

Содержание

Введение	5
Глава 1	
Паралогизмы оснований термодинамики	9
1.1 Отход от дедуктивного построения теории.	10
1.2. Противопоставление теплоты работе.	14
1.3. Утрата энергией своего изначального смысла.	21
1.4. Паралогизм деления энергии на внешнюю и внутреннюю.....	32
1.5. Ограниченность 1-го начала термодинамики.	32
Глава 2	
Паралогизмы теории тепловых машин	39
2.1. Подмена неоднородных систем однородными.	40
2.2. Некорректность задачи превращения тепла в работу.	45
2.3. Искажение смысла понятия КПД.	47
2.4. Утверждение об исключительности тепловых машин.	52
2.5. Отрицание применимости 2-го начала к нециклическим машинам.	58
Глава 3	
Паралогизмы энтропии	65
3.1. Неразличение принципов существования и возрастания энтропии.	66
3.2. Недоказуемость принципа возрастания энтропии в рамках равновесных систем.	73
3.3. Ошибочность трактовки энтропии как критерия «любой и всякой» необратимости.	77
3.4. Неадекватность термодинамической, статистико- механической и информационной энтропии.	88
3.5. Искажение связи энтропии с диссипацией и необратимостью.....	93

Глава 4

Паралогизмы термодинамики открытых систем.	103
4.1. Некорректность основного уравнения термодинамики открытых систем.	105
4.2. Неадекватность условий материального равновесия.	109
4.3. Утрата свободной энергией свойств термодинамического потенциала.	114
4.4. Запрет на использования тепла окружающей среды.	118
4.5. Неадекватность критериев равновесия открытых систем.	121

Глава 5

Паралогизмы термодинамики сложных систем ...	125
5.1. Неразличение технических и нетехнических работ.	126
4	
5.3. Изучение потоков методами термостатики.	139
5.4. Неувязки термодинамики химически реагирующих сред.	142
5.5. Необоснованный перенос термодинамики на процессы излучения.	149

Глава 6

Паралогизмы теории необратимых процессов	155
6.1. Ограниченность теории релаксационными процессами.	156
6.2. Неоднозначность выбора потоков и движущих сил.	162
6.3. Паралогизм принципа линейности Онсагера.	166
6.4. Утверждение о взаимосвязи независимых процессов.	175
6.5. Паралогизм «эффектов наложения» необратимых процессов.	177

Глава 7

Паралогизм «парадокса Гиббса»	183
7.1. Сущность паралогизма «парадокса Гиббса».....	184
7.2. Противоречие энтропийного скачка термодинамике закрытых систем.	190
7.3. Несовместимость энтропийного скачка с 3-м началом термодинамики.	200
7.4. Несовместимость термодинамической и статистической трактовок парадокса Гиббса.	206
7.5. Гносеологические корни паралогизма Гиббса.....	215

Глава 8

Паралогизм теории «тепловой смерти» Вселенной	221
8.1. Недоказуемость возрастания энтропии Вселенной.	222
8.2. Антагонизм статистических и энергетических критериев эволюции Вселенной.	228
8.3. Неприменимость к Вселенной 3-го начала термодинамики.	233
8.4. Неприменимость понятия «стрела времени» для Вселенной в целом.	237
8.5. Необоснованность трактовки «красного смещения» как доказательства «разбегания Вселенной».	244

Глава 9

Паралогизм концепции отрицательных абсолютных температур	247
9.1. Неадекватность термодинамической и статистической трактовок температуры.....	247
9.2. Несовместимость отрицательных температур со вторым началом термодинамики.	253
9.3. Искажение сути спин–спинового взаимодействия.	260
9.4. Устранение паралогизма отрицательных температур.	262

Глава 10.

Паралогизмы релятивистской термодинамики	267
10.1. Разнобой релятивистских преобразований теплоты и работы.	268
10.2. Неинвариантность выражения КПД релятивистского цикла Карно.	272
10.3. Недопустимость релятивистских преобразований массы.	275
10.4. Неприменимость принципа относительности к абсолютным величинам.	286
10.5. Конфликт принципов различимости и неразличимости процессов.	293

Глава 11

Паралогизмы термодинамики биологических систем.....	299
11.1. Несоответствие существующего аппарата термодинамики характеру биологических процессов.	300
11.2. Противоречие кинетических уравнений принципу Кюри.	304
11.3. Несовместимость биологической эволюции со вторым началом термодинамики.	310
11.4. Паралогизм концепции «негэнтропии».	319
11.5. Паралогизм рождения «порядка» из «хаоса».	326
Основные обозначения	330
Литература.....	333

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 предметом исследования становится сама теория. Термодинамика переживала такие периоды неоднократно (Гельфер, 1981). Так было еще в середине XIX столетия, когда под напором новых опытных фактов рушилось представление о теплоте как неумножимом флюиде, а вместе с ним, как казалось тогда, и основанная на нем теория тепловых машин С. Карно (Carnot, 1824). Несколько десятилетиями спустя грозные тучи нависли уже над механической теорией теплоты Р. Клаузиуса (Clausius, 1876) в связи с казавшимся неизбежным выводом о «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.). Большая часть этих трудностей была преодолена Дж. Гиббсом (Gibbs, 1875) путем представления закрытой системы как совокупности открытых подсистем (фаз и компонентов), что позволило свести внутренние процессы изменения

состава системы к процессам внешнего массообмена. Однако некоторые из этих трудностей сохранились до сих пор и проявляются, в частности, в безуспешных попытках термодинамического разрешения «парадокса Гиббса» – вывода о скачкообразном возрастании энтропии при смешении невзаимодействующих газов и о независимости этого скачка от природы и степени различия этих газов (Шамбадаль, 1967; Кедров, 1969; Гельфер, 1981; Базаров, 1991).

На протяжении XX столетия термодинамика также неоднократно сталкивалась с парадоксальными ситуациями, возникшими при выходе термодинамики за рамки человеческого 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 (Ott, 1963; Arzelies, 1965; Меллер, 1970; Кричевский, 1970), а также в признании неоднозначности релятивистских преобразований ряда термодинамических величин (Базаров, 1991). Несколько позже не менее парадоксальная ситуация возникла при попытках термодинамического описания систем ядерных магнитов (спиновых систем) с инверсной заселенностью энергетических уровней. Введение для таких состояний понятия отрицатель-

ной 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 исключенного вечного двигателя 2-го рода (Ramsey, 1956; Abragam, 1958; Кричевский, 1970; Базаров, 1991).

Не избежала этой участи и теория необратимых процессов (ТНП), созданная путем экстраполяции классической термодинамики на неравновесные системы с протекающими в них необратимыми (нестатическими) процессами. Трудности возникли прежде всего из-за необходимости внесения в термодинамику изначально чуждых ей идей переноса, некорректности применения уравнений равновесной термодинамики к необратимым процессам ввиду неизбежного их перехода в неравенства; неприменимости классических понятий энтропии и абсолютной температуры к термически неоднородным средам и т.п., что потребовало введения ряда дополнительных гипотез и привлечения извне уравнений баланса массы, заряда, импульса, энергии и энтропии, содержащих время в качестве физического параметра. Еще более серьезные препятствия возникают при попытках обобщения ТНП на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия, где нарушаются соотношения взаимности Онсагера—

Казимира (Гроот С., 1956; Mason R. etc., 1972) и становится несправедливым принцип минимального производства энтропии (Пригожин, 1960; Дьярмати, 1974). Попытки преодолеть эти трудности без какой-либо корректировки концептуальных основ и математического аппарата классической термодинамики оказались безуспешными. В результате в термодинамике появилось множество паралогизмов – ошибочных утверждений, кажущихся вполне правдоподобными. Чтобы увидеть их в многочисленных приложениях термодинамики к различным областям знаний, автор взял на себя труд изучить по возможности все приложения термодинамики к различным областям знаний. Для этого ему понадобился не один десяток лет. В ряде своих книг («Термодинамика неравновесных процессов...» (1991); «Термокинетика»(1999); «Энергодинамика» (2008); «Синтез основ инженерных дисциплин» (2011) и др., а также во множестве научно-методических статей автор пытался построить термодинамическую теорию на новой, более общей концептуальной основе. Однако необходимость и целесообразность пересмотра ряда установившихся представлений для многих отнюдь не очевидна. Поэтому в данной книге автор сделал акцент именно на этом. Насколько это удалось, судить читателю. Автор с благодарностью воспримет конструктивные замечания и пожелания на этот счет.

Глава 1

ПАРАЛОГИЗМЫ ОСНОВАНИЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Одной из наиболее привлекательных черт классического термодинамического метода всегда была возможность получения огромного множества следствий, относящихся к различным явлениям, на основе небольшого числа первичных принципов (начал), носящих для термомеханических систем характер опытных законов. Этот метод позволял выявить основные закономерности разнообразных процессов, не вскрывая их молекулярного механизма и не прибегая во многих случаях к модельным представлениям о строении и структуре исследуемой системы. Не случайно А.Эйнштейн (1985) отзывался о термодинамике как о «единственной физической теории общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)».

Однако к настоящему времени термодинамика утратила свое особое положение среди других научных дисциплин. В немалой степени это обусловлено ограниченностью понятийных и концептуаль-

ных основ классической термодинамики равновесных систем. Это приводит к необходимости их экстраполяции всякий раз, когда исследуются новые системы или процессы. Обычный прием, к которому прибегали при этом исследователи, заключается в «подгонке под классику» путем мысленных экспериментов, различных упрощенных моделей, гипотез и постулатов, привлечения соображений статистико-механического характера и т.п. Все такого рода попытки уложить новые знания и представления в «прокрустово ложе» классической термодинамики привели к утрате ею былой славы последовательно феноменологической (основанной на опыте) и дедуктивной (идущей от общего к частному) теории. Однако это очевидно далеко не всем и обнаруживается только после накопления некоторой «критической массы». В этой главе мы остановимся на тех из них, что заложены в само основание термодинамики.

1.1 Отход от дедуктивного построения теории.

Современная термодинамика давно переросла первоначальные рамки теории тепловых машин и превратилась в весьма общий макрофизический метод исследования реальных физико-химических

процессов в их неразрывной связи с тепловой формой движения. Однако нередко даже во многих современных учебниках и руководствах в основе ее изложения по-прежнему лежит понятийная система равновесной термодинамики (термостатики), которой чужды идеи переноса, и ее математический аппарат, переходящий в неравенства при рассмотрении реальных (нестатических, необратимых) процессов. Поэтому для многих она предстает как полуторастолетней давности теория тепловых машин с ее неизменным «багажом» в виде идеальных циклов и идеальных газов в качестве их рабочих тел.

Такая «идеализация в квадрате» в самих основаниях теории повлекла за собой необходимость экстраполяции классической термодинамики за строгие рамки применимости ее исходных концепций равновесия и обратимости всякий раз, когда ее методами рассматриваются новые системы или процессы. Все это привело к утрате ею былой славы логически безупречной и математически наиболее строгой теории, следствия которой имели статус непреложных истин.

Это относится и к построению современной термодинамики. Классическая термодинамика обходилась, как известно, двумя исходными постулатами, принимаемыми за ее «начала» – принципами исключенного вечного двигателя первого и второго

рода. Эти принципы носили характер запрета и имели статус эмпирических законов. Однако классическая термодинамика, ограниченная рамками этих двух законов, оказалась не в состоянии справиться с проблемами, возникшими при ее расширении на явления иной природы. Так, с переходом к рассмотрению открытых систем, обменивающихся веществом с окружающей средой, понадобилось знание абсолютной величины энтропии и внутренней энергии вводимого вещества. Для этого понадобилось третье начало, утверждающее обращение их в нуль при абсолютном нуле температур. Позднее углубленный анализ логической структуры термодинамики в трудах К. Каратеодори (1907), Т.А. Афанасьевой–Эренфест (1926), А. А. Гухмана (1947, 1986) и их последователей привел к пониманию необходимости разделения второго начала на два независимых принципа (существования и возрастания энтропии), а также к осознанию важной роли принципа транзитивности равновесия, получившего название «нулевого начала термодинамики» (Гельфер, 1981). С переходом к изучению неравновесных систем с протекающими в них необратимыми процессами оказалось необходимым добавить принцип взаимности Л. Онсагера, который с феноменологических позиций иногда называют «четвертым началом». Дальнейшие исследования выявили принципиальное отличие статистической

и феноменологической термодинамики и основополагающую роль для последней принципа «самоненарушимости» равновесия, которому стали отводить роль ее «общего начала» (И. П. Базаров, 1991). Таким образом, в основе современной термодинамики лежат уже не два, а семь начал! Тем временем число спорных следствий термодинамики, вызывающих сомнение в безупречности ее как теории, постоянно нарастает. Как остроумно заметил по этому поводу Р. Фейнман (1968), «у нас столько прекрасных начал..., и все-таки у нас не сходятся концы с концами».

Отрицание справедливости принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода в термодинамике открытых систем (М. Мамонтов, 1970); в релятивистской термодинамике (Х. Отт, 1963), в термодинамике спиновых систем (М. Вукалович, И. Новиков, 1968) исключает возможность построения термокинетики на основе постулатов такого рода, принимаемых за «начала». Глубокая неудовлетворенность исследователей таким положением дел нашла свое отражение в многочисленных попытках построения термодинамики на базе других фундаментальных дисциплин. Наиболее ярко эта тенденция проявилась в «термодинамике реальных процессов» А. Вейника (1991), построенной на целом ряде постулатов квантово-механического характера, в «информационной термодинамике» М. Трайбуса

(1970), базирующейся на формализме теории информации, и в «Рациональной механике» К. Труделла (1975), основанной на топологии. Для всех этих теорий характерен открытый переход на индуктивный метод изучения (от частного к общему), свойственный многим другим научным дисциплинам. Это лишает термодинамику исключительности, снискавшей ей славу теории, следствия которой имеют характер непреложных истин. Чтобы наметить пути исправления создавшейся ситуации, необходим беспристрастный и подчас болезненный анализ ее причин, начиная с самих истоков термодинамики.

1.2. Противопоставление теплоты работе.

Классическая механика, сформировавшаяся значительно раньше термодинамики, рассматривала работу W как единственно возможный способ изменения состояния системы и ее энергии E как функции этого состояния. При этом работа W понималась как функция процесса и выражалась произведением вектора результирующей силы \mathbf{F} на вызванное ею перемещение $d\mathbf{r}$ радиус-вектора \mathbf{r} объекта ее приложения, характеризующееся изменением его (Я.М.Гельфер, 1981):

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \quad (1.2.1)$$

Это понятие пришло из механики (Ж. Понселе, 1826), заменив понятие «живой силы». С позиций механики работа какой-либо силы \mathbf{F} являлась единственной мерой воздействия одного тела (частицы) на другое, а процесс совершения работы носил направленный (векторный) характер. С введением в начале XIX в механику термина «энергия» E (от греческого ενεργία - деятельность) работа стала измеряться убылью этой энергии ($W = -\Delta E$). Эта работа всегда была связана с упорядоченным перемещением $\Delta \mathbf{r}$ объекта приложения силы \mathbf{F} и понималась как количественная мера процесса превращения одних форм энергии в другие (например, кинетической энергии E^k в потенциальную $E^п$ или наоборот). Поскольку же изменение той и другой не зависело от пути перехода системы тел из одной конфигурации в другую, элементарное количество этой работы являлось полным дифференциалом dW . Поэтому во избежание путаницы с термодинамическими видами работ мы будем называть механическую, электрическую и т.п. работу такого рода *упорядоченной* и обозначать как W^u .

Иной смысл имеет работа всестороннего расширения или сжатия W_p , рассматриваемая в термоди-

намике. Эта работа не затрагивает положения тела в пространстве и изменяет только внутреннее состояние системы. Поэтому она не связана с преодолением результирующей \mathbf{F} каких-либо сил. Действительно, рассматривая силу как интеграл от произведения давления p (скаляр) на элемент df замкнутой поверхности системы f , на основании известной теоремы о градиенте мы немедленно приходим к выводу, что результирующая сил давления \mathbf{F}_p в этом случае равна нулю:

$$\mathbf{F}_p = \int p df = \int \nabla p dV = 0, \quad (1.2.2)$$

поскольку в равновесной системе градиенты давления отсутствуют ($\nabla p = 0$).

Таким образом, работа расширения отнюдь не является аналогом работы перемещения или ускорения в механике. И дело здесь отнюдь не в формальных признаках различия этих работ. Если работа в механике характеризовала процесс энергопревращения, то работа расширения W_p является количественной мерой процесса энергообмена между системой и окружающей её средой в одной и той же её форме энергии упругой деформации (по принципу: обмениваться можно лишь тем, чем располагают субъекты обмена).

Важно понимать, что работа расширения является не единственным видом работы, не связанной

с преодолением результирующей F_i каких-либо i -х сил. К этой категории работ относятся также так зазываемая «работа ввода» в гомогенную систему с давлением p масс k -х веществ; работа ввода заряда Z в однородную область с электрическим потенциалом ϕ и т.п. Такова же в принципе и работа против межмолекулярных сил, сопровождающая процесс теплообмена, которая состоит в обмене между частицами тел импульсом. Лишь для системы в целом этот процесс утрачивает векторную природу вследствие хаотичности движения, так что теплообмен предстает как своего рода «микроработа». Все такого вида работы, не связанные с преодолением результирующей силы ввиду хаотического характера внутреннего движения в системе мы будем во избежание путаницы называть неупорядоченными и обозначать через W'' .

Помимо отсутствия результирующей, все такого рода работы отличает от W'' их зависимость от характера (пути) процесса, а не только от начального и конечного состояния системы. Это означает, что элемент dW'' неупорядоченной работы W'' уже не является полным дифференциалом¹⁾ (И.Базаров, 1976). Все это свидетельствует о том, что истинная «линия водораздела» проходит не между теплообменом и

¹⁾ Это обстоятельство учитывается здесь применением знака неполного дифференциала d (С. Neuman, 1875).

работой, а между двумя принципиально различными видами работ, одна из которых, W^r , служит количественной мерой процесса превращения энергии, а другая, W^n – количественной мерой процесса её переноса. Непонимание того, что «работа работе рознь», не раз приводило и приводит до сих пор к недоразумениям. Поэтому во избежание путаницы мы будем не только делить их на упорядоченные и неупорядоченные, но и обозначать при необходимости их элементарные количества различными математическими символами dW^r и dW^n .

Не меньшую путаницу вносит в термодинамику деление энергообмена на теплоту и работу. Теплота в предтермодинамический период рассматривалась в одном ряду с такими явлениями, как свет, звук, электричество и магнетизм и понималась как некая хаотическая форма движения. Во всяком случае, именно такое ее понимание заложено в механической теории теплоты Р.Клаузиуса. Оно сохранилось до сих пор в понятии теплоемкости системы и теплоты химических реакций. Оно обусловлено также фактом существования ряда тепловых эффектов, вызванных трением, высокочастотным или индукционным нагревом, которые отличны от нуля и в адиабатически изолированных системах. Наконец, такое ее понимание зафиксировано и в теории теплообмена, под которым понимается обмен между

телами внутренней тепловой энергией. Словом, теплота в ряде дисциплин воспринимается как функция состояния самой системы. Лишь в равновесной термодинамике, в которой какие-либо внутренние источники тепла исключены, понятие теплоты стали связывать с процессом теплообмена и рассматривать как количественную меру процесса теплообмена. Чтобы избежать связанной с этим путаницы, мы будем называть теплоту как функцию состояния тела (т.е. меру внутренней тепловой энергии) кратко «*теплотой тела*» и обозначать как U_T , а теплоту как функцию процесса теплообмена – кратко «*теплотой процесса*» и обозначать как Q . Различие теплоты как функции состояния и функции процесса станет еще более понятным, если первую выразить через параметры состояния системы (аргументы) $U_T = U_T(x_1, x_2, \dots, x_n)$, а вторую – через их изменение в процессе $Q = Q(\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n)$. Принципиальное отличие U_T от Q состоит в том, что при $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n = 0$ (процессы прекращаются) $U_T = \text{const}$, в то время как $Q = 0$.

Имеется еще одно различие между U_T и Q : элементарно малое изменение любой функции состояния, в том числе U_T , является полным дифференциалом и обозначается через dU_T , а элементарное количество теплоты dQ , полученной в процессе теплообмена, таковым не является поскольку зависит

от пути процесса в пространстве переменных x_1, x_2, \dots, x_n .

Отмеченная двойственность в понимании теплоты не раз становилась причиной многих недоразумений. Одним из таких недоразумений является сохранившееся до сих пор деление в термодинамике энергообмена на теплоту и работу, а не на теплообмен и работу. Ограниченность такого деления стала очевидной с переходом к исследованию открытых систем, в которых появился еще один вид энергообмена – массообмен, не сводимый ни к теплообмену, ни к работе (М.Трайбус, 1970; К. Путилов, 1971). Это несовершенство терминологии переросло в один из паралогизмов термодинамики, выражающийся в самой постановке задачи «превращения тепла в работу». Такая постановка вопроса неприемлема при любом понимании теплоты. Если это теплота тела U_T , то она может превратиться только в другую форму энергии тела, каковой работа не является; если же это теплота процесса, то она представляет собой одну из двух независимых формы энергообмена, соотношение между которыми меняется от 0 (адиабатические процессы) до ∞ (изохорный процесс в термомеханической системе), не имея ничего общего с постановкой задачи о превращении энергии в системе. Связь между ними возникает лишь в циклических процессах, возвращающих систему в исходное состояние. Понимание

этого обстоятельства облегчается трактовкой теплообмена как своего рода «микроработы», что делает работу единой количественной мерой воздействия одних материальных объектов на другие и позволяет вернуть энергии близкий к изначальному смысл меры работоспособности системы.

1.3. Утрата энергией своего изначального смысла.

В научно–технической литературе и в повседневном обиходе вряд ли отыщется понятие более употребительное и менее определенное, чем энергия. Читатель бывает немало удивлен, не найдя в справочниках и энциклопедиях более содержательного определения этого понятия, нежели трактовка ее как философской категории «общей количественной меры движения и взаимодействия всех видов материи». Для физической величины, которая связывает воедино все явления природы, такое «определение» является совершенно недостаточным. В результате, как справедливо заметил еще в 1878 г. математик А.Пуанкаре (1983), «мы не можем сказать об энергии ничего сверх того, что существует нечто, остающееся неизменным». Не вносит ясности в этот вопрос и определение энергии в механике как

«одного из семи интегралов движения» (Л.Д. Ландау, Е.М.Лифшиц, 1973), поскольку в изолированных системах неизменными остаются не только энергия, но и масса, заряд, импульс и его момент.

С развитием квантовой и релятивистской физики и появлением понятия отрицательной энергии (П.Дирак, 1928) естествоиспытатели вынуждены были признать, что «физике сегодняшнего дня неизвестно, что такое энергия» (Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М., 1974). И начало этому процессу положила, к сожалению, термодинамика.

До возникновения термодинамики энергия понималась как способность тела (или системы тел) производить работу. При этом энергия E , делилась на кинетическую E^k и потенциальную $E^п$. Пока механика ограничивалась исследованием консервативных систем, их сумма оставалась неизменной, что и составляло сущность закона сохранения энергии в механике. Однако с появлением термодинамики, поставившей своей задачей изучение внутренних процессов в телах, пренебрежение процессами диссипации энергии стало недопустимым. Это потребовало коррекции закона сохранения энергии.

Основоположник классической термодинамики Р. Клаузиус положил в основание такого закона «принцип эквивалентности теплоты и работы», сформулировав его в виде утверждения: «Во всех

случаях, когда в круговом процессе из теплоты появляется работа, тратится пропорциональное работе количество тепла, и, наоборот, при затрате той же работы получается то же количество тепла" (Clausius, 1876).

Полагая систему, совершающую круговой процесс, равновесной, для которой теплота Q и работа W^n являются количественными мерами процесса энергообмена, он записывает этот принцип в форме соотношения:

$$\oint dQ / \oint dW^n = A, \quad (1.3.1)$$

где dQ , dW^n – элементарные количества теплоты и работы на отдельных участках рассматриваемого кругового процесса; A – механический эквивалент теплоты.

Если теплоту и работу измерять в одних и тех же единицах международной системы СИ и учитывать принятое в термодинамике правило знаков (подведенная к системе теплота Q и совершенная ею работа W^n положительны) это соотношение можно переписать в виде:

$$\oint (dQ - dW) = 0 \quad (1.3.2)$$

Р.Клаузиус первым обратил внимание на то, что это соотношение не зависит от характера рассматриваемого кругового процесса. Согласно известной теореме о криволинейных интегралах, обращение в нуль интеграла по замкнутому пути в некотором пространстве переменных x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) является достаточным признаком того, что подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал некоторой функции этих переменных $U = U(x_i)$. Таким образом, из принципа эквивалентности следовало существование специфической функции состояния U , изменение которой равно алгебраической сумме теплоты Q и работы W процесса:

$$dU = \delta Q - \delta W^n. \quad (1.3.3)$$

Р.Клаузиус назвал эту функцию U *полной теплотой тела* (имея в виду сумму подведенной к системе теплоты Q и работы «дисгрегации»). Такое название породило довольно оживленную дискуссию, поскольку в самой формулировке принципа эквивалентности под теплотой и работой он понимал скорее то, что «появляется» и «затрачивается» в системе, а не количественную меру процесса ее энергообмена.

Поэтому за функцией U закрепилось название *внутренней энергии* системы. Под ней стали понимать ту часть полной энергии системы \mathcal{E} , которая не зависит от движения или положения системы относительно окружающих тел (среды) и обусловлена исключительно внутренним движением частиц, составляющих систему.

С введением понятия внутренней энергии U закон сохранения энергии в изолированных системах стал записываться в форме:

$$(E^k + E^п + U)_{из} = \text{const.} \quad (1.3.4)$$

Нетрудно заметить, что выражение (1.2.3), известное как 1-е начало термодинамики Р.Клаузиуса, является частным случаем этого закона для равновесных систем, у которых $E^k, E^п = 0$, поскольку при их изоляции ($\bar{d}Q, \bar{d}W^n = 0$) внутренняя энергия системы остается неизменной ($dU = 0$). Вместе с тем смысл законов (1.2.4) и (1.2.3) различен: первый отражает сохранение энергии при ее превращении из ее упорядоченной формы в неупорядоченную; второй – сохранение энергии при обмене ею между системой и окружающей средой. Действительно, согласно (1.2.4) под внутренней энергией U понимается та часть полной энергии, которая остается, когда система утратила способность к совершению работы

W^u из-за $E^k, E^p = 0$. Иными словами, это рассеянная (обесцененная) часть энергии системы, когда она достигла состояния равновесия, при котором дальнейшие процессы преобразования энергии становятся невозможными. Поэтому не будет преувеличением сказать, что именно использование термина «энергия» (хотя бы и с прилагательным «внутренняя») применительно к функции U , не измеряемой величиной упорядоченной работы W^u , породило трудности определения понятия энергии, не преодоленные до сих пор. Казалось бы, следовало признать этот факт и ввести наряду с понятием «энергия» противоположное ему понятие типа «анергия»¹⁾, что позволило бы отнести закон сохранения к сумме энергии и анергии как действительно общей мере всех (превратимых и непревратимых) форм движения материи. Однако история не знает сослагательного наклонения.

¹⁾ К сожалению, этот термин был предложен З.Рантом только в 1955 году.

1.4. Паралогизм деления энергии на внешнюю и внутреннюю.

Введение понятия внутренней энергии U повлекло за собой необходимость считать кинетическую $E^к$ и потенциальную $E^п$ энергию ее антиподом, объединенным термином «внешняя энергия». Если внутренняя энергия не зависела от движения или положения тела относительно окружающей среды, то внешняя энергия, напротив, не должна была зависеть от внутреннего состояния тела или совокупности тел, составляющих изолированную систему.

Уже в самом этом делении энергии на внешнюю и внутреннюю таилось противоречие. Действительно, для изолированной системы, применительно к которой был сформулирован закон сохранения энергии (1.2.4), вся их энергия была внутренней (собственной), и с математической точки зрения являлась функцией состояния только ее внутренних параметров. Следовательно, для нее понятие внешней энергии теряло всякий смысл. Вместе с тем и кинетическая, и потенциальная энергия совокупности взаимодействующих (взаимно движущихся) макроскопических тел или частей тела, образующих изолированную систему, продолжала зависеть от их взаимного положения и движения, а их убыль по-прежнему определяла механическую работу W'' , которую могла совершить такая система. Однако это

уже была бы не внешняя, а внутренняя работа. Кроме того, эта работа зависела от характера процесса (степени его диссипативности), т.е. уже не определялась только убылью энергии, так что ее элементарное количество dW'' перестало быть полным дифференциалом ($dW'' \neq -dE$). Наконец, такая работа могла совершаться только внутренне неравновесными (пространственно неоднородными) системами, которые классическая термодинамика не рассматривала.

