

К БЕЗЭНТРОПИЙНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

В. А. Эткин (рекомендовано акад. Дороховым И.Н.)

В статье обсуждаются преимущества перестройки термодинамики с изначальной ориентацией её на неравновесные системы и нестатические процессы. Показано, что такой подход позволяет исключить из оснований термодинамики постулаты и гипотезы, и предложить более общую, нежели энтропия, меру количества теплового движения, названную терм импульсом. Обсуждаются преимущества безэнтروпийной термодинамики, состоящие в устранении термодинамических неравенств и всех её парадоксов, беспостулативном и безгипотезном доказательстве всех положений равновесной и неравновесной термодинамики, установлении единства законов переноса и преобразования тепловых и нетепловых форм энергии и в обобщении её понятийной системы и математического аппарата, что позволяет распространить предложенный ею метод неравновесных потенциалов и учёт необратимости на другие фундаментальные дисциплины.

Ключевые слова: термодинамика равновесная и неравновесная, энергия и энтропия, замкнутые и незамкнутые системы, обратимые и необратимые процессы, парадоксы и парадоксизмы, законы и постулаты, работа и мощность.

1. Введение

В развитии любой естественнонаучной теории время от времени наступают периоды, когда становится невозможным уложить новые взгляды и опытные факты в «прокрустово ложе» ее старой понятийной и концептуальной системы. Тогда объектом исследования становится сама теория: ее исходные предпосылки, логическая структура и математический аппарат. Термодинамика переживала такие периоды неоднократно [1]. Так было ещё в середине XIX столетия, когда под напором новых опытных фактов рушилось представление о теплороде как неуничтожимом флюиде, а вместе с ним, как казалось тогда, и основанная на нем теория тепловых машин С. Карно [2].

Несколькими десятилетиями спустя грозные тучи нависли уже над механической теорией теплоты Р. Клаузиуса [3] в связи с выводом о неизбежности «тепловой смерти Вселенной».

В конце XIX столетия значительные трудности возникли в связи с попытками термодинамического анализа процессов изменения состава в гетерогенных системах (при диффузии, химических реакциях, фазовых переходах и т. п.). Часть этих трудностей была преодолена Дж. Гиббсом [4] путем представления закрытой системы как совокупности открытых подсистем (фаз и компонентов). Однако некоторые из них, в частности парадокс Гиббса, не получили удовлетворительного решения до сих пор.

На протяжении XX столетия термодинамика также неоднократно сталкивалась с парадоксальными ситуациями, возникшими при выходе термодинамики за рамки повседневного опыта. Одна из таких ситуаций возникла в связи с ее приложением к релятивистским тепловым машинам (с быстро движущимися источниками тепла) и проявилась в виде утверждения о достижимости в них КПД более высокого, чем у обратимой машины Карно в том же интервале температур [5]. Несколько позже не менее парадоксальная ситуация возникла при попытках термодинамического описания спиновых систем с инверсной заселённостью энергетических уровней. Введение для таких состояний понятия отрицательной абсолютной температуры привело исследователей к выводу о возможности полного превращения в таких системах теплоты в работу и невозможности, напротив, полного превращения работы в теплоту, т. е. к «инверсии» основополагающего для термодинамики принципа исключённого вечного двигателя 2-го рода [5].

Не избежала этой участи и теория необратимых процессов (ТНП), созданная на основе пионерских работ Л. Онзагера [6] и базирующаяся на принципе возрастания энтропии. Трудности возникли прежде всего в связи с неизбежным переходом уравнений равновесной термодинамики в неравенства при исследовании необратимых процессов. Это потребовало введения в ТНП ряда дополнительных гипотез, окончательно лишивших её полноты и строгости классического термодинамического метода [7, 8]. Попытки преодолеть эти трудности без основательной корректировки концептуальных основ и математического аппарата оказались безуспешными.

Предлагаемый в этой статье системно-энергодинамический подход к построению термодинамики [9]. состоит в получении всех её положений дедуктивным путём как следствий более общей теории – энергодинамики [10], представляющей собой термодинамическую теорию мощности реальных процессов переноса и преобразования любых форм энергии, базирующуюся на методе неравновесных потенциалов. В этой теории трудно воспринимаемое понятие энтропии заменено более общим параметром количества теплового движения как одной из равноправных форм энергии. Это обеспечивает единство понятийной системы и математического аппарата всех фундаментальных дисциплин, существенно упрощая их понимание и усвоение. При этом термодинамика становится одним из равноправных разделов энергодинамики.

2. Системно-энергодинамический подход к проблемам термодинамики

Прошло более 150 лет с той поры, как в естествознание вошло понятие энтропии и принцип её возрастания в неравновесных адиабатических процессах [1]. Однако до сих пор не утихают споры о сокровенном смысле этого понятия и о физических причинах её возрастания, неумолимо ведущего к её «тепловой смерти» Вселенной. В обширной научной и околонаучной литературе энтропии посвящены сотни книг и тысячи статей, где эти вопросы обсуждены

с различных точек зрения [11]). Тем не менее до сих пор не доказана удовлетворительным образом несостоятельность теории тепловой смерти Вселенной Р. Клаузиуса и не устранено «вопиющее противоречие термодинамики с эволюцией. Тем временем понятие энтропии перешагнуло границы физики и проникло в самые сокровенные области человеческой мысли. Наряду с термодинамической энтропией Р. Клаузиуса появилась статистическая, информационная, математическая, лингвистическая, интеллектуальная и т. п. энтропии, что ещё более усложнило интерпретацию этого многоликого и плохо поддающегося интуитивному восприятию понятия. Положение ещё более усложнилось с расширением термодинамики на неравновесные системы, нетепловые и релятивистские машины, биологические системы и системы с отрицательными абсолютных температурами и дискретной энергией, и т. п. Ситуация, сходная с парадоксом Гиббса и теорией тепловой смерти Вселенной, возникла практически в каждой области приложения термодинамики. Энтропия стала «козлом отпущения» за «любую и всякую» необратимость и «ахиллесовой пятой» термодинамики [12]. Пришло время, когда несостоятельность понятия энтропии и необходимость её замены более адекватным параметром стала достоянием не только учёных-одиночек [13].

