ПМТФ, № 4, 1970

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С УЧЕТОМ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

А. Д. Хонькин

(*Москва*)

Анализируется вывод уравнений гидродинамики для газовой смеси из системы кинетических уравнений Больцмана. Вид уравнений гидродинамики однозначно вытекает из необходимых и достаточных условий разрешимости систем линейных интегральных уравнений с симметричными ядрами, определяющих члены разложения функций распределения в ряд по параметру пространственной неоднородности (фактически по числу Кнудсена). Законы переноса представлены в форме, для которой справедливы соотношения симметрии Онсагера. При выводе соотношений Онсагера используются свойства симметрии интегральных операторов, вытекающие из инвариантности уравнений механики относительно преобразования, изменяющего знак времени и импульсов частиц. Соотношения Онсагера выведены также из выражений для кинетических коэффициентов через корреляционные функции.

В термодинамике необратимых процессов законы переноса в многокомпонентных смесях жидкостей или газов записаны в симметричной форме, т. е. для кинетических коэффициентов справедливы соотношения Онсагера, выражающие равенство кинетических коэффициентов, которые соответствуют перекрестным явлениям [1]. Однако в руководствах по кинетической теории газов [2-4] законы переноса представлены в несимметричной форме. Симметричные законы переноса для многокомпонентных смесей жидкостей были получены в работе [5].

1. Поведение смеси газов из L компонент описывается функциями распределения $f^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ частиц k-го сорта по координатам $\mathbf{r}$ и импульсам $\mathbf{p}$ в шестимерном μ-пространстве. Гидродинамические переменные, определяющие макроскопическое состояние системы, например плотность числа частиц k-го сорта n_k, среднемассовая скорость u и температура T, зависящие от координат и времени $(\mathbf{r}, t)$, при помощи функций $f^{(k)}$ можно представить в виде

$$n_k = \int f^{(k)}\,d\mathbf{p}, \quad n = \sum_k n_k, \quad \rho u_\alpha = \sum_k \int f^{(k)} p_\alpha\,d\mathbf{p}, \; T = \frac{2}{3Kn} \sum_k \int f^{(k)} \frac{(\mathbf{p} - m_k\mathbf{u})^2}{2m_k}\,d\mathbf{p},$$

$$\rho = \sum_k m_k n_k, \quad \alpha = (x, y, z) \tag{1.1}$$

Здесь k — постоянная Больцмана, Функции $f^{(k)}$ удовлетворяют системе интегро-дифференциальных уравнений Больцмана

$$\frac{\partial f^{(k)}}{\partial t} + \frac{p_\alpha}{m_k} \frac{\partial f^{(k)}}{\partial r_\alpha} = \sum_l J(f^{(k)}, f^{(l)}) \quad (k = 1, \ldots, L) \tag{1.2}$$

$$J(f^{(k)}, f^{(l)}) = \int [f^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t)\, f^{(l)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1', t) - f^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, f^{(l)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)] \times$$
$$\times\, g_{kl} b\,db\,d\varepsilon\,d\mathbf{p}_1$$

$$g_{kl} = |(\mathbf{p}_1 / m_l) - (\mathbf{p} / m_k)|$$

где $\mathbf{p}'$, $\mathbf{p}_1'$ — импульсы молекул сортов k и l после соударения, характеризуемого начальными импульсами $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}_1$, прицельным расстоянием b, азимутом ε; по повторяющимся греческим индексам проводится суммирование от 1 до 3.

2. Для получения уравнений гидродинамики будем рассматривать распределения с малой пространственной неоднородностью и учитывать лишь медленную зависимость функций распределения от времени, доставляемую уравнениями гидродинамики. Вводя малый параметр ε пространственной неоднородности, положим $\boldsymbol{\xi} = \varepsilon \mathbf{r}$ и будем искать функции $f^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ и уравнения гидродинамики в виде разложений [6, 7]

$$f^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \sum_{q=0}^{\infty} \varepsilon^q f_q^{(k)}(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{p} \mid n_s, \mathbf{u}, T), \quad \frac{\partial n_k(\boldsymbol{\xi}, t)}{\partial t} = \sum_{q=1}^{\infty} \varepsilon^q A_k^{(q)}(\boldsymbol{\xi} \mid n_s, \mathbf{u}, T) \tag{2.1}$$