С переходом к изучению систем, находящихся во внешних силовых полях, обнаружилось, что и внешняя энергия также зависит от внутреннего состояния. В частности, энергия диэлектриков и магнетиков во внешних полях зависит от их температуры. Напротив, выяснилось, что и внутренняя энергия в неоднородных системах не является полностью «обесцененной» (рассеянной). В частности, она содержит в себе химическую и ядерную энергию, также способную к превращению в другие формы энергии. Возникло понимание, что внутренняя энергия является лишь «неполностью превратимой», и в связи с этим – необходимость выделить из нее работоспособную часть. Такое выделение стало возможным после введения Р. Клаузиусом основополагающего для термодинамики понятия энтропии S как координаты теплообмена и экстенсивной меры хаотического (теплого) движения. Это дало осно-

вание Г. Гельмгольцу назвать произведение абсолютной температуры T и энтропии S «связанной» (с тепловым движением) энергией $U_T = TS$, а остальную часть (за вычетом U_T) – «свободной энергией»:

$$F = U - TS. \quad (1.4.1)$$

Вслед за этим Дж. Гиббс ввел понятие «свободной энтальпии»:

$$G = H - TS \quad (1.4.2)$$

как разности между энтальпией (теплосодержанием) системы $H \equiv U + pV$ и её связанной энергией U_T . Они же показали, что убыль свободной энергии Гельмгольца и Гиббса определяет максимальную работу, которую может совершить система при обратимом (бездиссипативном) характере процессов соответственно в условиях $T, V = \text{const}$ и $T, p = \text{const}$. За это свойство их называли соответственно изохорно – изотермическим и изобарно – изотермическим *термодинамическими потенциалами*.

Тем не менее появление работоспособной части у рассеянной энергии противоречило закону сохранения энергии в форме (1.3.4) и требовало введения нового термина для ее обозначения. Казалось бы,

мерой этой работоспособности может служить энергия Гельмгольца или Гиббса. Однако и они не характеризуют «запас» превратимой энергии в системе, поскольку в упомянутых выше условиях протекания процесса работа совершается также за счет тепла, подводимого при этом из окружающей среды. По этим причинам деление энергии на свободную и связанную также не могло удовлетворить задаче качественного различения отдельных форм энергии.

Не привел к успеху и последующий переход в термодинамике к рассмотрению так называемых «расширенных» систем, однородные части которых (тело и окружающая среда) не находятся между собой в равновесии. Применительно к таким системам в 1955 году югославский ученый З. Рант предложил разделить энергию такой системы на ее *эксергию* (превратимую часть, способную совершать техническую работу), и *анергию* (непревратимую, технически непригодную её часть). В технической термодинамике такое деление получило довольно широкое распространение, причем эксергия обычно искусственно приписывается источнику тепла или вещества и часто рассматривается как функция их состояния со всеми вытекающими отсюда последствиями. Между тем она зависит и от параметров окружающей среды (в том числе от её температуры и концентрации различных веществ, принятых за начало отсчета эксергии). Последние же не только зависят

от местности и времени года, но и изменяются в процессе взаимодействия с источниками тела и вещества. Поэтому никакой договоренности о системе отсчета эксергии здесь уже оказалось недостаточно. К тому же эксергия также не определяет «запаса» энергии источника, так как в процессе совершения работы привлекается тепло окружающей среды. Более того, когда рассматриваются тела с более низкой температурой, чем в окружающей среде, эксергия источника тепла становится отрицательной, а совершение системой работы сопровождается не уменьшением, а увеличением эксергии. Эти обстоятельства делают понятие эксергии неопределенным, а её величину – неоднозначной, что до настоящего времени препятствуют распространению метода эксергетического анализа.

Невозможность выделения качественно отличимой части энергии системы вынудил ограничиться делением ее различных форм на «полностью» и «неполностью» превратимые». К первым обычно относят механическую, электрическую и ядерную энергию, ко вторым – химическую и тепловую энергию (В.М. Бродянский, 1991). Такое деление также противоречиво, поскольку, например, степень превратимости ядерной энергии ограничена весьма малой величиной «дефекта массы». Таким образом, однозначное разграничение внешней и внутренней, превратимой и непревратимой энергией в рамках

равновесной термодинамики оказалось невозможным. Решение этой задачи было найдено лишь сравнительно недавно в рамках неравновесной термодинамики (В.Эткин, 1991) путем введения дополнительных пространственных координат \mathbf{r}_i ($i = 1, 2, \dots, n$), характеризующих положение в пространстве различных энергоносителей Θ_i (массы M , заряда Z , энтропии S , импульса \mathbf{P} , его момента \mathbf{L} и т.д.). Это позволило разделить энергию неравновесной системы на упорядоченную $E(\mathbf{r}_i)$, способную к совершению упорядоченной работы W^r , и неупорядоченную $U(\Theta_i)$, способную совершать лишь неупорядоченную работу W^u .

1.5. Ограниченность 1-го начала термодинамики.

Уравнение (1.3.3) получило название *1-го начала термодинамики*. Оно отражает постоянство внутренней энергии изолированной системы ($U = \text{const}$ при $Q, W^r = 0$) и потому является одной из частных формулировок *закона сохранения энергии*. Эта формулировка утверждает существование специфической функции равновесного состояния системы, называемой внутренней энергией, изменение которой в каких-либо процессах равно алгебраической сумме их теплоты Q и работы W^r . Иными словами, теплообмен и работа являются двумя единственно воз-

возможными формами энергообмена системы с окружающей средой.

Обычно в качестве работы, изменяющей только внутреннюю энергию системы, в классической термодинамике рассматривается работа расширения $dW_p = pdV$, выражаемая произведением абсолютного давления в системе p на изменение ее объема V .

При этом аналитическое выражение 1-го начала термодинамики принимает вид:

$$dQ = dU + pdV. \quad (1.5.1)$$

Однако баланс энергии, характеризуемый уравнением (1.5.1), соблюдается только тогда, когда система находится в равновесии с окружающей средой. Действительно, в отсутствие, например, механического равновесия между системой и окружающей средой (когда давление в системе p не равно давлению в окружающей среде p_0), выражение pdV уже не определяет элементарную работу расширения dW_p . В частности, при расширении в пустоту (когда $p_0 = 0$) работа расширения не совершается вовсе. Вследствие этого в неравновесных системах аналитическое выражение 1-го начала (1.5.1) переходит в неравенство:

$$\dot{d}Q \neq dU + pdV. \quad (1.5.2)$$

Это и является причиной, по которой 1-е начало в форме (1.5.1) справедливо лишь для полностью (внутренне и внешне) равновесных систем. Поскольку же под термодинамическим равновесием понимается состояние, характеризующееся прекращением каких бы то, ни было макропроцессов, возникает несовместимость понятий равновесия и процесса, заложенная в само основание классической термодинамики. Это противоречие термодинамика обычно обходит оговоркой, что она изучает только так называемые «квазистатические» (бесконечно медленные) процессы, которые практически не нарушают внешнее и внутреннее равновесие системы (ее пространственную однородность). Однако при этом термодинамике приходится исключать понятия времени, скорости, силы и производительности процесса, в первую очередь интересующие инженера. В результате классическая термодинамика становится по существу *термостатикой*.

То, что 1-е начало классической термодинамики оперирует понятием внутренней энергии, накладывает и другие серьезные и еще не всеми осознанные ограничения на термодинамическую теорию. Согласно им, «термодинамическими» могут быть только так называемые "простые" среды, в которых

можно пренебречь дальнедействующими и поверхностными силами, поскольку их энергия не может быть приписана только исследуемой системе (Кара-теодори, 1964). Отсюда следует еще одно ограничение - на размеры системы. Оно существует не только "сверху" (для систем галактических размеров, где невозможно пренебречь дальнедействующими гравитационными силами), но и "снизу", например, для обычных континуальных сред, поскольку при их искусственном расчленении на элементарно малые области поверхностная энергия элементов континуума возрастает и может оказаться непренебрежимой (Путилов, 1971; Базаров, 1983).

Иного рода причины ограниченности классической термодинамики возникают при рассмотрении систем, находящиеся во внешних силовых полях. Таковы, например, диэлектрики и магнетики. Их энергия, как известно, зависит не только от внутренних переменных, но и от напряженности этих полей. В таких случаях исчезает не только эвристическая ценность, но и сама возможность деления энергии на внутреннюю и внешнюю. Все это следует учитывать исследователям, которые без каких-либо оговорок и расчетов применяют термодинамику к любым системам, начиная от микромира и кончая Вселенной в целом.

Существует еще одна причина ограниченности термодинамики, связанная с ее 1-м началом. Если выражение (1.3.4) отражало сохранение энергии при *превращении* внешней энергии E во внутреннюю U , то аналитическое уравнение 1-го начала (1.3.3) – только в процессах энергообмена системы с окружающей средой. Это потребовало постулирования 2-го начала термодинамики, устанавливающего закономерности такого энергопревращения.

Между тем сам по себе принцип эквивалентности теплоты и работы не давал никаких оснований для такого «сужения» закона сохранения энергии. Это обстоятельство обычно ускользает от внимания исследователей, считающих вслед за Клаузиусом, что этот принцип доказывает существование только внутренней энергии. В действительности этот принцип получен на основе экспериментов с неравновесными системами, в которых протекают релаксационные (диссипативные) процессы. Специфика большинства таких экспериментов состояла в том, что в них теплота получалась путем трения (диссипации). К ним относятся классические опыты Джоуля, в частности, эксперимент с калориметром и мешалкой, приводимой в движение падающим грузом; его же эксперимент с нажимом Прони, тормозящим вращающийся барабан–калориметр (1843–1878); опыты Гирна с расплющиванием свинца на наковальне падающим молотом (1859); опыты Ленца с

соленоидом, разряжающимся на активном сопротивлении в сосуде – калориметре (1872), а также эксперименты, связанные с зарядкой конденсаторов, перекачкой газа из одного сосуда в другой, с разложением электролита и т.п. (Я. Гельфер, 1969, 1973). Из этих экспериментов следовало, что система, выведенная из внутреннего равновесия путем совершения над ней механической, электрической, химической и любой другой упорядоченной работы W_i'' , возвращалась в исходное равновесное состояние после отвода от системы строго эквивалентного работе количества тепла U_T , выделившегося в системе при её релаксации.

Поскольку величина элементарной работы i -го рода dW_i'' , совершенной над системой, выражается изменением ее внешней энергии $dE(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$, то результаты рассматриваемого кругового процесса могут быть выражены соотношением:

$$\oint [dE(\Theta_i, \mathbf{r}_i) + dU_T(\Theta_i)] = 0. \quad (1.5.3)$$

Как и в предыдущем случае, обращение подынтегрального выражения в нуль независимо от пути процесса в пространстве переменных \mathbf{r}_i , Θ_i означает, что подынтегральное выражение в (1.5.3) представляет собой полный дифференциал более общей функции состояния, известной как полная энергия

системы $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$. В таком случае закон ее сохранения сразу предстает в форме

$$d\mathcal{E} = dE + dU_T, \quad (1.5.4)$$

эквивалентной закону сохранения энергии (1.3.4). Однако теперь становится ясным, что под внутренней энергией U в нем подразумевается именно внутренняя тепловая энергия U_T . Это обстоятельство еще раз подтверждает, что в законе сохранения и превращения энергии (1.3.4) уже заложена идея превращения упорядоченной (внешней) энергии в неупорядоченную (внутреннюю тепловую), что делает излишним поиски каких-либо иных термодинамических критериев необратимости естественных процессов, являющиеся содержанием ее 2-го начала.

Глава 2.

ПАРАЛОГИЗМЫ ТЕОРИИ ТЕПЛОВЫХ МАШИН.

Анализ работы тепловых машин занимает в термодинамике особое место. Именно с задачей преобразования теплоты в работу связана сама необходимость создания теории, рассматривающей происходящие в таких машинах процессы. Фундаментальный опытный факт, лежащий в основе такой теории, состоит в том, что упомянутое преобразование не может осуществляться непосредственно средой, части которой имеют различную температуру – для этого требуется промежуточное (рабочее) тело, обладающее свойствами как преобразуемой, так и преобразованной энергии. Чтобы избежать расходования этого рабочего тела, его вынуждают совершать круговой процесс (цикл), в ходе которого оно вступает во взаимодействие с источниками тепла. Так родилась идея циклической тепловой машины, включающей в себя горячий и холодный источники тепла и рабочее тело. Такая совокупность названных подсистем представляет собой в целом неравновесную (пространственно неоднородную систему, рассматривать которую следовало бы в рамках неравновесной термодинамики. Однако исторически эту роль взяла на себя равновесная термодинамика,

имеющая дело только с однородными средами. При этом простота описания состояния подсистем вступила в противоречие с истинным характером реальных процессов. Это и явилось источником многочисленных трудностей понимания и недостатков изложения термодинамики. Причины и сущность некоторых из них будут рассмотрены в этой главе.

2.1. Подмена неоднородных систем однородными.

Важнейшим стимулом для возникновения термодинамики как науки явилась необходимость создания теории, позволявшей изучать весьма непростые процессы, сопровождающие работу получивших к тому времени широкое применение паровых машин. Первым такую теорию создал 28-летний французский инженер Сади Карно (*Carnot S.*, 1824), сын известного механика наполеоновских времен и члена его «Конвента» Лазаря Карно, чьим именем названа одна из улиц Парижа. Следуя идеям своего отца, С.Карно поставил своей задачей выяснить масштабы «живой» (движущей) силы тепла, границы возможных улучшений работы тепловых машин и возможности, которые дает замена водяного пара более упругими рабочими телами. Опираясь на господствовавшую в то время вещественную теорию

теплоты, он усматривал принцип работы тепловой машины в аналогичном мельничному колесу «падения» теплорода с одного уровня температуры T_1 на более низкий T_2 при сохранении его самого. На этом основании он выдвинул принцип, согласно которому «повсюду, где имеется разность температур, может возникать живая сила». Таким образом, он совершенно недвусмысленно выразил ту мысль, что работу может совершать только термически неоднородная система, в которой имеются горячие и холодные источники тепла. Более того, он впервые без единой формулы установил необходимые и достаточные условия достижения максимальной эффективности тепловых двигателей, применимые к открытым и закрытым, циклическим и нециклическим машинам. Они заключаются в простом и понятном требовании исключить какое-либо понижение температуры, не связанное с совершением работы. Отсюда непосредственно следовало, что эффективность тепловой машины определяется исключительно перепадом температур между источниками тепла и не зависит от природы рабочего тела¹⁾.

¹⁾ Следует заметить, что «Размышления...» С.Карно, изданные им небольшой книжкой за свой счет, стали известной благодаря другому выпускнику Парижской политехнической школы Б.Клапейрону (1834), который впервые дал графическое изображение цикла Карно в диаграмме p - V и объяснил происходящие в нем термодинамические процессы. .

Оглядываясь назад, трудно избавиться от ощущения, что эта теория удовлетворяет всем современным представлениям, если считать, что С.Карно применял термин «теплород» в смысле экстенсивной меры теплоты, неудачно названной Р.Клаузиусом «энтропией» (А.Гухман, 1947). Во всяком случае, именно невозможность создания «монотермической» тепловой машины (получающей тепло от термически однородной системы), послужило нобелеанту В. Оствальду (1901) основанием назвать их «вечными двигателями 2-го рода» в смысле возможности использования ими неисчерпаемых запасов тепла мирового океана.

На наш взгляд, именно введение Р.Клаузиусом понятия энтропии, определенной только для равновесных состояний, послужило причиной подмены неравновесных систем равновесными. Такая подмена выхолостила самую суть принципа Карно, лишив принцип исключенного вечного двигателя 2-го рода его наглядности и очевидности. Вместо исходной аксиомы термической неоднородности этот принцип стали формулировать на языке постулатов, акцентирующих внимание на особенностях мышления того или иного исследователя. В частности, сам Р.Клаузиус сформулировал 2-е начало в виде утверждения о том, что «некомпенсированный переход тепла от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой невозможен». Здесь наиме-

нее очевидным положением является нечетко выраженное требование «компенсации». В. Томсон (Кельвин) в 1851 г. предложил другую его формулировку: «невозможно при помощи неодушевленного материального агента получить от какой-либо массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов». Здесь также возникает больше вопросов, чем дается ответов. Не более очевидна формулировка, данная М.Планком (1926): «невозможно построить периодически действующую машину, все действие которой сводилось бы к поднятию некоторого груза и охлаждению теплового источника».

Все эти формулировки носят характер запрета и в отличие от принципа Карно не содержат необходимых и достаточных условий осуществимости процесса преобразования теплоты в работу. Они не могут учесть всего многообразия процессов преобразования энергии в многочисленных устройствах. Поэтому неудивительны непрекращающиеся попытки опровержения этого принципа с помощью разного рода хитроумных устройств. Эти попытки нередко стимулируются самими специалистами в области термодинамики, отрицающими справедливость этого принципа в области открытых систем (М. Мамонтов, 1970); в релятивистской термодина-

мике (Х. Отт, 1963), в термодинамике спиновых систем (М. Вукалович, И. Новиков, 1968) и т.д.

Далее, поскольку все экстенсивные термодинамические параметры $\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n$ изменяются в процессе массообмена, классическая термодинамика ограничивается рассмотрением закрытых систем (не обменивающихся веществом с окружающей средой). Тем самым она сразу исключила из рассмотрения тепловые машины открытого типа и ограничилась циклическими тепловыми машинами. Это вынудило прибегать к искусственным приемам «полгонки под классику» рабочего процесса в двигателях внутреннего сгорания, газотурбинных, реактивных двигателях и т.п. путем его «замыкания на цикл». Это существенно исказило оценку их эффективности, которая определяется отнюдь не граничным перепадом температур на их входе и выходе.

Не легче обстоит дело и с преподаванием термодинамики лицам, не знакомым с работой тепловых машин и не знающим их конструкции. Это обстоятельство осложняется тем, что равновесной термодинамике чуждо понятие силы как причины самого процесса преобразования энергии, а все обязательные элементы тепловых машин (источник, рабочее тело и приемник тепла) рассматриваются как внутренне равновесные подсистемы, а сами процес-

сы – как квазистатические (бесконечно медленные). Это также принципиально отличается от подхода С.Карно, в котором рассматривается именно движущая сила тепла.

Все это в совокупности побуждает к построению теории тепловых и нетепловых, циклических и нециклических, открытых и закрытых машин на иных принципах, не искажающих существа дела (В.Эткин, 2008).

2.2. Некорректность задачи превращения тепла в работу.

Понимание теплоты и работы в равновесной термодинамике как количественных мер двух принципиально различных форм энергообмена делает постановку задачи о преобразовании теплоты в работу этимологическим нонсенсом. Действительно, о «превращении» чего-либо одного в другое уместно говорить тогда, когда их сумма остается неизменной. Так, вполне приемлемо говорить о превращении жидкой фазы вещества в твердую либо газообразную, или кинетической формы энергии в потенциальную, когда масса или энергия того и другого постоянны. Однако процессы теплообмена и работа объемной деформации в классической термодина-

мике могут протекать не зависимо друг от друга, а величина каждого из них может колебаться от нуля (в адиабатических и изохорных процессах) до бесконечности (в изотермических и изобарных процессах). Следовательно, о превращении тепла в работу или наоборот можно говорить лишь, когда рассматривается «расширенная» система, включающая в себя источники тепла и объект работы. В такой «изолированной» системе теплота становится мерой изменения внутренней тепловой энергии, а работа – мерой изменения упорядоченной энергии упругой деформации. При этом речь идет действительно о преобразовании одной формы энергии в другую в полном соответствии с существом задачи. Однако классическая термодинамика такие системы не рассматривает.

Не является выходом из положения и трактовка теплоты как формы энергии, что соответствует ее этимологии и смыслу при формулировании принципа эквивалентности теплоты и работы. Действительно, в таком случае теплота и работа перестают быть родственными понятиями, поскольку теплота тела – функция состояния, а работа – функция процесса. Эта разница становится особенно очевидной, если для функций состояния применять обозначение $U_T = U_T(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n)$, а для функций процесса типа работы – обозначение $W = W(\Delta\Theta_1, \Delta\Theta_2, \dots, \Delta\Theta_n)$, подчеркивая тем самым, что любой процесс связан с из-

менением одной из координат состояния системы $\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n$. Таким образом, постановка задачи о преобразовании теплоты в работу в классической термодинамике является некорректной. Речь должна идти о преобразовании тепловой энергии U_T , полученной машиной, в механическую, электрическую и т.п. форму энергии.

2.3. Искажение смысла понятия КПД.

Одной из важнейших задач теории тепловых машин является выявление путей повышения их термодинамической эффективности. Существует несколько видов таких машин: машины-двигатели, холодильные установки и тепловые насосы (тепловые трансформаторы). Первые из них предназначены для преобразования тепловой энергии в другие (более удобные) её формы. Они составляют основу современной энергетики и относятся к разряду теплоэнергетических установок (ТЭУ). Холодильные установки и тепловые насосы, напротив, предназначены для преобразования в упорядоченную тепловую энергию других её видов. Показатели термодинамической эффективности трех указанных видов тепловых машин существенно различаются: для теплоэнергетических установок это термический КПД

$\eta_t = W_{\text{ц}}/Q_1$, представляющий собой отношение совершаемой в цикле полезной работы $W_{\text{ц}}$ к подведенному от источника теплу Q_1 ; для холодильных установок – холодильный коэффициент $K_x = Q_2/W_{\text{ц}}$, равный отношению количества отобранного от охлаждаемых продуктов тепла Q_2 к затраченной для этого работе $W_{\text{ц}}$; для тепловых насосов – коэффициент трансформации тепла $K_t = Q_1/W_{\text{ц}}$, представляющий собой отношение полученного нагреваемым телом тепла Q_1 к затраченной работе $W_{\text{ц}}$. Все три названных показателя эффективности принципиально отличаются от понятия КПД нетепловых (например, механических или электрических машин) $\eta_{\text{дв}}$, которые характеризуют отношение мощности на выходе двигателя $N_{\text{вых}}$ к затраченной на его привод мощности $N_{\text{вх}}$ (или же отношение полезной работы двигателя W^r к теоретически возможной W^t):

$$\eta_{\text{дв}} = N_{\text{вых}}/N_{\text{вх}} = W^e/W^t. \quad (2.3.1)$$

Этот КПД характеризует совершенство самой машины, т.е. степень использования ею имеющихся возможностей. Аналогом этого КПД для тепловой машины-двигателя было бы отношение полезной работы цикла $W_{\text{ц}}$ к его теоретической величине $W_{\text{ц}}^t$, которое в термодинамике заменяется так называемыми «относительными» КПД отдельных процессов

(расширения и сжатия). В соответствии с принципом эквивалентности (1.2.1) $W_{\text{ц}}^t = Q_{\text{ц}} = \oint dQ$, так что эквивалентом (2.3.1) было бы соотношение

$$\eta_{\text{ое}} = W_{\text{ц}}/Q_{\text{ц}} = 1 - W^{\text{д}}/Q_{\text{ц}}, \quad (2.3.2)$$

где $W^{\text{д}}$ – диссипативная часть работы тепловой машины, связанная с различными потерями в ней. Этот КПД характеризует отношение полезно использованной машиной тепловой энергии ко всему количеству тепла $Q_{\text{ц}}$, полученному ею за цикл, и по своему смыслу соответствует понятию относительного эффективного КПД цикла тепловой машины.

Однако Р.Клаузиус отнес полученную от обратной тепловой машины работу $W_{\text{ц}}$ лишь к той части Q_1 тепла, которую машина получила от горячего источника. Возможность выделить эту часть из $Q_{\text{ц}}$ не следовала из принципа эквивалентности; она появилась только с введением понятия энтропии и доказательством неизбежности отвода некоторой части Q_2 полученного от горячего источника тепла Q_1 окружающей среде. В таком случае $W_{\text{ц}} = Q_1 - Q_2$, и эффективный КПД тепловых машин $\eta_{\text{е}} = \eta_{\text{ое}}\eta_{\text{т}}$ становится равным

$$\eta_{\text{т}} = W_{\text{ц}}/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1. \quad (2.3.3)$$

Это сразу делает эффективные КПД тепловых и нетепловых двигателей несопоставимыми. Например, термический КПД η_t лучших современных паротурбинных установок не превышает 40–2%, в то время как для электрических машин он достигает 95%. В среде неспециалистов это вызывает незаслуженные упреки в расточительстве тепловыми машинами топливных ресурсов и в призывах к замене их возобновляемыми формами энергии. О том, что это различие обусловлено применением одного и того же термина к двум их принципиально различным категориям КПД – абсолютным и относительным – многие даже не догадываются.

Более того, термический КПД вообще не отражает эффективности тепловой машины. Особенно очевидно это для термического КПД идеального цикла Карно ($W_{\text{ц}} = W_{\text{ц}}^{\text{т}}$), который выражается через температуры горячего T_1 и холодного T_2 источника простым соотношением:

$$\eta_t = W_{\text{ц}}/Q_1 = 1 - T_2/T_1. \quad (2.3.4)$$

Как видим, КПД такого цикла определяется исключительно температурами горячего и холодного источника и не зависит ни от природы рабочего тела или каких-либо его конструктивных особенностей.

Он характеризует только степень термической неоднородности окружающей среды, содержащей области с различной температурой. Таким образом, понятие КПД применительно к тепловой машине лишь дезориентирует инженеров. Учитывая это, некоторые специалисты именуют η_t «коэффициентом преобразуемости теплоты» или «степенью ее превратимости», т.е. терминами, не имеющими отношения к самой тепловой машине. В этом случае под ее КПД понимается отношение $W_{\text{ц}}^e/W_{\text{ц}}$, зависящее только от конструктивных и режимных характеристик самой машины и характеризующее степень использования ею возможностей, предоставляемых природой. Тогда-то и обнаруживается единство законов преобразования энергии в тепловых и нетепловых, циклических и нециклических машинах. Такое обобщение можно по аналогии с принципом Карно выразить следующим образом: *«повсюду, где отсутствует равновесие, возможно полезное преобразование энергии»* (В.Эткин, 2008).

2.4. Утверждение об исключительности тепловых машин.

Нередко на основании сравнения выражений КПД тепловой и нетепловой машины (2.3.1) и (2.3.3) утверждается как нечто само собой разумеющееся, что максимальный КПД любого нетеплового двигателя всегда равен единице, в то время как для тепловой машины он ограничен температурами подвода и отвода тепла T_1 и T_2 . Это равносильно утверждению, что принцип исключенного вечного двигателя 2-го рода отражает специфику тепловых машин и не имеет отношения к машинам иного рода. Такая «дискриминация» тепловых машин базируется на убеждении, что теплота и работа в принципе неравноценны потому, что последняя может «непосредственно пойти на увеличение любой формы ее энергии, в то время как теплота – только на пополнение внутренней энергии» (Базаров И.П., 1991).

Для «обоснования» этого утверждения обычно ссылаются на такие виды работ, как перемещение заряда в электрическом поле, подъем груза, ускорение тела, поляризация, намагничивание и т.п., т.е. на полезные (упорядоченные) виды работ. При этом упускается из вида, что полезная внешняя работа пополняет не внутреннюю, а внешнюю энергию, которая измеряется именно величиной этой работы. Эта работа по определению является количествен-

ной мерой процесса энергопревращения, поэтому сама постановка вопроса о «степени превратимости полезной работы» была бы тавтологией. Иное дело, когда речь идет о степени превратимости энергии, подведенной в процессе совершения неупорядоченных видов работ, к которым согласно вышеизложенному следует отнести и «микроработу» при теплообмене. Тогда-то и обнаруживается, что «сужение идеи о невозможности вечного двигателя второго рода до утверждения об исключительности свойств источников тепла с методологической точки зрения не оправдано» (А. Гухман, 1947).

Прежде всего, каждый вид работы пополняет только ту форму энергии, мерой которой она является. Например, работа всестороннего сжатия пополняет только внутреннюю энергию, а работа подъема груза – только внешнюю потенциальную энергию. Для превращения одного вида энергии в другой необходимо специальные преобразователи энергии (машины), так что говорить о «непосредственном» пополнении не приходится. Здесь налицо различие двух принципиально различных категорий работ, названных выше упорядоченными и неупорядоченными.

Во-вторых, как показано выше, понятия КПД тепловых и нетепловых машин настолько различны, что их сравнение говорит о недопонимании сути де-

ла. В-третьих, чтобы сравнивать различные машины, необходимо поставить задачу о преобразовании энергии в них так, как она ставится в термодинамике. Пусть мы хотим выяснить КПД машины, получающей энергию путем воздействия на нее, аналогичного работе сжатия pdV , т.е. выражающейся произведением некоторого обобщенного потенциала i -го рода Ψ_i на изменение обобщенной координаты этого процесса $d\Theta_i$. Пусть, далее, это воздействие пополняет любую (внешнюю или внутреннюю) энергию системы \mathcal{E} . Тогда ее изменение можно описать обобщенным уравнением 1-го начала термодинамики (1.2.4):

$$d\mathcal{E} = \bar{d}Q + \sum_i \psi_i d\Theta_i, \quad (2.4.1)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$ – число видов работ, подобных работе сжатия.