3. Обобщение понятия внутренней энергии и коррекция закона её сохранения

Термин «энергия» был предложен Т. Юнгом (1807) вместо понятия «живой силы» Mv^2 , введённого Г. Лейбницем (1669) [14] и выражающегося произведением скалярного «количества движения» Mv Р. Декарта [15] на некоторую скорость v как функцию интенсивности внутреннего неупорядоченного движения. Как и «количество движения», эта скорость относилась Декартом к Вселенной в целом и понималась им как сохраняющаяся величина, т. е. как свойство (параметр) системы, который с современных позиций целесообразно называть «скоростью осцилляций» (вибраций). Для эфира Декарта эта скорость, как известно, максимальна и равна скорости света c , так что для него «живая сила» имела вполне определённую величину

$$E = Mc^2. \quad (1)$$

Таким образом, изначально понятие энергии имело простой и ясный смысл количественной меры внутреннего движения среды. Наряду с этим Лейбниц ввёл и понятие «мёртвой силы», которое относилось к силам гравитации, центробежным силам и силам упругой деформации. Для них в середине XIX столетия У. Ренкин предложил термин «потенциальной энергии» $E_{\text{пот}}$ [1]. Как следствие, потребовалось введение термина «кинетическая энергия» $E_{\text{кин}}$ как её антипода. Такое деление «полной» энергии E на кинетическую и потенциальную вполне устраивало механиков до тех пор, пока стало невозможным пренебрегать диссипативными явлениями, связанными с превращением упорядоченных форм энергии в тепловую. В качестве меры тепловой энергии Р.

Клаузиус предложил понятие «полной теплоты тела», однако после ряда дискуссий предпочтение было отдано термину «внутренняя энергия» U , предложенному В. Томсоном [1]. С позиций механики внутренняя энергия имела смысл «рассеянной» (утратившей работоспособность) части полной энергии, переставшей зависеть от движения и положения системы относительно окружающей среды. Потребовалось деления энергии на внешнюю E и внутреннюю U . При этом закон сохранения энергии стали относить к сумме «внешней» ($E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$) и внутренней U энергии «замкнутой» (изолированной от внешних воздействий) системы $E_{\text{из}}$:

$$E_{\text{из}} = (E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U)_{\text{из}} = \text{const.} \quad (2)$$

Между тем для изолированных систем, к которым относится этот закон, понятие «внешняя энергия» лишено всякого смысла. Для них систем вся их энергия с очевидностью являлась внутренней (собственной). Поэтому в механике, оперирующей понятием внешней энергии, вынуждены относить закон сохранения энергии к условным (реально не существующим) «консервативным» системам, где внутренней энергией U можно было пренебречь. Не будет поэтому преувеличением сказать, что именно применение термина «энергия» к величине $E_{\text{пот}}$, не имеющей отношения к движению, а термина «внутренняя энергия» U – к величине, не измеряемой работой, породило до сих пор не преодоленные трудности в определении и понимании энергии, когда Ситуация стала ещё более сложной вследствие приписывания потенциальной энергии отрицательного значения. Понятие отрицательной энергии существует и в квантовой механике. Сложилась ситуация, когда «современная физика... не знает, что такое энергия» [16].

Чтобы выйти из положения, будем исходить из того факта, что «живая сила» Лейбница превышает как кинетическую энергию упорядоченного движения при $|\mathbf{v}| = v$ ($E_{\text{кин}} = Mv^2/2$), так и потенциальную энергию $E_{\text{пот}}$, в которую она переходит по мере затухания внутреннего движения. Поэтому именно эту живую силу мы и будем называть внутренней энергией U изолированной системы, а кинетическую энергию упорядоченного относительного внутреннего движения макроскопических частей системы (колебательного, поступательного и вращательного) $U_{\text{кин}}$, и потенциальную энергию взаимного положения макроскопических частей системы $U_{\text{пот}}$ – как её составляющие. В таком случае часть внутренней энергии U за вычетом её упорядоченных форм $U_{\text{кин}}$ и $U_{\text{пот}}$ можно определить как внутреннюю тепловую энергию U_q , что соответствует записи закона сохранения энергии изолированной системы в форме:

$$U_{\text{из}} = (U_q + U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}}) = \text{const.} \quad (3)$$

Согласно (3), внутренняя энергия U отнюдь не всегда является рассеянной (утратившей работоспособность). Более того, можно показать, что в веществе, в котором протекают какие-либо процессы, эта энергия никогда не исчезает полностью. Для этого представим любой экстенсивный параметр системы Θ_i (его массу M , числа молей k -х веществ N_k , энтропию S , электрический заряд Θ_e , импульс $\mathbf{P} = M\mathbf{v}$, его момент $\mathbf{L}$ и т. п.) интегралом от его локальной $\rho_i =$

$d\Theta_i/dV$ и средней $\bar{\rho}_i = \Theta_i/V$ плотности $\Theta_i = \int \rho_i dV = \int \bar{\rho}_i dV$. Отсюда непосредственно следует, что

$$\int (\rho_i - \bar{\rho}_i) dV \equiv 0. \quad (4)$$

Это тождество справедливо для любого экстенсивного параметра системы, в том числе и для плотности энергии $\rho_u = dU/dV$. Согласно ему, какие-либо i -е внутренние процессы ($d(\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt \neq 0$) возможны только при $\rho_i - \bar{\rho}_i \neq 0$, т. е. когда система пространственно неоднородна. При этом отклонение плотности в одной части системы в большую сторону ($d(\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt > 0$) с необходимостью сопровождается её уменьшением в другой ($d(\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt < 0$). Это весьма общее положение, которое может служить математическим выражением основного закона диалектики – принципа «единства и борьбы противоположностей», было названо в энергодинамике «*принципом противонаправленности*» неравновесных процессов. Согласно ему, заполненное материей пространство Вселенной в принципе не может быть однородным, покуда и поскольку в нём не прекращаются какие-либо процессы. Это кардинально расходится с постулатом однородности и изотропности пространства Вселенной, послужившему Э. Нётер основанием для доказательства законов сохранения энергии и импульса [17].

