$$\sigma = -T^{-2}(\boldsymbol{J}_q \operatorname{grad} T) - T^{-1}\sum_{k=1}^{n}\boldsymbol{J}_k\,[T\operatorname{grad}(\mu_k/T) - \boldsymbol{F}_k] - T^{-1}\sum_{\alpha,\beta}\pi_{\alpha\beta}\,\partial v_\alpha/\partial x_\beta \geqslant 0. \qquad (*)$$

Т. о., локальное производство энтропии вызывается необратимыми процессами теплопроводности, диффузии и вязкости. В системах с хим. реакциями появляется ещё один член, связанный с хим. сродством реакций.

Положительность локального производства энтропии ($\sigma > 0$), очевидная из ф-лы (*), выражает в Т. н. п. закон возрастания энтропии (второе начало термодинамики). Возможное изменение плотности энтропии вследствие втекания её в элемент объёма или вытекания из него не связано с необратимыми процессами и может иметь любой знак. Интегрирование ур-ния баланса энтропии по объёму системы с учётом (*) даёт для полной энтропии S соотношение $dS/dt \geqslant -\int T^{-1}\boldsymbol{J}_q\,d\Omega$, эквивалентное теореме Карно — Клаузиуса.

Локальное производство энтропии (*) представляет собой сумму произведений потоков (напр., диффуз. потока $\boldsymbol{J}_k$, теплового потока $\boldsymbol{J}_q$, тензора вязких напряжений $\pi_{\alpha\beta}$) и сопряжённых им термодинамич. сил $\boldsymbol{X}_i$:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n}\boldsymbol{J}_i\boldsymbol{X}_i.$$

Термодинамич. силы $\boldsymbol{X}_i$ пропорц. градиентам термодинамич. параметров, вызывающим неравновесные процессы. Величины $\boldsymbol{J}_i$, $\boldsymbol{X}_i$ могут быть векторами (теплопроводность и диффузия), тензорами (сдвиговая вязкость), скалярами (объёмная вязкость, скорость хим. реакции). Поэтому соответств. процессы наз. векторными, тензорными или скалярными.

Феноменологические уравнения. В Т. н. п. исходят из того, что при малых отклонениях системы от термодинамич. равновесия возникающие потоки линейно зависят от термодинамич. сил и описываются феноменологич. ур-ниями типа $\boldsymbol{J}_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik}\boldsymbol{X}_k$, L_{ik} — (феноменологич.) *кинетические коэффициенты*, или коэф. переноса (их наз. также онсагеровскими кинетич. коэф.). В прямых процессах термодинамич. сила $\boldsymbol{X}_k$ вызывает поток $\boldsymbol{J}_k$, напр. градиент темп-ры вызывает поток теплоты (*теплопроводность*), градиент концентрации — поток вещества (*диффузию*), градиент скорости — поток импульса (к-рый определяет *вязкость*), электрич. поле — электрич. ток (*электропроводность*). Такие процессы характеризуются онсагеровскими кинетич. коэф., $L_{ii} > 0$, пропорц. коэф. теплопроводности, диффузии, вязкости, электропроводности, к-рые также наз. кинетич. коэф. или коэф. переноса. Термодинамич. сила $\boldsymbol{X}_k$ может вызывать поток $\boldsymbol{J}_i$ и при $i \neq k$, напр. градиент темп-ры может вызывать поток вещества в многокомпонентных системах (*термодиффузия*, или Соре эффект), а градиент концентрации — поток теплоты (диффузионный термоэффект, или *Дюфура эффект*). Такие процессы наз. перекрёстными или налагающимися эффектами; они характеризуются коэф. L_{ik} при $i \neq k$. С учётом феноменологич. ур-ний производство энтропии

$$\sigma = \sum_{i,k}\boldsymbol{X}_i L_{ik}\boldsymbol{X}_k \geqslant 0.$$

В стационарном состоянии величина σ минимальна при заданных внеш. условиях, препятствующих достижению равновесия (*Пригожина теорема*). В состоянии термодинамич. равновесия $\sigma = 0$.

Одна из осн. теорем Т. н. п. — Онсагера теорема взаимности, связанная с инвариантностью ур-ний движения относительно обращения времени, согласно к-рой в отсутствие магн. поля и вращения системы как целого онсагеровские кинетич. коэф. для потоков одинаковой чётности симметричны: $L_{ik} = L_{ki}$. Если на систему действует внеш. магн. поле $\boldsymbol{H}$ или она вращается с угл. скоростью ω, то

$$L_{ik}(\boldsymbol{H}) = L_{ki}(-\boldsymbol{H}),$$
$$L_{ik}(\omega) = L_{ki}(-\omega).$$

Это связано с тем, что силы Лоренца и Кориолиса не изменяются при изменении скоростей всех частиц на обратные лишь в том случае, если одновременно меняется на противоположное направление магн. поля или скорости вращения (см. *Онсагера теорема*).

