

Лекції 1

з нерівноважної термодинаміки та хімічної кінетики

- Термодинаміка – наука про найбільш загальні закономірності перетворення стану речовини та його енергії. Ці перетворення виникають в результаті внутрішніх процесів та(або) під впливом зовнішнього середовища.
- Потреба у створенні такої науки вперше з'явилася у зв'язку з необхідністю пояснити перетворення теплоти в роботу в паровому двигуні, який винайшов в Англії Джеймс Уатт в XVIII сторіччі.
- Подальший бурхливий розвиток термодинаміки пов'язаний з необхідністю описати різноманітні фізичні, хімічні та електромагнітні явища. Були створені термодинамічний метод дослідження, аксіоматичний підхід та математичний апарат для рішення конкретних задач.
- В кінці XIX сторіччя завершилося створення рівноважної термодинаміки, яка визначила основні закономірності процесів у рівноважних термодинамічних системах, що складаються з великої, але кінцевої кількості частинок (наприклад, дорівнює числу Авогадро $N_A \sim 6 \cdot 10^{23}$ в одному молі ідеального газу).
- *За визначенням термодинамічна рівновага передбачає рівність всіх параметрів термодинамічної системи, що розглядається, відповідним параметрам оточуючого середовища та незмінність їх у часі. Тому класична, або рівноважна, термодинаміка по суті є термостатикою, і математичний апарат, що вона використовує, не містить часових перемінних або похідних по часу. Реальні процеси представляються в класичній термодинаміці у вигляді послідовного набору рівноважних станів з переходом від одного до іншого з безмежно малою швидкістю. При такому розгляді повернення із кінцевого стану у вихідне при круговому процесі не привносить ніяких змін ні в термодинамічну систему, що розглядається, ні у зовнішнє середовище. Такі ідеалізовані рівноважні процеси є зворотними.*

- *Реальні термодинамічні процеси завжди відбуваються з кінцевою швидкістю, вони нерівноважні та незворотні. Їх розгляд в рамках класичної термодинаміки є наближенням та вимагає інколи суттєвих поправок.*
- *Незворотність та обмеженість швидкостей реальних процесів та дисипація енергії і виробництво ентропії, які виникають при цьому, – основні характеристики, що аналізуються методами нерівноважної термодинаміки.*
- Основні положення нерівноважної термодинаміки почали складатися у 20–30-і роки і в достатньо завершеному вигляді були сформульовані в кінці ХХ ст. в лінеаризованому вигляді для процесів, які незначно відрізняються від стану термодинамічної рівноваги [1–4].
- *На відміну від рівноважної термодинаміки нерівноважна використовує другий закон термодинаміки не лише в якісному вигляді (збільшення ентропії в незворотних процесах), але також і в кількісному, зв'язавши зростання ентропії з характеристиками нерівноважних процесів.*
- В роботах видатних вчених і в першу чергу лауреатів Нобелівської премії Л. Онзагера и Ї.Р. Пригожина були розроблені спеціальні рівняння та **принцип мінімуму дисипації енергії** для опису нерівноважних станів термодинамічних систем. Вони доповнили відомі **рівняння збереження енергії, маси, імпульсу та термодинамічне рівняння Гіббса**. *Сукупність вказаних рівнянь дозволили оцінити дисипацію енергії в реальних термодинамічних процесах і визначити оптимальне значення коефіцієнту корисної дії при перетворенні енергії в теплових машинах. Крім того, рівняння нерівноважної термодинаміки дозволили теоретично обґрунтувати та дослідити взаємодію різних за фізико-хімічною природою нерівноважних термодинамічних процесів, які перебігають одночасно і сумісно.*

- Було отримано теоретичне обґрунтування таких незрозумілих з позицій рівноважної термодинаміки складних явищ, як *термоосмос, виникнення теплоти переносу між розділеними мікропористими мембранами середовищами, термоелектрика, електрохімічні явища, термодифузія* та інші ефекти.
- Незважаючи на фундаментальність та універсальність методів лінійної нерівноважної термодинаміки, яка є природнім розвитком рівноважної термодинаміки и предтечею нелінійної термодинаміки та сучасної сінергетики (науки про самоорганізацію систем), вони ще мало використовуються в області енергетики.