Согласно тождеству (4), по мере затухания процессов в каких-либо областях вещественной части Вселенной ($d\rho_i/dt \rightarrow 0$) их внутренняя энергия U может переходить во внутреннюю тепловую энергию U_q , однако для Вселенной, «скрытую» («тёмную») материю, называвшуюся ранее «эфиром», это невозможно.

Отсюда следует необходимость учёта процессов в этой преобладающей части материи Вселенной, тем более что её количество составляет не менее 95% её массы. Неоднородность делает её плотность ρ_0 функцией пространственных координат (радиус-вектора $\mathbf{r}$) и времени t , т. е. $\rho_0 = \rho_0(\mathbf{r}, t)$. Поэтому её полная производная по времени $d\rho_0/dt$ включает в себя конвективную $(\partial\rho_0/\partial\mathbf{r})(d\mathbf{r}/dt) = (\mathbf{c}_0 \cdot \nabla)\rho_0$ и локальную $(\partial\rho_0/\partial t)_r$ составляющую:

$$d\rho_0/dt = (\mathbf{c}_0 \cdot \nabla)\rho_0 + (\partial\rho_0/\partial t)_r. \quad (5)$$

Это выражение представляет собой «кинематическое» уравнение волны 1-го порядка, в котором $d\rho_0/dt$ играет роль функции её затухания [18]. Оно описывает стоячую волну плотности эфира ρ_0 , возникающую в нём вследствие неустойчивости его неоднородного состояния. Второе слагаемое правой части этого выражения характеризует изменение его локальной плотности, обусловленное «стеканием» скрытой массы из смежных областей пространства с характерной для него скоростью распространения возмущений, называемой скоростью света c_0 . Это и делает «живую силу» эфира максимальной и равной $U_0 = M_0 c_0^2$. В газообразном веществе, образовавшемся вследствие конденсации эфира, эта скорость $v_0 = c_0/n$ меньше c_0 в n раз, где n – показатель её прелом-

ления. Эта разница «живой силы» $c_0 - v_0$ и обуславливает перманентный процесс «конденсации» эфира, порождающий в конечном счёте кругооборот материи во Вселенной. Различие фаз этого процесса в различных областях Вселенной и обуславливает не ограниченное временем и пространством развитие её, минуя состояние равновесия. В силу этих причин никакая теория не вправе «априори» постулировать одностороннюю направленность всех процессов и систем к равновесию, как это сделал Р. Клаузиус своей формулировкой 2-го начала термодинамики. Это и составляет основной недостаток его термодинамики, которая «стоит или падает» вместе с понятием энтропии [19].

4. Замена энтропии более адекватной мерой количества теплового движения

Термодинамика Р. Клаузиуса как механическая теория тепла формировалась в то время, когда под напором новых опытных фактов рушилось представление о теплоте как неуничтожимом флюиде (теплороде), содержащемся в телах, а вместе с ним и основанная на нем теория тепловых машин Карно (1824) [2]. Это и побудило его пересмотреть понятия теплоты как хаотической формы движения, рассматривающийся в одном ряду со светом, звуком, электричеством, магнетизмом и т. п., и трактовать её лишь как количественную меру процесса теплообмена, протекающего «самопроизвольно» в соответствии с законом Ж. Фурье (1822) лишь в направлении понижения температуры [1]. Определение теплоты как «энергии в состоянии перехода», т. е. как функции процесса теплообмена, сразу ограничило термодинамику «равновесными» состояниями и «квазистатическими» (бесконечно медленными) процессами, в которых можно было пренебречь «внутренними источниками» тепла трения, химических реакций, «дисгрегации» и т. п., появляющимися в процессе превращения в теплоту других (упорядоченных) форм энергии. Тем самым он заложил в свою теорию трудно разрешимое противоречие, порождённое несовместимостью понятий «равновесие» и «процесс». Это выразилось и в изгнании из «термодинамики» основополагающего понятия силы, а с ней - и скорости теплообмена. Оно отразилось и на самом термине «энтропия», отражающем направление процесса, а не его наличие. Между тем сам Клаузиус включая в понятие «полной теплоты тела» теплоту Q^e , полученную им извне, и теплоту Q^i , выделившуюся в системе вследствие совершения в ней «работы дисгрегации» диссипативного характера. Это и отразил И. Пригожин, разделив приращение энтропии dS на две независимые части $d_e S$ и $d_i S$, обусловленные тем и другим. Однако и это не устраняет противоречия, обусловленного введением энтропии S в качестве координаты процесса теплообмена. Чтобы убедиться в этом, представим энтропию системы S интегралом от её локальной $\rho_s = dS/dV$ и средней $\bar{\rho}_s = S/V$ плотности. Отсюда в соответствии с (4) следует, что

$$\int (\rho_s - \bar{\rho}_s) dV \equiv 0. \quad (6)$$

Согласно (6), если в какой-либо части системы энтропия возрастает ($dp_s/dt > 0$), то в другой её части она неизбежно убывает ($dp_s/dt < 0$). Это положение вскрывает несостоятельность энтропии как параметра, который не должен уменьшаться ни в какой части адиабатически изолированной равновесной системы. Из (6) следует, что носитель тепловой формы энергии, как и любой другой энергоноситель, должен иметь возможность как возрастать, так и убывать в таких системах.