$$\frac{\partial u_\alpha(\boldsymbol{\xi}, t)}{\partial t} = \sum_{q=1}^{\infty} \varepsilon^q B_\alpha^{(q)}(\boldsymbol{\xi} \mid n_s, \mathbf{u}, T), \quad \frac{\partial T(\boldsymbol{\xi}, t)}{\partial t} = \sum_{q=1}^{\infty} \varepsilon^q C^{(q)}(\boldsymbol{\xi} \mid n_s, \mathbf{u}, T) \tag{2.2}$$

Кроме того, потребуем чтобы функции уже нулевого приближения $f_0^{(k)}$ определяли полностью переменные гидродинамического состояния

$$\begin{gathered} n_k = \int f_0^{(k)} d\mathbf{p}, \qquad \rho u_\alpha = \sum_k \int f_0^{(k)} p_\alpha \, d\mathbf{p} \\ T = \frac{2}{3Kn} \sum_k \int f_0^{(k)} \frac{p^{\circ 2}}{2m_k} d\mathbf{p}, \qquad p_\alpha^\circ = p_\alpha - m_k u_\alpha \end{gathered} \tag{2.3}$$

Используя (2.1), (2.2), производную $f^{(k)}$ по времени запишем в виде

$$\frac{\partial f^{(k)}}{\partial t} = \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \varepsilon^{p+q} \Delta^{(q)} f_p^{(k)} \tag{2.4}$$

$$\Delta^{(q)} = \sum_{k'} A_{k'}^{(q)} \frac{\delta}{\delta n_{k'}} + B_\alpha^{(q)} \frac{\delta}{\delta u_\alpha} + C^{(q)} \frac{\delta}{\delta T}$$

Подставляя (2.1), (2.4) в (1.2) и собирая члены при одинаковых степенях ε, получаем уравнения для определения функций $f_q^{(k)}$

$$\sum_{k'} J(f_0^{(k)}, f_0^{(k')}) = 0 \tag{2.5}$$

$$\sum_{k'} [J(f_0^{(k)}, f_q^{(k')}) + J(f_q^{(k)}, f_0^{(k')})] = D_q^{(k)} - I_q^{(k)} \quad (q \geqslant 1) \tag{2.6}$$

$$D_q^{(k)} = \frac{p_\alpha}{m_k} \frac{\partial f_{q-1}^{(k)}}{\partial \xi_\alpha} + \sum_{q'=1}^{q} \Delta^{(q')} f_{q-q'}^{(k)}, \qquad I_q^{(k)} = \sum_{k'} \sum_{q'=1}^{q-1} J(f_{q-q'}^{(k)}, f_{q'}^{(k')})$$

Кроме того, подставляя (2.1) в (1.1) с учетом (2.3), имеем

$$\int f_q^{(k)} d\mathbf{p} = 0, \quad \sum_k \int f_q^{(k)} p_\alpha \, d\mathbf{p} = 0, \quad \sum_k \int f_q^{(k)} \frac{p^2}{2m_k} d\mathbf{p} = 0 \quad (q \geqslant 1) \tag{2.7}$$

Уравнения (2.5) с учетом условий (2.3) согласно Н-теореме Больцмана имеют решения

$$f_0^{(k)} = \frac{n_k}{(2\pi m_k KT)^{3/2}} \exp \frac{-p^{\circ 2}}{2m_k KT} \tag{2.8}$$

При фиксированном q уравнения (2.6) служат для определения функций $f_q^{(k)}$, $k = 1, \ldots, L$. В правые части этих уравнений входят функции $f_{q'}^{(k)}$ с $q' < q$ и функционалы $A_k^{(q')}$, $B_\alpha^{(q')}$ $C^{(q')}$ с $q' \leqslant q$ (причем функционалы с $q' = q$ следует считать пока неизвестными), а левые части можно представить в виде линейных интегральных операторов с симметричными ядрами [2], действующими на функции

$$\Phi_q^{(k)} = f_q^{(k)} / f_0^{(k)} \tag{2.9}$$

Для разрешимости уравнений (2.6) необходимо и достаточно, чтобы их правые части были ортогональны к решениям системы однородных интегральных уравнений, которыми согласно H-теореме являются следующие $L + 4$ линейно независимые вектор-функции $\psi_s^{(k)}$, $s = 1, \ldots, L + 4$:

$$\psi_s^{(k)} = \delta_{ks} \quad (s = 1, \ldots, L), \qquad \psi_{L+\alpha}^{(k)} = p_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, 3), \qquad \psi_{L+4}^{(k)} = \frac{p^2}{2m_k} \tag{2.10}$$

