. Это соответствует имеющимся экспериментальным данным [2,3]¹⁾.

Легко заметить, что для невзаимодействующих компонентов ($\underline{s}_k = s_k$, $\underline{h}_k = h_k$) осмотический потенциал приобретает смысл парциальной молярной энтальпии переносимого компонента h_k , а в еще более частном случае однокомпонентной системы - ее молярной энтальпии h . Таким образом, потенциал компонента видоизменяется не только вследствие уточнения понятия теплообмена и работы расширения в открытых системах, но и в зависимости от термодинамических свойств конкретной системы.

Благодаря включению теплоты и работы переноса в выражение потенциала компонента обобщенное уравнение диффузии принимает вид [6]:

$$\mathbf{J}_k = -L_{kk} \nabla \psi_k^o = -L_{kk} (\sum_k \mu_{kl} \nabla c_l + s_k^* \nabla T - v_k^* \nabla p), \quad (15)$$

где μ_{kl} - сокращенное обозначение производной $\partial \mu_k / \partial c_l$. Входящая в это уравнение результирующая векторная сила $\mathbf{X}_k = -\nabla \psi_k^o$ включает $K+1$ составляющую, каждая из которых имеет один и тот же тензорный ранг, т.е. заведомо удовлетворяет принципу Кюри. Одна из них, $\mathbf{X}_{kd} = -\sum_k \mu_{kl} \nabla c_l$, ответственна за обычную (концентрационную) диффузию, другая, $\mathbf{X}_{kt} = -s_k^* \nabla T$ - за термодиффузию, третья, $\mathbf{X}_{kb} = v_k^* \nabla p$ - за бародиффузию и седиментацию. В частном случае изобарно-изотермической диффузии ($\nabla p, \nabla T = 0$) уравнение (15) принимает вид обобщенного закона диффузии Фика [8]:

$$\mathbf{J}_k = -L_{kk} \nabla \mu_k = -\sum_k D_{kl} \nabla c_l, \quad (16)$$

где $D_{kl} = L_{kk} \mu_{kl}$ - обобщенные коэффициенты диффузии. Это выражение отличается от принятой в ТНП формы обобщенных законов диффузии (содержащей градиенты химических потенциалов всех независимых компонентов системы [3]) значительно более простой формой представления коэффициентов диффузии, следствия которой находят экспериментальное подтверждение [8]. Одним из таких следствий является простое соотношение между диагональными D_{kk} и недиагональными D_{kl} коэффициентами диффузии

$$D_{kk} / \mu_{kk} = D_{kl} / \mu_{kl} = L_{kk}, \quad (17)$$

которое позволяет осуществить раздельное изучение влияния кинетических L_{kk} и термодинамических μ_{kl} факторов диффузии [8]. Используя условие одновременного исчезновения потока \mathbf{J}_k и его термодинамической силы \mathbf{X}_k , можно получить соотношение

$$\sum_k D_{kl} \nabla c_l = 0, \quad (18)$$

объясняющее явление «восходящей диффузии» ($\nabla c_k > 0$ при $\nabla c_l \neq k < 0$) и облегчающее нахождение трудноизмеримых перекрестных коэффициентов диффузии [8]. В случае

1) О том, что энтропия или плотность вещества, находящегося в свободном пространстве или в мембране, в принципе различна, свидетельствует, в частности, исчезновение эффекта Кнудсена по мере увеличения диаметра капилляра [2,3].

неизотермической диффузии в системе, находящейся в состоянии механического равновесия ($\nabla p = 0$) выражение (15) позволяет описать стационарные эффекты Соре и Дюфура, представив их как следствие взаимной компенсации составляющих X_{kd} и X_{kt} [6]. Переходя в (15) к объемному потоку $J_v = v_k J_k$ с одновременным делением X_k на v_k для сохранения размерности произведения J_v и $X_v = X_k/v_k$, можно получить обобщенный закон фильтрации Дарси [9]:

$$J_v = -D_v [\nabla p + (s_k^*/v_k^*)\nabla T + (\mu_{kk}/v_k^*)\nabla c_k], \quad (19)$$

где $D_v = L_{kk} v_k^2$ - коэффициент фильтрации.