- 1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ, ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

- Нерівноважна термодинаміка, або термодинаміка незворотних процесів – це фізична теорія *макроскопічного опису нерівноважних процесів і станів з розробкою загальних методів їх термодинамічного аналізу.*
- В основі нерівноважної термодинаміки, як і рівноважної, лежить так званий *термодинамічний метод аналізу.* Це означає, що *об'єктом дослідження є макросистеми, які складаються з достатньо великої кінцевої кількості частинок в будь-якому обмеженому об'ємі, в яких діють статистичні закономірності взаємодії частинок.*
- Особливість використання указанного термодинамічного методу в нерівноважній термодинаміці полягає в *локальному розгляді властивостей макросистем.* При цьому, якщо з математичної точки зору розглядається безмежно малий об'єм δv , то з термодинамічних позицій розуміють, що він містить достатній статистичний ансамбль частинок ($\sim 10^{10} \dots 10^{23}$).
- Як і класична термодинаміка, нерівноважна термодинаміка є феноменологічною наукою, оскільки спирається на фундаментальні закони та

- Висновки такої науки володіють великою універсальністю та загальністю при аналізі абсолютно різнорідних фізичних процесів, але деталізації процесів, що досліджуються, феноменологічна теорія не може дати в принципі, тому що не використовує атомно-молекулярних уявлень про будову матеріальних об'єктів, що досліджуються. Ці питання вирішуються в статистичній термодинаміці і в цьому курсі не розглядаються.
- Згідно термодинамічного методу множину всіх матеріальних об'єктів умовно розбивають на **термодинамічну систему і оточуюче (зовнішнє) середовище**. Зазвичай така система включає в себе один або декілька об'єктів, які потрібно детально розглядати, решту об'єктів відносять до зовнішнього середовища.
- Межі системи визначаються контрольною поверхнею, яка умовно (апріорно) розташовується так, щоби охопити лише ті об'єкти, які входять в термодинамічну систему. При необхідності система може бути довільно розчленована на складові частини, які називають в залежності від їх характеру областями або підсистемами.
- За внутрішньою будовою розрізняють два види термодинамічних систем – гомогенні і гетерогенні.
- **Гомогенною** називають систему, між будь-якими частинами якої нема поверхні розділу. В таких системах властивості змінюються неперервно, без стрибків. Приклад гомогенної термодинамічної системи – вертикальний стовп повітря, в якому неперервно змінюються густина, температура, тиск і хімічний склад.
- **Гетерогенною** називають систему, яка складається з окремих частин, підсистем, розмежованих поверхнями розділу, при переході через які стрибкоподібно змінюється хоча би один її параметр. Приклад такої

- Гомогенну (однорідну) частину гетерогенної системи, обмежену поверхнею розділу, називають **фазою**. Наприклад, в парі рідинній суміші пара та рідина – різні фази. При цьому не слід ототожнювати поняття фази з агрегатним станом речовини.
- В природі, як відомо, існують **чотири агрегатні стани речовини**: твердий, рідкий газоподібний і плазменний. При цьому в одному і тому ж агрегатному стані термодинамічної гетерогенної системи можуть бути присутніми різні фази. Наприклад, у заліза в твердому стані розрізняють α -, γ - і β -фази, які відрізняються будовою кристалічної ґратки.
- Далі будемо розглядати **термодинамічні системи, які складаються з частинок молекулярної або атомної природи**.
- Сукупність таких частинок одного виду називають **компонентом термодинамічної системи**.
- Якщо в термодинамічній системі міститься γ компонентів, то кількість γ -компонента визначається числом його частинок N_γ ($\gamma = 1, 2, \dots, c$).
- Оскільки в будь-якій термодинамічній системі завжди багато частинок, то їх мірою домовилися вважати один моль (кількість частинок в якому дорівнює числу Авогадро $N_A = 6,02253 \cdot 10^{23}$). Тоді число

$$n_\gamma = \frac{N_\gamma}{N_A}.$$

попону дорівнює

- Слід відзначити, що один моль може служити мірою кількості не лише компонента, але також і сукупності будь-яких інших частинок (наприклад, ядер, електронів і т. п.), різних дискретних об'єктів або актів взаємодії частинок (наприклад, елементарних електричних зарядів або елементарних актів хімічних реакцій).