При определ. свойствах пространственной симметрии системы феноменологич. ур-ний упрощаются. Напр., в изотропной системе потоки и термодинамич. силы, имеющие разную тензорную размерность, не могут быть связаны между собой (частный случай *Кюри принципа* в Т. н. п.). Поэтому в производство энтропии могут входить произведения потоков и термодинамич. сил лишь одинаковой тензорной размерности: скаляры, полярные векторы, аксиальные векторы, симметричные тензоры с нулевым следом.

С учётом принципа Кюри и соотношений Онсагера Т. н. п. даёт для потока тепла $\boldsymbol{J}_q$ и потока $\boldsymbol{J}_1$ массы первой компоненты в бинарной ($n = 2$) смеси феноменологич. ур-ния

$$\boldsymbol{J}_q = -L_{qq}T^{-2}\operatorname{grad} T - L_{q1}(\mu_{11}/c_2 T)\operatorname{grad} c_1,$$
$$\boldsymbol{J}_1 = -L_{1q}T^{-2}\operatorname{grad} T - L_{11}(\mu_{11}/c_2 T)\operatorname{grad} c_1,$$

где c_1 — концентрация первой компоненты, $\mu_{11} = (\partial\mu_1/\partial c_1)_{p,T}$, $L_{1q} = L_{q1}$.

Вместо феноменологич. коэф. L_{qq}, L_{11}, L_{1q} можно ввести коэф. теплопроводности $\lambda = L_{qq}/T^2$, коэф. диффузии $D = L_{11}\mu_{11}/\rho c_2 T$, коэф. термодиффузии $D' = L_{1q}/\rho c_1 c_2 T^2$, коэф. Дюфура $D'' = D'$.

В случае вязкого течения изотропной жидкости феноменологич. ур-ние для тензора вязких напряжений имеет вид

$$\pi_{\alpha\beta} = -\eta\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}\operatorname{div}\boldsymbol{v}\right) - \zeta\delta_{\alpha\beta}\operatorname{div}\boldsymbol{v},$$

η — сдвиговая вязкость, ζ — объёмная вязкость, $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера.

Т. н. п. позволяет описать неравновесные процессы в прерывных системах, напр. перенос тепла и массы между резервуарами, связанными капилляром, пористой стенкой или мембраной, если можно пренебречь объёмом капилляра или пор. В этом случае термодинамич. параметры меняются скачком. Если ввести приведённые величины: поток тепла $j_q = j_u - \sum_{k=1}^{n} h_k j_k$ (где j_u — изменение внутр. энергии, h_k — уд. энтальпия), потоки диффузии $j_k = j_k - c_k j_n/c_n$, $(k = 1, 2, \ldots, n-1)$, объёмный поток $j_w = \sum_{k=1}^{n} w_k j_k$, то они пропорц. термодинамич. силам — конечным разностям $\Delta T/T^2$, $(\Delta\mu_m)_{T,p}/T$, $\Delta p/T$, и феноменологич. ур-ния имеют вид:

$$j_q = -\Lambda_{qq}\Delta T/T^2 - \sum_{m=1}^{n-1}\Lambda_{qm}(\Delta\mu_m)_{T,p}/T - \Lambda_{qw}\Delta p/T,$$
$$j_k = -\Lambda_{kq}\Delta T/T^2 - \sum_{m=1}^{n-1}\Lambda_{km}(\Delta\mu_m)_{T,p}/T - \Lambda_{kw}\Delta p/T,$$
$$j_w = -\Lambda_{wq}\Delta T/T^2 - \sum_{m=1}^{n-1}\Lambda_{wm}(\Delta\mu_m)_{T,p}/T - \Lambda_{ww}\Delta p/T,$$

$\Delta T = T_2 - T_1$, $\Delta\mu_k = \mu_k^{(2)} - \mu_k^{(1)}$, $\Delta p = p_2 - p_1$, $k = 1, 2, \ldots, n-1$.

Эти ур-ния описывают эффект термомолекулярного давления — возникновение конечной величины $\Delta p/\Delta T$ при $j_q = 0$, $j_w = 0$, термоэффузию — возникновение разности концентраций $\Delta c_k/\Delta T$ при $j_q = 0$, $j_w = 0$, механокалорич. эффект — существование стационарного состояния с переносом тепла при $\Delta T = 0$ и фиксированном перепаде давления Δp (при $j_k = 0$). Т. н. п. прерывных систем позволяет описать также осмотическое давление (см. *Осмос*) и *электрокинетические явления*.