Применим это уравнение к произвольной циклической машине, осуществляющей преобразование i -й формы энергии системы \mathcal{E}_i в работу j -го рода W_j ($j = 1, 2, \dots, n$). Если источник преобразуемой формы энергии не обладает требуемой j -й степенью свободы (как, например, источник тепла Q), необходимо привлечь некоторое рабочее тело, обладающее ею (например, пар или газ, способный как к тепло-

обмену, так и к расширению). Во избежание расхождения рабочего тела вынудим его совершать круговой процесс. Работа такого цикла

$$W_{\text{ц}} = \oint \psi_i d\Theta_i \quad (2.4.2)$$

Из этого выражения следует, что работа этого цикла отлична от нуля лишь в том случае, когда потенциал ψ_i на различных участках цикла принимает различные значения. В противном случае, вынося ψ_i за знак интеграла (2.4.2) и учитывая, что круговой интеграл от любого параметра состояния $\oint \psi_i d\Theta_i = 0$, получим $W_{\text{ц}} = 0$. Таким образом, в любой циклической машине рабочее тело должно контактировать как минимум с двумя источниками преобразуемой формы энергии \mathcal{E}_i , имеющими различное значение потенциала ψ_i' и ψ_i'' (аналогами горячего и холодного источников в теории тепловых машин). Разбивая круговой интеграл в правой части (2.4.2) на два участка, на которых соответственно $\psi_i' d\Theta_i' > 0$, $U_i' > 0$ (энергия к рабочему телу подводится) и $\psi_i'' d\Theta_i'' < 0$, $U_i'' < 0$ (энергия от него отводится) и обозначая средние значения потенциалов на этих участках через $\bar{\psi}_i'$ и $\bar{\psi}_i''$, найдем с учетом противоположного знака изменений координаты Θ_i у тела, отдающего энергию, и принимающего ее ($d\Theta_i'' = -d\Theta_i'$):

$$dW_j = (\psi_i' - \psi_i'')d\Theta_i' . \quad (2.4.3)$$

Отсюда следует, что абсолютный КПД циклического двигателя i -го рода η_j , преобразующего произвольную i -ю форму энергии равновесной системы \mathcal{E}_i , выражается аналогичным (2.3.3) отношением полученной в цикле работы $W_{\text{ц}}$ к подведенной от источника энергии \mathcal{E}_i' :

$$\eta_j = W_j / \mathcal{E}_i' = 1 - \bar{\psi}_i'' / \bar{\psi}_i', \quad (2.4.4)$$

где $\bar{\psi}_i'$, $\bar{\psi}_i''$ – среднеинтегральные значения обобщенных потенциалов на участках подвода и отвода энергии \mathcal{E}_i

Это выражение аналогично выражению термического КПД тепловой машины (2.3.4), когда температуры подвода и отвода тепла не постоянны. Из него следует, что величина КПД любого циклического преобразователя энергии определяется исключительно соотношением среднеинтегральных значений потенциала ψ_i на участках подвода и отвода преобразуемой энергии и всегда меньше единицы, поскольку значения $\bar{\psi}_i'' = 0$ или $\bar{\psi}_i' = \infty$ физически нереализуемы.

В качестве примера рассмотрим циклически действующий электростатический двигатель, пред-

ставляющий собой плоский конденсатор с подвижными обкладками. Этот двигатель преобразует внешнюю электростатическую энергию некоторого заряженного тела. Подвод энергии E_e осуществляется в таком устройстве вводом электрического заряда Θ_e с совершением при этом элементарной работы ввода заряда $d\Theta_e$ в область с электрическим потенциалом ϕ' , равной $dE_e' = \phi' d\Theta_e$ и его вывода $dE_e'' = \phi'' d\Theta_e$. Полезная работа совершается при этом за счет кулоновских сил, вызывающих перемещение пластин. Эта работа определяется разностью работы ввода элементарного заряда $d\Theta_e$ от источника с потенциалом ϕ' и его вывода с потенциалом ϕ'' , т.е. равна $dW_e = d(E_e' - E_e'') = (\phi' - \phi'') d\Theta_e$, что по отношению к убыли энергии источника dE_e' составляет долю

$$\eta_j = 1 - \phi''/\phi', \quad (2.4.5)$$

соответствующую соотношению (2.4.4). Характерно, что КПД такого электростатического преобразователя энергии η_j для весьма реального случая $\phi' = 10^8$ В и $\Delta\phi = 10^3$ В будет составлять в максимуме тысячную долю процента независимо от конструкции электростатического генератора. Таким образом, мы очень далеки от возможности использовать «всю электрическую энергию».

2.5. Отрицание применимости 2-го начала к нециклическим машинам.

Известно, что энергетические установки типа двигателей внутреннего сгорания (ДВС), газотурбинных (ГТУ), реактивных и т.п. установок являются открытыми, т.е. обмениваются с окружающей средой не только энергией, но и веществом (топливом, воздухом, необходимым для его сгорания, продуктами сгорания, содержащими токсичные вещества, и т.д.). В таком случае их энергообмен с этой средой не ограничивается теплообменом и работой, и постановка задачи об их взаимопревращении становится неадекватной существу дела. Поэтому термодинамика исследует работу таких установок не иначе, как замыкая их рабочий процесс на цикл (А.И. Андрищенко, 1985, и др.). При этом процессы ввода топлива с воздухом, их сгорания и удаления продуктов сгорания заменяется подводом и отводом тепла, а в принципиальной схеме установки предусматриваются дополнительное оборудование, осуществляющее теплообмен. Такая «подгонка под классику» многими специалистами воспринимается как нечто само собой разумеющееся, хотя замена одних процессов другими отнюдь не эквивалентна не только в экологическом отношении, но и в отношении параметров, определяющих их эффективность. Поэтому ряд специалистов отрицают приме-

нимость термодинамики к анализу таких установок (М.А.Мамонтов, 1970).

Действительно, если рассматривать установку и окружающую ее среду как единую изолированную систему, а процессы в ней – обратимыми, то любая координата ее состояния Θ_i остается в ней неизменной. Это означает, что ее изменение $d\Theta_i'$ параметра Θ_i как в процессе подвода преобразуемой энергии $d\mathcal{E}_i'$ к установке, так и в процессе его отвода от нее $d\Theta_i''$ одинаковы, так что элементарная работа такой установки определяется тем же выражением (2.4.3), а ее абсолютный КПД – тем же выражением (2.4.4) с той лишь разницей, что параметры $\bar{\psi}_i'$ и $\bar{\psi}_i''$ будут представлять собой усредненные потенциалы преобразуемой формы энергии на входе и выходе установки.

В качестве примера можно сослаться на «расширительную машину», которая осуществляет работу за счет разности давлений рабочего тела p' и окружающей среды p'' . Совершенная при этом полезная работа определится выражением $dW_p^e = (p' - p'')dV$, в то время как убыль энергии источника составит при этом величину $dU = p'dV$. Таким образом, и в этом случае совершенная работа составляет только долю от убыли энергии источника, выражаемую соотношением (2.4.4). Эта доля определяется

давлением в окружающей среде, которое, как известно, отлично от нуля.

К такому же результату приводит рассмотрение магнитогидродинамических генераторов энергии, работающих по открытой схеме), эффективность которых характеризуется так называемым «энтальпийным» КПД (Фаворский, 1978):

$$\eta_i = 1 - h''/h', \quad (2.5.1)$$

где h' , h'' – энтальпии рабочего тела на входе и выходе из генератора. Поскольку энтальпия диссоциированного и ионизированного газа отнюдь не пропорциональна его температуре, этот КПД будет существенно отличаться от термического при тех же температурах рабочего тела. Заметим при этом, что абсолютный КПД такого генератора меньше единицы, поскольку значение $\psi_i'' = 0$ физически нереализуемо.

Сказанное имеет непосредственное отношение и к двигателям, использующим внешнюю кинетическую и потенциальную энергию. Сравнительная эффективность таких машин обычно искажается тем, что в роли потенциалов ψ_i в них без каких-либо обоснований выступают векторы напряженности силовых полей, а в роли «обобщенных координат»

Θ_i - количества энергоносителя $\Delta\Theta_i$, перенесенного из одной точки поля в другую.

Таким образом, законы преобразования любой формы энергии, установленные классической термодинамикой, оказываются едиными, если в соответствии с ее методологией под объектом исследования понимать однородную систему, все части которой одинаковым образом изменяют свое состояние в исследуемых процессах. В таком случае возникает необходимость присутствия другого тела, не находящегося в равновесии с источником энергии и способного играть роль приемника энергии, т.е. наличие неравновесной системы. Примером такой неравновесной системы, рассматриваемой классической термодинамикой, и являются так называемые «расширенные» системы, включающие окружающую среду в качестве приемника энергии. Для неравновесных систем даже в случае $\psi_i'' = 0$ наличие второй признак упоминавшейся Р. Клаузиусом «компенсации» за процесс энергопревращения – перенос некоторой части энергоносителя (количественной мерой которого служит параметр Θ_i) от источника к приемнику энергии с изменением состояния не только источника, но и других участвующих в этом процессе подсистем (причем противоположным образом). Заметим, что речь здесь идет не о неизбежных потерях, а о принципиальной недостижимости 100% – ного преобразования энергии, полу-

ченной воздействием типа $\psi_i d\Theta_i$, т.е. путем совершения неупорядоченной работы. Любая другая постановка задачи о преобразовании энергии является отступлением от классической постановки задачи. В самом деле, любой экстенсивный параметр Θ_i в равновесной термодинамике характеризует состояние всей системы и изменяется равномерно во всех ее частях. Это положение явным образом нарушается в неравновесных системах, различные части которых, служащие источниками и приемниками преобразуемой энергии, противоположным образом изменяют свое состояние в процессе ее преобразования.

К таким подсистемам относятся не только теплоисточники и теплоприемники в классической теории тепловых машин (которые противоположным образом изменяют свою энтропию), но и перемещающиеся в противоположные стороны разноименные заряды или полюса поляризованных и намагниченных тел, электроны и дырки в полупроводниках, разноименные обкладки конденсаторов, положительные и отрицательные ионы в электролитах и плазме, спин-система и атомная решетка в кристаллах. Затруднительность пространственного разделения таких подсистем не может оправдать их рассмотрением как равновесной системы ввиду протекания в них релаксационных процессов – здесь необходимо применение методов неравновесной термодинамики (В.Эткин, 1991).

Некоторые исследователи, признавая универсальность выражения (2.4.4), связывают возможность достижения 100%-ного КПД нетепловых машин с произволом в выборе нуля отсчета потенциала приемника энергоносителя ($\psi_i'' = 0$). Такой произвол действительно существует в механике и электродинамике, имеющих дело с внешней энергией. Для них начало отсчета является предметом договоренности, поскольку оно не влияет на величину работы. Однако он совершенно не допустим в термодинамике, в рамках которой и возник сам вопрос о степени превратимости теплоты в работу. В ней за нуль отсчета любого из параметров системы не может быть принято состояние любых тел, участвующих в исследуемых процессах или изменяющих каким-либо образом свое состояние. В противном случае внутренняя энергия системы изменялась бы и в отсутствие энергообмена с рассматриваемыми телами (только из-за изменения состояния тел отсчета). Это нарушило бы первое начало термодинамики, устанавливающее существование внутренней энергии как функции состояния, не зависящей от положения или движения системы относительно этих тел. Следовательно, нуль какого-либо потенциала соответствует в термодинамике «вырождению» движения (взаимодействия) данного рода и утрате системой данной степени свободы, что и делает его непригодным в качестве приемника энер-

гии. Это и устанавливает 3–е начало термодинамики (принцип недостижимости абсолютного нуля температур). Если бы не оно, то, приняв за нуль температуру теплоприемника, мы немедленно пришли бы к выводу, что и тепловых машин термический КПД может быть равен единице.

Таким образом, противопоставление тепловых и нетепловых машин является следствием целого ряда нарушений методологических принципов термодинамики: отступления от классической постановки задачи о тепловом двигателе, смешения понятий энергии и анергии, отождествления технических и нетехнических (упорядоченных и неупорядоченных) видов работы и произвольного выбора начала отсчета потенциалов.

Глава 3.

ПАРАЛОГИЗМЫ ЭНТРОПИИ.

Прошло более 150 лет с той поры, как в естествознание вошло понятие энтропии и принцип её возрастания в необратимых процессах. Однако до сих пор не утихают споры о физических основаниях этого принципа, приведшего к выводу о неизбежности «тепловой смерти Вселенной» (Р. Клаузиус) и к «вопиющему противоречию термодинамики с теорией биологической эволюции» (И. Пригожин, 1980).

В обширной научной и околонуучной литературе этот вопрос обсуждался со многих точек зрения. Ему посвящены сотни книг и тысячи статей. Однако так и остался без ответа вопрос о том, каким образом энтропия как один из независимых параметров состояния равновесной системы превратилась в «универсальный» критерий «любой и всякой» необратимости. Никто не дал оценки попыткам выразить все многообразие необратимых явлений изменением единственного параметра состояния термодинамической системы. Более того, никто из исследователей не обратил внимания на несовместимость этого принципа с исходными концепциями равновесной термодинамики, в недрах которой он возник. Уме-

стность постановки этих вопросов и обосновывается в этой главе.

3.1. Не различие принципов существования и возрастания энтропии.

Рассмотрение Р.Клаузиусом теплоты как одной из форм энергообмена потребовало нахождения специфической координаты этого процесса, т.е. параметра, с необходимостью изменяющегося в процессе равновесного теплообмена и остающегося неизменным в его отсутствие (в адиабатических процессах). Р. Клаузиус нашел эту координату, воспользовавшись уравнением состояния идеальных газов, позволяющего выразить его КПД в форме (2.3.4). Р.Клаузиус разбивает произвольный цикл тепловой машины серией адиабат и изотерм на ряд элементарных обратимых циклов Карно, считая для каждого из них справедливым то же выражение термического КПД (2.3.4). Тогда, обозначив элементарные количества тепла, получаемого и отдаваемого в каждом таком элементарном цикле при температурах соответственно T' и T'' через dQ' и dQ'' , найдем, что их термический КПД η_t примет вид:

$$\eta_t \equiv 1 - dQ''/dQ' = 1 - T''/T'. \quad (3.1.1)$$

Отсюда следует, что сумма так называемых «приведенных теплот» $\bar{d}Q'/T$ и $\bar{d}Q''/T''$ по всем элементарным циклам равна нулю, т.е. в пределе круговой интеграл от приведенной теплоты

$$\oint \bar{d}Q/T = 0 \quad (3.1.2)$$

оказывается, равным нулю независимо от конфигурации цикла. Последнее означает, что подынтегральное выражение $\bar{d}Q/T$ представляет собой полный дифференциал некоторой функции состояния, которую Р. Клаузиус назвал *энтропией*:

$$dS = \bar{d}Q/T \text{ или } \bar{d}Q = TdS. \quad (3.1.3)$$

Тем самым было доказано существование координаты обратимого теплообмена, т.е. параметра состояния, изменение которого является необходимым и достаточным признаком протекания процесса обратимого (равновесного) теплообмена. Это положение Р. Клаузиус отнес ко второму закону термодинамики как закону об энтропии. При этом соотношение (3.1.3), являющееся математическим выражением 2-го начала термодинамики для обратимых процессов, стали называть *принципом существования энтропии* (Гухман А.А., 1947).

Со временем понятие энтропии перешагнуло границы не только термодинамики, но и физики, и проникло в самые сокровенные области человеческой мысли. Появилась статистическая, информационная, математическая, лингвистическая, интеллектуальная и т.п. энтропия. Поэтому многих исследователей не устраивала тесная связь понятия энтропии с идеальными циклами Карно и идеальными газами в качестве их рабочих тел. На протяжении длительного времени шел поиск путей обоснования существования энтропии без такой «идеализации в квадрате». Наиболее строгим математически и логически последовательным из них принято считать систему обоснования существования энтропии и абсолютной температуры, предложенную математиком К. Каратеодори (Caratheodory, 1909). В основу своей системы он положил "аксиому адиабатической недостижимости", согласно которой "в любой окрестности произвольно заданного начального состояния имеются такие, которые нельзя как угодно точно аппроксимировать адиабатическими изменениями состояния". Смысл этой аксиомы более явно проступает в формулировке Т.А. Афанасьевой-Эренфест (1928): "Если на бесконечно малом пути, соединяющем два бесконечно близких состояния термически однородной системы, $dQ = 0$, то между этими состояниями невозможен никакой обходной чисто адиабатический квазистатический

путь". Обнаженная суть аксиомы Каратеодори сводится тем самым к утверждению того довольно очевидного факта, что обратимый теплообмен приводит к таким изменениям состояния, которые не могут быть достигнуты никаким другим также обратимым путем. В приложении к процессу теплообмена эта аксиома чисто логическим путем приводит к утверждению о существовании параметра, изменение которого отражает те особые, качественно отличимые и несводимые к другим изменения состояния, которые вызывает обратимый теплообмен. Однако К.Каратеодори настойчиво подчеркивал свое стремление доказать существование энтропии, не прибегая к понятиям немеханической природы (в частности, понятия теплоты и температуры). Сущность предложенного им подхода состоит в доказательстве голономности выражения $dQ = dU + pdV$, т.е. существования у этой так называемой «пфаффовской» формы интегрирующего множителя $1/T$, переводящего элемент тепла dQ в полный дифференциал dS некоторой функции состояния, названной ранее им энтропией S . Необходимость такого перехода диктовалась тем, что сами по себе элементы теплоты dQ и работы dW в уравнении 1-го начала термодинамики (1.5.1) не являются полными дифференциалами, поскольку их изменение зависит от пути процесса. Это породило чрезвычайную

сложность и громоздкость его системы обоснования существования энтропии.

Между тем всей этой сложности можно было избежать, если не искажать результаты экспериментов по установлению эквивалентности теплоты и работы и не трактовать теплоту только как количественную меру теплообмена. Действительно, из этих экспериментов следовало существование функции состояния U_T , которая изменяется не только в результате внешнего теплообмена системы dQ , но и вследствие возникновения в ней внутренних источников тепла диссипации dQ^d . Именно их сумму $dQ + dQ^d$ имел в виду Р.Клаузиус, вводя понятие полной теплоты тела U_T . Она вполне соответствовала понятию. «связанной» (с теплотой) энергии Гельмгольца TS , введенной значительно позже. Поэтому только непониманием смысла этой функции можно объяснить данное ей название внутренней энергии, которая, как выяснилось позже, включает в себя химическую, атомную и ядерную энергии, не имеющие отношения к теплоте тела. Если бы не это обстоятельство, понятие энтропии можно было бы ввести непосредственно как частное от деления одного параметра состояния – внутренней тепловой энергии U_T на другой параметр состояния – абсолютную температуру:

$$S = U_T/T \quad (3.1.4)$$

Это соотношение сразу показало бы, что энтропия S играет по отношению к «связанной» (с тепловым движением) энергии Гельмгольца $U_T = TS$ ту же роль, что и импульс тела – по отношению к его кинетической энергии, т.е. роль импульса теплового движения, утратившего векторный характер вследствие его хаотической природы. Такое определение энтропии сразу исключило бы инсинуации, связанные с ее вероятностной трактовкой этого параметра. Более того, не понадобилась бы замена термина «теплород», употреблявшегося С.Карно в смысле меры движения особого рода, термином «энтропия», который отражает совсем другое свойство термомеханических систем – самопроизвольное и необратимое превращение упорядоченной части внутренней энергии неравновесной системы в неупорядоченную. Не понадобились бы и сложные, громоздкие и оказавшиеся в большинстве своем ошибочными доказательства принципа возрастания энтропии вследствие диссипации. Действительно, из соотношения (1.3.2) вследствие эквивалентности работы дисгрегации dW теплоте диссипации dQ^D непосредственно следовало существование функции состояния, изменяющейся как вследствие внешнего теплообмена dQ , так и при выделении в системе теплоты дисси-

пации $\bar{d}Q^{\text{н}}$ и названной Р.Клаузиусом полной тепловой U_{T} тела:

$$dU_{\text{T}} = \bar{d}Q + \bar{d}Q^{\text{н}} = Td_eS + Td_iS, \quad (3.1.5)$$

где в соответствии с (3.1.3) $d_eS = \bar{d}Q/T$; $d_iS = \bar{d}Q^{\text{н}}/T$ – соответственно обратимая и необратимая часть изменения энтропии.

Поскольку в изолированных системах $\bar{d}Q = 0$, а $\bar{d}Q^{\text{н}} \geq 0$, то отсюда непосредственно следует *принцип возрастания энтропии в изолированных системах*:

$$d_iS \geq 0, \quad (3.1.6)$$

где знак « \Rightarrow » относится к обратимым процессам и равновесию; а знак « \geq » – к необратимым (диссипативным) процессам.

Вместе с тем стало бы предельно ясно, что принципы существования и возрастания энтропии (3.1.4) и (3.1.6) относятся соответственно к обратимым и необратимым процессам (Т.А. Афанасьева-Эренфест, 1928; А.А.Гухман, 1947), и, следовательно, относятся к области компетенции соответственно равновесной и неравновесной термодинамики. Это предотвратило бы их отнесение к одному и тому же 2-му закону классической термодинамики.

3.2. Недоказуемость принципа возрастания энтропии в рамках равновесных систем.

Известно, что любые термодинамические системы, будучи изолированными, стремятся к равновесию (где прекращаются всякие макропроцессы). При этом в соответствии с законом сохранения энергии (1.3.4) их внешняя энергия $E^к + E^п$, характеризующая работоспособность таких систем, превращается во внутреннюю U (деградирует). Казалось бы, этого достаточно, чтобы выразить указанную необратимость процессов на языке одного из параметров системы ($dU < 0$). Однако Р.Клаузиус, заинтересованный свойствами найденного им нового параметра состояния (энтропии S), приложил немалые усилия для того, чтобы выразить упомянутую закономерность на ее языке. С этой целью он рассмотрел работу двух «сопряженных» тепловых машин, одна из которых работает по прямому циклу (как машина – двигатель), а другая – по обратному циклу (как тепловой насос). При этом он принял как само собой разумеющееся, что термический КПД η_t любой необратимой тепловой машины меньше, чем в обратимом цикле Карно $\eta_t^к$ (при тех же температурах теплоисточника и теплоприемника). В таком случае в соотношении (3.1.1) знак равенства должен быть заменен неравенством:

$$\eta_t \equiv 1 - \dot{d}Q''/\dot{d}Q' < \eta_t^K = 1 - T''/T' . \quad (3.2.1)$$

Повторяя те же действия, что и при выводе соотношения (3.1.3), мы немедленно приходим к выводу о том, что $dS > \dot{d}Q/T$, т.е. в *изолированных системах* (где $\dot{d}Q = 0$), в которых имеют место процессы деградации энергии, энтропия возрастает:

$$dS_{\text{из}} > 0 . \quad (3.2.2)$$

Так возник принцип возрастания энтропии, который Р.Клаузиус положил в основание 2-го закона термодинамики. Не видя ограничений этого принципа, Р. Клаузиус распространил его на всю Вселенную, заявив: *«Энергия Вселенной неизменна. Энтропия Вселенной возрастает»*.

Современники Клаузиуса немедленно усмотрели в этом крылатом выражении далеко идущие последствия, начиная от «сотворения мира» и кончая неизбежностью «тепловой смерти Вселенной». Поэтому доказательство, данное Р.Клаузиусом, неоднократно подвергалось анализу и обоснованной критике. Немалое число исследователей, неудовлетворенных этим обоснованием и следовавшим из него выводом о неизбежной «тепловой смерти вселенной», пытались либо усовершенствовать доказательство этого принципа, либо опровергнуть его. Невозможно про-

следить за всеми перипетиями непрекращающихся дискуссий по этому поводу. Поэтому мы приведем лишь заключение на этот счет известного физика-термодинамика К.Путилова (1971): «Что же касается чисто термодинамических выводов неравенств из невозможности перпетуум-мобиле второго рода или из других достаточно широких формулировок второго начала, то они подчас оказывались настолько нестрогими, что многие авторы склонны были усматривать в этой части термодинамики неисправимый логический изъян. Этим и объясняется, что в ряде солидных руководств отрицается возможность чисто термодинамического, не основанного на статистике, обоснования теоремы о возрастании энтропии».

Чтобы подтвердить справедливость этого вывода, рассмотрим произвольную термомеханическую систему, обладающую двумя степенями свободы: термической (обусловленной способностью к нагреву) и механической (обусловленной способностью к упругой деформации). Внутренняя энергия такой системы U как величина экстенсивная является, как известно, функцией двух экстенсивных аргументов: энтропии S и объема V , т.е. $U = U(S, V)$. Тогда, рассматривая энтропию S как обратную функцию $S = S(U, V)$, найдем, что в изолированных системах ($U, V = \text{const}$) энтропия в принципе не может изменяться, поскольку неизменными остаются все аргументы

этой функции: $S_{\text{из}} = S(U, V) = \text{const}$ [21]. Отсюда следует, что *общих доказательств принципа возрастания энтропии в рамках равновесной термодинамики не может быть по самому существу дела*. С физической точки зрения это довольно очевидно: в равновесной термомеханической системе не могут возникнуть процессы релаксации, приводящие к переходу упорядоченной энергии в хаотическую (к рассеянию энергии). Последнее означает, что принцип возрастания энтропии может быть обоснован только в рамках неравновесной термодинамики (В.Эткин, 1991). Состояние неравновесных систем характеризуется рядом дополнительных параметров состояния, например, координат r -х химических реакций ξ_r , которые изменяются от 0 до 1 при протекании в системе самопроизвольных химических превращений. В таком случае $U = U(S, V, \xi_r)$ и $S = S(U, V, \xi_r)$, т.е. энтропия приобретает способность изменяться в процессе релаксации системы. Однако тогда отпадает необходимость и в самом принципе возрастания энтропии, поскольку параметры ξ_r справляются с этой задачей более эффективно, непосредственно указывая на конкретную причину необратимости. К тому же параметры ξ_r способны отразить не только приближение системы к химическому равновесию r -й природы, но и удаление ее от равновесия в так называемых «сопряженных» химических реакциях типа Белоусова-Жаботинского, протекающих в проти-

воположном направлении. Здесь и лежит объяснение того, почему «в классических и позднейших исследованиях по термодинамике мы не находим не подчиненного статистике... обоснования теоремы о возрастании энтропии» (К.П. Путилов, 1970).

3.3. Ошибочность трактовки энтропии как критерия «любой и всякой» необратимости.

Стремление «спасти» Вселенную от кажущегося непреложным вывода Р.Клаузиуса о ее неизбежной «тепловой смерти» побудило Л. Больцмана в 1911 году предложить статистическую интерпретацию энтропии. Для этого он постулирует, что наиболее вероятное распределение частиц (осуществляемое наибольшим числом способов) является одновременно и равновесным (в котором энтропия S достигает максимума). На основании этого положения, получившего впоследствии статус «принципа Больцмана», он в 1886 г. приходит к выводу, что энтропия термодинамических систем пропорциональна логарифму «термодинамической вероятности» их состояния Ω , определяемой по правилам комбинаторики (Л.Больцман, 1984):

$$S = k \ln \Omega , \quad (3.3.1)$$

где k – константа, названная впоследствии его именем.

Согласно этому выражению, энтропия термодинамических систем пропорциональна логарифму вероятности их состояния. Основным постулатом при этом явилось предположение, что наиболее вероятное распределение частиц (осуществляемое наибольшим числом способов) является одновременно и равновесным. Основанием для этого послужило то обстоятельство, что обе названные величины (энтропия и «термодинамическая вероятность» состояния Ω) аддитивны и достигают максимума в состоянии равновесия. Поскольку же наибольшему значению Ω соответствует состояние «молекулярного хаоса», энтропия в концепции Больцмана приобрела смысл меры неупорядоченности состояния системы. Так из интуитивных представлений о «молекулярном хаосе» энтропия в концепции Больцмана приобрела смысл меры «хаоса» и критерия «любой и всякой» необратимости.

В таком случае возрастание энтропии Вселенной можно было бы трактовать как наиболее вероятное, но не обязательное ее поведение. Позже (в главе 8) мы обсудим, насколько приемлемо такое «объяснение» эволюции Вселенной. Сейчас поставим иной вопрос: в какой мере обоснован сам

«принцип Больцмана», постулирующий, что наиболее вероятное распределение частиц газа по скоростям является одновременно и равновесным? В самом деле, если говорить о тепловом равновесии или создавать математическую модель теплового движения, то вполне логично было предположить, что тепловое равновесие можно отождествить с состоянием, характеризующимся максимальным числом перестановок различных молекул и потому встречающимся наиболее часто. Однако для случаев не-теплового (химического, электрического, гравитационного и т.п.) равновесия в поливариантных системах (со многими степенями свободы) наиболее вероятным может быть и иное распределение тех же или иных свойств. Далее, в основе соотношения (3.3.1) лежит допущение Больцмана о равновероятности всех микросостояний термодинамической системы взаимодействующих частиц, что не соответствует действительности при наличии любых силовых полей (Ю.Л. Климонтович, 1995). В-третьих, даже если между S и Ω и существует корреляция, ниоткуда не следует, что энтропия является однозначной функцией только Ω . В-четвертых, термодинамическая вероятность во многом зависит от того, какие частицы мы считаем различимыми. Это понятие «различимости» в термодинамике отлично от ее трактовки в квантовой механике, так что применение соотношения (3.3.1) к макросистемам требует

специального обоснования. Подобных вопросов к Л. Больцману возникает, вообще говоря, множество. Все они свидетельствуют о правоте А. Гухмана (1947), считавшего, что энтропия стала мерой «хаоса» только в силу субъективных причин.

Противопоставляя «хаос» «порядку», чаще всего под ним имеют в виду беспорядок, случайность, непредсказуемость и т.п. Эти термины обычно применяют едва ли не как синонимы, несмотря на явное различие содержания этих понятий. Между тем необходимо четко различать, к чему мы относим эти термины: к состоянию или к процессу. Если к состоянию, то в нем признаками хаоса будет беспорядочность, случайность (изменчивость) соотношений между параметрами, характеризующими это состояние. Если же мы говорим о процессе, признаками его стохастичности будет случайность, непредсказуемость характера этого процесса, т.е. изменений названных выше параметров, а тем самым – траектории процесса и эволюции системы в целом. Эти понятия (состояние и процесс) настолько различны, что их смешение может произойти только от недопонимания.