Таким параметром, как показано в ряде наших работ [20,21], является «термоимпульс» Θ_q , т. е. импульс внутреннего движения, утративший свою векторную природу вследствие его хаотичности. При этом внутренняя тепловая энергия U_q находится как часть «живой силы» Mv^2 (или внутренней энергии U) за вычетом упорядоченной (кинетической и потенциальной) энергии макроскопических частей системы, а термоимпульс – как частное от деления U_q на абсолютную температуру системы $\Theta_q = U_q/T$. Это позволяет различать экстенсивную (количественную) Θ_q и интенсивную (качественную) меру T внутренней тепловой энергии $U_q = T\Theta_q$ что делает её неравновесным аналогом связанной энергии Гельмгольца TS . Правомерность замены энтропии S термоимпульсом Θ_q (Дж К⁻¹) подтверждается правилами дифференцирования, согласно которым

$$dU_q = Td\Theta_q + \Theta_q dT, \quad (7)$$

Здесь $Td\Theta_q$ и $\Theta_q dT$ — частные дифференциалы U_q , обусловленные соответственно внешним теплообменом и внутренними источниками тепла, возникшими вследствие совершения работы диссипативного характера $dW^d = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$. В последнем легко убедиться, умножая и деля $\Theta_q dT$ на $d\mathbf{r}$ и учитывая, что в стационарных процессах $\nabla T = dT/d\mathbf{r} = \mathbf{F}/\Theta_q$. В изотермических условиях $dU_q = Td\Theta_q = TdS$, т. е. термоимпульс является более общим параметром, отражающим не только теплообмен, но и ту «работу дисгрегации», о которой говорил Клаузиус, вводя понятие «полной теплоты» тела. Однако главным преимуществом термоимпульса перед энтропией является его наглядность и применимость к нему понятия потока, что неприемлемо для статистической энтропии как меры «термодинамической вероятности». Термоимпульс не требует и вероятностной трактовки, а его существование в неоднородных системах не требует доказательств. В ряде работ [20–25] мы показали, каким образом замена энтропии термоимпульсом устраняет выявленные ранее в [26] парадоксы. Вместе с тем имеется ряд не менее существенных преимуществ термодинамики, освобождённой от понятия энтропии. Их анализу мы и посвятим последующие части этой статьи.

5. Исключение неравенств из математического аппарата термодинамики

Известно, что объединённое уравнение 1-го и 2-го законов термодинамики в случае необратимых процессов принимает вид неравенства [1, 5]:

$$TdS > dU + pdV. \quad (8)$$

Причиной возникновения неравенств является то, что в отсутствие равновесия в системе появляются внутренние источники тепла, в результате чего $TdS > \delta Q^e$. Аналогичные неравенства возникают, вообще говоря, и у других параметров Θ_i , в том числе у чисел молей k -х веществ N_k и даже для объёма системы V , который может увеличиваться при её расширении в пустоту без совершения работы pdV .

Между тем энергодинамика предлагает иной подход к построению математического аппарата фундаментальных дисциплин, основанный на методе неравновесных потенциалов. Этот метод является развитием метода потенциалов Гиббса и основан на представлении внутренней энергии U системы как функции независимых экстенсивных параметров их состояния Θ_i (массы M , числа молей k -х веществ, термоимпульса Θ_q , заряда Θ_e и т. п. с учётом их неравномерного распределения по объёму системы V . Эта неоднородность может быть выражена отклонением положения центра этих величин $\mathbf{R}_i$ от их однородного (равновесного) положения $\mathbf{R}_{io}$, которое определяется известным образом:

$$\mathbf{R}_i = \Theta_i^{-1} \int \rho_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} dV ; \mathbf{R}_{io} = \Theta_i^{-1} \int \rho_{io}(t) \mathbf{r} dV, \quad (9)$$

где $\mathbf{r}$ - бегущая (эйлерова) пространственная координата; t - время.

Отсюда следует, что перераспределение энергоносителя Θ_i при отклонении системы от однородного («внутренне равновесного») состояния сопровождается возникновением некоторого «момента распределения»

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{io}) = \int [\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{io}(t)] \mathbf{r} dV \quad (10)$$

с плечом $\Delta \mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{io}$, названным нами «вектором смещения» [11].

Появление у любого i -го энергоносителя Θ_i момента распределения $\mathbf{Z}_i$ с плечом $\Delta \mathbf{R}_i$ делает его энергию U_i функцией двух переменных Θ_i и $\mathbf{R}_i$ (при $\mathbf{R}_{io} = 0$), т. е. $U_i = U_i(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$. В таком случае $U = \sum_i U_i(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$, а её полный дифференциал можно представить в виде тождества [10]:

$$dU \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i, \quad (11)$$

где $\mathbf{F}_i \equiv (\partial U_i / \partial \mathbf{R}_i)$ – силы в их общефизическом понимании.

Согласно (11), скорость изменения энергии системы также может быть представлена в виде тождества

$$dU/dt \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i, \text{ (Вт)} \quad (12)$$

Скорость $\mathbf{v}_i$ можно разложить на поступательную $\mathbf{w}_i$ и вращательную составляющую $\boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{R}_i$ (с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}_i$ и мгновенным радиусом $\mathbf{F}_i$). Тогда применительно к изолированной системе ($dU/dt = 0$) получим окончательно:

$$dU/dt \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{w}_i + \sum_i \mathbf{M}_i \cdot \boldsymbol{\omega}_i = 0, \quad (13)$$

где $\mathbf{M}_i = \mathbf{F}_i \times \mathbf{R}_i$ – результирующий крутящий момент сил $\mathbf{F}_i$.