Условия разрешимости имеют вид

$$\sum_k \int (D_q^{(k)} - I_q^{(k)}) \psi_s^{(k)} d\mathbf{p} = 0 \tag{2.11}$$

и служат для определения вида неизвестных функционалов $A_k^{(q)}$ ($k = 1, \ldots, L$), $B_\alpha^{(q)}$ ($\alpha = 1, 2, 3$), $C^{(q)}$. Таким образом, уравнения гидродинамики однозначно вытекают из схемы построения нормального решения уравнения Больцмана (1.2). Так как

$$\sum_k \int I_q^{(k)} \psi_s^{(k)} d\mathbf{p} = 0 \tag{2.12}$$

то условия (2.11) запишутся в виде

$$\sum_k \int D_q^{(k)} \psi_s^{(k)} d\mathbf{p} = \sum_k \int \left[\frac{p_\alpha}{m_k} \frac{\partial f_{q-1}^{(k)}}{\partial \xi_\alpha} + \sum_{q'=1}^{q} \Delta^{(q')} f_{q-q'}^{(k)} \right] \psi_s^{(k)} d\mathbf{p} = 0 \tag{2.13}$$

Так как функции (2.10) не зависят от ξ_α, производную по ξ_α можно вынести из-под знака интеграла. Кроме того, в силу условий (2.7) в членах с $f_{q-q'}^{(k)}$ отличен от нуля лишь член с $q - q' = 0$. В результате условие (2.13) принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \sum_k \int \frac{p_\alpha}{m_k} f_{q-1}^{(k)} \psi_s^{(k)} d\mathbf{p} + \Delta^{(q)} \sum_k \int f_0^{(k)} \psi_s^{(k)} d\mathbf{p} = 0 \tag{2.14}$$

Согласно соотношениям (2.3) и (2.10)

$$\sum_k \int f_0^{(k)} \psi_s^{(k)} d\mathbf{p} = \begin{cases} n_s & s = 1, \ldots, L \\ \rho u_\alpha, & s = L + \alpha, \ \alpha = 1, 2, 3 \\ {}^1/_2 \rho u^2 + {}^3/_2 nKT, & s = L + 4 \end{cases} \tag{2.15}$$

поэтому уравнения (2.14) принимают вид

$$\frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \int \frac{p_\alpha}{m_k} f_{q-1}^{(k)} d\mathbf{p} + A_k^{(q)} = 0 \qquad (k = 1, \ldots, L) \tag{2.16}$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \sum_k \int \frac{p_\alpha p_\beta}{m_k} f_{q-1}^{(k)} d\mathbf{p} + \sum_k m_k u_\beta A_k^{(q)} + \rho B_\beta^{(q)} = 0 \qquad (\beta = 1, 2, 3)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \sum_k \int \frac{p_\alpha}{m_k} \frac{p^2}{2m_k} f_{q-1}^{(k)} d\mathbf{p} + \sum_k \left(\frac{1}{2} m_k u^2 + \frac{3}{2} KT \right) A_k^{(q)} +$$

$$+ \rho u_\alpha B_\alpha^{(q)} + {}^3/_2 nKC^{(q)} = 0$$

Отсюда при $q = 1$ получаем

$$A_k^{(1)} = -\frac{\partial}{\partial\xi_\alpha} n_k u_\alpha, \qquad B_\alpha^{(1)} = -u_\beta \frac{\partial u_\alpha}{\partial\xi_\beta} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\xi_\alpha} nKT$$

$$C^{(1)} = -u_\alpha \frac{\partial T}{\partial\xi_\alpha} - \frac{2}{3} T \frac{\partial u_\alpha}{\partial\xi_\alpha} \tag{2.17}$$