В частности, когда мы говорим об энтропии как мере «беспорядка» и «хаоса», то имеем в виду хаотичность теплового движения, т.е. непредсказуемость траектории каждой частички в отдельности.

Тем самым понятия «беспорядка» и «хаоса», применимые к процессу, относят к параметру состояния. Использование энтропии в качестве критерия термодинамического равновесия приводило к выводу, что условием термического, механического, химического, электрического и т.п. равновесия двух и более частей какой-либо системы является равенство в них соответствующих параметров (температур T , давлений p , химических μ , электрических ϕ и т.п. потенциалов). Это соответствовало равномерному распределению этих параметров по объему системы, т.е. к определенной упорядоченности состояния. Это свойство равновесных состояний получило в последнее время название «равновесного порядка». Даже в состоянии термического равновесия существует вполне определенное («максвелл – больцмановское») распределение частиц по скоростям. Это распределение вполне прогнозируемо, поскольку в соответствии с принципом Ле–Шателье в самой природе равновесного порядка заложено противодействие любым возмущениям состояния системы. Это справедливо по отношению ко всем видам равновесия: истинному и заторможенному, полному и частичному, внешнему и внутреннему, стабильному и лабильному, термическому и механическому, химическому и электрическому, осмотическому и т.п.

Однако значительно более неожиданным оказалось открытие так называемого «неравновесного

порядка» в гетерогенных (пространственно неоднородных) системах. Таково, в частности, соотношение между барометрическим давлением и высотой над уровнем Земли, известное как барометрическая формула. Как известно, характер распределения давления в атмосфере планет не изменяется с изменением самого давления. В случае материального равновесия гетерогенных систем наблюдается вполне определенная закономерность в распределении концентрации диффундирующих компонентов, приводящая порой к кажущемуся противоестественным явлению «восходящей диффузии» и возникновению вполне предсказуемого скачка концентраций на границе двух сред даже при нестационарной диффузии. Подобным же образом в турбулентном потоке жидкости и газа, хаотическом в плане движения отдельных «молей» жидкости, помимо определенного профиля скорости была открыта еще одна закономерность – распределение энергии по частоте турбулентных пульсаций оказалось пропорциональным волновому числу в степени $-5/3$ (закон пяти третьих), причем опять-таки независимо от средней скорости потока. Даже в броуновском движении, считающемся классическим примером стохастического процесса, удалось выявить определенную закономерность, касающуюся длины свободного пробега (А.Эйнштейн, 1966).

Следовательно, на смену устаревшим представлениям, отождествляющим равновесие с «хаосом», должна прийти диаметрально противоположная точка зрения на него как на состояние, при котором проявляется определенный порядок в соотношениях между параметрами, обусловленный равенством противодействующих сил.

Покажем теперь, что принцип возрастания энтропии в интерпретации Больцмана приводит в ряде случаев к серьезным противоречиям. Рассмотрим, например, результаты экспериментов П.Бровкина (1968), в которых исследовалось поведение неравномерно нагретых рулонных материалов в процессе их термической релаксации в условиях, близких к адиабатическим. В этих экспериментах между слоями ряда рулонных материалов (бумаги, резины и т.п.) закладывался по всей их длине датчик термометра сопротивления, дающий величину среднеинтегральной температуры материала. Затем рулон подвергался неравномерному нагреву с его поверхности, изолировался, после чего регистрировалась изменение его температуры в ходе термической релаксации. Из экспериментов следовало, что среднеинтегральная температура \bar{T} и рассчитанная по ней внутренняя энергия $U = C_v \bar{T}$ рулонного образца с изохорной теплоемкостью C_v существенно возрастают в процессе выравнивания температур (диссипации их внутренней тепловой энергии), что явным

образом противоречит закону сохранения энергии в нем. С другой стороны, этот процесс приводил к возрастанию энтропии $S = S(T, V)$, которая при $V = \text{const}$ зависит только от температуры. Подобный ход рассуждений, примененный ранее М.Планком для доказательства принципа возрастания энтропии, упоминался выше К.Путиловым как наиболее надежное его подтверждение. Таким образом, один и тот же эксперимент ведет к противоречию упомянутого принципа с законом сохранения энергии изолированной системы. Между тем этот результат, не получивший объяснения в рамках классической термодинамики, неопровержимо доказывает, что в термически неоднородной системе часть ее тепловой энергии является упорядоченной, которая самопроизвольно превращается в неупорядоченную точно так же, как и внешняя энергия E в законе сохранения энергии (1.3.4) – во внутреннюю U . Иными словами, в неоднородной системе величина U уже не отражает диссипированной части $C_v \bar{T}$ полной энергии системы \mathcal{E} , как это было в равновесных системах, и деление последней на внутреннюю и внешнюю должно быть оставлено.

Другое противоречие обнаруживается при приложении принципа возрастания энтропии в ее Больцмановской трактовке к биологическим системам, что выражается в «вопиющем противоречии

его с теорией биологической эволюции» (И. Пригожин). Известно, что жизнедеятельность биосистем поддерживается процессами метаболизма. При этом биосистемы могут эволюционировать от простого к сложному благодаря подводу к ним свободной энергии (совершению над ними полезной внешней работы). Однако с точки зрения термодинамики энтропия системы от этого не меняется, поскольку этот процесс является адиабатическим. Следовательно, вероятностная трактовка энтропии приводит к противоречию и с классической термодинамикой, поскольку она изменяется при любом упорядочивании системы. Не меняет существа дела и замена принципа возрастания энтропии вытекающим из него «принципом минимума производства энтропии» (И. Пригожин, 1973). Все это означает, что использование энтропии для анализа проблем эволюции с позиций классической термодинамики является попыткой с заведомо негодными средствами.

Еще больше вопросов к энтропии возникает с позиций термодинамики необратимых процессов. Согласно уравнению баланса энтропии (3.1.5), энтропия возрастает только в тех процессах, которые связаны с внутренними источниками тепла, возникающими вследствие трения, химических и т.п. превращений. Между тем далеко не все диссипативные процессы сводятся к выделению тепла. В частности,

в процессах резания металлов часть их внутренней энергии переходит в потенциальную энергию стружки, так что работа деструкции металлов оказывается больше выделившейся теплоты. Этот факт был обнаружен экспериментально по разности изотермических теплот растворения исходного и деформированного материала. На практике это обстоятельство учитывается «коэффициентом выхода тепла» (А.Н. Резников, 1981). Еще меньше коэффициент выхода тепла в процессах дробления материалов, при которых возрастает не только температура, но и поверхностная энергия частиц материала. Таким образом, превращение упорядоченных форм энергии в тепловую отражает лишь часть диссипативных процессов, ведущих к потере работоспособности системы. Иными словами, диссипация энергии отнюдь не сводится к превращению работы в теплоту: рассеиваться может и сама тепловая (связанная) энергия TS , если она содержит упорядоченную часть.

В связи с изложенным выше возникает естественный вопрос, каким образом энтропия из независимой координаты состояния, изменяющейся только при теплообмене, превратилась в функцию состояния, претендующую на роль меры «любой и всякой» необратимости? Ведь энтропия – отнюдь не единственная величина, самопроизвольно изменяющаяся в одном направлении. Односторонне изменяется и

объем системы V при расширении газа в пустоту; напряжения в телах при их релаксации; степени полноты самопроизвольных химических реакций; векторы поляризации и намагниченности после изоляции диэлектриков и магнетиков от внешних полей, и т.д. и т.п. Более того, односторонне изменяются в изолированной системе и такие функции состояния, как энергия Гельмгольца $\Gamma = U - TS$ и Гиббса $G = U + pV - TS$, которые гораздо полнее отражают изменения их состояния, поскольку внутренняя энергия $U = U(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n)$, т.е. заведомо зависит от всех переменных состояния поливариантной системы. Казалось бы, именно эти характеристические функции и следовало бы связывать с вероятностью состояния равновесных систем, а не энтропию как один из их независимых аргументов.

Поэтому в качестве критерия необратимости следовало бы выбрать более общую меру работоспособности, выполняющую в неравновесных системах ту же роль, что и свободная энергия Гиббса или Гельмгольца – для равновесных систем. Такую меру, названную «упорядоченной энергией», и предложила энергодинамика (В.Эткин, 2008).

3.4. Неадекватность термодинамической, статистико-механической и информационной энтропии.

Введение понятия энтропии исторически было связано с поиском координаты теплообмена, т.е. физической величины, неизбежно изменяющейся в процессе теплообмена и остающейся неизменной в его отсутствие. Таким же образом ведет себя объем системы V в процессе ее объемной деформации. Однако термин «энтропия», предложенный Р. Клаузиусом для параметра S , в переводе с греческого энтропия означает «внутреннее превращение», т.е. подчеркивает совершенно иное и необычное для науки того времени свойство энтропии возрастать и в отсутствие теплообмена. Эта двойственность энтропии как параметра, существующего благодаря обратимости, но возрастающего именно вследствие необратимости, породила многочисленные дискуссии о физическом смысле этого параметра. Оглядываясь назад, можно лишь сожалеть, что в связи с крушением теории теплорода как «неуничтожимого флюида» для введенного Р. Клаузиусом нового параметра не нашлось лучшего термина, более близкого по смыслу к теплороду как аналогу массы воды, падающей в водяных колесах с одного уровня на другой и послужившей С. Карно прообразом его тепловой машины. Не изменилась, к сожалению, си-

туация и после введения в 1847 Г.Гельмгольцем (1934) понятия “связанной” (с тепловым движением) энергии TS , когда, казалось бы, стало ясным, что энтропия Клаузиуса S – это количественная мера хаотического движения, находящаяся в таком же отношении к связанной энергии TS , как импульс – к кинетической энергии. В таком случае сразу бы стало ясным, что энтропия должна возрастать не только при подводе тепла извне, но и при возникновении ее внутренних источников вследствие трения, экзотермических химических реакций, воздействия токами высокой частоты, индукционного нагрева и т.п., т.е. при превращении любых упорядоченных форм энергии в тепловую. Это обстоятельство отражено и в уравнении баланса энтропии (3.1.5). Однако такое понимание 2-го начала пришло значительно позже и принято далеко не всеми использующим термодинамику. Вначале же поиски физического смысла энтропии были связаны с попытками найти альтернативу неизбежному, казалось бы, выводу о «тепловой смерти Вселенной». Согласно Больцмановской трактовке второго начала, стремление Вселенной к тепловому равновесию отражает лишь наиболее вероятное, но вовсе не обязательное направление ее эволюции. В отдельных областях бесконечной Вселенной возможны крупномасштабные флуктуации – спонтанные отклонения от равновесия, сопровождающиеся локальным

понижением энтропии. В таком случае энтропия Вселенной возрастает лишь в среднем, а мир, в котором живем мы, представляет собой гигантскую флуктуацию.

Мы не будем обсуждать здесь вопрос, в какой мере вообще можно полагаться на «обоснование» феноменологической (основанной на опыте) термодинамики методами статистической механики, в самих основаниях которой «имеется много неясностей» (Р.Кубо, 1970). Не будем выяснять также, насколько соответствует исходным принципам термодинамики постулат Больцмана, отождествляющий термодинамическую энтропию с логарифмом вероятности состояния, и насколько корректны те предположения, которые лежат в основе статистической энтропии Больцмана или Гиббса (не говоря уже о «динамической», «лингвистической» и т.п. энтропии). Отметим только различия в их физическом смысле и поведении. Начнем с того, что в термодинамике энтропия является носителем тепловой формы движения, т.е. величиной, способной передаваться через границы системы в процессе теплообмена или массообмена между ней и окружающей средой. Это обстоятельство послужило основанием для введения в термодинамике неравновесных процессов (ТНП) понятия “потока энтропии”, аналогичного потоку вещества, заряда и т.п. (Де Грот С.Р., Мазур П., 1964). Говорить же о переносе через

границы системы «вероятности состояния» совершенно бессмысленно. Далее, рассмотрим самопроизвольный процесс смешения невзаимодействующих газов при постоянном объеме после удаления разделявшей их перегородки. Этот процесс, как известно, не изменяет ни температуры, ни давления, ни состава системы в целом. В таком случае в соответствии с методологией термодинамики рассматриваемая многокомпонентная термомеханическая система еще до смешения находится в полном (термическом, механическом и химическом) равновесии, так что процесс смешения не может вызвать приближения ее к равновесию ни по одной из предполагаемых ею степеней свободы. Тем не менее процесс самопроизвольного перемешивания также соответствует приближению системы к более вероятному состоянию. Более того, как обнаруживается при математическом моделировании процессов смешения, эта тенденция к перемешиванию возникает уже при числе молекул, равном или большем трех при сколь угодно малом взаимодействии между ними, т.е. в условиях, когда совершенно неуместно говорить вообще о термодинамической системе. Поэтому достижение наиболее вероятного состояния еще не является достаточным признаком термодинамического равновесия. Иными словами, равновесие и хаос – понятия различимые. Особое место в этом плане занимают метастабильные состояния,

которые не соответствуют максимуму вероятности, однако являются разновидностью равновесных состояний. К тому же энтропия равновесного состояния не может быть изменена в отсутствие воздействия извне, в то время как статистическая энтропия предполагает наличие ее флуктуаций.

В качестве дополнительных примеров различного поведения термодинамической и статистической энтропии можно привести также самопроизвольное образование кристаллов льда в переохлажденной жидкости или выпадение осадка в пересыщенном растворе, сопровождающиеся упорядочением ее структуры (т.е. понижением энтропии Больцмана и Гиббса), и одновременно – повышением температуры и возрастанием энтропии термодинамической. Статистическая энтропия уменьшается и в процессах «самоорганизации», сопровождающейся удалением системы от состояния равновесия, в то время как термодинамическая энтропия при этом остается в лучшем случае неизменной (поскольку вывести систему из равновесия можно только путем совершения над ней полезной работы, которая, как известно, относится к адиабатическим воздействиям и не изменяет энтропии системы. Это замечание относится и к многочисленным примерам уменьшения статистической энтропии системы под действием внешних потенциальных сил, также вызывающих их упорядочивание.

Отличие термодинамической и статистической энтропии проявляется наглядно и при оценке ее величины для заполняющего Вселенную реликтового излучения. Если статистическая температура этого излучения, найденная по средней скорости движения космических частиц, превышает 2000 К, то термодинамическая температура, найденная по максимуму излучения (из его спектральных характеристик), менее 3 К. Соответственно различаются и названные выше энтропии.

Еще дальше по своему физическому содержанию оказалось понятие информационной энтропии, которое было введено в 1949 г. К. Шенноном (1963), как полагают, «благодаря небрежному применению этого термина». Он установил, что количество информации о системе, полученное при измерениях, связано с происходящими при этом изменениями вероятности состояния системы таким же соотношением (с точностью до знака), как и для статистической энтропии. Это формальное сходство выражений для термодинамической энтропии и уменьшением количества информации привело его (а вслед за Л.Бриллюэном (1972) - и другими исследователями) к их необоснованному отождествлению. Такая точка зрения, естественно, не принимается теми физиками, которые более внимательно рассмотрели этот вопрос. Достаточно сказать, что информационная энтропия связана с процессом полу-

чения информации и не является параметром состояния, в отличие от термодинамической энтропии. Последующие исследования подтвердили, что “эти два понятия энтропии являются, несмотря на сходство, явно различимыми, и их отождествление может произойти лишь от непонимания». Во всяком случае, «использование одного и того же термина (энтропия) для различных величин лишь вводит в заблуждение» (И.Базаров,1991).

О том, насколько велико это различие, свидетельствует хотя бы тот факт, что термодинамическая энтропия не изменяется в процессе совершения обратимой работы, а дефицит информации – изменяется. Однако и это не предотвратило дальнейшей экстраполяции понятия энтропии за рамки термодинамических систем – появлению математической, лингвистической, интеллектуальной и т.п. энтропии, что еще более запутало смысл энтропии и привело к невероятному переплетению истины и заблуждений. Среди них – парадокс Гиббса (скачок энтропии при смешении невзаимодействующих газов), парадокс отрицательных абсолютных температур («инверсия» 2-го начала термодинамики) и парадокс релятивистских тепловых машин (превышение ими КПД цикла Карно), рассматриваемые ниже. Однако наиболее тяжелым последствием для естествознания в целом явилось «абсолютизация» принципа возрастания энтропии.

3.5. Искажение связи энтропии с диссипацией и необратимостью.

Необратимость давно стала “камнем преткновения” многих физиков и философов. Одни из них считают ее результатом взаимодействия большого числа обратимых элементарных процессов, другие связывают ее с невозпроизводимостью граничных и начальных условий, третьи – с некоммутативностью процедуры измерений и невозможностью в связи с этим возврата в исходное состояние, четвертые – с нарушением симметрии некоторых физических законов при перемене знака времени, пятые – со статистической природой времени и т.д.

Чтобы разобраться в этом вопросе, коснемся вкратце его истории. Термин «необратимый» впервые появился в трудах основоположников термодинамики в противовес понятию «обратимый». Сначала С. Карно в своих «Размышлениях о движущей силе огня и о машинах способных развивать эту силу», а затем Р. Клаузиус в «Динамической теории теплоты» разными путями показали, что если какая-либо тепловая машина устроена так, что при работе ее в обратном направлении все механические и тепловые эффекты превращаются в противоположные, то она производит максимальное количество работы. Это означало, что в обратимых процессах «затраченная при этом механическая энергия может

быть возвращена к первоначальному состоянию». Так возникло и сразу приобрело характер исходного постулата понятие обратимости. Судя по применению этого термина, классики понимали под ним возможность восстановления «движущей силы тепла». В частности, В. Томсон (1882) в статье «О динамической теории теплоты» прямо пишет: «Когда теплота или работа получаются с помощью необратимого процесса, происходит расточение механической энергии, и полное возвращение ее в первоначальное состояние невозможно». Поскольку же механическая энергия измеряется величиной работы, которую может совершить тело (система), необратимость в понимании основоположников термодинамики была синонимом потери ею работоспособности (как мы говорим сейчас, «диссипации» энергии). Именно поэтому Р. Клаузиус в своем знаменитом рассуждении о работе двух сопряженных тепловых машин принимает как само собой разумеющееся, что термический КПД η , любой необратимой тепловой машины меньше, чем в обратимом цикле Карно при тех же температурах теплоисточника и теплоприемника. Поскольку же необратимы (по той или иной причине) все реальные процессы, энтропия стала мерой «любой и всякой» необратимости, а принцип возрастания энтропии был распространен на все без исключения системы. Такая «абсолютизация» принципа возрастания энтропии вы-

разилась ярче всего в крылатой фразе Р. Клаузиуса об энергии и энтропии Вселенной.

Между тем далеко не всякий необратимый процесс диссипативен, хотя любые диссипативные процессы необратимы. В частности, необратим процесс смешения невзаимодействующих газов, находящихся при одинаковой температуре и давлении. Однако он не сопровождается выделением тепла и потерей работоспособности, поскольку система невзаимодействующих газов еще до смешения находилась в полном (термическом и механическом) равновесии. Это же касается Вселенной, которая «в целом всегда неравновесна...но развивается необратимо без стремления перейти в состояние равновесия» (Вукалович М.П., Новиков И.И., 1968). Это означает, что во Вселенной наряду с процессами диссипации энергии в одних её областях протекают процессы концентрации энергии в других областях такой системы.

Как следует из вышеизложенного, основоположники термодинамики Р. Клаузиус и В. Томсон понимали необратимость лишь как следствие утраты системой работоспособности (снижения КПД тепловых машин). Эта необратимость является следствием диссипации энергии (перехода ее упорядоченных форм в тепловую). Диссипативный процесс необратим постольку, поскольку «рассеянная» теп-

лота не может быть целиком превращена в работу. Мы будем называть такую необратимость «термодинамической». Иного рода необратимость, связанная с неизбежным с позиции ТНП «разбеганием (ветвлением) траектории» (Denbigh K.G., 1989.), когда при протекании какого-либо нестатического процесса преодолеваются все имеющиеся в системе термодинамические силы, т.е. происходят процессы превращения энергии не только в тепловую, но и в другие ее формы в соответствии с природой преодолеваемых сил (механические, электрические, химические, поверхностные, магнитные и т.п.). В таком случае даже в отсутствие диссипации невозможно возвратиться к началу процесса, обратив знак любого из этих процессов – для этого потребуются уже обращение знака и величины всех термодинамических сил, преодолеваемых в ходе прямого процесса. Это в общем случае так же невозможно, как и удаление всех «метастазов» на последних стадиях рака. Далее, необратимость может явиться следствием предельного перехода к бесконечному числу частиц вследствие невозможности восстановить первоначальное их распределение (Ford Y., 1970). Наконец, необратимость может возникнуть в системе бесконечных размеров типа Вселенной вследствие того, что «сигнал» не возвращается в систему или возвращается в нее с задержкой.

Таким образом, современное содержание понятия необратимости много шире его трактовки Клаузиусом и Томсоном. Эту широту и философское звучание понятию необратимости придал М. Планк (1925), который понимал под ней «невозможность вернуть всю природу в то состояние, в котором она находилась к началу процесса». В этом его требования слились воедино различные аспекты проблемы необратимости. С общенаучной точки зрения необратимы все процессы, подчиняющиеся причинно – следственным отношениям, ибо следствие не может породить причину. Со статистико-механической точки зрения необратимы все процессы, увеличивающие вероятность состояния. С позиций теории информации необратимы все процессы, сопровождающиеся снижением определенности наших знаний о состоянии системы. В термодинамике необратимы все процессы, приводящие к превращению упорядоченных форм энергии в тепловую. Объем этих понятий различен. Поэтому следует различать необратимость термодинамическую, связанную с ростом термодинамической энтропии; статистическую, обусловленную ростом статистической энтропии, и необратимость информационную, связанную с ростом информационной энтропии. В смешении этих аспектов необратимости и соответствующих им понятий энтропии и кроются, на наш взгляд, гносеологические корни тех заблуждений, которые

привели к абсолютизации принципа возрастания энтропии и к выводу о неизбежной «тепловой смерти Вселенной».

Неоднозначна и связь энтропии с «хаосом». Удаление системы равновесия нередко сопровождается явлением бифуркации, т.е. появлением у системы новых состояний (дополнительных степеней свободы). Так, в процессе подвода тепла к замерзшей воде при определенной температуре наступает таяние льда, а при дальнейшем нагреве – ее кипение, перегрев пара, его ионизация и т.п. Картина при этом напоминает дерево, корень и ствол которого соответствует равновесному состоянию, а ветви и веточки – следствие ветвления траектории процесса в пространстве. К принципу возрастания энтропии этот хаос не имеет никакого отношения. Поскольку этим новым степеням свободы соответствуют новые независимые процессы и параметры состояния, это и есть истинное проявление хаоса в его математическом понимании как невозможности вывести закономерности, позволяющие прогнозировать каждое последующее изменение траектории процесса в пространстве переменных ($\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n$) по предыдущему ее состоянию. Тогда мы говорим о неопределенности, непредсказуемости процессов в системе по мере удаления ее от состояния равновесия, т.е. о «хаотичности процесса». Его характеризует отсутствие возможности достоверно связать между собой

причину и следствие или, как выражаются специалисты по математической физике, «формализовать причинно-следственные связи». Этот вид хаоса возникает не в равновесии, а в процессе удаления от него, когда система приобретает все больше «степеней свободы». Наглядной картиной этого процесса служит развитие кроны деревьев по мере ее «ветвления». Обратная картина – исчезновение (одной за другой) всех степеней свободы системы, наблюдается по мере приближения системы к полному равновесию. Уменьшение упорядоченной энергии по мере приближения системы к полному равновесию полностью соответствует сути 2-го начала термодинамики.

В этом принципиальное отличие энергодинамики от синергетики, придерживающейся концепции случайных бифуркаций. Это касается и основного положения синергетики, трактующего рождение упорядоченных макроструктур как следствия потери макросистемой устойчивости вследствие роста в ней флуктуаций. Такая трактовка не вскрывает причины появления неустойчивостей и роста этих флуктуаций, механизма одновременной смены «типа поведения» огромного числа элементов системы и возникновения в системе коллективных процессов (мод), из которых непонятным образом в результате неведь откуда возникшей конкуренции «выживает»

наиболее «приспособленная» к внешним условиям. Эта теория ставит больше вопросов, чем решает.

Как видим, трактовка энтропии как меры «любой и всякой» необратимости порождает массу проблем. Ее использование в качестве инструмента анализа реальных процессов напоминает применение топора там, где требуется скальпель. Этот недостаток легко устраняется применением иных, не-энтропийных критериев равновесия, эволюции и упорядоченности поливариантных систем. Существование таких критериев непосредственно вытекает из закона сохранения энергии в форме (1.3.4), если его применить к неравновесной системе, как это будет показано в последующих главах.

Глава 4

ПАРАЛОГИЗМЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ.

Известно, что классическая термодинамика в соответствии со своим исходным принципом самонарушимости равновесия исключала из рассмотрения самопроизвольные изменения состава системы, ее структуры, химических свойств и т.п. Тем не менее в XIX столетии возникла химическая термодинамика, термодинамика растворов, фазовых переходов и т.п. Такое расширение термодинамики было осуществлено Дж. Гиббсом (J.Gibbs, 1875) путем формальной замены внутренне необратимых процессов изменения состава системы обратимыми (квазистатическими) процессами обмена ее с окружающей средой k -ми веществами. С этой целью он постулировал, что неравновесную систему можно представить в виде совокупности равновесных открытых подсистем – фаз и компонентов, обменивающихся веществом с окружающей средой. Для их описания он ввел новые переменные состояния – массы M_k или числа молей N_k k -х веществ. Так в термодинамику вошел еще один вид внешнего энергообмена - массообмен, не сводимый ни к теплоте, ни к работе.

Такой подход позволил обойти ряд препятствий на пути исследования необратимых процессов методами равновесной термодинамики. Вместе с тем он породил многочисленные и далеко не всеми осознанные трудности. Некоторые из возникших трудностей сохранились до сих пор и проявляются, в частности, в неопределенности понятий теплоты и работы в открытых системах, в безуспешных попытках термодинамического разрешения «парадокса Гиббса», в утрате свободной энергией потенциальных свойств, в отрицании применимости к открытым системам принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода и т.п. Некоторые процессы в открытых системах оказались настолько своеобразными, что «объяснить и подтвердить их закономерности на основе классических концепций не представляется возможным» (М.Мамонтов, 1970). В частности, имеются системы, для которых невозможно даже в воображении поместить непроницаемую мембрану на границе, не нарушая процесса (М.Трайбус, 1970). Детальное изучение таких систем приводит к выводу, что «термодинамика тел переменной массы...имеет по отношению к классической термодинамике ту же степень методологической самостоятельности, что и термодинамика необратимых процессов» (М.Мамонтов, 1970). В результате возникли паралогизмы, требующие дальнейшего совершенствования методов анализа таких

систем с целью избежать применения упомянутого выше формализма.

4.1. Некорректность основного уравнения термодинамики открытых систем.

Предложенное Гиббсом (Дж.Гиббс,1982) объединенное уравнение 1-го и 2-го начал термодинамики открытых систем из практических соображений целесообразно записать в виде:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (4.1.1)$$

заменив массу k -го компонента M_k числом его молей N_k . В таком случае химический потенциал k -го компонента μ_k может быть определен как производная от внутренней энергии системы U по числу молей этого компонента N_k в условиях постоянства энтропии системы S , её объема V и чисел молей других независимых компонентов N_l системы $\mu_k = (\partial U / \partial N_k)_{S, V, N_l}$.