Это тождество включает в себя импульсы колебательного, поступательного и вращательного движения i -х энергоносителей и потому является наиболее полным уравнением закона сохранения энергии в его содержательной форме (выраженной через параметры состояния). Главное его достоинство состоит в том, что, подобно классической термодинамике, оно описывает процессы в системе как целом, не дробя её на бесконечное число элементарных объёмов dV или масс dM . Это делает число степеней свободы сплошных сред конечным ($i = 1, 2, \dots, I$), а математический аппарат термодинамики – применимым как к континуальным, так и корпускулярным моделям систем. Кроме того, это позволяет сохранить присущие объекту исследования «системообразующие» свойства, отсутствующие в её отдельных частях, что соответствует системному подходу.

В равновесных системах (где $Z_i = 0$) тождество (13) переходит в объединённое уравнение 1-го и 2-го начал термодинамики открытых многокомпонентных поливариантных систем, принятое в ТНП на основе гипотезы локального равновесия:

$$dU = \sum_i \Psi_i d\Theta_i, \quad (14)$$

Самым примечательным при таком подходе является то, что при таком подходе (от общего к частному) выражение (14) сохраняет характер равенства, несмотря на явный учёт необратимости. Это стало возможным благодаря замене энтропии S на термоимпульс Θ_q , который учитывает внутренние источники тепла. Это существенно облегчает изложение и освоение ТНП и позволяет распространить её методы и математический аппарат на другие фундаментальные дисциплины.

6. Беспостулативное обоснование всех положений термодинамики необратимых процессов

В физике начала XX столетия наряду с квантовой механикой (КМ) и теорией относительности (ТО), возникла ещё одна не менее революционная теория – термодинамика необратимых процессов (ТНП). Изначально в пионерских работах Л. Онзагера [6] она имела смысл «квазиротермодинамической» теории скорости релаксационных процессов. Эта теория внесла в теоретическую мысль XX столетия ряд новых принципов общезначимого содержания. Она предсказывала и объясняла ряд явлений, казавшихся противоречащими классической термодинамике, в том числе явления типа «активного транспорта» веществ в биологических системах или «восходящей диффузии» в металлах (переноса вещества в направлении возрастания его концентрации), химические реакции типа Белоусова-Жаботинского (протекающие в сторону возрастания их «сродства»), многочисленные термомеханические, термоэлектрические, термохимические и т. п. эффекты, носящие антидиссипативный характер, «самоорганизацию» открытых неравновесных систем и т. д. Все такого рода явления, возникающие при одновременном протекании противонаправленных

процессов, послужили основой для многих технологий XX века. Поэтому теория Онзагера вызвала живой интерес исследователей многих стран.

Основными величинами, которыми оперирует эта теория («термодинамические» силы X_i как причины возникновения i -го скалярного процесса релаксации, и «потoki» J_i как их обобщённые скорости), находятся на основе выражения «производства» энтропии dS/dt как его производные по параметрам A_i , характеризующих удаление таких систем от равновесия, и, соответственно, как производные от этих параметров по времени:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial A_i) dA_i/dt = \sum_i X_i J_i. \quad (15)$$

Однако такие параметры A_i в равновесной термодинамике заведомо отсутствовали. Поэтому его теория оставалась, по существу, пустым формализмом до тех пор, пока другой будущий нобелевский лауреат И. Пригожин не предложил метод нахождения векторных термодинамических сил X_i и потоков J_i для «стационарных» необратимых процессов [7]. Для этого он выдвинул гипотезу локального равновесия, согласно которой в элементах объёма континуума dV существует равновесие (несмотря на протекание в них нестатических процессов), так что их состояние характеризуется тем же набором переменных Θ_i , что и в равновесии (несмотря на появление дополнительных термодинамических сил X_i), а к ним применимы все соотношения равновесной термодинамики (несмотря на неизбежный переход их в неравенства).

При всей своей внутренней противоречивости эта гипотеза позволяла применить законы сохранения массы, импульса, заряда и энергии, взятые из других дисциплин, для нахождения сил X_i и потоков J_i . Правда, это требовало основательного знания этих дисциплин и значительных усилий, что оказалось не под силу не только бакалаврам, но и магистрам. Вызывало серьёзные осложнения и доказательства основных положений ТНП, требующие применения принципов статистической механики и молекулярно-кинетической теории. Дополнительные осложнения вызывала возможность разложить «производство энтропии» $d_i S/dt$ на сомножители X_i и J_i множеством способов. Это обуславливало известный произвол в их физическом смысле и размерности, что затрудняло однозначную интерпретацию полученных результатов. В результате ТНП так и стала предметом изучения в вузах.

Между тем, как показано в монографии «Термокинетика» (1999) [27], написанной по материалам докторской диссертации [28], все положения ТНП могут быть получены как её следствия термодинамики неравновесных процессов [29] в её приложении к нестатическим процессам. Это касается прежде всего возможности находить термодинамические силы X_i непосредственно из тождества (11) как удельных сил F_i / Θ_i , а потоков $J_i = \Theta_i v_i$ – как производных от параметров неоднородности Z_i по времени. Линейные «феноменологические» законы Онзагера

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (16)$$

отражающие его постулат о зависимости каждого из потоков J_i от всех действующих в системе термодинамических сил X_j ($i, j = 1, 2, n$) может быть

обоснован как следствие 3-го закона Ньютона $\sum_i \mathbf{F}_i = 0$ для замкнутой системы сил [27].