Для систем, содержащих заряженные компоненты (проводники, растворы электролитов и т.п.), химический потенциал μ_k , как известно, уступает место электрохимическому потенциалу $\mu_k^* = \mu_k + e_k \phi$, где e_k - заряд одного моля k -го компонента, ϕ - электрический потенциал области. Соответственно этому и в выражении движущей силы переноса k -го компонента появляется дополнительная составляющая $X_{ke} = e_k \nabla \phi$, что позволяет после перехода к электрическому току $J_e = \sum_k e_k J_k$ с одновременным делением силы X_k на e_k на основе (15) получить также обобщенный закон Ома для электролитов. В частности, когда единственным несущим заряд компонентом являются свободные электроны, обобщенный закон Ома принимает вид [9]:

$$J_e = -\sigma [\nabla \phi + (s_k^*/e_k)\nabla T + (v_k^*/e_k)\nabla p + (\mu_{kk}/e_k)\nabla c_k], \quad (20)$$

где $\sigma = L_{kk} e_k^2$ - коэффициент электропроводности мембраны; $e_k, s_k^*, v_k^*, \mu_{kk}, c_k$ - параметры «электронного газа». Это уравнение позволяет описать *термоэлектрические* и *электрокинетические явления* и, в частности, найти выражения стационарных эффектов Пельтье и Зеебека, Реуса и Квинке [9]. В еще более общем случае, когда проводник находится в магнитном поле \mathbf{B} , к результирующей силе добавляется магнитная составляющая силы Лоренца \mathbf{F}_L , что обуславливает анизотропию явления электропроводности и возникновение целой гаммы термомагнитных эффектов (Томсона, Риги-Ледюка, Эттинсхаузена-Нернста и др. Эти эффекты также могут быть объяснены как следствие наложения и взаимной компенсации компонент результирующей электродвижущей силы [9].

Аналогичным образом могут быть найдены многочисленные эффекты наложения в прерывных (вентильных) системах, разделенных неподвижной полупроницаемой перегородкой. В характерных для таких систем условиях $V = const$ движущая сила переноса k -го вещества определяется перепадом осмотического потенциала $X_k = -\Delta \psi_k^{oc}$, так что уравнение переноса этого вещества принимает вид [9]:

$$J_k = -L_{kk} \Delta \psi_k^{oc} = -L_{kk} (\sum_k \mu_{kl} \Delta c_l + s_k^* \Delta T + v_k \Delta p). \quad (21)$$

Одна из компонент этой силы, $X_{ko} = -\sum_k \mu_{kl} \Delta c_l$, ответственна за обычный осмос, другая, $X_{kt} = -s_k^* \Delta T$ - за термоосмос, а третья, $X_{kp} = -v_k \Delta p$ - за явление «обратного осмоса» и создание осмотического давления. Взаимная компенсация этих сил позволяет непосредственно найти аналитические выражения группы так называемых *термомеханических* эффектов (Феддерсена, Кнудсена, Аллена-Джонса и Даунта-Мендельсона [9].

Нахождение из условий однозначности результирующей силы позволило предложить альтернативный метод исследования необратимых процессов [7], которым в [9] получено подавляющее большинство известных ТНП эффектов наложения. Этот метод не требует составления громоздких уравнений баланса энтропии и не нуждается в применении соотношений взаимности Онзагера-Казимира. Практическое значение этого

метода состоит прежде всего в возможности нахождения стационарных эффектов наложения в нелинейных системах, где соотношения взаимности Онзагера нарушаются. Действительно, в стационарном состоянии ($X_i = 0$), обусловленном взаимной компенсацией составляющих X_{ij} силы X_i , характер зависимости от этих сил коэффициентов $L_{ii}(X_i)$ в уравнении (5), т.е. степень их нелинейности, уже не имеет значения.