Записывая (4.1.1), Гиббс полагал, что члены TdS и pdV в нем по-прежнему (как и в закрытых системах) характеризуют элементарный теплообмен dQ и элементарную работу расширения dW . Так, у Гиббса читаем: «если система состоит из частей, между которыми, как предполагается, нет термической связи, то следует считать невозможным всякое уменьшение энтропии в любой из этих частей, так как такие

изменения не могут происходить без переноса теплоты». Иными словами, Гиббс полагал, что в системе с переменными массами компонентов N_k «энергия U , очевидно, будет функцией S , V и N_k ». Тем самым он принимает энтропию системы, ее объем и количества k -х веществ за независимые переменные, не изменяющиеся соответственно в отсутствие теплообмена, работы расширения и массообмена. Для закрытых систем, не обменивающихся веществом с окружающей средой, параметры S и V действительно были таковыми. Однако с рассмотрением процессов массопереноса оба этих параметра стали зависимыми от массы и состава системы. Действительно, энтропию смеси S как величину экстенсивную можно представить в виде произведения удельной энтропии смеси s и ее общей массы $M = \sum_k M_k$, т.е. $S = sM$. Отсюда следует, что энтропия системы S с необходимостью изменяется при массообмене (изменении массы системы M без изменения ее состава). Далее, энтропию смеси S можно выразить также через парциальные молярные энтропии компонентов s_k и числа молей последних N_k известным соотношением $S = \sum_k s_k N_k$. Отсюда следует, что энтропия системы S с необходимостью изменяется при диффузии k -х веществ через границы системы (т.е. при изменении соотношения между N_k и неизменной массе системы M). Сказанное относится и к объему системы $V = vM = \sum_k v_k N_k$, где v и v_k – соответственно

удельный и парциальный молярный объемы k -го вещества. Это наглядно проявляется в объемных эффектах, сопутствующих диффузии, осмосу и т.п. Таким образом, энтропия смеси S и ее объем V не являются не зависимыми от M и N_k , т.е. от процессов массообмена и диффузии. Это явным образом нарушает условие постоянства энтропии S и объема V , заложенное Дж. Гиббсом в приведенном выше определении понятия химического потенциала $\mu_k = (\partial U / \partial N_k)$. Последствия такого нарушения стали рассматриваться лишь недавно при изучении процессов диффузии средствами неравновесной термодинамики (Де Грот С., Мазур П., 1964). По мере изучения стала ясной необходимость исключить из полного изменения энтропии dS и объема dV открытых систем хотя ту их часть, которая обусловлена переносом k -х веществ. Это соответствует современному пониманию теплоты и работы в открытых системах как той части энергообмена, которая не связана с переносом вещества через границы системы. Однако в нахождении этой части имеется серьезный разнобой. Одни авторы предлагали вычесть из dS член $\sum_k s_k N_k$, другие – $\sum_k h_k N_k$, третьи – $\sum_k u_k N_k$ где h_k , u_k , где h_k , u_k – парциальные молярные энтальпия и внутренняя энергия k -го вещества (Хаазе Р., 1967). Не лучшим образом обстоит дело и с координатой работы расширения в открытых системах. Такой разнобой означает, что заложенное в основа-

ние термодинамики требование неизменности координаты какого-либо процесса при одновременном протекании в тех же точках пространства других, также независимых процессов, признается до сих пор далеко не всеми.

Применительно к рассматриваемому случаю это означает, что при обобщении на открытые системы теплота и работа в (4.1.1) должны быть представлены через переменные, действительно остающиеся неизменными в условиях протекания ввода k -х веществ. Как было показано выше, полная энтропия S и объем системы V не являются такими координатами, поскольку они изменяются и при массообмене. Не являются ими и удельные энтропия s и объем смеси v , так как они изменяются и при диффузии. Наконец, не могут служить координатами теплообмена и работы в открытых системах также и парциальные молярные энтропии и объем k -х компонентов s_k и v_k , поскольку и они изменяются с изменением состава системы. Неосознанные последствия отсутствия в открытых системах четкого разделения энергообмена на теплообмен, массообмен и работу проявляются во многих парадоксах, некоторые из которых будут рассмотрены ниже.

4.2. Неадекватность условий материального равновесия.

Базируясь на соотношении (4.1.1), Дж. Гиббс впервые установил условия равновесного распределения k -х веществ в гетерогенной системе. Эти условия состояли в равенстве температур T , давлений p и химических потенциалов k -х веществ μ_k во всех частях таких систем, что соответствовало тепловому, механическому и материальному (по Гиббсу, "химическому") равновесию в них. Поскольку под равновесием в термодинамике понимается состояние, характеризующееся прекращением каких-либо макропроцессов, логично было бы предположить, что упомянутые выше виды равновесия означают прекращение соответственно теплообмена, объемной деформации и массообмена между частями рассматриваемой системы. Однако впоследствии стало ясно, что равенство химических потенциалов μ_k еще не является достаточным условием для прекращения процесса перераспределения k -х веществ. Выяснилось, что с обращением в нуль перепадов химического потенциала всех компонентов системы, т.е. с удовлетворением условий материального равновесия по Гиббсу, процесс перераспределения k -х веществ не прекращается. При этом сохраняется возможность переноса этих веществ за счет перепада температур (термодиффузия, термоосмос), давлений

(бародиффузия, обратный осмос), электрических потенциалов (электроосмос, электрофорез, гальваностегия) и т.п. С другой стороны, при протекании процесса перераспределения k -х веществ не может установиться и термическое равновесие, поскольку при этом сохраняется возможность тепломассопереноса (переноса внутренней энергии хаотического движения k -х веществ). Наряду с отмеченным выше нарушением условия постоянства S и V в процессах массопереноса это свидетельствует о несоответствии условий равновесия Гиббса реальному положению дел. Чтобы убедиться в этом, будем исходить из объединенного уравнения 1-го и 2-го начал термодинамики гомогенных (по составу и физическим свойствам) систем, записанного для единицы массы и потому справедливого как для закрытых, так и открытых систем:

$$du = \bar{d}q - \bar{d}w = Tds - pdv, \quad (4.2.1)$$

где u , s , v – удельная энергия, энтропия и объем системы; q , w_p – удельная теплота и работа расширения. Представим теперь себе систему, составленную из ряда таких подсистем, отделенных друг от друга подвижной теплопроводящей оболочкой (позволяющей поддерживать механическое и тепловое равновесие между ними). Для такой составной системы справедливы все положения равновесной термодинамики. Поэтому, умножая все члены этого

уравнения на массу системы M и применяя к ним преобразование Лежандра $Mdu = dU - udM$, вместо (4.2.1) можем написать:

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W + udM, \quad (4.2.2)$$

где $\bar{d}Q = M\bar{d}q = MTds$; $\bar{d}W_p = M\bar{d}w = Mpdv$ – теплота и работа, полученная такой составной системой в целом; udM – член, характеризующий ее массообмен, т.е. ввод в систему дополнительной массы без изменения ее состава.

Легко видеть, что соотношение Гиббса (4.1.1) не переходит в (4.2.2) для частного случая однокомпонентной системы (когда $k = 1$ и $\mu = u - Ts + pv$), как того следовало бы ожидать. Следовательно, соотношение Гиббса (4.1.1.) или некорректно обобщает аналитическое выражение 1-го и 2-го начал классической термодинамики на открытые системы. Эта некорректность заключается в искажении смысла теплоты $\bar{d}Q$ и работы $\bar{d}W$ как процессов, не связанных с изменением состава системы. Если исходить из условия сохранения этого смысла, необходимо рассматривать открытую систему как составную, в которой компоненты не перемешиваются и в равной мере изменяют свою массу или число молей. Для такой системы:

$$dQ = MTds; dW_p = Mp dv . \quad (4.2.3)$$

Слагаемое udM , характеризующее в (4.1.3) чистый (не осложненный изменением состава) массообмен системы. Такой энергообмен следовало бы назвать *энергомассообменом*.

Чтобы выяснить смысл 1-го члена правой части соотношения Гиббса (4.1.1), представим его в виде:

$$TdS = MTds + TsdM. \quad (4.2.4)$$

Член $TsdM$ характеризует перенос связанной (тепловой) энергии с массой вещества и соответствует понятию *тепломассообмена* в теории теплообмена $dQ_{\text{тмо}} = TsdM$. Аналогичным образом и работа объемной деформации pdV в открытых системах включает в себя работу ввода k -х веществ через границы системы. Тем самым еще раз подтверждается, что соотношение Гиббса не разделяет энергообмен на независимые составляющие и потому не может служить основой для нахождения условий материального равновесия как независимого от других вида энергообмена. Это особенно очевидно в случае диффузии k -х веществ через границы системы, когда число молей отдельных веществ изменяется в различной мере, а состав системы изменяется. Последнее имеет место, в частности, в явлениях диф-

фузии веществ через полупроницаемые мембраны, в процессах осмоса и вообще в любых процессах избирательного массообмена в биологических системах. Поэтому было бы более правильным записать объединенное выражение 1-го и 2-го начал открытой многокомпонентной системы в виде:

$$dU = MTds - Mpdv + \sum_k u_k dN_k \quad (4.2.5)$$

От соотношения Гиббса оно отличается тем, что в нем все слагаемые соответствуют независимым формам энергообмена с окружающей средой.

Косвенным признанием необходимости коррекции основного уравнения термодинамики открытых систем является известное из теории необратимых процессов (ТНП) положение, согласно которому равенство химических потенциалов μ_k в различных частях гетерогенной системы (т.е. выполнение условий материального равновесия по Гиббсу), еще не обеспечивает прекращения процессов перераспределения k -х веществ. В этом случае обращение в нуль движущей силы диффузии X_k , выражаемой отрицательным градиентом или перепадом химических потенциалов компонентов системы μ_k , уже не достаточно для установления диффузионного равновесия. Поэтому в ТНП вопреки логике отрицается возможность существования материального равно-

весия как особого и независимого от других вида равновесия.

Однако вместо того, чтобы представить соотношение Гиббса через действительно независимые переменные, основоположники ТНП прибегли к существенному усложнению законов диффузии. Л.Онсагер (*L.Onsager*, 1931) постулировал, что каждый из диффузионных потоков k -х веществ J_k зависит от всех действующих в системе термодинамических сил X_j . Такое обобщение законов диффузии достигается в ТНП за счет увеличения числа эмпирических коэффициентов, что резко осложняет исследование процессов многокомпонентной диффузии. Строгое выполнение требований термодинамики и нахождение независимых координат процессов теплообмена, объемной деформации и диффузии позволяет снять это противоречие (В.Эткин, 1994).

4.3. Утрата свободной энергией свойств термодинамического потенциала.

Во многих приложениях термодинамики важную роль играют термодинамические потенциалы типа свободной энергии Гельмгольца $\Gamma = U - TS$ и Гиббса $G = U - TS + pV$. Одним из важных свойств этих потенциалов является то, что их убыль в некоторых процессах определяет максимальную работу,

которую может совершить система. Чтобы показать это, достаточно воспользоваться соотношением (4.2.1), применив к членам его правой части преобразования Лежандра $TdS = dTS - SdT$; $pdV = dpV - Vdp$. Тогда из этого соотношения следует:

$$dW_i = [d\Gamma]_{V,T} = [dG]_{p,T}, \quad (4.3.1)$$

где под W_i понимаются «другие виды работ», совершаемые помимо работы расширения.

В частности, в изобарно-изотермических химических реакциях убыль энергии Гиббса определяют максимальную работу этих реакций, что весьма важно для анализа химических источников тока (гальванических и топливных элементов).

Однако в открытых системах энергия Гиббса G утрачивают свои потенциальные свойства. Причина этого станет более ясной, если те же преобразования применить ко всем членам соотношения (4.1.1), включая член $\mu_k dN_k = d\mu_k N_k - N_k d\mu_k$, и воспользоваться определением химического потенциала $\mu_k \equiv u_k - Ts_k + pv_k$. Тогда энергию Гиббса несложно выразить через химические потенциалы $G \equiv \sum_k \mu_k N_k$ и прийти к выражению:

$$dW_i = -dG = SdT - Vdp - \sum_k N_k d\mu_k. \quad (4.3.2)$$

Правая часть этого выражения представляет собой соотношение Гиббса – Дюгема (И.П. Базаров, 1991) и обращается, как известно, в нуль. На этом основании обычно делают вывод о том, что в термодинамике открытых систем отсутствует потенциал, убывль которого определяла бы совершенную системой работу (Г.П.Гладышев, 1988). Последствия такого ограничения чрезвычайно серьезны, поскольку к таким системам практически не применим и другой термодинамический метод – метод циклов.

Паралогизм возникшей ситуации состоит в том, что открытые многокомпонентные системы в действительности способны совершать полезную работу. Таковы, в частности, топливные элементы, использующие для получения тока подводимые извне реагенты. Причина возникшего конфликта станет ясной, если вспомнить, что последний член соотношения (4.3.1) отличен от нуля только в том случае, когда химические потенциалы вводимых в систему реагентов μ_k не равны их равновесным значениям $\bar{\mu}_k$ (при $\xi_r = 1$). Между тем в исходном соотношении Гиббса (4.1.1) под μ_k понимается именно их равновесное значение $\bar{\mu}_k$. В самом деле, потенциал компонента μ_k определен Гиббсом в условиях постоянства масс M_l всех веществ, кроме вводимого. Это означает, что какие-либо химические реакции в системе исключены, т.е. смесь химически равновес-

на. Таким образом, паралогизм возник оттого, что соотношение Гиббса (4.1.1) было применено без каких – либо оговорок и обоснований к химически неравновесным системам с протекающими в них необратимыми процессами. Столь формальный перенос соотношений равновесной термодинамики на неравновесные системы без каких–либо корректив в ее базовых концепциях не мог не отразиться на ряде приложений термодинамики. Одна из наиболее серьезных ошибок – укоренившееся представление о том, что гомогенные химически неравновесные системы могут совершать полезную работу. В действительности же полезная работа в химических реакциях может совершаться лишь при наличии градиентов или перепадов химического потенциала, что требует пространственного разделения реагентов. Именно это и осуществляется в устройствах типа ящика Вант-Гоффа (1901), гальванических или топливных элементах. Гомогенные химические реакции неизбежно приобретают необратимый характер и сопровождаются выделением тепла диссипации, что и учитывается в термодинамике необратимых процессов соответствующим приростом энтропии (Де Грот С.Р., П.Мазур, 1964). В том, что этот паралогизм не был замечен ранее, объясняется совпадением экспериментальных значений полезной работы химических реакций с результатами вычисления ее по убыли свободной энергии. Такое совпа-

дение не случайно, поскольку теплота диссипации также эквивалентна полезной работе. Поэтому некорректность такого определения работоспособности неравновесных систем (Шаргут Я., Петела Р., 1968) обнаруживается в полной мере лишь в выводе о «полной превратимости» любой работы, о чем говорилось в главе 2. В том, что этот паралогизм не единственный, мы убедимся чуть позже.

4.4. Запрет на использования тепла окружающей среды.

Известно, что классическая термодинамика исключает возможность использования в тепловых машинах рассеянного тепла окружающей среды. Отсюда само понятие вечного двигателя 2-го рода, предложенное В. Оствальдом (*Ostwald F.*, 1907). Запрет на создание такого рода тепловых машин исходил из того, что окружающая среда является в таких машинах приемником тепла, и превращение ее в теплоисточник в отсутствие других приемников тепла означало бы создание монотермической установки, использующей практически неисчерпаемые запасы тепла, например, мирового океана.

Следует, однако, заметить, что равновесная термодинамика рассматривала окружающую среду как единое равновесное целое, без учета имеющихся

в ней перепадов или градиентов температуры. Кроме того, она рассматривала только циклические тепловые машины. В этих условиях запрет на использование рассеянного тепла окружающей среды был вполне естественным.

Положение коренным образом меняется, если учитывать температурную стратификацию мирового океана. В таком случае использование его как источника свободной энергии не только не противоречит термодинамике, но и давно используется на океанических электростанциях.

Столь же необоснован запрет на использование тепла окружающей среды применительно к нециклическим и нетепловым машинам. Чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть случай эндотермической изобарно-изотермической химической реакции, протекающей в гальваническом элементе. Работа W_e^T такого элемента определяется не только перепадом энтальпий химической реакции $H_1 - H_0$, протекающей при температуре окружающей среды T_0 , но и теплотой Q_0 , полученной из окружающей среды (И.Р. Кричевский, 1970):

$$W_e^T = H_1 - H_0 + Q_0. \quad (4.4.1)$$

Как следует из этого выражения, тепло окружающей среды дает вклад в его работу. На это об-

стоятельство неоднократно указывали авторы руководств по электрохимии. Однако было бы ошибочным считать, что тепловая энергия при этом также преобразуется в упорядоченные формы энергии. Дело в том, что в данном случае приток тепла Q_0 извне просто пополняет связанную энергию системы $T_0(s_0 - s_1)$, которая в ходе таких реакций возрастает. Если бы не этот теплообмен с окружающей средой, связанная энергия пополнялась бы за счет сродства (свободной энергии) реакции, и работа, совершаемая ею, соответственно уменьшилась бы. Понимание этого обстоятельства существенно облегчается, если придерживаться деления полной энергии системы \mathcal{E} на свободную G связанную $U_T = TS$. В обратимом процессе ($U_T = \text{const}$) работа W_e^T совершается за счет убыли свободной энергии и равна ее убыли: $W_e^T = -\Delta\mathcal{E} = -\Delta G$. Однако, если в системе происходят какие-либо процессы, приводящие к возрастанию связанной энергии U_T (химические или фазовые превращения, деструктивные и любые другие диссипативные процессы), полезная работа W_e^T уменьшается на величину прироста этой энергии: $W_e^T = -\Delta G + \Delta U_T$. Если в этих условиях покрыть возрастание U_T не за счет свободной энергии, а за счет внешних источников тепла Q_0 , совершаемая системой работа по-прежнему будет равна убыли свободной энергии системы, как и при обратимом проведении

реакции: $W_e^T = -\Delta G$. Это не означает, что подведенное к системе тепло Q_0 в данном случае превращается в другие формы энергии G – оно лишь восполняет затраты свободной энергии возрастание U_T . Разумеется, КПД гальванического элемента должен определяться отношением работы W_e^T ко всей затраченной энергии $A_r + Q_0$, а не только к средству химической реакции $A_r = -\Delta G$, и поэтому всегда меньше единицы. Никакого противоречия с законами термодинамики при этом не возникает.

Таким образом, запрет на использование рассеянного тепла окружающей среды в нетепловых машинах обусловлен опять-таки произвольной экстраполяцией принципов термодинамики за пределы их применимости. Однако недопустимость такой экстраполяции при современном состоянии термодинамики далеко не очевидна.

4.5. Неадекватность критериев равновесия открытых систем.

Теория равновесия впервые была разработана Лагранжем применительно к механическим системам. Она базировалась на принципе виртуальных перемещений, согласно которому механическая система при идеальных связях находится в равновесии, если сумма работ всех сил при любом виртуальном

(возможном) перемещении системы равна нулю. Кажется бы, и в термодинамике условие равновесия следовало бы выражать через силы, коль скоро под ним понимается равнодействие сил. Однако понятие силы было изначально чуждо термодинамике. Поэтому в ней пришлось прибегнуть к поиску иных критериев равновесия. Обычно для этого используются свойства экстремума ряда функций состояния. Например, если под необратимостью понимать переход внешней энергии во внутреннюю, связанный с потерей системой работоспособности, то в состоянии равновесия её внутренняя энергия будет максимальной. Рассмотрим для примера достаточно общий случай пространственно неоднородной системы, подчиняющейся уравнению (4.1.1). Пусть для простоты система состоит из двух однородных подсистем. Обозначая параметры этих подсистем одним и двумя штрихами, вариации $\delta U'$, $\delta U''$ их энергии представим в виде:

$$\delta U' = T' \delta S' - p' \delta V' + \sum_k \mu_k' \delta N_k'; \quad (4.5.1)$$

$$\delta U'' = T'' \delta S'' - p'' \delta V'' + \sum_k \mu_k'' \delta N_k''. \quad (4.5.2)$$

Если система в целом изолирована, то вариации экстенсивных параметров U , S , V и N_k в подсисте-

мах, вызванные стремлением её к равновесию, подчинены ограничениям:

$$\begin{aligned} \delta U' + \delta U'' = 0; \quad \delta S' + \delta S'' = 0; \quad \delta V' + \delta V'' = 0; \\ \delta N_k' + \delta N_k'' = 0. \end{aligned} \quad (4.5.3)$$

Совместное рассмотрение соотношений (4.5.1–4.5.3) приводит к условиям равновесия, установленным впервые Дж. Гиббсом:

$$T' = T'' \quad (\text{тепловое равновесие}); \quad (4.5.4)$$

$$p' = p'' \quad (\text{механическое равновесие}); \quad (4.5.5)$$

$$\mu_k' = \mu_k'' \quad (\text{материальное равновесие}). \quad (4.5.6)$$

Иной результат получается при использовании принципа максимума энтропии. Если представить энтропию той же системы в виде обратной функции $S = S(U, V, N_k)$, то первая вариация энтропии δS в ней выразится соотношением:

$$\begin{aligned} \delta S = (1/T' - 1/T'')\delta U' + (p'/T' - p''/T'')\delta V' + \\ + \sum_k (\mu_k'/T' - \mu_k''/T'')\delta N_k' = 0. \end{aligned} \quad (4.5.7)$$

Полагая, как обычно, вариации $\delta U'$, $\delta V'$ и $\delta N_k'$ независимыми, придем к следующим условиям равновесия:

$$T' = T''; p'/T' - p''/T''; \mu_k'/T' - \mu_k''/T''. \quad (4.5.8)$$

Несложно заметить, что два последних равенства требуют предварительного выполнения условия теплового равновесия $T' = T''$. Отсюда обычно делается вывод об *особой роли* теплового равновесия, без которого якобы не могут наступить другие виды равновесия, например, материальное равновесие, характеризующееся прекращением обмена k -ми веществами (Р. Хаазе, 1967). Таким образом, применение энергетических и энтропийных критериев равновесия дает различные результаты. Их отличие состоит в том, что во втором случае равенство давлений p и химических потенциалов μ_k подсистем еще не гарантирует условий механического и материального равновесия, найденных Гиббсом. Далеко идущие последствия этого будут рассмотрены ниже.

Глава 5.

ПАРАЛОГИЗМЫ ТЕРМОДИНАМИКИ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ.

Современную термодинамику трудно представить себе без ее приложений к системам, совершающим помимо работы расширения другие виды работ. Такие системы кратко называются «сложными» (В.В. Сычев, 1970). Таковы термодинамика дизельных двигателей, магнетиков, систем в гравитационном поле, в поле излучений, молекулярных сил, сил инерции и т.п. Описание таких систем с единых методологических позиций термодинамики представляет несомненный интерес для современной техники. Однако такое описание неизбежно связано с экстраполяцией понятийной и концептуальной системы классической термодинамики за первоначальные рамки термомеханических систем (с двумя независимыми степенями свободы). Эта экстраполяция чаще всего осуществляется путем «подгонки под классику», т.е. формальным добавлением в ее уравнение новых членов того же вида, что и работа расширения, с переносом на них всех соотношений и понятий равновесной термодинамики. При этом часто упускается из вида специфика равновесной термодинамики как дисциплины, принципиально отличающейся от механики пониманием работы как

количественной меры процесса энергообмена, а не энергопревращения. С этим связано появление целого ряда паралогизмов, суть которых понятна далеко не каждому. Эта глава позволяет лучше понять отличие термодинамики от других фундаментальных дисциплин и избегать ошибок, связанных с подменой работы объемной деформации «другими видами работ».

5.1. Не различение технических и нетехнических работ.

Классическая (равновесная) термодинамика закрытых систем делила внешний энергообмен на *теплообмен* и *работу*, понимая под ними соответственно неупорядоченную (хаотическую) и упорядоченную (направленную) его форму. Эти формы рассматривались как качественно различные и единственно возможные формы энергообмена системы с окружающей средой. При этом никакой принципиальной разницы между работой всестороннего расширения и другими видами работ классическая термодинамика не усматривала. Поэтому казалось вполне естественным применение аналитического выражения 1-го и 2-го начал равновесной термодинамики в форме (1.3.1) к системам, совер-

шающим «другие виды работ». Такие системы стали называть *сложными* или *поливариантными*.

Переход к рассмотрению сложных систем позволил применить термодинамический метод ко многим физико-химическим процессам, что несомненно было прогрессивным явлением. Однако некоторые из дополнительных видов работы (работа ввода, располагаемая, полезная внешняя, техническая и т.п.) выражались при этом одни и те же параметры p и V . Наряду с отсутствием в термодинамике понятия силы это создает значительные трудности в различении этих видов работы и в конечном счете приводит к немалым недоразумениям, из которых не последнее место занимает отмеченное в предыдущей главе утверждение о полной превратимости энергии, подведенной в форме любой работы.

Отмеченное несовершенство классификации работ в термодинамике станет более понятным, если учесть, что работа всестороннего расширения $p dV$ изменяет только внутреннюю энергию системы U , и согласно (1.2.2) не связана с преодолением результирующей сил давления. Как было показано выше, этот вид работы не связан и с преодолением результирующей движущих сил.

Для системы со многими степенями свободы ее внутренняя энергия как функция состояния имеет

вид $U = U(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n)$, и, следовательно, ее полный дифференциал может быть представлен в виде:

$$dU = \sum_i \psi_i d\Theta_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.1.1)$$

где интенсивный параметр

$$\psi_i = (\partial U / \partial \Theta_i) \quad (5.1.2)$$

вслед за Лагранжем нередко называют «обобщенной силой». Между тем параметр ψ_i в отличие от силы \mathbf{F} является величиной интенсивной. Действительно, поскольку координаты состояния Θ_i совместно (и каждая из них по отдельности) характеризуют внутреннюю энергию системы U – величину экстенсивную, они обязаны быть в общем случае также экстенсивными параметрами. В таком случае параметры ψ_i как производные от одной экстенсивной величины по другой, являются величинами интенсивными. Их частным случаем являются температура, давление, химический потенциал и т.д. Другое их отличие от сил \mathbf{F} состоит в том, что они – величины скалярные, поскольку внутренняя энергия U и ее аргументы Θ_i – величины заведомо скалярные. Учитывая это, параметры ψ_i следовало бы называть «обобщенными потенциалами», а не силами.

Согласно (5.1.1), все виды работ W_i , изменяющих внутреннюю энергию U , имеют единое аналитическое выражение:

$$dW_i^H = \psi_i d\Theta_i \quad (5.1.3)$$

Эти виды работы выше были названы *неупорядоченными*. В технической термодинамике их целесообразно назвать также *нетехническими* и обозначить через W_i^H во избежание их отождествления с другой категорией работ, изменяющих внешнюю энергию системы E и названных выше *упорядоченными*. В технической термодинамике, не имеющей дела с работой биологических, космологических и т.п. систем, этот вид работ нередко называю техническими W_i^T . Эти виды работ изменяют положение системы как целого или центра того или иного экстенсивного параметра системы Θ_i (ее массы M , энтропии S , числа молей k -го вещества N_k , заряда Θ_e , импульса \mathbf{P} , его момента \mathbf{M} и т.д.). Элементарная техническая работа i -го рода dW_i^T в термодинамике неизменно связана с изменением не только внутренней U , но и внешней E энергии системы, т.е. затрагивает полную энергию системы $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$. Как и любая упорядоченная работа, она связана с перемещением $d\mathbf{r}_i$ объекта ее приложения Θ_i и потому может быть выражена, как и в механике, произведени-

ем результирующей силы i -го рода \mathbf{F}_i на вызванное ею перемещение $d\mathbf{r}_i$:

$$dW_i^T = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i, \quad (5.1.4)$$

где

$$\mathbf{F}_i = -(\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{r}_i) - \quad (5.1.5)$$

– движущая сила процесса i -го рода в ее обычном (ньютоновском) понимании.

Чтобы выразить эту силу через обычные термостатические переменные Θ_i и ψ_i , воспользуемся представлением всех составляющих \mathcal{E}_i полной энергии \mathcal{E} в виде суммы произведения $\mathcal{E}_i = \psi_i \Theta_i$ (В.Эткин, 2011). Тогда $(\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{r}_i) = \Theta_i (\partial \psi_i / \partial \mathbf{r}_i)$, и в установившихся процессах (где $\partial \psi_i / \partial \mathbf{r}_i = d\psi_i / d\mathbf{r}_i$) выражение (5.1.4) примет вид:

$$dW_i^T = -\Theta_i d\psi_i. \quad (5.1.6)$$

Частным случаем этого выражения является работа газа в потоке – Vdp (А.И.Андрющенко, 1975).

Таким образом, технические и нетехнические виды работ, представленные через одни и те же переменные, отличаются формой своего аналитиче-

ского выражения. Выясним теперь физический смысл этого различия.

Если обозначить изменения координат Θ_i в системе и окружающей среде через $d\Theta_i'$ и $d\Theta_i''$, а потенциалы ψ_i в них – через ψ_i' и ψ_i'' , то в условиях их равновесия этих подсистем ($\psi_i' = \psi_i''$) изменение внутренней энергии U «расширенной» системы (тело + окружающая среда) выразится соотношением:

$$dU = \psi_i' d\Theta_i' + \psi_i'' d\Theta_i''. \quad (5.1.7)$$

Поскольку такая «расширенная» система изолирована, изменение ее внутренней энергии dU в процессе энергообмена с окружающей средой равно нулю, в силу чего мы имеем $d\Theta_i'' = -d\Theta_i'$. Таким образом, в случае совершения нетехнической работы W_i^H мы имеем дело с переносом из одной части такой системы в другую величины Θ_i , служащей носителем i -й формы энергии системы (кратко – энергоносителем). Следовательно, главным отличительным признаком нетехнических работ W_i^H является то, что они сопровождаются переносом энергии i -го рода U_i и её энергоносителя Θ_i из окружающей среды в систему (или наоборот). Это означает, что в обратимом процессе совершения нетехнической работы происходит перенос энергии через границы системы без изменения её формы. Поэтому работу такого ро-

да можно определить как количественную меру процесса энергопереноса. В частности, при обратимом теплообмене тела обмениваются между собой внутренней тепловой энергией, в процессе обратимого расширения – энергией упругой деформации, при электризации – электростатической энергией и т.п. На этом основании и теплоту процесса dQ следует рассматривать как своего рода «микроработу» dW_q^H , связанную с ускорением хаотического движения в системе. К этой же категории работ следует отнести также «работу ввода газа» $W_{вв}^H = \int \psi_v dM$, где $\psi_v = p v$ – так называемый «гидродинамический» потенциал. Все такого рода нетехнические виды работ изменяют только внутреннюю энергию системы и не связаны с преодолением результирующей F_i каких-либо сил. Все виды нетехнических работ $W_i^H = \int \psi_i d\Theta_i$ выражаются графически площадью под кривой процесса в диаграмме $\Theta_i - \psi_i$.