- Компоненти термодинамічної системи можуть вступати в таку взаємодію один з одним, при якій відбувається перетворення одних компонентів в інші. Таке перетворення являє собою процес хімічного перетворення, або **хімічну реакцію**. **Характерною ознакою хімічної реакції є – зміна кількості молей компонентів, не пов'язане із обміном речовиною між системою і зовнішнім середовищем.**
- В загальному випадку, коли поряд з хімічними реакціями в середині термодинамічної системи відбувається обмін молями з оточуючим середовищем, елементарна зміна кількості γ -компонента складає

$$dn_{\gamma} = d_e n_{\gamma} + d_i n_{\gamma}.$$

- Перший член в правій частині обумовлений переносом γ -частинок через межу системи, а другий – участю їх у внутрішніх хімічних перетвореннях.
- Тут і далі підстрочні латинські літери e і i служать для позначення процесів, пов'язаних з зовнішнім середовищем (external) або тих, що відбуваються в середині (internal) термодинамічної системи.
- Макроскопічні величини, які характеризують систему в стані рівноваги, називають термодинамічними параметрами. При термодинамічній рівновазі всі параметри рівномірно розподілені по об'єму системи, незмінні в часі і дорівнюють відповідним параметрам на межі із зовнішнім середовищем. Для нерівноважних термодинамічних систем поняття параметрів використовують локально,** про що будемо говорити далі.
- Термодинамічні параметри підрозділяють на **зовнішні та внутрішні**. **Зовнішні характеризують стан зовнішнього середовища, а внутрішні – стан самої системи при заданих зовнішніх параметрах.** Такий розподіл є умовним, тому що систему, що розглядається, можна вважати підсистемою «розширеної» термодинамічної системи, для якої всі параметри підсистем внутрішні.

- Крім того, параметри підрозділяють на інтенсивні та екстенсивні. Інтенсивні не залежать від числа або маси частинок (тиск, температура і т. п.). Екстенсивні параметри, навпаки пропорційні числу частинок або масі системи (об'єм, внутрішня енергія, ентропія і т. п.). *Віднесені до одиниці маси вони називаються питомими параметрами системи (питомі об'єми, теплоємкості, густини і т. п.).* Очевидно, *всі питомі параметри інтенсивні.*
- *Екстенсивні параметри характеризують систему як ціле і є тому адитивними, тобто алгебраїчно додаються. Інтенсивні параметри визначають властивості системи в кожній її точці і тому властивістю адитивності не володіють.*
- Всі властивості термодинамічної системи проявляються при взаємодії з оточуючим середовищем, а також при взаємодіях частин, з яких вона складається, (підсистем) і частинок між собою.
- За цими ознаками взаємодії виділяють *різні типи систем*. В подальшому будемо дотримуватися класифікації, запропонованої І. Р. Пригожиным [1, 2].
- Перший тип – *ізолювані системи*, які не обмінюються з зовнішнім середовищем ніякими видами енергії і речовини.
- Другий тип – *закриті системи*, які обмінюються з зовнішнім середовищем тільки енергією в формі тепла і роботи.
- Третій тип — *відкриті системи*, які обмінюються з зовнішнім середовищем як будь-якими формами енергії, так і речовиною.
- Така класифікація дозволяє чітко розмежувати внутрішні і зовнішні незворотні процеси, а також визначити направленість їх розвитку і зробити кількісний опис.
 - 2. АКСІОМАТИЧНА ПОБУДОВА ТЕРМОДИНАМІКИ
- Оскільки термодинаміка — наука феноменологічна, в основі її повинні лежати твердо встановлені і по можливості широко узагальнені факти у відповідності із філософською максимою, сформульованою у XIV ст. Уільямом Оккамом «Entia non sunt multiplicianda practer necessitatem» (сутності не слід примножувати без необхідності). Таких узагальнених фактів не повинно бути багато.