При $q > 1$ из (2.16) следует:

$$A_k^{(q)} = -\frac{\partial J_{k\alpha}^{(q-1)}}{\partial\xi_\alpha}, \qquad B_\beta^{(q)} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial P_{\alpha\beta}^{(q-1)}}{\partial\xi_\alpha} \tag{2.18}$$

$$C^{(q)} = -\frac{2}{3Kn}\frac{\partial Q_\alpha^{(q-1)}}{\partial\xi_\alpha} + \frac{T}{n}\sum_k \frac{\partial J_{k\alpha}^{(q-1)}}{\partial\xi_\alpha} + \frac{2}{3Kn} u_\beta \frac{\partial P_{\alpha\beta}^{(q-1)}}{\partial\xi_\alpha}$$

где

$$J_{k\alpha}^{(q)} = \int \frac{p_\alpha^\circ}{m_k} f_q^{(k)}\, d\mathbf{p}^\circ, \qquad P_{\alpha\beta}^{(q)} = \sum_k \int \frac{p_\alpha^\circ p_\beta^\circ}{m_k} f_q^{(k)}\, d\mathbf{p}^\circ$$

$$Q_\alpha^{(q)} = \sum_k \int \frac{p_\alpha^\circ}{m_k} \frac{p^{\circ 2}}{2m_k} f_q^{(k)}\, d\mathbf{p}^\circ \tag{2.19}$$

Логическая схема построения уравнений гидродинамики завершена. Одновременно были построены уравнения гидродинамики первого приближения (соотношения (2.17)).

3. Перейдем к выводу законов переноса во втором приближении. Однако при этом вместо полного набора гидродинамических переменных n_k, u_α, T будем рассматривать другой полный набор

$$\nu_k,\ u_\alpha,\ \beta \qquad (\beta = (KT)^{-1},\ \nu_k = \beta\mu_k)$$

Здесь μ_k — химический потенциал k-го компонента смеси. В случае газовой смеси

$$\nu_k = \ln\left[n_k (\beta/2\pi m_k)^{3/2}\right]$$

Такой выбор параметров гидродинамического состояния упрощает вывод последующих соотношений, ибо предэкспоненциальный множитель в (2.8) теперь включается в экспоненту, и, кроме того, законы переноса, выраженные через производные этих параметров, удовлетворяют соотношениям Онсагера.

Уравнения для переменных ν_k, u_α, β в первом приближении имеют вид

$$\frac{\partial\nu_k}{\partial t} = -u_\alpha \frac{\partial\nu_k}{\partial r_\alpha}, \qquad \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} = -u_\beta \frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} - \frac{1}{\beta\rho}\sum_k n_k \frac{\partial\nu_k}{\partial r_\alpha} + \frac{h}{\beta\rho}\frac{\partial\beta}{\partial r_\alpha} \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial t} = -u_\alpha \frac{\partial\beta}{\partial r_\alpha} + \frac{2}{3}\beta\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\alpha} \qquad (h = {}^5/_2\, nKT)$$

Здесь h — плотность энтальпии.

Используя эти уравнения, функционал $D_1^{(k)}$ преобразуем к виду (выражение для $\Delta^{(q)}$ можно записать через функциональные производные по переменным ν_k, u_α, β, используя соответствующие члены разложения их производных по степеням параметра ε)

$$D_1^{(k)} = f_0^{(k)}\left[\frac{p_\alpha^\circ}{m_k}\left(\frac{\partial\nu_k}{\partial\xi_\alpha} - \sum_{k'}\frac{m_k n_{k'}}{\rho}\frac{\partial\nu_{k'}}{\partial\xi_\alpha}\right) - \frac{p_\alpha^\circ}{m_k}\left(\frac{p^{\circ 2}}{2m_k} - \frac{m_k h}{\rho}\right)\frac{\partial\beta}{\partial\xi_\alpha} + \right.$$

$$\left.\frac{\beta}{2m_k} \times \left(p_\alpha^\circ p_\beta^\circ - \frac{1}{3} p^{\circ 2}\delta_{\alpha\beta}\right) D_{\alpha\beta}\right] \tag{3.3}$$