Иного рода работа $dW_i^T = -\Theta_i d\psi_i$, которая связана с изменением положения энергоносителя $\Theta_i = \Theta_i' + \Theta_i''$ в расширенной системе как целом и с преодолением при этом силы F_i . Помимо своего векторного характера (*упорядоченности* движения) она связана с изменением потенциала ψ_i и соответствующей ей формы энергии $\mathcal{E}_i = \psi_i \Theta_i$, т.е. с преобразованием энергии из одной формы в другую. Поэтому техническая работа $W_i^T = -\int \Theta_i d\psi_i$ является *количественной мерой процесса энергопревращения*.

Графически она выражается площадью левее кривой процесса в диаграмме $\Theta_i - \psi_i$. Благодаря такому представлению становится особенно очевидной зависимость упорядоченной и неупорядоченной работы от пути процесса в пространстве указанных переменных, что делает элемент той и другой работы неполным дифференциалом. Лишь в круговых процессах эти работы становятся численно равными. В этом легко убедиться, применяя к членам $-\Theta_i d\psi_i$ преобразование Лежандра $\Theta_i d\psi_i = d\psi_i \Theta_i - \psi_i d\Theta_i$:

$$\oint dW_i^T = - \oint \Theta_i d\psi_i = \oint d(\psi_i \Theta_i) + \oint \psi_i d\Theta_i = \oint dW_i^H, \quad (5.1.8)$$

Поскольку круговой интеграл от любой функции состояния, в том числе $\oint d(\psi_i \Theta_i)$, всегда равен нулю, то в любом цикле $W_{ц}^T = W_{ц}^H$. Это и объясняет, почему в термодинамике циклов тепловых машин не было необходимости различать техническую и нетехническую работу. Необходимость в этом возникла только при изучении одиночных процессов, например, процесса расширения пара или газа в струйных преобразователях энергии. Тогда и проявился разницей в названиях упорядоченных видов работы, которую разные авторы именовали «работой газа в потоке», «располагаемой», «полезной внешней», «технической» и т.п. Неудовлетвори-

тельность всех этих терминов состоит в том, что упорядоченная работа может совершаться не только в потоке и быть не только внешней, но и внутренней, не только полезной, но и диссипативной, не только технической, но и биологической, геофизической, космологической и т.п.

Таким образом, мы приходим к выводу, что «работа работе – рознь», и что истинная «линия водораздела» проходит не между теплотой и работой, а между двумя принципиально различными формами энергообмена – энергопереносом и энергопревращением, количественными мерами которых является соответственно нетехническая W_i^H и техническая W_i^T работа.

5.2. Некорректное обобщение основного уравнения термостатики.

Желая обобщить аналитическое выражение 1-го начала равновесной термодинамики (1.3.3) на системы, совершающие помимо работы расширения другие виды работ, его часто записывают в виде:

$$dU = TdS - pdV + dW_i, \quad (5.2.1)$$

понимая под W_i «другие виды работ». К ним обычно относят работу поверхностного натяжения, ввода вещества или заряда, проталкивания, поляризации,

намагничивания, ускорения, работу газа в потоке и т.п. В частности, применительно к поверхностным явлениям работа сил поверхностного натяжения σ_f записывается в виде (Сычев В., 1970):

$$dW_f = \sigma_f df, \quad (5.2.2)$$

где в качестве обобщенной силы ψ_i фигурирует поверхностное натяжение, а роль координаты Θ_i выполняет поверхность тела f . Тем самым игнорируется то обстоятельство, что система, фазы которой разделены поверхностью f , является пространственно неоднородной, т.е. внутренне неравновесной, что исключает, строго говоря, применение к ней уравнений равновесной термодинамики. Это становится очевидным, если работу сил поверхностного натяжения dW_f выразить через перепад давлений p' , p'' на границе раздела фаз (Эткин В., 1985):

$$dW_f = (p' - p'')dV'. \quad (5.2.3)$$

Столь же часто в роли обобщенных сил оказываются напряженности электрического \mathbf{E} , магнитного \mathbf{H} и других внешних силовых полей, а в качестве сопряженных с ними обобщенных координат Θ_i – векторы поляризации \mathbf{P} и намагниченности \mathbf{M} . Между

тем диэлектрики и магнетики – внутренне неравновесные системы, в чем несложно убедиться, наблюдая в них процессы релаксации после их изоляции от этих полей.

Нередко выражение (5.2.1) применяют также к анализу процессов сложной деформации, заменяя давление p тензором давлений \mathbf{P} , а объем V – тензором деформаций. При этом ускользает от внимания, что этот тензор содержит компоненты, характеризующие отклонение системы от состояния равновесия, т.е. описывающие процессы в неравновесных системах. Это можно показать на простейшем примере равномерного растяжения стержня длиной ℓ , работу деформации которого dW_ℓ обычно выражают в виде:

$$dW_\ell = F_\ell d\ell . \quad (5.2.4)$$

Зесь роль ψ_i играет модуль растягивающей силы F_ℓ , а роль Θ_i – длина стержня ℓ . Между тем стержень в напряженном состоянии также представляет собой неравновесную систему, состояние различных частей которой изменяется противоположным образом (смещения $d\ell'$, $d\ell''$ различных половинок стержня в системе центра его массы имеют противоположный знак.

Дело доходит даже до того, что уравнение (5.2.1) применяют к системам, находящимся в поле

тяжести, где под ψ_i понимается сила тяжести $M\mathbf{g}$, а под Θ_i – расстояние R между гравитирующими телами. Между тем, как известно, работа перемещения тела в поле тяжести не влияет на его внутреннее состояние и никоим образом не может входить в уравнение баланса внутренней энергии U (Р. Хаазе, 1967; И. Базаров, 1991). Это касается не только координат \mathbf{r}_m центров массы или инерции системы, но и координат \mathbf{r}_i центра любой другой величины Θ_i , относящейся к внутренним параметрам системы, т.е. определяющей внешнюю энергию системы.

Дополнение соотношения (5.2.1) сходными по структуре с (5.2.4) членами под видом просто «других видов работ, совершаемых системой», ведет к ряду паралогизмов, зачастую остающихся незамеченными ввиду их неочевидности. Чаще всего такая «подгонка под классику» прикрывает завуалированный переход к рассмотрению пространственно неоднородных сред, что выходит за рамки равновесной термодинамики. Таковы, например, однородно поляризованные среды, находящиеся в электрическом поле \mathbf{E} . Отсюда, в частности, – ложное представление о том, что техническую (полезную внешнюю) работу W_i^T можно получить и от равновесной адиабатически изолированной системы за счет убыли ее внутренней энергии. Формально это не нарушает баланса энергии в форме (5.2.1), согласно ко-

торой при $S, V = \text{const}$ дополнительная работа dW_i численно равна убыли $-dU$ внутренней энергии. Однако это находится в вопиющем противоречии со 2-м началом термодинамики, согласно которому внутренняя энергия U не может самопроизвольно превратиться во внешнюю E . Это возможно только в неравновесных системах (например, в гетерогенных химически реагирующих средах), полная энергия которых включает в себя упорядоченную часть. Это широко используется в топливных и гальванических элементах. Однако в таких системах полную энергию \mathcal{E} никоим образом нельзя отождествлять с внутренней энергией U , поскольку последняя в законе сохранения энергии (1.3.4) представляет собой ее рассеянную (неработоспособную) часть. Это указывает на некорректность деления в неравновесных системах энергии на внешнюю и внутреннюю. Она устраняется делением энергии на *упорядоченную* и *неупорядоченную* (В.Эткин, 2011).

Таким образом, появление в одном выражении (5.2.1) членов, содержащих под видом «обобщенных сил» и «обобщенных координат» не только внутренние, но и внешние переменные, означает непонимание исследователями различия внутренней и внешней энергии. Такого рода методологические ошибки вдвойне опасны, поскольку они глубоко укоренились в сознании исследователей, и остаются для многих из них до сих пор незамеченными.

5.3. Изучение потоков методами термостатики.

Известно, что равновесная термодинамика изучает только квазистатические (бесконечно медленные) процессы. Тем не менее существует термодинамика движущихся газов и паров. Возникает естественный вопрос: насколько обоснована такая подмена? Ведь потоки газов и жидкостей, изучаемые гидроаэродинамикой – явно неравновесные, и к тому же открытые системы.

Изучая этот раздел термодинамики с этих позиций, можно заметить целый ряд упрощений задачи, представляющих собой явную «подгонку под классику». Во-первых, термодинамика потоков ограничивается изучением установившихся течений, при которых состояние элементов жидкости в каждой точке поля скоростей или давлений остается неизменным (стационарным), как и в равновесных системах. Во-вторых, в качестве объекта исследования рассматривается единица массы жидкости или газа с тем, чтобы свести поток как открытую систему к закрытой системе неизменной массы. В третьих, предполагается, что к потоку применимы все законы термодинамики в форме равенств, несмотря на нестатичность протекающих в них процессов. В-четвертых, принимается, что единица массы жидкости или газа, занимающая определенный участок канала с переменным давлением и температурой, оста-

ется пространственно однородной. В-пятых, вместо полной энергии потока рассматривалась «энтальпия торможения потока» $H^* = H + Mv^2/2$, т.е. та внутренняя энергия системы, которую приобрела бы она после совершения над ней работы ввода $W_{вв} = \int pvdM$ того же вещества с массой M и превращения ее внешней кинетической энергии $E^k = Mv^2/2$ во внутреннюю тепловую энергию. При этом само понятие энтальпии (теплосодержания) системы $H = U + pV$ вводилось путем формального применения преобразования Лежандра $p dV = dpV - V dp$ к аналитическому выражению 1-го начала термодинамики неподвижных газов (1.5.1):

$$TdS = dH - Vdp. \quad (5.3.1)$$

Формализм этого приема усугублялся заменой выражения $(d\mathbf{r} \cdot \nabla)p$, характеризующего изменение давления вдоль канала на полный дифференциал давления dp однородной системы, а также подменой внешней потенциальной энергии газа в поле с давлением p работой его ввода в систему при неизменном ее давлении и удельном объеме ($p, v = \text{const}$), которая к тому же определяется как воображаемая работа сжатия газа $W_c = \int p dV = \int p v dM$, отделенного от вводимого газа мысленной перегородкой (М. П. Вукало-

лович, И. И. Новиков, 1968; А. И. Андрющенко, 1975 и др.).

Еще одна условность заключалась в трактовке члена $-Vdp$ в уравнениях термодинамики неподвижных систем как «располагаемой», «технической» работы газа в потоке $dW_p^T = -(\mathbf{dr} \cdot \nabla)p$, хотя такая работа может совершаться только при наличии градиента давления ∇p .

Все эти искусственные приемы применяются для того, чтобы оправдать использование понятийной системы и математического аппарата равновесной термодинамики закрытых систем к открытой пространственно неоднородной системе, каковой является газ в потоке. Это чрезвычайно затрудняет понимание этого раздела термодинамики (А. Котин, 1976). Все они исчезают при исследовании движущихся газов с позиций неравновесной термодинамики, оперирующей градиентами потенциалов и не исключающей применение понятий времени, скорости и силы (В.Эткин, 1991).

5.4. Неувязки термодинамики химически реагирующих сред.

Одним из наиболее значимых приложений классической термодинамики явилась химия (термохимия). Эта дисциплина, как известно, имеет дело в основном с внутренними необратимыми процессами изменения состава системы при химических превращениях, фазовых переходах, образовании растворов, смесей и т.п. Между тем методы классической термодинамики применимы, как известно, только к равновесным системам. Это трудность впервые остроумнейшим способом преодолел Дж. Гиббс, который свел внутренние процессы к обратимым (квазистатическим) процессам обмена между системой и окружающей средой k -ми веществами, которые также изменяют состав системы. С этой целью он ввел понятие компонентов системы, масс M_k или числа молей N_k которых в открытых системах являются независимыми переменными. Предложенное им обобщение уравнения 1-го и 2-го начал термодинамики имело вид:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (5.4.1)$$

Тем самым Гиббс ввел в рассмотрение наряду с теплообменом и работой еще одну категорию про-

цессов массообмена, характеризующуюся последним членом соотношения Гиббса (5.4.1). Этот процесс неразрывно связан с совершением работы ввода k -го вещества в область с давлением p и с переносом с массой внутренней тепловой энергии, и в то же время не сводим ни к теплообмену, ни к работе. Частным случаем такого процесса является диффузия k -х веществ через границы системы. Этот процесс существенно отличается от необратимого процесса самопроизвольного перемешивания тех же веществ внутри системы, т.е. диффузии в ее истинном смысле (от лат *diffusio* – растекание) и представляет собой еще один прием «подгонки под классику». Поэтому было естественно ожидать, что с развитием неравновесной термодинамики он уступит место более детальному рассмотрению с учетом всех особенностей «избирательного» взаимодействия компонентов системы. Однако теория необратимых процессов предпочла использовать гиббсовскую экстраполяцию равновесной термодинамики (С.Р. де Гроот, П.Мазур, 1964; Р.Хаазе, 1967).

Более реальный шаг в направлении термодинамического описания химических превращений сделал в 1933 г. Де – Донде (1984). Он учел, что изменения массы k -х веществ M_k или чисел их молей N_k может быть вызвано не только переносом их через границы системы, но и вследствие внутренних химических, фазовых, изотопных и т.п. превращений

внутри системы. При этом химические реакции как независимые процессы отличаются соблюдением определенного «стехиометрического» соотношения между числами молей N_k реагентов, в результате чего последние перестают быть независимыми. В этом случае для определения какой-либо r -й химической реакции как независимого процесса необходимо найти специфическую координату такого процесса, которая не изменялась бы при протекании других процессов. В качестве таковой де Донде предложил рассматривать степень полноты ξ_r какой-либо r -й реакции, определяемую соотношением:

$$d\xi_r = dN_k/v_{kr} , \quad (5.4.2)$$

где v_{kr} – стехиометрические коэффициенты k -х веществ в r -й реакции вида $\nu_A + \nu_B = \nu_C + \nu_D$ с веществами A, B, C, D , записанной для компактности в виде соотношения $\sum_k \nu_{kr} = 0$. Это соотношение отражает закон сохранения массы в химических реакциях. При этом коэффициенты ν_{kr} принимаются по договоренности отрицательными для реагентов и положительными для продуктов реакции). Благодаря такой записи ξ_r принимает единое значение для всех участников r -й реакции, изменяющееся от 0 до 1 по мере ее завершения.

Воспользовавшись соотношением (5.4.1) между массой k -го вещества, участвующего в r -й реакции M_{kr} и координатой ξ_r , и принимая во внимание, что $dM_k = \sum_k dM_{kr}$, он придал соотношению (5.4.1) вид:

$$dU = TdS - pdV - \sum_r A_r d\xi_r, \quad (5.4.3)$$

где $A_r = - \sum_k v_{kr} \mu_k$ — так называемое «средство» (максимальная работа) r -й химической реакции.

Так возникла химическая термодинамика, добившаяся больших успехов в изучении внутренних процессов в гетерогенных по составу и другим свойствам системах.

Однако возможность подмены внутренних необратимых процессов обратимыми процессами внешнего энергообмена далеко не всегда адекватна и бесспорна. В особенности это касается процессов диффузионного перемешивания, характеризующегося выравниванием концентраций компонентов при неизменном их количестве и сохранении состава системы в целом. Замена этих процессов обратимыми процессами обмена k -ми веществами между системой и окружающей средой означает переход к качественно иным процессам *изменения состава* системы, которые принципиально отличаются от химических реакций *отсутствием стехиометрического соотношения* между компонентами. Эти процессы

смесеобразования предваряют химические реакции и сопровождаются уменьшением сродства реакции. Это является одной из причин того, что сродство реакции не всегда является ее движущей силой (Г.П.Гладышев, 1988).

Далее, применение выражения (5.4.3) к химическим реакциям основано на замене нестатических химических реакций квазистатическими изменениями состояния реагирующей смеси, т.е. на предположении о возможности обеспечения состояния так называемого «заторможенного равновесия». Оба этих допущения в достаточной мере противоречивы. Действительно, допуская возможность квазистатического проведения химической реакции, мы предполагаем начальное и конечное состояние химически реагирующей системы равновесным. Однако тот же переход из начального состояния в конечное может быть и нестатическим (протекать с конечной скоростью). При этом и начальное, и конечное состояния, разумеется, неравновесны. Выходит, одно и то же состояние одновременно является и не является состоянием равновесия (И.Р.Кричевский, 1970). Не менее искусственно и второе положение, основанное на придумывании способа обратимого (квазистатического) проведения процесса. Оно основано на предположении о существовании воображаемых полупроницаемых перегородок, позволяющих хотя бы в принципе построить так называемый «ящик

равновесия», предложенный в 1884 г. Вант-Гоффом. В этом устройстве сами химические реакции заменяются квазистатическими процессами расширения компонентов реагирующей смеси через полупроницаемые перегородки в отдельных цилиндрах с поршнями, которые осуществляют ввод реагентов и вывод воображаемых «продуктов реакции». Тем самым химическая реакция подменяется процессами избирательного массообмена, как и в методе Гиббса. Здесь мы вновь сталкиваемся с проблемой допустимости подмены реальных необратимых процессов мысленным экспериментом с воображаемыми перегородками, в принципе чуждой термодинамическому методу.

Еще менее заметно противоречие, связанное с тем, что последний член соотношения (5.4.3) отличен от нуля только в том случае, когда химические потенциалы вводимых в систему реагентов μ_k не равны их равновесным значениям $\bar{\mu}_k$ (при $\xi_r = 1$). Между тем в исходном соотношении Гиббса (5.4.1) под μ_k понималось именно это их равновесное значение $\bar{\mu}_k$. В самом деле, в соответствии с (5.4.1) потенциал компонента $\mu_k = (\partial U / \partial N_k)$, т.е. представляет собой частную производную от энергии системы U по числу молей N_k вводимого компонента в условиях постоянства энтропии S , объема V и чисел молей N_l всех других веществ. Это означает, что какие—

либо химические реакции в системе исключены, т.е. смесь веществ химически равновесна. Иными словами, соотношение Гиббса (5.4.1) применяется без каких – либо оговорок и обоснований к локально (химически) неравновесным системам с протекающими в них необратимыми процессами. Столь формальный перенос соотношений равновесной термодинамики на неравновесные системы без каких–либо корректив в ее базовых концепциях не мог не отразиться на последующих приложениях термодинамики, в чем мы убедимся ниже.

5.5. Необоснованный перенос термодинамики на процессы излучения.

Принято считать, что законы термодинамики универсальны в том отношении, что применимы к системам из большого числа частиц любой природы, т.е. как к континуальным, так и к дискретным системам, как к веществу, так и к полю (И.П.Базаров, 1991).

Этим обусловлены попытки представить излучение как некоторый гипотетический «фотонный газ», взаимодействующий с окружающими телами и находящийся с ними в тепловом равновесии. Впервые эту мысль выразил Б.В. Голицын (1893) в докторской диссертации, где он наделил излучение определенной температурой и энтропией – параметрами, имеющими смысл только для хаотической формы движения.

Привлекательность такого подхода была изначально обусловлена возможностью термодинамическим путем подтвердить ряд закономерностей, найденных ранее экспериментальным путем. В их числе – существование давления излучения; закон Кирхгофа о независимости отношения излучательной и поглощательной способности от природы вещества; закон Стефана-Больцмана о зависимости плотности излучения от 4-й степени температуры и закон Вина о существовании максимума спектральной плотно-

сти излучения (И.П.Базаров, 1976). Однако не следует забывать, что в основе большинства этих доказательств лежат мысленные эксперименты и гипотезы, чуждые термодинамическому методу. Это приводит к ряду паралогизмов. В качестве примера отметим вывод о том, что процесс разложения пучка света на составляющие сопровождается возрастанием энтропии, хотя с помощью зеркал его можно сделать обратимым (И.П.Базаров, 1976). Не менее противоречив вывод о том, что к двум пучкам света, исходящим из одного источника, следует применять иные правила сложения энтропии, нежели к лучам иного происхождения (там же).

Между тем с позиций классической физики электромагнитное излучение представляет собой совокупность волн различной частоты ν (от 0 до ∞), амплитуды A_ν и фазы, которые некоторым образом распределены по всему спектру излучений. При этом к тепловому излучению относится только чрезвычайно малая его часть в диапазоне длин волн от 0,4 до 4 мк, которая рассеивается телами, т.е. воспринимается ими как теплота. Остальная часть излучения никоим образом не может быть отнесена к хаотической форме движения материи. К тому же температура как потенциал, определяющий условия теплового равновесия, существует только для так называемых абсолютно черных тел (АЧТ), условно поглощающих все падающее на них излучение.

Лишь для них справедлив, как известно, закон Стефана-Больцмана, обуславливающий лучистое равновесие равенством четвертых степеней абсолютной температуры вещества и излучения, исходящего из некоторой полости с идеально отражающими стенками. У реальных (цветных) тел диапазон поглощаемых частот несравненно меньше диапазона колебаний электромагнитного поля. Поэтому для них этот закон нарушается, что формально учитывается поправкой, именуемой степенью черноты тела. Таким образом, равенство четвертых степеней температуры еще не характеризует тепловое равновесие реальных тел с излучением.

Далее, представление о существовании теплового равновесия вещества с излучением приемлемо только в том случае, если бы равновесие между ними достигалось в процессе обмена между ними энергией в одной и той же форме теплообмена, как это рассматривалось в термодинамике. Только тогда можно воспользоваться предложенным термодинамикой методом установления условий равновесия. Этот метод предполагает, что экстенсивные Θ_i' , Θ_i'' и интенсивные ψ_i' , ψ_i'' параметры излучающего тела имеют смысл соответственно энтропии S и абсолютной температуры T излучающего тела и самого излучения. Тогда, воспользовавшись соотношением (4.1.6), найдем, что их тепловое равновесие характеризуется равенством этих температур.

Однако равновесие может наступить не только при теплообмене, но и в процессе превращения одной формы энергии, если вещество и излучение обмениваются энергией в равных количествах. В отличие от термодинамического равновесия, характеризующегося прекращением каких бы то ни было макропроцессов, такое равновесие носит динамический характер и не исключает превращения веществом поглощаемой им лучистой энергии в тепловое излучение. В этом случае баланс энергии поддерживается за счет равенства сил, с которыми вещество воздействует на поле излучений, а оно – на вещество. В таком случае вещество и излучение характеризуются потенциалом, отличным от температуры. Найти этот потенциал несложно, если воспользоваться известным выражением плотности энергии любой волны (Ф.Крауфорд, 1965):

$$\rho E_{\text{в}} = \rho A_{\text{в}}^2 v^2 / 2 , \quad (5.5.1)$$

где ρ – плотность среды, переносящей колебания; $E_{\text{в}}$ – энергия волны. Сопоставляя полный дифференциал этого выражения

$$dE_{\text{в}} = \rho A_{\text{в}} v d(A_{\text{в}} v). \quad (5.5.2)$$

со сходным ему по структуре выражением $\psi; d\Theta_i$ находим, что роль потенциала лучистой формы энергии играет величина ψ_v , выражаемая произведением амплитуды волны A_v и её частоты ν (В.Эткин, 2013).

В соответствии с этим движущая сила процесса переноса лучистой энергии выражается отрицательным градиентом амплитудно-фазового потенциала $\text{grad}\psi_v$, т.е. в принципе так же, как и для других форм энергии. С этих позиций лучистый теплообмен – это лишь часть лучистого энергообмена, возникающего при нарушении равновесия эфира с излучением. Такой энергообмен, как известно, вызывает в телах самые различные эффекты, включая нагрев, оптические явления, поляризацию, ионизацию, фотоэмиссию, фотосинтез, флуоресценцию, фотоядерные реакции и т.д. Таким образом, отождествлять форму энергообмена с формой восприятия его телами недопустимо. Это подчеркивал и Г.Герц, считавший, что свойства тел не адекватны свойствам электромагнитного поля. Поэтому у Голицина и его последователей не было никаких оснований говорить о тепловом характере равновесия тел с полем излучений и наделять излучение температурой и энтропией – свойствами, характерными для вещества. Не случайно А.Г. Столетов, физик с мировым именем, отозвался о работе Б.В.Голицина одной фразой: «в этой диссертации все верное не ново, а все новое – неверно».

В результате такого рода «подгонки под классику» термодинамика не только утратила статус теории, следствия которой имеют характер нереложных истин, но и привела к необоснованному распространению понятия температуры на космическое (так называемое «реликтовое») излучение, носящее упорядоченный (волновой) характер.

Глава 6.

ПАРАЛОГИЗМЫ ТЕОРИИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ.

Возросший интерес техники к явлениям на стыках наук и осознание их тесной связи с явлениями диссипации энергии привели к созданию в начале XX столетия термодинамической теории скорости релаксационных процессов (Л. Онсагер, 1931; И. Пригожин, 1947, 1955; Г. Казимир, 1945; К. Денбиг, 1951; Де Гроот С., 1952, 1962; Ж. Майкснер, 1954; И. Дьярмати, 1960, 1970; Р. Хаазе, 1962 и др.). Это направление в макроскопической физике получило название теории необратимых процессов (ТНП). Оно обогатило теоретическую мысль рядом новых принципов общезначимого значения (взаимности, минимального производства энтропии), и внесло заметный вклад в познание глубинных взаимосвязей разнородных явлений. Этот вклад был оценен присуждением в этой области двух нобелевских премий (Л. Онсагер, 1968, И. Пригожин, 1977).

Однако теория необратимых процессов (ТНП) была построена путем экстраполяции понятийной и концептуальной основы равновесной термодинамики на нестатические процессы с привлечением ряда дополнительных гипотез, постулатов и соображений статистико-механического характера. Это привело к утрате ею полноты и строгости, свойственных клас-

сическому термодинамическому методу, что привело к возникновению целого ряда паралогизмов. Их анализу и посвящена эта глава.

6.1. Ограниченность теории релаксационными процессами.

Неравновесная термодинамика, созданная в основном трудами ученых бельгийско-голландской школы, была отнюдь не единственной попыткой «перекинуть мостик» между обратимыми и необратимыми процессами. Первую попытку применить термодинамику к анализу необратимых процессов предпринял В. Томсон (1854) при создании теории термоэлектричества. Он предложил метод исследования, основанный на расчленении явления на обратимую и необратимую части с последующим применением уравнений равновесной термодинамики к его обратимой части (которая изменяет свой знак при изменении направления процесса). Впоследствии этот метод, названный «*псевдотермостатическим*», был с успехом применен для решения ряда конкретных задач.

Следующий шаг в этом направлении был сделан только в 1931 г. Л. Онсагером. Свою теорию скорости релаксационных процессов (названную им «квизитермодинамической») он построил на основе вы-

ражения для скорости возникновения энтропии dS/dt , выделяя тем самым из реальных явлений их необратимую (диссипативную) часть. Если параметры неравновесного состояния x_1, x_2, \dots, x_n (температура T , давление p , концентрации k -х веществ c_k и т.д.) отличаются от своих равновесных значений $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0}$ на величину $\alpha_i = x_i - x_{i0}$, естественно предположить, что разность энтропий текущего S и равновесного S_0 состояний $\Delta S = S - S_0$ является некоторой функцией $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. В таком случае причину возникновения i -го скалярного процесса (названную Л. Онсагером термодинамической силой X_i) и обобщенную скорость этого процесса (названную им не совсем удачно потоком J_i) можно было найти из выражения для скорости возникновения энтропии:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial \alpha_i) d\alpha_i / dt = \sum_i X_i J_i, \quad (6.1.1)$$

где

$$X_i = (\partial S / \partial \alpha_i); \quad J_i = d\alpha_i / dt. \quad (6.1.2)$$

Таким образом, сила X_i приобрела у Онсагера совершенно иной смысл, чем в механике Ньютона, и рассматривалась как некоторая мера отклонения системы от внутреннего равновесия по одному из параметров. При этом Онсагер постулировал, что при небольших отклонениях от термодинамического

равновесия любой из потоков J_i линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил X_j :

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (6.1.3)$$

Эти законы процессов релаксации Онсагер назвал «феноменологическими», как и входящие в них коэффициенты L_{ij} . Недиагональные слагаемые ($i \neq j$) в матричной форме (6.1.3) были введены Онсагером для учета разнообразных эффектов «наложения» (взаимосвязи) релаксационных процессов, протекающих одновременно в одних и тех же областях пространства.

Наиболее важным в теории Онсагера явилось доказательство им условия симметрии матрицы феноменологических коэффициентов L_{ij} ($i \neq j$):

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (6.1.4)$$

Равенство «недиагональных» феноменологических коэффициентов L_{ij} и L_{ji} было названо им «соотношениями взаимности». Они уменьшают число подлежащих экспериментально определению коэффициентов L_{ij} от n (при чисто эмпирическом описании) до $n(n+1)/2$ (где n – число независимых потоков) и позволяют установить неизвестные ранее

взаимосвязи между скоростями разнородных стационарных необратимых процессов. Для доказательства этих соотношений Л.Онсагер привлек принцип микроскопической обратимости, теорию флуктуаций, и предположение о линейном характере их затухания. Все эти соображения выходили за рамки термодинамики, поэтому Л.Онсагер не случайно назвал свою теорию «*квазитермодинамикой*». Это тем более оправдано, что понятие потока было в принципе чуждо классической термодинамике.