- В математиці фундаментальні відправні положення, які лежать в основі будь-якого її розділу (наприклад, евклідової геометрії), називають аксіомами. В термодинаміці аналоги аксіом називають початками. Прийнято вважати, що таких початків три і позначаються вони по номерах — перше, друге, третє. Однак відомий німецький фізик і математик А. Зоммерфельд запропонував ввести до розгляду ще одне початок, так зване **нульове**. **Воно визначає температуру як важливішу характеристику термодинамічної рівноваги системи з зовнішнім середовищем або іншими системами.**
- Класична механіка, яка вивчає закони руху земних та небесних тіл і досягла у XVIII ст. високого рівня розвитку, не змогла пояснити поняття теплоти і температура. Пошук суті цих понять став відправним моментом для створення термодинамічного методу дослідження і виділення термодинаміки в самостійну науку.
- На основі сприймання органами відчуття (терморецепторами) людина може визначити ступень **нагріву** того або іншого тіла, яке дозволяє суб'єктивно оцінити його температуру.
- Існує розповсюджена думка, що ця оцінка не тільки не є точною, але навіть може привести до неправдивої і неоднозначної інформації про температуру. При цьому приводять наступний приклад. Якщо одну руку попередньо охолодити у крижаній воді (0°C), а іншу занурити на певний час в дуже гарячу воду (40°C), то після одночасного занурення обох рук у ємкість з водою поміркованої температури (20°C) відчуття для обох рук будуть різними : для лівої руки вода буде здаватися “гарячою”, а для правої – холодною. На підставі

цього експерименту зробили висновок про неможливість визначити істинну температуру за допомогою терморецепторів не тільки кількісно, але навіть

При цьому не звертають увагу на те, що руки знаходяться у стані з оточуючою їх водою, термічний стан якої суттєво відрізняється від теплового стану обох рук. Дійсно

для макросистеми, яка знаходиться у нерівноважному стані, поняття температури не існує. Температура може бути визначена тільки в стані термодинамічної рівноваги системи, коли і інші макроскопічні параметри однакові по всьому об'єму системи і дорівнюють відповідним значенням середовища, що з нею межує

- Для нерівноважних систем поняття температури має сенс тільки в локальній постановці, коли термодинамічна рівновага досягається в кожній просторово-часовій точці макросистеми. Поясню це.
- Фактично макросистема об'ємом V розбивається на безмежно велике число підсистем об'ємом δV . При цьому кожна підсистема знаходиться у стані термодинамічної рівноваги всіх частинок в середині та зовні елементарного об'єму δV . Припускається, що в локальному об'ємі δV , незважаючи на його малість з математичної точки зору, міститься достатньо велика кількість частинок, щоби до їх сукупності можна було застосовувати термодинамічний метод дослідження. Тому для нерівноважної макросистеми в цілому приймається лише деяка середня температура $\bar{T}$, яку отримують інтегруванням по всьому об'єму V локально-рівноважних значень температури T в об'ємах δV .
- З врахуванням викладеного можна повернутися до питання про можливість об'єктивної оцінки температури макротіла за допомогою терморецепторів людини. Відповідь буде ствердною, але тільки в умовах термодинамічної рівноваги на всіх етапах процедури.