Важнейшее положение ТНП - соотношения взаимности Онзагера: $L_{ij} = L_{ji}$ - также могут быть доказаны как следствие известной теоремы о независимости смешанной производной от порядка дифференцирования по независимым переменным, которая приводит к более общим дифференциальным соотношениям взаимности между разнородными потоками $\mathbf{J}_i$, $\mathbf{J}_j$ и силами $\mathbf{X}_j$, $\mathbf{X}_i$ [30]:

$$\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{X}_j = \partial \mathbf{J}_j / \partial \mathbf{X}_i, \quad (17)$$

Эти соотношения справедливы независимо от вида кинетических уравнений процессов переноса (феноменологических законов). Приложение их к линейным законам Онзагера непосредственно приводит к условиям симметрии матрицы феноменологических коэффициентов:

$$\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{X}_j = L_{ij} = \partial \mathbf{J}_j / \partial \mathbf{X}_i = L_{ji}. \quad (18)$$

Использование соотношений (17) позволяет расширить сферу применимости ТНП на нелинейные системы (с зависимыми от сил феноменологическими коэффициентами $L_{ij}(\mathbf{X}_j)$). При этом открывается возможность нахождения более простой «диагональной» формы феноменологических законов вида [31];

$$\mathbf{J}_i = L_i \sum_j \mathbf{F}_j, \quad (19)$$

содержащей единственную (результатирующую) движущую силу какого-либо независимого процесса $\mathbf{F}_i = \sum_{j=1} \mathbf{F}_j$ и меньшее число кинетических (феноменологических) коэффициентов L_i . На этой основе разработан новый метод описания и исследования необратимых процессов, позволяющий находить эффекты наложения в нелинейных системах без использования соотношений взаимности (10) при дальнейшем сокращении числа феноменологических коэффициентов (от $n(n+1)/2$ в ТНП до n) [32].

7. Доказательство единства законов преобразования любых форм энергии

Несмотря на революционный характер ТНП в технологии XX столетия, её крупным недостатком было то, что она исключала из рассмотрения процессы полезного преобразования энергии в тепловых машинах, служившие основным объектом исследования термодинамики. Причина в том, что ТНП основывалась на принципе возрастания энтропии, не которую полезная (обратимая) работа, как известно, не влияет. Между тем кинетика процессов полезного преобразования энергии, анализ взаимосвязи производительности (мощности) и термодинамической эффективности теплоэнергетических и технологических установок в первую очередь интересует энергетику и теплотехнику. Важен такой анализ и для биофизики, поскольку работоспособность биосистем является основным показателем их жизнедеятельности. Не в меньшей степени она и космологию, ибо именно энергетические процессы составляют сущность наблюдаемых во Вселенной явлений. Поэтому наряду с классической теорией

тепловых машин, в термодинамике XX столетия возникло ещё одно направление – так называемая «термодинамика при конечном времени» [33]. Хотя эта теория изучает в основном условия достижения максимальной мощности циклических тепловых машин, т. е. предельные возможности процессов преобразования энергии, она значительно ближе к реальности и находится в таком же отношении к классической теории тепловых машин, как динамика к статике.

В связи с этим возникла естественная задача разработки теории, которая не исключала бы из рассмотрения ни обратимую, ни необратимую составляющую реальных процессов. Такая теория была предложена нами в [10] и названа для краткости «энергодинамикой». С её позиций Р. Клаузиус с самого начала пошёл по ложному пути, уводящему в сторону от теории тепловых машин С. Карно (1824). Хотя последняя опиралась на представление о теплороде как о неуничтожимом и невесомом флюиде, само использование им метода циклов предполагало возможность возвращения рабочего тела машины в исходное состояние, т. е. обратимость процесса и сохранение энергоносителя. Замена теплорода энтропией не давала в этом отношении ничего нового, поскольку и для энтропии $\oint dS = 0$. В то же время теория Карно указывала на

необходимость создания «движущей силы тепла», в виде перепада температур между теплоисточником и теплоприёмником. В теории Клаузиуса это понятие отсутствовало. Далее, теория Карно указывала на причину понижения КПД тепловой машины - любое понижение этого перепада, не связанное с совершением работы [2]. Теория же Клаузиуса считала причиной этого рост энтропии. Наконец, теория Карно предложила идеальный цикл, обладающий наивысшим термическим КПД, и доказала независимость КПД этого цикла от природы рабочего тела. Тем самым она указала пути его повышения, полностью подтверждённые и реализованные в дальнейшем в теплоэнергетике. Клаузиус же предпочёл вместо теплорода энтропию, которая остаётся неизменной в процессах совершения обратимой работы, но возрастает в изолированных системах, «вопрос о физических причинах которого... до сих пор остаётся открытым» [34]. В результате тепловые машины приобрели особый статус преобразователей энергии, термический КПД которых (т. е. отношение произведённой в цикле работы $W_{\text{ц}}$ к подведённой от источника теплоте Q_1) даже в идеале не может достичь 100%. Это породило даже деление различных форм энергии на «энтропийные» и «безэнтропийные» [35].

Совсем иное дело, когда эти же вопросы рассматриваются с позиций неравновесной термодинамики, когда в качестве источника энергии рассматривается неоднородная среда в целом, части которой противоположным образом изменяют своё состояние в процессе преобразования энергии. В таком случае необходимость постулирования 2-го начала просто отпадает, поскольку теплоисточниками и теплоприёмниками становятся различными частями одной и той же окружающей среды, между которыми возникают потоки энергоносителя как преобразуемой J_i , так и преобразованной энергии J_j . Феноменологические законы ТНП для них приобретают вид [36]:

$$J_i = L_{ij} X_i - L_{ij} X_j, \quad (20)$$

$$J_j = L_{ji} X_i - L_{jj} X_j. \quad (21)$$

Такой характер кинетических уравнений лучше всего проиллюстрировать на примере трансформатора, в котором X_i и X_j представляют собой напряжения в его первичной и вторичной цепи, а коэффициенты L_{ij} и L_j – их проводимости. Взаимное влияние этих цепей учитывается в этих уравнениях коэффициентами L_{ij} и L_{ji} . Благодаря такому виду законы (20, 21) отражают известный факт уменьшения тока J_i в первичной цепи по мере возрастания напряжения X_j на нагрузке по мере приближения к режиму «холостого хода» трансформатора ($J_j = 0$), или, напротив, падение напряжения в первичной цепи X_i по мере возрастания тока J_j с приближением к режиму «короткого замыкания» ($X_j = 0$).