Справедливости ради следует отметить, что идеи переноса стали проникать в термодинамику значительно раньше Л.Онсагера. Первым идею существования потоков энергии выдвинул российский профессор Н. Умов (1873), который записал закон сохранения энергии применительно к элементам массы упругодеформированных сред в дифференциальной форме:

$$\partial \rho \varepsilon / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}_\varepsilon^0 = 0 . \quad (6.1.5)$$

Здесь ρ , ε – плотность системы и ее удельная энергия; \mathbf{j}_ε^0 – локальная плотность потока энергии через неподвижные границы системы; t – время.

Другим крупным шагом было применение Г. Яуманом (1911) понятия потока применительно к энтропии. Это, заметим, было весьма непривычно в

связи со статистико-механической трактовкой энтропии как меры вероятности состояния, в отношении которой идея переноса лишена всякого смысла.

Г. Яуман предложил и уравнение баланса энтропии:

$$\rho \partial s / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}_s = \sigma_s, \quad (6.1.6)$$

котором скорость изменения удельной энтропии s представлена как следствие, с одной стороны, ее переноса через границы системы потоком энтропии с плотностью \mathbf{j}_s , Вт/м²·К, а с другой стороны – наличия ее внутренних источников с объемной плотностью σ_s . Несколько позже Де Донде (1927) связал источник энтропии σ_s со скоростью r -х химических реакций в единице объема системы w_r и средством A_r этих реакций:

$$\sigma_s = \sum_r A_r w_r / T. \quad (6.1.7)$$

Однако интенсивное развитие термодинамической теории переноса и ее приложений к разнообразным физико-химическим процессам началось только после публикации трудов Л.Онагера. Особенно бурным оно стало после 2-й мировой войны в связи с такими приложениями, как разделением изотопов урана, ракетная техника, физика плазмы, мембранные технологии и т.п. Благодаря обобщающим ра-

ботам Г. Казимира (1945); И. Пригожина (1947, 1976 и др.); К. Денбига (1951); С. Де Гроота (1952, 1962); Ж. Майкснера (1954); И. Дьярмати (1960, 1970); Р. Хаазе (1962) и др. эта теория выделилась в самостоятельную область термодинамики со своим методом и определенным кругом решаемых задач.

Вместе с тем теория необратимых процессов переноса так и не затронула процессы полезного преобразования энергии в различного рода машинах, что составляло основу и область наибольшего интереса энергетиков. Связано это с тем, что ТНП, базирующаяся на принципе возрастания энтропии, ограничивается изучением процессов рассеяния типа теплопроводности, электропроводности, диффузии, а также эффектов их наложения. Кроме того, она ограничена состояниями вблизи равновесия, где процессы релаксации могут быть аппроксимированы линейными законами. Эта ограниченность была преодолена сравнительно недавно созданием теории, которая в отличие от «псевдотермостатики» В. Томсона и «квазитермодинамики» Л. Онсагера не исключает из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) часть явления и охватывает всю область реальных процессов (от обратимых до чисто диссипативных). Термодинамическая теория такого типа была названа нами энергодинамикой (В. Эткин,

2008). Она позволяет критически оценить гипотезы и постулаты, положенные в основание ТНП.

6.2. Неоднозначность выбора потоков и движущих сил.

Наиболее трудоемкую часть в приложениях теории необратимых процессов представляет нахождение уравнений баланса массы, импульса, заряда, момента количества движения и энергии, которые позволят в дальнейшем составить уравнение баланса энтропии (6.1.1) и из него найти движущие силы и обобщенные скорости рассматриваемых процессов. Поскольку классическая термодинамика не оперирует временем в качестве физического параметра, все эти сведения должны были привлекаться извне из других фундаментальных дисциплин, которые игнорировали необратимость и потому не требовали квазистатичности протекающих процессов. В частности, составление уравнений баланса кинетической и потенциальной энергии требовало знания механики, электродинамики, физической химии и т.п., т.е. владения основами всех этих дисциплин. Последнее обстоятельство до сих пор исключает возможность введения курса ТНП в учебные планы высших учебных заведений.

Паралогизм методологии ТНП заключается в том, что выделение из уравнений баланса энергии, массы, заряда и импульса членов, характеризующих «производство энтропии», осуществляется путем исключения из них членов, ответственных за полезное преобразование энергии, т.е. как раз тех членов, которые в первую очередь интересуют техническую термодинамику. Это не только резко усложняет исследование реальных процессов, включающих обратимую составляющую, но и «выплескивает с водой и ребенка», ограничивая сферу ее применимости.

Не менее противоречива и «*гипотеза локального равновесия*» И. Пригожина (1947), положенная им в основание линейной теории стационарных необратимых процессов. Эта гипотеза оправдывает применение математического аппарата равновесной термодинамики для составления указанных уравнений баланса энтропии. Согласно ей, в элементах неравновесного континуума существует локальное равновесие (несмотря на протекание в них необратимых процессов), а их состояние характеризуется тем же набором переменных, что и в равновесии (несмотря на применение новых параметров – термодинамических сил X_i), так что к этим элементам применимы все соотношения равновесной термодинамики в форме равенств (несмотря на неизбежный переход их в неравенства для необратимых процессов). В таком случае диссипативной функции $T\sigma_s$,

характеризующей скорость рассеяния энергии в исследуемой системе, можно придать вид

$$T\sigma_s = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i + T \sum_r A_r w_r, \text{ Вт/м}^3. \quad (6.2.1)$$

Здесь первая сумма характеризует векторные, а вторая – скалярные процессы (например, гомогенные химические реакции).

Еще одним серьезным недостатком ТНП является возможность произвольного разбиения произведения $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$ и $A_r w_r$ на отдельные сомножители. Единственным требованием при этом является условие, чтобы потоки \mathbf{J}_i были линейно независимы и в равновесии обращались в нуль вместе с термодинамическими силами \mathbf{X}_i . Это вносит неопределенность в сами понятия силы и потока как обобщенной скорости переноса, поскольку позволяет придавать им различный физический смысл и размерность. В частности, термодинамические силы могут представляться через градиенты $\nabla\psi_i$ обобщенного потенциала ψ_i любым из выражений $\nabla\psi_i$; $T^{-1}\nabla\psi_i$; $\nabla(1/\psi_i)$; $\Theta_i \nabla\psi_i/T$ и т.д. (Де Гроот, 1956).

Сказанное относится также и к потокам \mathbf{J}_i , которые могут иметь различную размерность и смысл в зависимости от способа разбиения произведения $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ на сомножители. К тому же в ТНП вслед за Он-

сагером потоками часто называют обобщенные скорости скалярных процессов $w_i = d\Theta_i/dt$, например, химических реакций, что в этимологическом отношении противоречит определению потока как чему-то, перемещающемуся в пространстве. Это не только затрудняет понимание теории необратимых процессов, но и серьезно осложняет ее использование. Всего этого можно избежать, отказавшись от нахождения сил и потоков на основе выражения производства энтропии (6.1.1). Вместо этого следует использовать известное из аналитической механики определение силы \mathbf{F}_i как производной от энергии системы по пространственной координате \mathbf{r}_i (5.1.5). В таком случае термодинамические силы $\mathbf{X}_i = \mathbf{F}_i/\Theta_i$ могут быть найдены непосредственно как удельные значения сил \mathbf{F}_i , т.е. как интенсивные величины, выражающиеся через градиенты $\nabla\psi_i$ обобщенных потенциалов ψ_i . Тогда и потоки \mathbf{J}_i получат общепринятый вид произведения переносимой силой величины Θ_i на скорость ее переноса \mathbf{v}_i :

$$\mathbf{J}_i = \Theta_i \mathbf{v}_i. \quad (6.2.2)$$

При этом не понадобятся никакие уравнения баланса энтропии и других термодинамических параметров, а потоки \mathbf{J}_i и силы \mathbf{X}_i приобретут вполне определенный и неизменный для всех процессов смысл обобщенной скорости процесса и его движущей силы, не зависимо от того, чем он вызван – дис-

сипацией или совершением обратимой работы. Не менее важно, что при таком подходе, принятом энергодинамикой, появится возможность исследовать не только релаксационные (предельно необратимые) явления, но и процессы полезного преобразования энергии, в первую очередь интересующие инженеров.

6.3. Паралогизм принципа линейности Онсагера.

Постулируя уравнения (6.1.3), Л.Онсагер расходился с многовековыми устоями механики, согласно которым каждому независимому процессу (перемещения, ускорения, установления механического равновесия и т.п.) соответствовала единственная (результатирующая) сила, с исчезновением которой этот процесс прекращается. Его кинетические законы отличались и от эмпирических законов Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п., которые также содержали единственную движущую силу:

$$\mathbf{J}_i = L_i \mathbf{X}_i, \quad (6.3.1)$$

где \mathbf{J}_i – потоки тепла, заряда, k -го вещества, фильтра, импульса и т.д.; \mathbf{X}_i – градиенты температуры, электрического потенциала, концентрации k -го вещества, давления, компоненты скорости и т.п.; L_i –

коэффициенты теплопроводности, электропроводности, диффузии, фильтрации, вязкого трения и др.

Не соответствовали они и уравнениям анизотропной теплопроводности и электропроводности, которые, по собственному признанию Л.Онсагера, послужили прообразом его феноменологических законов. Эти законы содержали лишь компоненты единственной силы – соответственно взятого с обратным знаком градиента температуры ∇T и напряженности ∇E электрического поля E .

Казалось бы, и феноменологические законы векторных процессов переноса в системе со многими степенями свободы следовало бы формулировать на тех же принципах, заменяя термодинамическую силу с различной размерностью главным вектором (результатирующей) всех действующих в системе сил $\mathbf{F}_i = \Theta_i \mathbf{X}_i$. Тогда уравнения таких «многофакторных» процессов приобрели бы вид

$$\mathbf{J}_i = K_i \Sigma_i \mathbf{F}_i = K_i \Sigma_i \Theta_i \mathbf{X}_i, \quad (6.3.2)$$

где K_i – коэффициент пропорциональности, характеризующий проводимость системы по отношению к потоку \mathbf{J}_i . Такой подход впоследствии был принят в термокинетике (В.Эткин, 1999).

Однако Л.Онсагер поступил иначе, дополняя уравнения (6.3.1) «недиагональными» членами $L_{ij}\mathbf{X}_j$, которые по его замыслу, давали вклад в тот же поток \mathbf{J}_i или \mathbf{J}_j . Это привело к увеличению количества подлежащих экспериментально определению коэффициентов K_i от n до n^2 . Благодаря применению соотношений взаимности Л. Онсагера это число могло быть сокращено до $n(n+1)/2$, однако оставалось все же значительно большим, чем в термокинетике.

Существенную часть принципа линейности Онсагера составляло также требование постоянства коэффициентов L_{ij} в уравнениях (6.1.3). Это требование носило принципиальный характер и было обусловлено тем, что силы X_i в теории Онсагера являлись функциями параметров системы (температуры T , давления P , концентрации c_k и т. п.). Поэтому зависимость коэффициентов L_{ij} от них означала бы зависимость последних и от сил X_j , т.е. нелинейность феноменологических законов (6.1.3). Это делало бы предпринятое им статистико-механическое обоснование соотношений взаимности (6.1.4) неприемлемым. Между тем было общеизвестно, что в законах Фурье, Ома, Фика и др. коэффициенты теплопроводности, электропроводности, диффузии и т.п. зависят от параметров состояния системы (ее температуры, давления, состава и т.п.), т.е. не являются величинами постоянными. Следовательно, требова-

ние постоянства коэффициентов L_{ij} в уравнениях (6.1.3) никоим образом не соответствовало действительности, так что постулированные Онсагером законы не могли считаться феноменологическими (как их называют до сих пор). Это тем более верно, что эти коэффициенты L_{ij} зависят не только от транспортных свойств среды, но и от ее термодинамических параметров, и не могут быть отнесены ни к кинетическим факторам, ни к термодинамическим параметрам (С. Р. Де Гроот, Р. Мазур, 1964; Р. Хаазе, 1967 и др.). Следовательно, уравнения (6.1.3) никоим образом не могут считаться феноменологическими (т.е. основанными на опыте).

Далее, было известно, что процессы релаксации носят скорее экспоненциальный, нежели линейный характер. Поэтому их линеаризация была искусственным приемом, дающим возможность дать статистико-механическое обоснование соотношениям взаимности. Наконец, сам факт нахождения потоков J_i и сил X_i на основе выражения для производства энтропии привел к паралогизму при приложении ТНП к системам, неравновесное состояние которых поддерживается совершением над ними полезной внешней (технической) работы. Такая работа, как известно, не изменяет энтропии системы. Между тем уравнения (6.1.3) не позволяют находить движущие силы таких процессов. Сказанное относится, например, к магнитной составляющей силы Лорен-

ца, которая нормальна к направлению электрического тока и не дает вклада в «производство» энтропии, но тем не менее ответственна за термогальваномагнитные эффекты. Это делает формализм ТНП неприемлемым для широкого круга процессов, в первую очередь интересующих механику, электродинамику, биофизику, астрофизику и ряд других дисциплин. В частности, это относится к биологическим системам, потребляющим свободную энергию из окружающей среды. В них наряду с процессами релаксации (где $X_i J_i > 0$) протекают процессы структуризации (упорядочивания состояния), для которых $X_i J_i < 0$. Однако уравнения (6.1.3) не могут отразить такие процессы, поскольку члены $X_i J_i$ в уравнении баланса энтропии (6.1.1) сугубо положительны.

Тем не менее постулат Онсагера до сих пор воспроизводится во всех руководствах по термодинамике необратимых процессов как основание теории необратимых процессов.

6.3. Паралогизм принципа линейности Онсагера

Постулируя уравнения (6.1.3), Л.Онсагер расходился с многовековыми устоями механики, согласно которым каждому независимому процессу (перемещения, ускорения, установления механиче-

ского равновесия и т.п.) соответствовала единственная (результатирующая) сила, с исчезновением которой этот процесс прекращается. Его кинетические законы отличались и от эмпирических законов Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п., которые также содержали единственную движущую силу:

$$\mathbf{J}_i = L_i \mathbf{X}_i, \quad (6.3.1)$$

где \mathbf{J}_i – потоки тепла, заряда, k -го вещества, фильтра, импульса и т.д.; \mathbf{X}_i – градиенты температуры, электрического потенциала, концентрации k -го вещества, давления, компоненты скорости и т.п.; L_i – коэффициенты теплопроводности, электропроводности, диффузии, фильтрации, вязкого трения и др.

Не соответствовали они и уравнениям анизотропной теплопроводности и электропроводности, которые, по собственному признанию Л.Онсагера, послужили прообразом его феноменологических законов. Эти законы содержали лишь компоненты единственной силы – соответственно взятого с обратным знаком градиента температуры ∇T и напряженности ∇E электрического поля E .

Казалось бы, и феноменологические законы векторных процессов переноса в системе со многими степенями свободы следовало бы формулировать на тех же принципах, заменяя термодинамиче-

скую силу с различной размерностью главным вектором (результатирующей) всех действующих в системе сил $\mathbf{F}_i = \Theta_i \mathbf{X}_i$. Тогда уравнения таких «многофакторных» процессов приобрели бы вид

$$\mathbf{J}_i = K_i \Sigma_i \mathbf{F}_i = K_i \Sigma_i \Theta_i \mathbf{X}_i, \quad (6.3.2)$$

где K_i – коэффициент пропорциональности, характеризующий проводимость системы по отношению к потоку \mathbf{J}_i . Такой подход впоследствии был принят в термокинетике (В.Эткин, 1999).

Однако Л.Онсагер поступил иначе, дополняя уравнения (6.3.1) «недиагональными» членами $L_{ij} \mathbf{X}_j$, которые по его замыслу, давали вклад в тот же поток \mathbf{J}_i или \mathbf{J}_j . Это привело к увеличению количества подлежащих экспериментальному определению коэффициентов K_i от n до n^2 . Благодаря применению соотношений взаимности Л. Онсагера это число могло быть сокращено до $n(n+1)/2$, однако оставалось все же значительно большим, чем в термокинетике.

Существенную часть принципа линейности Онсагера составляло также требование постоянства коэффициентов L_{ij} в уравнениях (6.1.3). Это требование носило принципиальный характер и было обусловлено тем, что силы X_i в теории Онсагера являлись функциями параметров системы (температуры

T , давления P , концентрации c_k и т. п.). Поэтому зависимость коэффициентов L_{ij} от них означала бы зависимость последних и от сил X_j , т.е. нелинейность феноменологических законов (6.1.3). Это делало бы предпринятое им статистико-механическое обоснование соотношений взаимности (6.1.4) неприемлемым. Между тем было общеизвестно, что в законах Фурье, Ома, Фика и др. коэффициенты теплопроводности, электропроводности, диффузии и т.п. зависят от параметров состояния системы (ее температуры, давления, состава и т.п.), т.е. не являются величинами постоянными. Следовательно, требование постоянства коэффициентов L_{ij} в уравнениях (6.1.3) никоим образом не соответствовало действительности, так что постулированные Онсагером законы не могли считаться феноменологическими (как их называют до сих пор). Это тем более верно, что эти коэффициенты L_{ij} зависят не только от транспортных свойств среды, но и от ее термодинамических параметров, и не могут быть отнесены ни к кинетическим факторам, ни к термодинамическим параметрам (С. Р. Де Гроот, Р. Мазур, 1964; Р. Хаазе, 1967 и др.). Следовательно, уравнения (6.1.3) никоим образом не могут считаться феноменологическими (т.е. основанными на опыте).

Далее, было известно, что процессы релаксации носят скорее экспоненциальный, нежели линейный характер. Поэтому их линеаризация была искусст-

венным приемом, дающим возможность дать статистико-механическое обоснование соотношениям взаимности. Наконец, сам факт нахождения потоков J_i и сил X_i на основе выражения для производства энтропии привел к паралогизму при приложении ТНП к системам, неравновесное состояние которых поддерживается совершением над ними полезной внешней (технической) работы. Такая работа, как известно, не изменяет энтропии системы. Между тем уравнения (6.1.3) не позволяют находить движущие силы таких процессов. Сказанное относится, например, к магнитной составляющей силы Лоренца, которая нормальна к направлению электрического тока и не дает вклада в «производство» энтропии, но тем не менее ответственна за термогальваномагнитные эффекты. Это делает формализм ТНП неприемлемым для широкого круга процессов, в первую очередь интересующих механику, электродинамику, биофизику, астрофизику и ряд других дисциплин. В частности, это относится к биологическим системам, потребляющим свободную энергию из окружающей среды. В них наряду с процессами релаксации (где $X_i J_i > 0$) протекают процессы структуризации (упорядочивания состояния), для которых $X_i J_i < 0$. Однако уравнения (6.1.3) не могут отразить такие процессы, поскольку члены $X_i J_i$ в уравнении баланса энтропии (6.1.1) сугубо положительны.

Тем не менее постулат Онсагера до сих пор воспроизводится во всех руководствах по термодинамике необратимых процессов как основание теории необратимых процессов.

6.4. Утверждение о взаимосвязи независимых процессов

Дополнительные (недиагональные) члены уравнения (6.1.3) с номерами $j \neq i$ были введены Онсагером для учета обнаруженной в экспериментах взаимосвязи разнородных явлений, которую он объяснял «наложением» разнородных потоков. Между тем в исходном уравнении «квазитермодинамики» (6.1.1) потоки J_i находились как производные по времени от независимых параметров состояния α_i и, следовательно, не могли «сами по себе» стать зависимыми (заимосвязанными). Действительно, достаточно в соотношении (6.1.1) положить движущую силу какого-либо процесса X_i равной нулю, как становится ясным, что вклад в производство энтропии члена $X_i J_i$ будет равен нулю независимо от величины сопряженного с этой силой потока J_i . Следовательно, никакое «наложение» (усиление) потока J_i за счет его «увлечения» другими потоками (Н.К. Булатов, А.Б. Лундин, 1984) или связи с другими силами X_j уже не даст никакого увеличения производ-

ства энтропии dS/dt . Следовательно, в отсутствие одноименной потоку J_i движущей силы X_i никакая другая сила не может вызвать этот поток, если последний действительно независим (В.Эткин, 1989). В противном случае следует, очевидно, отыскать неучтенные ранее связи. Такие связи между разнородными потоками действительно существуют, например, в процессах взаимного превращения энергии, подчиняющихся закону сохранения энергии. Однако они заранее неизвестны и потому не могут, очевидно, постулироваться *априори*.

Чтобы убедиться в ошибочности постулата Онсагера, обратим внимание на то, что коэффициенты L_{ii} и L_{ji} при составляющих $J_{ii} = L_{ii} X_i$ и $J_{ji} = L_{ji} X_i$ потоков (6.1.3) выражаются через одноименные компоненты J_{ii} и J_{ji} потока J_i :

$$L_{ii} = dJ_{ii}/dX_i; L_{ji} = dJ_{ji}/dX_i. \quad (6.4.1)$$

Отсюда следует, что между диагональными L_{ii} и недиагональными («перекрестными») коэффициентами L_{ij} матричной формы уравнений переноса существует простая связь:

$$L_{ji} = L_{ii} (dJ_{ji}/dJ_{ii}). \quad (6.4.2)$$

Однако при $X_j = \text{const}$ $dJ_{ji} = dJ_j$ и $dJ_{ii} = dJ_i$, поэтому вместо (6.3.2) можно написать:

$$L_{ji} = L_{ii} (\partial J_j / \partial J_i)_{X_j}. \quad (6.4.3)$$

Отсюда следует, что если потоки J_i и J_j не взаимосвязаны, то при $X_j = \text{const}$ коэффициенты L_{ji} обра-

щаются в нуль вместе с производной $(\partial J_j / \partial J_i)_{X_j}$. Последнее означает, что для независимых потоков J_i и J_j соотношения взаимности удовлетворяются тривиально ($L_{ij} = L_{ji} = 0$), как того и следовало ожидать. Иными словами, в отсутствие одноименной потоку J_i движущей силы X_i никакая другая сила не может вызвать этот поток, если он действительно независим. Поскольку же независимость потоков J_i и J_j заложена в основание теории Онсагера самим определением понятия потока J_i как производной по времени от независимого параметра системы α_i , неизбежен вывод, что эта теория не свободна от внутренних противоречий.

6.5. Паралогизм «эффектов наложения» необратимых процессов.

Распространяя формальную теорию скорости Онсагера на векторные процессы переноса, Х. Казимир (1945) и И. Пригожин (1947) придерживались постулата Л. Онсагера, согласно которому обобщенная скорость какого-либо независимого процесса (поток J_i) линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил X_j . При этом они использовали те же законы Онсагера (6.1.3), лишь заменив в них скалярные потоки J_i и силы X_j векторными величинами \mathbf{J}_i и \mathbf{X}_j . Полученные таким образом кинетические уравнения (6.4.1)

$$\mathbf{J}_i = \sum_j L_{ij} \mathbf{X}_j. \quad (6.5.1)$$

дополняли известные законы Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п. «недиагональными» членами $L_{ij}\mathbf{X}_j$, которые характеризуют вклад «чужеродной» силы \mathbf{X}_j в i -й поток \mathbf{J}_i ($j \neq i$). Например, для описания явления термодиффузии (возникновения потока k -го вещества под действием градиента температуры), к правой части закона диффузии Фика прибавлялся линейный член, пропорциональный градиенту температуры. Это равносильно представлению потока \mathbf{J}_i в виде суммы $\mathbf{J}_i = \sum_j \mathbf{J}_{ij}$ его составляющих $\mathbf{J}_{ij} = L_{ij} \mathbf{X}_j$.

Такое описание соответствует представлению о том, что разнородные «потоки», протекающие одновременно в одних и тех же областях пространства, как бы «накладываются» друг на друга (С. Р. де Гроот, П. Мазур, 1964), взаимно «увлекают» и усиливая друг друга (А. Вейник, 1973; Н. Булатов, А. Лундин, 1984). Отсюда и понятие «синергетизма» как явления усиления какого-либо эффекта за счет «коллективного действия» нескольких факторов.

Более полувека это представление не вызывало каких-либо возражений и воспроизводилось во всех руководствах по термодинамике необратимых процессов с той лишь оговоркой, что в соответствии с принципом симметрии Кюри взаимодействовать (налагаться) могут только процессы одного и того же

(или четного) тензорного ранга и вида (С. деГроот, П. Мазур, 1964 и др.). Между тем не было секретом, что упомянутые «эффекты наложения» достигают максимума в так называемых стационарных состояниях, когда некоторые (так называемые «незафиксированные») потоки попросту исчезают и потому в принципе не могут «налагаться» на оставшиеся потоки. Например, в растворах электролитов, в которых имеют место явления электропроводности и диффузии, разность электрических потенциалов (эффект Квинке) была максимальна тогда, когда ток прекращается (Хаазе, 1967). Точно так же обстояло дело с эффектом Соре – возникновением градиента концентрации k -го вещества в первоначально гомогенной системе при создании в ней градиента температуры, где указанный градиент концентраций достигал максимума при исчезновении диффузионных потоков.

Следовательно, причину возникновения подобных эффектов наложения следовало искать где угодно, но только не во взаимодействии (наложении) независимых потоков. В самом деле, возникновение градиентов или перепадов каких-либо потенциалов означал удаление системы от равновесия данного рода, т.е. возникновение в системе антидиссипативных процессов. Между тем любые релаксационные явления всегда направлены в сторону установления равновесия. Иными словами, составляющие $J_{ij} = L_{ij}X_j$ обобщенной скорости J_i любого релаксационного процес-

са в (6.1.3) всегда имеют один и тот же знак. Поэтому обращение в нуль какого-либо из потоков \mathbf{J}_i в стационарном состоянии могло быть вызвано только взаимной компенсацией составляющих \mathbf{J}_{ij} этого потока. Между тем в этих уравнениях все члены заведомо имеют один и тот же знак, поскольку они отражают релаксационные процессы. Следовательно, возникновение «эффектов наложения» могло быть объяснено только возникновением в системе антидиссипативных процессов. Это можно показать, исходя из уравнений (6.5.1), которые для случая непрерывных сред с двумя потоками \mathbf{J}_i и \mathbf{J}_j имеют вид:

$$\mathbf{J}_i = L_{ii} \mathbf{X}_i + L_{ij} \mathbf{X}_j, \quad (6.5.2)$$

$$\mathbf{J}_j = L_{ji} \mathbf{X}_i + L_{jj} \mathbf{X}_j. \quad (6.5.3)$$

Отсюда, в частности, следует, что в стационарном состоянии, характеризующемся исчезновением одного из потоков (например, $\mathbf{J}_i = 0$), имеет место определенное соотношение модулей $X_i = |\mathbf{X}_i|$ и $X_j = |\mathbf{X}_j|$:

$$(X_j/X_i)_{\text{ст}} = -L_{ij}/L_{ii}. \quad (6.5.4)$$

Таким образом, при положительном значении коэффициентов L_{ij} и L_{ii} силы \mathbf{X}_i и \mathbf{X}_j имеют противополо-

ложный знак (противонаправлены). Это обстоятельство коренным образом изменяет представление о причинах возникновения указанных эффектов, объясняя их противодействием разнородных компонент \mathbf{F}_{ij} результирующей силы \mathbf{F}_j , а не суммированием непонятно откуда взявшихся составляющих \mathbf{J}_{ij} единого потока \mathbf{J}_i . Такое «наложение» еще имело бы некоторый смысл, если бы разнородные потоки \mathbf{J}_i и \mathbf{J}_j протекали бы в одних и тех же областях системы и имели единое направление. Однако в процессах, например, преобразования энергии потоки преобразуемой и преобразованной энергии вообще могут быть пространственно разделены и разнонаправлены, и тем не менее быть взаимосвязанными. Поэтому эффекты «наложения» правильнее было бы отнести к силам \mathbf{X}_i и \mathbf{X}_j , или называть их «*эффектами сопряжения*» неравновесных процессов, вызванными их противонаправленностью.

Не может не обратить на себя внимание и параллелизм условий стационарности (6.5.4). Эти условия принципиально отличаются от условий частичного (теплового, механического, химического), равновесия (5.5.4 – 5.5.6) или (5.5.7), установленных термодинамикой и также характеризующихся прекращением части процессов. Это отличие состоит в том, что в (6.5.4) присутствуют феноменологические коэффициенты L_{ij} , тогда как классические ус-

ловия равновесия выражаются исключительно через термодинамические переменные.

Однако это различие исчезает, если условия стационарности находить из уравнения (6.3.2) термокинетики. Если в этом уравнении положить $\mathbf{J}_i = 0$, то вместо условий стационарности (6.5.4) найдем:

$$(X_j/X_i)_{ст} = - \Theta_i/\Theta_j. \quad (6.5.5)$$

Эти условия выражаются исключительно через термодинамические переменные Θ_i и Θ_j и потому являются условиями частичного (неполного) равновесия. К ним относятся, в частности, условия равновесия газа в поле тяжести, условия материального равновесия в центробежных полях и т.п. Такие состояния характерны не только для стационарных состояний, но и вообще для любых релаксирующих поливариантных систем, поскольку состояние полного равновесия в них достигается последовательностью стадий частичного равновесия, т.е. отнюдь не одновременно.

Все вышеизложенное свидетельствует о необходимости серьезной коррекции существующей теории необратимых процессов.