- Вимірювання температури води в ізотермічному об'ємі можна уявити наступним чином. Як системи з реперними температурами, що обмежують межі вимірювання, оберемо дві судини з кригою, що топиться, та киплячою водою. Прийmemo температуру першої судини за нуль відліку, а температуру іншої (з киплячою водою) – за максимальне значення певної умовної шкали відліку, яка складається, наприклад, з 100 поділок. Термічний стан води в обох судинах буде практично рівноважним, якщо забезпечити умови, які наближаються до адіабатних; такі умови можна створити, наприклад, в судинах Дьюара. Змішуючи гарячу і холодну воду в різних пропорціях за масою в третій судині Дьюара, отримаємо рівноважну суміш з певною проміжною температурою.
- При обраній шкалі відліку температура рівноважної суміші визначається в умовних градусах за формулою

$$\vartheta = 100x,$$
- де x – масова частка кип'ятку в рівноважній суміші крижаної і кип'ячої води.
- При отриманні формули (2.1) ми не враховували зміну теплоємності води в діапазоні температур, що вимірюється, оскільки максимальне відношення

$$\left[c_p(0^\circ\text{C}) - c_p(50^\circ\text{C}) \right] / c_p(0^\circ\text{C}) = 0,996.$$
- При $x = 1$ умовна емпірична температура порівнювальної суміші в третій судині Дьюара складає 100 умовних градусів, а при $x = 0$ – нуль градусів. Не важко помітити, що вибір такої шкали відліку співпадає із шкалою вимірювання емпіричної температури за Цельсієм.

- Вимірювання не відомої наперед температури полягає в наступному. Готують рівноважну суміш окропу і крижаної води в третій судині Дьюара при довільно обраній масовій частці x окропу. “Датчик”, наприклад руку, занурюють в цю суміш і витримують певний час для досягнення теплової рівноваги між рукою і сумішшю. Досягнення теплової рівноваги визначають за допомогою терморецепторів із відчуття відсутності притока або відтоку теплоти. Після цього руку по можливості швидко виймають із судини і занурюють в ізотермічний об’єм води, температуру якої необхідно поміряти. Якщо температура води вище за температуру рівноважного стану руки в порівнювальній суміші із заданим значенням x , то людина відчуває приток теплоти, а якщо нижче – охолодження.
- Процедуру порівняння температур повторюють до тих пір, доки при певному значенні $X_{\text{рав}}$ не виникне суб’єктивне відчуття їх рівності. При цьому, згідно формулі (2.1), стане відоме і значення температури води, що вимірюється, в ізотермічному об’ємі $\vartheta_{\text{рав}}$, виражене в умовних градусах стоградусної шкали. Відчуття термічної рівноваги обмежується порогом чутливості терморецепторів. Для різних людей він, звісно, не однаковий, але, як свідчить дослід, не перевищує одного градуса за шкалою Цельсія. Очевидно, ця величина ($\pm 1^\circ\text{C}$) визначає нижню межу похибки вимірювання стаціонарної температури води в ізотермічному об’ємі за цією методикою. Реальна похибка дещо вище, тому що, відповідно до формули (2.1), вона включає в себе похибку визначення масової частки кип’ятка x в суміші кип’ячої і крижаної води. З врахуванням цього зауваження можна вважати, що людина здатна вимірювати температуру рідини з допомогою терморецепторів з похибкою не більш за $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Описана методика вимірювання рівноважної температури довга, складна і тому не може бути рекомендована для практичного використання. Але вона переконливо

Для нерівноважного стану поняття температури втрачає сенс. В нерівноважній термодинаміці при відносно невеликих відхиленнях систем від стану термодинамічної рівноваги поняття температура використовують в локальній постановці для безмежно малих (з математичної, але не з фізичної точки зору) об'ємів δV неперервного середовища, стан яких в кожній просторовій точці передбачається локально рівноважним