где $D_{\alpha\beta}$ — тензор скоростей деформаций

$$D_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial\xi_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial\xi_\alpha} - \frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}\frac{\partial u_\gamma}{\partial\xi_\gamma}$$

Для функций $\Phi^{(k)}{}_1$, определенных в (2.9) получаем систему интегральных уравнений

$$\sum_l I_{kl}(\Phi_1) = D_1^{(k)} \tag{3.4}$$

$$I_{kl}(\Phi_1) = \int f_0^{(k)} f_0^{(l)} [\Phi_1^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) + \Phi_1^{(l)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1', t) - \Phi_1^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) - \Phi_1^{(l)} \times \times (\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)]\, g_{kl} b\, db\, d\varepsilon\, d\mathbf{p}_1 \tag{3.5}$$

Согласно (3.3) решение уравнений (3.4) можно записать в виде

$$\Phi_1^{(k)} = A_\alpha^{(k)} \frac{\partial\beta}{\partial\xi_\alpha} - \frac{1}{2} B_{\alpha\beta}^{(k)} D_{\alpha\beta} - \sum_{k'} C_{k'\alpha}^{(k)} \frac{\partial v_{k'}}{\partial\xi_\alpha} \tag{3.6}$$

Функции $A_\alpha^{(k)}$, $B_{\alpha\beta}^{(k)}$, $C_{k'\alpha}^{(k)}$ удовлетворяют уравнениям

$$-f_0^{(k)} \frac{p_\alpha{}^\circ}{m_k}\left(\frac{p^{\circ 2}}{2m_k} - \frac{m_k h}{\rho}\right) = \sum_l I_{kl}(A_\alpha)$$

$$-f_0^{(k)} \frac{\beta}{m_k}\left((p_\alpha{}^\circ p_\beta{}^\circ - \frac{1}{3} p^{\circ 2}\delta_{\alpha\beta}\right) = \sum_l I_{kl}(B_{\alpha\beta}) \tag{3.7}$$

$$-f_0^{(k)} \frac{p_\alpha{}^0}{m_k}\left(\delta_{kk'} - \frac{m_k n_{k'}}{\rho}\right) = \sum_p I_{kl}(C_{k'\alpha})$$

Так как потенциал взаимодействия молекул предполагается сферически симметричным, матрица интегральных операторов в уравнениях (3.7) инвариантна при вращениях трехмерного пространства, и поэтому функции $A_\alpha{}^{(k)}$, $B_{\alpha\beta}{}^{(k)}$, $C_{k'\alpha}{}^{(k)}$ должны иметь следующую тензорную структуру:

$$A_\alpha^{(k)}(\mathbf{p}^\circ) = p_\alpha{}^\circ A^{(k)}(p^\circ), \qquad C_{k'\alpha}^{(k)}(\mathbf{p}^\circ) = p_\alpha{}^\circ C_{k'}^{k}(p^\circ) \tag{3.8}$$

$$B_{\alpha\beta}^{(k)}(\mathbf{p}^\circ) = (p_\alpha{}^\circ p_\beta{}^\circ - {}^1\!/_3 p^{\circ 2}\delta_{\alpha\beta}) B^{(k)}(p^\circ)$$

Для однозначного определения решений уравнений (3.7) служат условия (2.7) с $q = 1$, которые при подстановке в них выражения (3.6) с учетом (3.8) сводятся к условиям

$$\sum_k \int f_0^{(k)} p_\alpha{}^\circ A_\alpha^{(k)} d\mathbf{p}^\circ = 0, \qquad \sum_k \int f_0^{(k)} p_\alpha{}^\circ C_{k'\alpha}^{(k)} d\mathbf{p}^\circ = 0 \tag{3.9}$$

Подставляя (3.6) в (2.19) при $q = 1$ и используя (3.8), получаем законы переноса в виде

$$J_{k\alpha}^{(1)} = -D_k'\left(-\frac{\partial\beta}{\partial\xi_\alpha}\right) - D_{kk'}\frac{\partial v_{k'}}{\partial\xi_\alpha} \qquad (k=1, \ldots, L)$$

$$P_{\alpha\beta}^{(1)} = -\eta D_{\alpha\beta}, \qquad Q_\alpha^{(1)} = \lambda K T^2 \frac{\partial\beta}{\partial\xi_\alpha} - \sum_k D_k \frac{\partial v_k}{\partial\xi_\alpha}$$