При постоянстве упомянутых коэффициентов законы (20, 21) можно представить в безразмерной форме, не содержащей этих коэффициентов:

$$X_j / X_{j0} + J_j / J_{jk} = 1. \quad (22)$$

Это позволяет ввести ряд критериев подобия процессов преобразования энергии, один из которых, $\Phi = L_{ii} L_{jj} / L_{ij} L_{ji}$, составлен из упомянутых коэффициентов и аналогичен по смыслу соотношению реактивных и активных сопротивлений цепи. Он изменяется от 0 до ∞ и с точностью до температурного множителя совпадает с «коэффициентом добротности» Φ , введенным А. Иоффе в качестве обобщающей характеристики термоэлектрических генераторов.

Другой безразмерный критерий можно составить из граничных условий, задаваемых отношением тока в нагрузке в текущем режиме J_j и в режиме «короткого замыкания» J_{jk} . Этот критерий изменяется от 0 в режиме холостого хода ($J_j = 0$) до 1 в режиме «короткого замыкания» ($X_j = 0$) и потому назван нами *критерием нагрузки установки* [37]:

$$B = J_j / J_{jk} = 1 - X_j / X_{j0}. \quad (23)$$

В качестве определяемого критерия подобия нами предложен «мощностной КПД», представляющий собой отношение мощности на выходе X_j и входе N_i преобразующего устройства:

$$\eta_N = N_j / N_i = - X_j J_j / X_i J_i. \quad (24)$$

Этот показатель относится к категории относительных КПД и изменяется от 0 (в режиме «холостого хода» и «короткого замыкания») до 1 (в отсутствие каких бы то ни было потерь как при переносе энергии от источника к преобразующему устройству, так и при преобразовании энергии в самом этом устройстве). Этот КПД учитывает кинетику процесса преобразования энергии и режим работы установки, что существенно точнее характеризует степень конструктивного и термодинамического совершенства энергопреобразующего устройства.

Используя эти критерии, выражению (22) можно придать вид *критериального уравнения процесса энергопревращения*:

$$\eta_N = (1 - B)/(1 + 1/B\Phi) . \quad (25)$$

Согласно этому выражению, в подобных условиях ($B, \Phi = \text{idem}$) *мощностной кпд* любого линейного преобразователя энергии одинаков и дважды обращается в нуль (при $B = 0$ и 1) независимо от конструктивных особенностей установки. Это позволяет построить универсальную нагрузочную характеристику энергопреобразующих систем (рис. 1), которая отражает зависимость кпд установки η_N при различных значениях критерия добротности Φ (сплошные кривые), и её выходной мощности N_j от относительной нагрузки B (штрихпунктирная линия). Как следует из неё, по мере возрастания нагрузок и удаления от режима «холостого хода» КПД возрастает, достигая максимума при вполне определённой нагрузке. Это существенно дополняет результаты термодинамического анализа эффективности энергоустановок различного типа и приближает их к реальности.

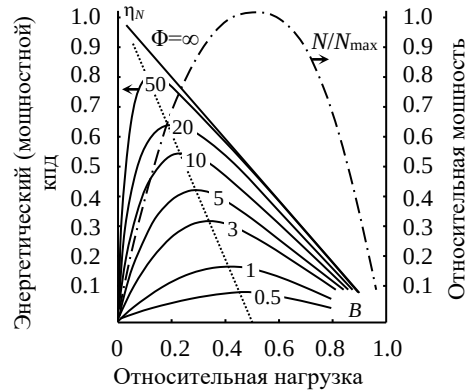


Рис.1. Универсальные нагрузочные характеристики тепловых машин

8. Заключение

Рассмотренный выше системно-энергодинамический подход к доказательству важнейших положений термодинамики не требует никаких гипотез и постулатов. Вместе с тем он обнажает преимущества построения современной термодинамики «с чистого листа» как равноправного раздела единой теории мощности процессов переноса и преобразования любых форм энергии, названной нами для краткости «энергодинамикой». Эти преимущества состоят в следующем:

1. Устранены причины возникновения многочисленных *парадогизмов термодинамики*, вызванных неадекватностью энтропии Клаузиуса существу дела и необоснованной экстраполяции методов равновесной термодинамики за пределы справедливости её исходных положений.

2. Обоснована необходимость вернуть понятию внутренней энергии её изначальный смысл «живой силы» и возможность представления её различных форм в виде произведения количества движения (энергонасителя) на его среднюю скорость (потенциал). На этой основе предложено заменить энтропию «термоимпульсом».

3. Доказан диалектический принцип «*противонаправленности*» неравновесных процессов, делающий необходимым существование антипода вещественной форме материи и их перманентного кругооборота во Вселенной.

4. Доказана необходимость введения *дополнительных* параметров неоднородности («моментов распределения энергоносителя» Z_i и сопряжённых с ними «термодинамических сил» X_i) и на их основе выведено универсальное уравнение баланса энергии неравновесных систем, не переходящее в неравенство для необратимых процессов.

5. Дано беспостулативное обоснование основных положений теории необратимых процессов, позволяющее осуществить синтез равновесной и неравновесной термодинамики в рамках классической физики.

6. Доказано *единства* законов преобразования любых форм энергии и предложен универсальный показатель эффективности прямых и обратных, циклических и нециклических, тепловых и нетепловых машин, учитывающий кинетику процесса преобразования энергии и режимы работы энергоустановок.

7. Предложена *теория подобия* преобразователей энергии, устраняющая дискриминацию тепловых машин, и на её основе построены универсальные нагрузочные характеристики, отражающие связь их КПД с обобщёнными критериями нагрузки и конструктивного совершенства энергоустановок.