- Нульове начало визначається також як **закон транзитивності теплової рівноваги**. Він вважає справедливим твердження: якщо системи А і В та В і С знаходяться в тепловій рівновазі, то системи А і С також знаходяться в тепловій рівновазі між собою. Звідси витікає, що **про температуру всіх термодинамічних систем, які знаходяться у взаємній рівновазі можна судити за показниками температури будь-якої одної системи А, яка в цьому випадку буде виконувати роль термометра**.
- Може здатися, що закон транзитивності теплової рівноваги очевидний і виконується не тільки для температури. Однак це не так. Розглянемо, наприклад, взаємодію трьох електричних зарядів: двох позитивних А і С і одного від'ємного В. Очевидно, заряди з протилежними знаками будуть попарно притягатися один до одного, а саме: А(+) до В(-) і В(-) до С(+), але заряд А(+) буде відштовхуватися від позитивно зарядженого С(+). Тому **закон транзитивності для електричних зарядів, на відміну від рівноважних температур трьох систем А, В і С, не виконується**.
- З винаходом термометра з'явилася можливість вимірювати температуру різних тіл при досягненні теплової рівноваги між тілом і термометром. Відомі різні типи термометрів і температурних шкал, за допомогою яких вимірюється так звана емпірична температура (за Цельсієм, Фаренгейтом, Реомюром і т. п.). Емпірична температура однозначно пов'язана з абсолютною температурою, яка відноситься до **найнижчої термодинамічно можливої температури**

- Теоретичне обґрунтування цієї температури, а також її шкали виконано у 1848 р. Томсоном (с 1892 р. – бароном Кельвіном) на основі аналізу зворотного термодинамічного циклу Карно. При виборі реперної температури потрібної точки води (при якій знаходяться у рівновазі всі три її фази: пара – вода – лід) між температурою, вираженою в кельвінах і градусах Цельсія, справедливе співвідношення

$$T(K) \approx T(^{\circ}C) + 273,16.$$

- Фізичний зміст температури був розкритий за допомогою статистичної фізики, створеної трудами Дж. К. Максвелла, У. Дж. Гіббса, Л. Больцмана та інших видатних вчених XIX ст. **Згідно статистичної теорії ідеального газу, абсолютна температура пов'язана з кінетичною енергією руху його частинок простою залежністю**

$$\frac{m(w^2)_{\text{cp}}}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

- де m – маса молекули; $(w^2)_{\text{cp}}$ – середнє арифметичне значення квадратів швидкостей молекул; $k = R/N_A$ – стала Больцмана (її ввів М. Планк в 1899 р.); R – універсальна газова стала; $N_A \sim 6 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро.
- Відзначимо, що **формула (2.3) отримана для термодинамічно рівноважного ідеального газу, коли встановлюється максвеллівський розподіл швидкостей частинок в об'ємі.**
- **Особливість використання нульового начала в нерівноважній термодинаміці полягає в локальному застосуванні поняття рівноважної температури до окремих елементів нерівноважних систем.** Для дискретних систем рівноважними підсистемами є окремі фази, що мають макроскопічні

- *В неперервних системах рівноважними вважають температури в кожній просторовій точці системи (вірніше, в кожному математично безмежно малому диференціальному об'ємі δV , який містить, однак, велику кількість частинок (порядку $10^{10} \dots 10^{23}$)).*
- Гіпотеза И. Р. Пригожина про локальну термодинамічну рівновагу при визначенні параметрів нерівноважних систем дозволила використовувати основні рівняння і математичний апарат, розроблені в рівноважній термодинаміці.
 - Теорії незворотних процесів
- Звичайна термодинаміка досліджує майже виключно стани рівноваги та перехід з одного стану в інший, тобто зворотні процеси. У звичайній термодинаміці говориться лише про напрямок незворотних процесів. Для звичайної термодинаміки тому більш підходить назва термостатика. Звичайна термостатика не займається теорією нерівноважних процесів.
- Існує велика кількість феноменологічних законів, що описують незворотні процеси в формі пропорційностей, як, наприклад, закон Фур'є про пропорційність теплового потоку градієнту температури, закон Фіка про пропорційність потоку компонента суміші градієнту концентрації, закон Ома про пропорційність електричного струму градієнту потенціалу, закон Ньютона про пропорційність сили внутрішнього тертя градієнту швидкості, закон про пропорційність швидкості хімічної реакції градієнту хімічного потенціалу.
- Ті ж самі фізичні та хімічні явища розглядаються в статистичній механіці та в кінетичній теорії. Ці теорії ґрунтуються на рівняннях руху частинок, як, наприклад, рівняння Больцмана. Різноманітні явища руху, як теплопровідність, електропровідність, термоелектрика та ін., досліджено таким шляхом. З багатьох точок зору статистична або кінетична теорії в принципі є найбільш зручними для фізика. Вони дають повне уявлення механізму явищ та забезпечують можливість кількісного визначення коефіцієнтів, які входять у феноменологічні співвідношення. Однак, вони базуються на відомих моделях молекул та використовуються для певних класів незворотних процесів. Тому ці теорії, незважаючи на те, що дають поглиблений фізичний опис явищ, не забезпечили розробку макроскопічної теорії незворотних процесів.