где кинетические коэффициенты определяются формулами

$$D_k' = \frac{1}{3}\int f_0^{(k)} \frac{p_\alpha{}^\circ}{m_k} A_\alpha^{(k)} d\mathbf{p}^\circ, \qquad D_k = \frac{1}{3}\sum_{k'}\int f_0^{(k')} \frac{p_\alpha{}^\circ}{m_{k'}} \frac{p^{\circ 2}}{2m_{k'}} C_{k\alpha}^{(k')} d\mathbf{p}^\circ$$

$$D_{kk'} = \frac{1}{3}\int f_0^{(k)} \frac{p_\alpha{}^\circ}{m_k} C_{k'\alpha}^{(k)} d\mathbf{p}^\circ, \qquad \eta = \frac{1}{10}\sum_k\int f_0^{(k)} \frac{p_\alpha{}^\circ p_\beta{}^\circ}{m_k} B_{\alpha\beta}^{(k)} d\mathbf{p}^\circ$$

$$\lambda = \frac{1}{3KT^2}\sum_k\int f_0^{(k)} \frac{p_\alpha{}^\circ}{m_k} \frac{p^{\circ 2}}{2m_k} A_\alpha^{(k)} d\mathbf{p}^\circ \tag{3.10}$$

4. Покажем, что для коэффициентов диффузии и термодиффузии выполняются соотношения Онсагера

$$D_k' = D_k, \qquad D_{kk'} = D_{k'k} \tag{4.1}$$

В самом деле, используя второе дополнительное условие (3.9), выражение для D_k представим в виде

$$D_k = \frac{1}{3} \sum_{k'} \int f_0^{(k')} \frac{p_\alpha^\circ}{m_{k'}} \left(\frac{p^{\circ 2}}{2m_{k'}} - \frac{hm_{k'}}{\rho} \right) C_{k\alpha}^{(k')} d\mathbf{p}^\circ = -\frac{1}{3} \sum_{k',l} \int I_{k'l}(A_\alpha) C_{k\alpha}^{(k')} d\mathbf{p}^\circ$$

При этом использовано также первое уравнение (3.7). Используя свойства симметрии матрицы интегральных операторов [3]

$$\sum_l \int I_{kl}(A) B^{(k)} d\mathbf{p}^\circ = \sum_l \int A^{(k)} I_{kl}(B)\, d\mathbf{p}^\circ \tag{4.2}$$

и затем третье уравнение (3.7), получаем

$$D_k = -\frac{1}{3} \sum_{k',l} \int A_\alpha^{(k')} I_{k'l}(C_{k\alpha})\, d\mathbf{p}^\circ = \frac{1}{3} \sum_{k'} \int A_\alpha^{(k')} f_0^{(k')} \frac{p_\alpha^\circ}{m_{k'}} \left(\delta_{kk'} - \frac{m_{k'} n_k}{\rho} \right) d\mathbf{p}^\circ =$$

$$= \frac{1}{3} \int f_0^{(k)} \frac{p_\alpha^\circ}{m_k} A_\alpha^{(k)} d\mathbf{p}^\circ = D_k'$$

При этом использовано также первое условие (3.9). Равенство коэффициентов D_k и D_k' установлено.

Рассмотрим коэффициенты диффузии. Повторяя аналогичные выкладки, последовательно имеем

$$D_{kk'} = \frac{1}{3} \sum_l \int f_0^{(l)} \frac{p_\alpha^\circ}{m_l} \left(\delta_{k'l} - \frac{n_{k'} m_l}{\rho} \right) C_{k\alpha}^{(l)} d\mathbf{p}^\circ = -\frac{1}{3} \sum_{l,m} \int I_{lm}(C_{k'\alpha}) C_{k\alpha}^{(l)} d\mathbf{p}^\circ$$

Последняя форма согласно (4.2) симметрична по индексам k и k'. При доказательстве соотношений Онсагера использовалось соотношение (4.2), которое является следствием инвариантности уравнений механики относительно преобразования $t \to -t$, $\mathbf{p} \to -\mathbf{p}$.