Всё это возвращает следствиям термодинамики статус непреложных истин и открывает возможность распространения методов термодинамики на другие дисциплины с учётом необратимости исследуемых ими реальных процессов.

Литература

1. Гельфер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики. Изд. 2–е. – М.: Высшая школа, 1981.

2. Карно С. Размышления о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу // Второе начало термодинамики. //М.: Гостехиздат, 1934. – С. 17...62.

3. Клаузиус Р. Механическая теория теплоты. // Второе начало термодинамики. – М.: Гостехиздат, 1934. – С.63...99.

4. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. Ч.3. О равновесии гетерогенных веществ.: Пер. с англ. – М. –Л.: Гостехиздат, 1950.

5. Базаров И. П. Термодинамика. Изд. 4–е. М.: Высшая школа, 1991.

6. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. //Phys. Rev., 1931.- **237**(14).-Р.405- 4 26; **238**(12).- Р.2265–2279.

7. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: ИИЛ., 1960, 128 с.

8. Де Гроот С.Р., Мазур Р. Неравновесная термодинамика. – М.:Мир, 1964.

9. Дорохов И.Н., Эткин В.А. Системно–энергодинамический подход как средство преодоления кризиса теоретической физики. // Вестник Международной академии системных исследований «Информатика, экология, экономика. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 25(2)2023.3-26.

10. Эткин В. А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб, Наука, 2008; *Etkin V. Energodynamics (Thermodynamic Fundamentals of Synergetics)*. - New York, 2011.
11. Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии: Пер с франц. – М.: Наука, 1967.
12. Эткин В. А. Ахиллесова пята термодинамики. //Проблемы науки, 10(34) 2018.5–18.
13. Вейник А. И. Термодинамика. Минск.: Высш. школа, 1968.
14. Лейбниц Г. В. Сочинения. Т.3 Теория познания, методология, логика и общая теория науки. М.: Мысль, 1984. 734 с.
15. Декарт Р. Сочинения в двух томах. — М.: Мысль, 1989.
16. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 5. М.: URSS, 2016.
17. Нётер Э. Инвариантные вариационные задачи // Вариационные принципы механики / под ред. Полак Л. С. М., Физматлит, 1959. 613–614.
18. Крауфорд Ф. Берклеевский курс физики. Т.3: Волны. М.: Мир, 1965.
19. Планк М. Термодинамика. – М. –Л.: ГИЗ, 1925.
20. Эткин. В.А. Альтернатива термодинамической энтропии. //Annali d'Italia, 35(2022).47-56.
21. Etkin V.A. Thermoimpulse as a True Extensive Measure of Heat. //Global Journal of Researches in Engineering: G Industrial Engineering, 23(1)2023.21-31.
22. Эткин В. А. Роковая ошибка Клаузиуса. // Вестник Международной академии системных исследований, 25(1).2023.55-76.
23. Etkin V.A. On the inconsistency of the equilibrium thermodynamics of Clausius. // IV International Scientific Conference Paris. France. 02-03.05.2023. p.47-61.
24. Etkin V.A. Entropy or thermoimpulse? // Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference “Scientific advances and innovative approaches” Токио, Japan, 19-20.01.2023. DOI 10.5281/zenodo.7560026
25. Etkin V.A. Thermoimpulse as a True Extensive Measure of Heat. //Global Journal of Researches in Engineering: G Industrial Engineering, 23(1)2023.21-31.
26. Эткин В.А. Паралогизмы термодинамики. – Saarbrücken, Palmarium Ac. Publ., 2015.
27. Эткин В. А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Тольятти, Акад. бизнеса, 1999; *Etkin V. Thermokinetics (Synthesis of Heat Engineering Theoretical Grounds)*. - Haifa, 2010. – 334 p.
28. Эткин В.А. Синтез и новые приложения теорий переноса и преобразования энергии: Дисс. ... доктор технических наук: 05.14.05 - Теоретические основы теплотехники. М., МЭИ, 1998.
29. Эткин В. А. Термодинамика неравновесных процессов переноса и

преобразования энергии. – Саратов: Изд. –во СГУ, 1991.

30. *Эткин В. А.* Соотношения взаимности обратимых процессов. //Сиб. физ. – техн. журн.,1(1993). 2117-2121; *Etkin V.A.* Reciprocal relations of irreversible processes. // Soviet Journal of Appl. Physics, 1(1993).62-64.

31. *Эткин В. А.* Альтернативная форма обобщённых законов переноса. //Инженерно-физи-ческий журнал ИФЖ), 72(4).1999.775-782.

32. *Эткин В. А.* Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов. // Журн. физ. химии, 65(3).1991. 642-651; *Etkin V.A.* Method of studying linear and non-linear irreversible processes. //Russian Journal of Physical Chemistry, 1991, **65**(3), pp. 339-343.

33. *Sienintyez S., Salamon P.* Finite-Time Thermodynamics and Thermoeconomics, 1990.

34. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т.1. Механика. М.: Наука, 1973.

35. Эксергетические расчёты технических систем. (справочное пособие под ред. А.А. Долинского и В.М. Бродянского, Киев, «Наукова думка»,1991.

36. *Эткин В. А.* К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 6(1990).120...125; *Etkin V.A.* To the non-equilibrium thermodynamics of energy transformation systems. // Soviet. Journal of Appl. Physics, 6(1990).720-725.

37. *Эткин В.* Теория подобия энергетических установок. /В кн. В.А.Эткин «От термо – к энергодинамике», Хайфа, 2020. с. 171–185; *Etkin V.A.* To the similarity theory of power plants. //Atti del 49° Congresso Nat. ATI.-Perugia, 4(1994).433-443.

Эткин Валерий Абрамович, академик Европейской академии естественных наук (ЕАЕН), д.т.н., профессор, советник проректора по науке Тольяттинского государственного университета, E-mail: etkin.v@mail.ru