- Другой метод изучения необратимых процессов основан на так называемой псевдотермостатической теории, где применяются законы обычной термостатики к части необратимого процесса, как будто она является обратимой, в то время как другая часть процесса считается необратимой и не принимается во внимание. Классическим примером применения такого метода является исследование Томсоном термоэлектричества. Томсон рассматривал теплопроводность и электропроводность как необратимые процессы и применил второй закон термодинамики к другой части процесса, которая относится к категории обратимых — теплотам Томсона и Пельтье. Томсон отдавал себе отчет в недостатках такого подхода и подчеркивал тот факт, что деление на обратимую и необратимую части процесса является гипотетическим, и, следовательно, результаты такого способа рассмотрения явлений требуют экспериментальной проверки. Замечательно то, что выведенные им соотношения были полностью подтверждены опытами по термоэлектричеству.
- Несмотря на большое число попыток, не удалось придти к подтверждению гипотезы Томсона, исходя из общих положений. Наиболее совершенная попытка была сделана Больцманом. Он предположил, что положительное значение приращения энтропии обязательно требует неравенства феноменологических коэффициентов. Больцман показал, что его строгие теоретические исследования не могут дать научного обоснования гипотезы Томсона. Теории, аналогичные теории Томсона, были разработаны Истменом и Вагнером для термодиффузии и Гельмгольцем для термодиффузионного потенциала. Дальнейшие исследования показали, что иногда трудно разбить необратимый процесс на обратимую и необратимую части. Так, например, сомнительно, что в теории диффузионного потенциала диффузия должна квалифицироваться как необратимое явление и поэтому выпадать из рассмотрения, в то время как в теории термодиффузии поток вещества как раз представляет собой обратимую часть.

- Имея в виду, что оба явления—термодиффузия и диффузионный потенциал—могут проходить одновременно, такое деление представляется достаточно произвольным. Успешность применения псевдотермостатической теории в большой степени зависит от удачной разбивки процесса на обратимую и необратимую части.
- Другим недостатком псевдотермостатических теорий является то, что они не составляют законченной теории необратимых процессов и могут быть применены лишь к ограниченному числу сложных явлений, возникающих от наложения разных необратимых эффектов.
- *Строгая макроскопическая термодинамика необратимых процессов может быть построена на базе теории, опубликованной в 1931 г. Онзагером и затем усовершенствованной Казимиром. Изложение теоремы Онзагера дается в следующем параграфе. Эта теорема основывается на некоторых общих положениях статистической механики.*
- Можно рассматривать теорему Онзагера как новый принцип термодинамики и принять ее за аксиому, как это делается с основными законами термодинамики.
- Несмотря на то, что в работе Онзагера упоминаются многие из наиболее важных приложений, большинство из них было окончательно разработано лишь незадолго до начала второй мировой войны. Применение теории Онзагера к изучению различных физических и химических явлений привело к ряду важных выводов. Часть из них была раньше получена методами псевдотермостатики. Теория Онзагера также показывает, почему недостаточно строго обоснованная псевдотермостатика в ряде случаев дает правильные результаты.