5. Приведем также для полноты вывод соотношений Онсагера для кинетических коэффициентов, выраженных через корреляционные функции [5]

$$D_k' = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \langle J_{k\hat\alpha} S_{\hat\alpha}(t) \rangle$$

$$D_{kk'} = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \langle J_{k\hat\alpha} I_{k'\hat\alpha}(t) \rangle \tag{5.1}$$

$$D_k = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \langle Q_{\hat\alpha} I_{k\hat\alpha}(t) \rangle$$

$$I_{k\hat\alpha} = I_{k\hat\alpha} - \frac{n_k}{\rho} P_{\hat\alpha}, \qquad S_{\hat\alpha} = Q_{\hat\alpha} - \frac{h}{\rho} P_{\hat\alpha}, \qquad \hat a(t) = \exp\{-tH\}\, \hat a$$

Здесь $\exp\{-tH\}$ — оператор эволюции системы N частиц.

Динамические переменные, отмеченные крышкой, определяются соотношениями

$$J_{k\hat\alpha} = \sum_{i\in(k)} \frac{p_{i\alpha}}{m_k}, \qquad P_{\hat\alpha} = \sum_{i=1}^N p_{i\alpha}, \qquad Q_{\hat\alpha} = \sum_{i=1}^N \frac{p_{i\alpha}}{m_i} \frac{p_i^2}{2m_i}$$

(в случае жидкостей в выражение для $Q_\alpha{}^{\hat{}}$ входят еще члены, содержащие двухчастичный потенциал взаимодействия: эти члены в газовом пределе имеют более высокий порядок по плотности по сравнению с выписанными), символ $i \in (k)$ означает, что суммирование проводится только по частицам k-го сорта. Угловые скобки означают усреднение по равновесному (или локально-равновесному, что несущественно в дальнейших выкладках) каноническому ансамблю.

В силу микроскопической обратимости (т. е. инвариантности уравнений механики относительно преобразования $t \to -t$, $p_{i\alpha} \to -p_{i\alpha}$) автокорреляционные части выражений для D_k и $D_{k'}$, $D_{kk'}$ и $D_{k'k}$ равны. Для доказательства соотношений Онсагера остается показать, что

$$\lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \left\langle J_{k\hat{\alpha}} \frac{h}{\rho} P_{\hat{\alpha}}(t) \right\rangle = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \left\langle Q_{\hat{\alpha}} \frac{n_k}{\rho} P_{\hat{\alpha}}(t) \right\rangle \qquad (5.2)$$

$$\lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \left\langle J_{k\hat{\alpha}} \frac{n_{k'}}{\rho} P_{\hat{\alpha}}(t) \right\rangle = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \left\langle J_{k'\hat{\alpha}} \frac{n_k}{\rho} P_{\hat{\alpha}}(t) \right\rangle \qquad (5.3)$$

Заметим, что $P_{\hat{\alpha}}$ есть полный импульс системы, который является интегралом движения системы и не зависит от времени $P_{\hat{\alpha}}(t) = P_{\hat{\alpha}}(0)$. Поэтому корреляторы в (5.2), (5.3) не зависят от времени и легко вычисляются. В результате вычислений получаем, что обе стороны в соотношении (5.2) равны ${}^{15}/_2\, n_k\rho^{-1}(KT)^2$, а в соотношении (5.3) — $3\rho^{-1}n_k n_{k'}\, KT$. Соотношения Онсагера (4.1) установлены.

В заключение автор благодарит В. В. Струминского за полезное обсуждение работы.

Поступила 18 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Гроот С. Р., де Мазур П. Неравновесная термодинамика, М., «Мир». 1964.
2. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Гиршфельдер Дж. Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
4. Коган М. Н. Динамика разреженного газа. М., «Наука», 1967.
5. Хонькин А. Д. К теории явлений переноса в плотных средах. Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 6.
6. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.— Л., Гостехиздат, 1946.
7. Струминский В. В. О структуре решений цепочки уравнений кинетической теории газов. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 2.