С другой стороны, применение альтернативной формы феноменологических законов приводит к дальнейшему сокращению числа кинетических коэффициентов, необходимых для их нахождения. Это сокращение достигается за счет дополнительных соотношений между диагональными и недиагональными феноменологическими коэффициентами, которые вытекают из (5) после внесения $L_{ii}(X_i)$ под знак суммы и сопоставления между собой одноименных членов полученного выражения с (1):

$$L_{ij} = L_{ii}(X_i) X_{ij}/X_j. \quad (22)$$

Примером таких соотношений является выражения (17). Поскольку для n независимых потоков число связей типа (22) равно $n(n-1)$, что вдвое превышает число соотношений взаимности, уравнения (5) позволяют осуществить дальнейшее сокращение числа кинетических коэффициентов от $n(n+1)/2$ в ТНП до n [10]. Кроме того, такой подход может лечь в основу нового метода нахождения трудноопределимых термодинамических величин типа μ_{kl} , s_k^* и т.п. путем измерения соответствующих эффектов наложения [10]. Одновременно с этим появляется возможность выражения этих эффектов исключительно через термодинамические переменные и установления $n(n-1)/2$ дополнительных взаимосвязей между ними. Примером таких соотношений является закон Видемана-Франца [10]. Все это подчеркивает эвристическую ценность отыскания предложенной выше альтернативной формы законов переноса.

Литература

1. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes.//Phys. Rev., 1931.- **237**(14).-P.405-426; **238**(12).- P.2265-2279.
2. *Де Гроот С.Р., Мазур Р.* Неравновесная термодинамика. М.:Мир, 964.- 456с.
3. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.- 544с.
4. *Булатов Н.К., Лундин А.Б.* Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984.-336 с.
5. Сборник рекомендуемых терминов. Термодинамика./Отв. ред. И.И. Новиков. М.: АН СССР, 1973.- Вып.85.- 56 с.
6. *Эткин В.А.* О единственности движущих сил необратимых процессов. //Журн. физ. хим., 1989. - Т. 63.- № 6.- С. 1660-1662.
7. *Эткин В.А.* Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов.//Журн. физ. хим., 1992.-Т.65.-№3.-С.642-651.
8. *Эткин В.А.* О форме законов многокомпонентной диффузии //Журн. физ. хим.-1994.- Т.68.-№12.-С.2117-2121.
9. *Эткин В.А.* Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Саратов: Изд.-во СГУ, 1991.- 168 с.
10. *Эткин В.А.* Синтез и новые приложения теорий переноса и преобразования энергии. Диссертация на соискание уч. степени д-ра техн. наук.-М., 1998.- 213 с.

Принятые обозначения

u, h - удельная внутренняя энергия и энтальпия системы, Дж/кг; X_i, \mathbf{X}_i - скалярная и векторная термодинамическая сила i -го процесса; J_i, \mathbf{J}_i - скалярный и векторный поток; $\delta Q, \delta W$ - элементарные количества теплоты и работы, Дж; q^*, w^* - теплота и работа переноса моля k -го вещества, Дж/моль; M, M_k - масса системы и k -го вещества, кг; T, p - абсолютная температура (К) и давление, Па; V, v - полный (м^3) и удельный ($\text{м}^3/\text{кг}$) объем системы; S, s - полная (Дж/К) и удельная (Дж/кг·К) энтропия; v_k, s_k - парциальные молярные объем ($\text{м}^3/\text{моль}$) и энтропия (Дж/моль·К) k -го компонента; $\underline{v}_k^*, \underline{s}_k^*$ - объем и энтропия, фактически привнесенные в систему молям k -го компонента; μ_k, c_k - химический потенциал моля k -го компонента (Дж/моль) и его молярная доля (моль/моль); ψ_k^d, ψ_k^{oc} - диффузионный и осмотический потенциалы моля k -го вещества, Дж/моль; φ, ρ - электрический потенциал (В) и плотность системы ($\text{кг}/\text{м}^3$); t, σ_s - время (с) и локальная скорость возникновения энтропии ($\text{Вт}/\text{м}^3 \cdot \text{К}$); L_{ij} - феноменологические коэффициенты; \mathbf{E}, \mathbf{B} - электрическое (В/м) и магнитное (А/м) поле.