Глава 7. ПАРАЛОГИЗМ «ПАРАДОКСА ГИББСА»

Среди парадоксов физики едва ли найдется еще один столь же известный и столь же загадочный, как «парадокс Гиббса» – утверждение о скачкообразном возрастании энтропии при переходе от смеси тождественных газов к смеси газов, сколь угодно мало различимых по своим макрофизическим и микрофизическим свойствам (Дж. Гиббс, 1950). В течение столетия этот результат не раз становился объектом исследования как физиков, так и философов. Многим его исследователям казалось, что они сумели, наконец, объяснить странную независимость скачка энтропии от степени и характера различия смешиваемых газов, а также неприменимость выражения энтропии смеси к тождественным газам. Однако подобно легендарному сфинксу этот парадокс вновь и вновь возникал на страницах научных книг и журналов и не сошел с них вплоть до настоящего времени. В итоге большинство исследователей этого парадокса склонилось к мнению, что «парадокс Гиббса не разрешим в плоскости классической термодинамики» (Б. Кедров, 1969). Однако никто из них не увидел того, что парадокс Гиббса является в действительности паралогизмом – ошибочным ут-

верждедением, которое выглядит правдоподобным лишь благодаря статистико–механическому толкованию энтропии как меры «любой и всякой» необратимости.

7.1. Сущность паралогизма «парадокса Гиббса».

В своей знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1875–1876) Дж. Гиббс предложил следующее выражение для энтропии смеси идеальных газов:

$$S = \sum_k N_k (c_{vk} \ln T + R_k \ln v_k + s_{ok}), \quad (7.1.1)$$

где R_k – универсальная газовая постоянная; N_k – число молей k -го вещества; c_{vk} , v_k , s_{ok} – удельная изохорная теплоемкость, парциальный объем и энтропийная постоянная моля k -го вещества¹.

Это выражение было записано Гиббсом по аналогии с законом Дальтона, согласно которому давление смеси идеальных газов p равно сумме парциальных давлений компонентов p_k ($p = \sum_k p_k$). При постулировании этого «сходного принципа относительно энтропии смеси» Гиббс ни словом не

¹ Здесь, в отличие от оригинала, в качестве единицы количества k -го вещества принят 1 моль.

обмолвился о смысле индивидуальных характеристик s_{ok} и c_{vk} , полагая их, по-видимому, тождественными свойствам соответствующего чистого вещества.

Характерно, что Гиббс отнюдь не считал выражение (7.1.1) доказанным. Он лишь отмечал, что было бы правильно первоначально принять это соотношение за фундаментальное уравнение, определяющее идеальную газовую смесь, а затем оправдать годность такого определения свойствами, которые могут быть выведены из него. Так, если применить это выражение к процессу смешения двух масс идеальных газов, каждый из которых занимает вначале половину полного объема, то можно найти, что разность между энтропией смеси $S = (M_1R_1\ln V + M_2R_2\ln V)$ и энтропиями до смешения составляет постоянную величину

$$S - [M_1R_1\ln(V/2) + M_2R_2\ln(V/2)] = R_c \ln 2, \quad (7.1.2)$$

где $R_c = M_1R_1 + M_2R_2$ – газовая постоянная системы в целом.

Комментируя этот результат, Гиббс отмечает: «замечательно, что значение этого выражения не зависит от рода смешиваемых газов и степени их различия»... , поскольку «величина pV/T всецело определяется числом смешиваемых молекул». Таким об-

разом, сам Гиббс не усматривал в этом результате ничего парадоксального. Однако по мере изучения этого вопроса исследователи наталкивались на все большие и большие трудности, что и обусловило появление словосочетания «парадокс Гиббса».

В обширной литературе, посвященной этому вопросу, встречаются несколько точек зрения не только на способ разрешения этого парадокса, но и на самое его существо. Так, ряд исследователей (М. Леонтович (1951), А. Самойлович (1955), П. Шамбадаль (1963), С. Фрайер (1973) и др.) усматривает существо парадокса в невозможности предельного перехода в выражении (7.1.1) к тождественным газам. Действительно, выражение (7.1.1) не содержит никаких параметров различия газов. Поэтому из него с необходимостью следует наличие скачка энтропии при смешении порций одного и того же газа. Сам Гиббс, придерживавшийся больцмановской (вероятностной) трактовки энтропии, не видел в этом ничего странного, поскольку «смесь одного и того же рода газовых масс принципиально отлична от смеси газовых масс разных родов» из-за отсутствия информации, позволяющей хотя бы в принципе разделить их. Однако такой аргумент явно неприемлем с позиций термодинамики, для которой исходная информация о системе ограничивается заданием термического и калорического уравнений состояния, идентичных для идеальных газов.

Некоторые исследователи называют парадоксом саму теорему Гиббса. Согласно ей, энтропия смеси равна сумме энтропий отдельных газов, каждый из которых занимает объем всей смеси при той же температуре. Это положение обосновывалось Гиббсом с помощью мысленного эксперимента по обратимому разделению газовой смеси с использованием воображаемых полупроницаемых перегородок. Однако применение в термодинамике мысленного эксперимента для обоснования какого-либо положения допустимо лишь тогда, когда его выводы не противоречат теории (К. Путилов, 1974). Поэтому многим исследователям такое «доказательство» не казалось убедительным. Отсюда – многочисленные попытки более строгого доказательства положения об аддитивности энтропии в концепции Гиббса. Предложенные до сих пор методы доказательства упомянутой теоремы сводятся к двум основным группам:

а) метод полупроницаемых перегородок, которым помимо самого Гиббса пользовались Д.Рэлей (J. Rauleich, 1875), Л.Больцман (L. Boltzmann, 1878), А.Видебург (A. Wiedeburg, 1894), А.Бик (A. Bik, 1903), В.Тамман (V. Tamman, 1924), В.Нернст (V. Nernst, 1929), П. Шамбадаль (P. Chambadal, 1963), Б. Кедров (1969) и др.

б) метод газового столба в поле тяготения, который использовали, в частности, Лоренц (H. Lorenz, 1927) и Шредингер (E. Schrödinger, 1946).

Все эти способы имели целью определение работы обратимого разделения смеси и в конечном счете явно или неявно опирались на существование идеальных перегородок, способных обеспечить так называемое «мембранное равновесие» (когда давление смеси по одну сторону от мембраны уравнивается парциальным давлением одного из компонентов по другую сторону мембраны). Характерно, что во всех мысленных экспериментах подобного рода последующие исследователи обнаруживали ряд нестрогостей и сомнительных допущений. Более того, с помощью подобных рассуждений с использованием «несимметричных» полупроницаемых перегородок (пропускающих газ только в одном направлении) были получены результаты, прямо противоположные теореме Гиббса (П. Шамбадаль, 1963). Они доказывали аддитивность энтропий компонентов, найденных при полном давлении и температуре смеси, при которой скачок энтропии не возникает вовсе. Ряд исследователей (В. Любошиц, М. Подгорецкий, Л. Гельфер, 1971, 1975; Э. Геворкян, Р. Геворкян, 1975, 1976) занимают по отношению к парадоксу Гиббса промежуточную позицию, считая скачок энтропии вполне естественным для газов, изменяющих свои свойства дискретно. В таком случае неяс-

но, следует ли считать различными (с точки зрения термодинамики) изотопы (вещества, отличающиеся молекулярной массой, но одинаковые по химическим свойствам), изобары (отличающиеся химическими свойствами, но имеющие одинаковую молекулярную массу), изомеры (отличающиеся только продолжительностью жизни в возбужденном состоянии), оптические антиподы (отличающиеся в оптическом отношении вследствие различной пространственной группировки молекул) и т.п.

В соответствии с отношением исследователей к парадоксу Гиббса изменяется и смысл того, что авторы понимают под его «разрешением». Подавляющее большинство исследователей принимают утверждение о существовании энтропии смешения за истинное утверждение, выглядящее необычным и неправдоподобным. Эти исследователи вслед за Гиббсом объясняют скачок энтропии при смешении принципиальной невозможностью последующего разделения смеси газовых масс одного и того же рода, принципиальным отличием физических и химических свойств газов в отношении характера их изменения (M. Plank, 1925), дискретным изменением свойств атомов (E. Schrödinger, 1946; R. Kubo, 1970; А. Самойлович, 1955; А. Зоммерфельд, 1955; Л. Терлецкий, 1966; И. Базаров, 1976); наличием скачка плотности газов при смешении (P. Lelouchier, 1975); необходимостью затраты определенной рабо-

ты по созданию парциальных давлений (Б. Кедров, 1969) и т.п. Другая часть исследователей видит разрешение парадокса Гиббса в доказательстве зависимости энтропии смешения от степени различия газов (В. Любошиц, М. Подгорецкий, 1971; Ю. Варшавский, А. Шейнин, 1968; Р. Геворкян, Э. Геворкян, 1976), например, для смесей одних и тех же газов, непрерывно сближающегося состава.

И лишь незначительная часть исследователей (J. Van der Vaals, F. Konstamm, 1911; P. Postma, 1927; P. Chambadal, 1963; А. Вейник, 1967; В. Casper, S. Fraier, 1973; М. Biot, 1977) к которым относится и автор (В. Эткин, 1973, 1991) отрицают существование какого-либо изменения энтропии при смешении невзаимодействующих газов, что и является наиболее радикальным разрешением указанного парадокса.

7.2. Противоречие энтропийного скачка термодинамике закрытых систем.

Классическую термодинамику, рассматривающую только закрытые системы, интересовало, как известно, только изменение энтропии, а не ее абсолютное значение. Это изменение энтропии в ходе какого-либо процесса не зависело от того, рассмат-

риваем ли мы систему как смесь k -х идеальных газов или как совокупность тех же идеальных газов, разделенных подвижной теплопроницаемой перегородкой, поскольку с термостатической точки зрения все свойства системы определяются исключительно ее термическим и калорическим уравнениями состояния. Для системы произвольного и неизменного (в целом) состава оно определяется известным выражением

$$\Delta S = \sum_k N_k R_\mu \ln T/T_0 - \sum_k N_k R_\mu \ln p/p_0, \quad (7.2.1)$$

где T_0 , p_0 и T , p – абсолютная температура и давление смеси в начале и конце какого-либо процесса.

Из тождественности уравнений (7.2.1) для смеси или совокупности чистых газов следует, что с позиций термостатики они обладают одним и тем же числом степеней свободы. Последнее определяется числом независимых переменных состояния и равно для газов двум (термическая и механическая степени свободы). Следовательно, термодинамические свойства рассматриваемой системы (будь то смесь или совокупность чистых газов) в полной мере характеризуются двумя (термическим и калорическим) уравнениями состояния, имеющими вид:

$$pV = MRT; U = C_V T, \quad (7.2.2)$$

где R , $C_v = \sum_k N_k c_{vk}$ – газовая постоянная и полная изохорная теплоемкость системы, найденные экспериментально без знания ее состава и изучения свойств каждого из ее компонентов в отдельности. В этих условиях задание любых других свойств системы, например ее состава, является излишним. Это признавал и сам Гиббс, отмечая, что для системы неизменного состава «состояние полностью характеризуется полной массой M , так что знание состава системы не является необходимым условием для построения уравнений ее состояния». Следовательно, энтропия смеси газов и энтропия составной системы как функция их состояния определяется любыми двумя параметрами ее состояния (T, p или T, V) и в силу их неизменности в процессе изобарно - изотермического смешения остается неизменной. Таким образом, с термостатической точки зрения в системе не происходило никакого процесса, тем более что никаких энергетических эффектов при этом не наблюдалось. Действительно, совокупная система, располагающая двумя степенями свободы, еще до смешения находилась в полном (термическом и механическом) равновесии. Это хорошо понимал Гиббс, замечая, что «проблемы термодинамики относятся именно к состояниям систем, определенным столь неполным образом». Поэтому совершенно обоснована точка зрения Ван дер Ваальса (1911), который по поводу смеси изо-

топов заметил: «Однако с термостатической точки зрения смесь таких веществ следовало бы рассматривать как одно вещество, и, поскольку энтропия определена термостатически, нет никаких оснований говорить о возрастании энтропии при диффузии».

Другое противоречие обнаруживается при термодинамическом рассмотрении проблемы аддитивности энтропийных констант в процессе смесеобразования. Действительно, основанием для выражения (7.1.1) послужила Гиббсу аналогия фундаментального уравнения для энтропии смеси с законом Дальтона

$$p = \sum_k M_k R_\mu T / V \quad (7.2.3)$$

По поводу уравнения (7.1.1) Гиббс замечает, что оно выражает известный принцип, согласно которому давление газовой смеси равно сумме давлений, которые имели бы компоненты этой смеси газов, если бы они существовали отдельно при том же объеме и той же температуре. Таким образом, Дж. Гиббс явным образом опирался на свойство аддитивности энтропии каждого компонента, выражаемое соотношением $S = \sum_k N_k s_k$.

Выясним теперь, удовлетворяет ли этому соотношению выражение (7.1.1), если величину s_{ok} принимать неизменной в процессах изменения состава

системы. Известно, что свойство аддитивности (суммируемости) какой-либо экстенсивной величины предполагает независимость ее удельного значения от массы. Иными словами, аддитивные величины являются однородными функциями массы, т.е. удовлетворяют теореме Эйлера, имеющей применительно к энтропии вид:

$$\partial S_k(N_k)/\partial N_k = S_k(N_k)/N_k . \quad (7.2.4)$$

Выражение (7.2.4) совместимо с (7.1.1), тогда лишь, когда производная ($\partial S_k/\partial N_k$) не зависит от N_k . Нетрудно, однако, видеть, что при $s_{ok} = \text{const}$ энтропия S_k какого-либо компонента не удовлетворяет этому требованию. Действительно, из (7.1.1) следует

$$\partial S_k(N_k)/\partial N_k = s_k(N_k) - R_{\mu}, \quad (7.2.5)$$

т.е. является функцией N_k . Следовательно, принятие Гиббсом величины s_{ok} за постоянную величину, имеющую одинаковое значение до и после смешения, необоснованно.

Еще одним противоречием является обнаруженная Б. Кедровым (1969) зависимость скачка энтропии смеси идеальных газов от пути процесса. Пусть в сосуде А находится смесь из двух молей водорода

H_2 и двух молей хлора Cl_2 . Сосуд содержится в темноте, так что химическая реакция в нем практически «заторможена». Разделим эту смесь перегородкой на две равные части и в одной из них путем освещения вызовем изобарно-изотермическую химическую реакцию с образованием двух молекул HCl . В результате химической реакции энтропия этой части системы изменится на некоторую величину ΔS_x . Устраним теперь перегородку между первой половиной системы, содержащей смесь H_2 и Cl_2 , и второй половиной, содержащей газ HCl . В силу того, что газы в обеих половинах сосуда различны, по теории смешения Гиббса произойдет увеличение энтропии системы на некоторую величину $\Delta S_{\text{см}}$. Осветим теперь обе половины сосуда – произойдет дальнейшая реакция с образованием еще одного моля HCl и дальнейшим изменением энтропии на ΔS_x . Суммарное изменение энтропии в трех указанных процессах, приведших к образованию двух молей HCl , равно $2\Delta S_x + \Delta S_{\text{см}}$. Однако те же два моля HCl можно было получить, освещая сразу всю смесь, т.е. не производя ее разделения с последующим смешением. В таком случае энтропия смеси изменилась бы, очевидно, только на величину $2\Delta S_x$. Поскольку начальное и конечное состояние системы и тепловой эффект реакции в обо-

их вариантах были одинаковы, налицо противоречие.

Следующее противоречие обнаруживается при использовании энтропии смешения для подсчета потерь технической работоспособности систем (их эксергии) Ex при смешении газов. Согласно теории смешения Гиббса, которая не содержит никаких параметров различия газов, потеря эксергии $\Delta Ex_{см}$ при смешении веществ, находящихся в идеально-газовом состоянии (т.е. подчиняющихся уравнению Клапейрона), определяется исключительно энтропией смешения $\Delta S_{см}$ и температурой окружающей среды T_o , и не зависит от химической природы смешиваемых веществ:

$$\Delta Ex_{см} = T_o \Delta S_{см}. \quad (7.2.6)$$

Рассмотрим, однако, топливный элемент, на электроды которого отдельно подается, например, кислород и водород под небольшим давлением (так, чтобы их состояние не отличалось от идеально-газового). В обратимых топливных элементах химическое сродство реализуется, как известно, в виде работы электрического тока, которая в идеале равна величине химического сродства A_r . Осуществим теперь частичное или полное смешение кислорода и водорода перед подачей их к электродам то-

пливного элемента, т.е. будем подавать на них не чистые газы, а некоторую водородно-кислородную смесь. Подобные опыты осуществлялись неоднократно и приводили, как известно, к снижению напряжения, развиваемого топливным элементом, вплоть до полного исчезновения тока во внешней цепи. Следовательно, действительные потери работоспособности топливных элементов зависят от природы смешиваемых газов (их химического сродства) достигают величины 100 %, когда реакция становится термодинамически необратимой. Этот пример замечателен еще тем, что позволяет различить потери в процессе смешения и в ходе дальнейших химических превращений. Согласно ему, основные потери возникают не в процессе смешения газов, а в последующей за этим химической реакции, которая вследствие этого становится термодинамически необратимой. Поэтому правильнее было бы говорить в данном случае не о потерях при смешении, а о потерях *вследствие* смешения.

Неприемлемость результата, полученного Гиббсом, выявляется и при оценке работоспособности какого-либо вещества, концентрация которого отличается от концентрации его же в окружающей сре-

де². Классическая термодинамика в соответствии с теорией Гиббса дает следующее выражение для эксергии рабочего тела в потоке Ex_p (J. Szargut, R. Petela, 1968):

$$Ex_p = H - H_0 - T_0(S - S_0) + R_c T_0 \sum_k \ln p_k / p_{ok}, \quad (7.2.7)$$

где H , H_0 и S , S_0 – энтальпии и энтропии рабочего тела (газа) в исходном состоянии и в состоянии равновесия с окружающей средой; p_k , p_{ok} – парциальные давления i -го вещества в исходной смеси и в окружающей среде.

Последнее слагаемое этого выражения определяет так называемую «химическую» (точнее, концентрационную) эксергию, обусловленную разностью парциальных давлений k -х веществ в системе p_k и окружающей среде p_{ok} . Предполагается, что она может быть реализована с помощью полупроницаемых перегородок, позволяющих обратимым изотермическим путем расширять газ от давления p_k до давления p_{ok} в расширительной машине с получением тепла из окружающей среды и совершением полезной внешней работы.

² Это позволяет в принципе построить двигатель, использующий разность этих концентраций.

Как следует из этого выражения, эксергия единицы массы какого-либо идеального газа не зависит от его химической природы и стремится к бесконечности по мере понижения его концентрации в окружающей среде. Неприемлемость такого следствия очевидна.

Таким образом, оценивая подход Гиббса к теории смешения газов, приходится признать, что он не дает ответа не только на важнейший вопрос о критериях различия или тождественности смешиваемых газов, но и на теоретическую величину работы, которую надо затратить на разделение смеси. Опыт показывает, что работа разделения газов даже без учета несовершенства аппаратуры тем больше, чем меньше различие между компонентами смеси. В частности, при изготовлении ядерного горючего путем разделения газовой смеси, содержащей 99.3 % $U^{238}F_6$ и 0.7 % $U^{235}F_6$ требуется теоретически (с учетом энтропии смешения) 0.023 кВтч энергии на 1 кг второго компонента. Однако действительная затрата энергии достигает $1.2 \cdot 10^6$ кВтч, т.е. приблизительно в пятьдесят миллионов раз больше (J. Ackeret, 1959). Таким образом, энтропия смешения Гиббса не может служить основой даже для приблизительной оценки теоретической работы разделения смеси.

7.3. Несовместимость энтропийного скачка с 3-м началом термодинамики.

Далеко не все исследователи парадокса Гиббса связывали парадокс Гиббса с переходом к исследованию открытых систем в концепции Гиббса. Действительно, если рассматривать энтропию смеси идеальных газов или составной системы с позиции «догиббсовской» термодинамики закрытых систем как функцию состава, т.е. $S = S(T, P, N_k)$, то энтропия в процессе смешения останется неизменной, поскольку температура, давление и числа молей N_k (массы M_k) всех компонентов системы остаются при этом неизменными. Иными словами, при рассмотрении процесса диффузии в ее изначальном смысле как процесса выравнивания концентраций в закрытой системе энтропия остается неизменной, несмотря на необратимость этого процесса.

Рассмотрим теперь процесс изобарно–изотермического смешения в концепции Гиббса, который рассматривал его как процесс изменения состава каждой из открытых подсистем вследствие обмена между ними k -ми веществами (т.е. как процесс массообмена между ними). В таком случае вследствие появления дополнительных степеней свободы (связанных с обменом k -ми веществами) полный дифференциал энтропии системы принимает вид:

$$dS = (\partial S/\partial T)dT + (\partial S/\partial p)dp + \sum_k (\partial S/\partial N_k)dN_k . (7.3.1)$$

Первая и вторая частная производные энтропии в этом выражении определяются в условиях постоянства состава и массы всей системы ($M_k = \text{const}$, $\sum_k M_k = \text{const}$) и могут быть найдены из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики закрытых систем. В частности, для производной энтропии по температуре из (7.1.1) с привлечением калорического уравнения состояния (7.2.2) находим:

$$(\partial S/\partial T)_{V,N} = C_v/T ; (\partial S/\partial P)_{T,N} = -MR_c/P . (7.3.2)$$

Что же касается производной $(\partial S/\partial N_k)_{T,V}$, то она не может быть определена только на основании законов термодинамики закрытых систем. Для ее нахождения необходимо привлечь понятие парциально молярной энтропии s_k как величины, характеризующей возрастание энтропии S открытой системы при изобарно - изотермическом вводе в нее одного моля k -го вещества и неизменном числе молей других, j -х веществ ($k \neq j$):

$$s_k = (\partial S/\partial N_k)_{T,V}, \quad (7.3.3)$$

Отсюда следует, что в открытых системах полный дифференциал энтропии $S = S(T, P, N_k)$ имеет вид:

$$dS = (C_v/T)dT + (MR/V)dV + \sum_k s_k dN_k. \quad (7.3.4)$$

Интегрирование этого выражения от произвольного начального состояния с энтропией S_o в предположении постоянства C_v и с учетом очевидного при $N = \text{const}$ соотношения $dV/V = dv/v$ приводит к выражению

$$S = C_v \ln T + NR_\mu \ln v + \sum_k \int s_k dN_k + S_o. \quad (7.3.5)$$

Это выражение отличается от предложенного Гиббсом (10.1.1) наличием в нем третьего члена правой части, отражающего изменение энтропии при смешении газов. Им-то и пренебрег Гиббс, интегрируя выражение (7.3.4) только по переменным T и V . В результате он определил энтропию с точностью до некоторой функции состояния $S_o(N_k)$, т.е. получил не энтропийную константу, а некоторую функцию состава как сумму двух последних членов правой части выражения (7.3.5). Эта величина с необходимостью изменяется в процессе смешения по мере диффузии k -х газов.

Несложно показать, что в процессе смешения в концепции Гиббса одновременно и в равной мере изменяются как энтропия смеси, так и начало ее отсчета, т.е. величина $S_o(N_k)$.

Рассмотрим ту самую составную систему, которой пользовался Кедров в мысленном эксперименте со смешением H_2 и Cl_2 . Положим вслед за Гиббсом $s_{ok} = 0$, $S_o = 0$. Переведем данную систему произвольным квазистатическим (например, изохорным) процессом в состояние с температурой T_1 и объемом V_1 . Энтропия системы при этом возрастет на величину $\Delta S_{0-1} = \sum_k N_k R_{\mu} \ln T_1 / T_o$. Устраним теперь перегородку и осуществим изобарно - изотермическое смешение, в котором объем системы останется неизменным ($V_1 = V_2$), а энтропия, в соответствии с теорией Гиббса, возрастет на некоторую величину $\Delta S_{см}$ и станет равной $S_2 = S_1 + \Delta S_{см}$. Охладим теперь полученную смесь до состояния с температурой $T_3 = T_o$. Теперь энтропия уменьшится на величину $\Delta S_{2-3} = -\Delta S_{0-1}$. Система вновь вернулась в состояние с той же температурой и объемом, однако теперь энтропия в этом состоянии (которое мы приняли за начальное) равна $S_3 = S_2 + \Delta S_{2-3} = S_o + \Delta S_{см}$. Таким образом, значение энтропии смеси при параметрах начала отсчета изменилось точно на ту же величину энтропии смешения! Иными словами, *в процессе диффузии, рассматриваемой в концепции Гиббса,*

скачок испытывает не энтропия, а начало ее отсчета! Иного результата не следовало и ожидать, поскольку энтропия смешения Гиббса не зависит от температуры, и следовательно, одинакова как в текущем состоянии, так и в произвольном начале ее отсчета. В самом деле, применяя выражение (7.1.1) к произвольному началу отсчета энтропии, любой непредвзятый исследователь придет к выводу, что это начало отсчета также претерпело точно такой же скачок. Таким образом, скачок энтропии, если он действительно имеет место, в равной степени относится и к началу отсчета энтропии, поскольку этот скачок зависит лишь от соотношения объемов смешиваемых газов до и после смешения. Однако, справедливости ради, надо отметить, что во времена Гиббса проблема выбора начала отсчета энтропии и определения абсолютного значения энтропии, приведшая к установлению третьего начала термодинамики, еще не возникала. Именно это обстоятельство и послужило, на наш взгляд, причиной возникновения парадокса Гиббса. Казалось бы, этого не могли не заметить последующие поколения исследователей, знавшие третий закон термодинамики, поскольку именно он устанавливает начало отсчета энтропии всех конденсированных веществ. В самом деле, согласно третьему началу термодинамики, «по мере приближения температуры к абсолютному нулю энтропия всякой равно-

весной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе $T = 0$ принимает одну и ту же для всех систем постоянную величину, которую можно положить равной нулю» (И. Базаров, 1976). Таким образом, скачок начала отсчета энтропии, являющийся следствием рассмотрения процесса смешения в концепции Гиббса, приводит к противоречию с третьим началом термодинамики. Это обстоятельство, не отмеченное, насколько нам известно, другими исследователями, и обнаруживает паралогизм парадокса Гиббса.

В свете изложенного становится понятным, почему одни исследователи приходили путем мысленных экспериментов к необходимости рассчитывать энтропию смеси по полному объему смеси и парциальному давлению компонентов, а другие – по полному давлению и температуре смеси. Дело в том, что обе эти точки зрения в равной мере справедливы и применимы, поскольку ни та, ни другая не приводят к возникновению скачка энтропии при смешении невзаимодействующих газов.

Следовательно, и с позиций термокинетики вывод Гиббса о скачкообразном возрастании энтропии при смешении идеальных газов предстает как ошибочное утверждение, обусловленное произволом в выборе начала отсчета энтропии открытых систем, т.е. нарушением третьего начала термодинамики.

Этот результат показывает, что в термодинамике парадокс Гиббса не имеет места, какое бы содержание мы в него ни вкладывали. Что же касается статистической и информационной энтропии, то здесь этот скачок не является чем-то парадоксальным, поскольку число возможных перестановок частиц зависит от того, считаем ли мы газы тождественными или различимыми.

7.4. Несовместимость термодинамической и статистической трактовок парадокса Гиббса.

Рассмотрение парадокса Гиббса можно было бы ограничить макроскопическими аспектами, если бы не утверждение, что принцип возрастания энтропии (а тем самым и неизбежность появления энтропии смешения) наиболее общим и строгим образом доказан в статистической теории. В этой связи возникает несколько вопросов, требующих уточнения. Один из них таков: в какой степени статистические доказательства этого принципа вообще совместимы с энтропией? Известно, что помимо описания макроскопической системы методами феноменологической термодинамики возможно другое описание, основанное на микроскопических моделях вещества и использующего соображения статистико-механического характера. связующим звеном между этими двумя способами описания

является «принцип Больцмана», согласно которому то распределение частиц по скоростям, которое осуществляется наибольшим числом микросостояний, является наиболее вероятным и одновременно - равновесным состоянием в терминологии термодинамики.

Однако не менее обоснована физически и другая точка зрения, согласно которой сходство между энтропией Клаузиуса, Больцмана и Шеннона ограничивается тем, что они достигают максимума в состоянии соответствующего вида равновесия.

В термодинамике равновесие характеризуется как состояние, при котором параметры системы остаются неизменными в течение сколь угодно большого промежутка времени. Это состояние описывается ограниченным числом измеримых параметров. Поэтому все остальные процессы (физические, химические ядерные и т.п.), не сопровождающиеся изменением этих параметров, не являются предметом термодинамического исследования. Таковы, например, с позиций термодинамики закрытых систем процессы всасывания газа в компрессор, седиментации, аккреции, диффузии и т.п., которые не затрагивают интенсивные параметры системы. Для термодинамики закрытых систем они являются не-термодинамическими. Точно также не являются термодинамическими микропроцессы, если они не

приводят к изменению интенсивных параметров закрытых систем. Достижение наиболее вероятного распределения не является необходимым признаком термодинамического равновесия. В этом плане весьма характерно метастабильное равновесие, которое не соответствует ни минимуму термодинамических потенциалов, ни максимуму вероятности, и в то же время допускает применение математического аппарата равновесной термодинамики в форме равенств. Еще дальше по способу выражения механическое равновесие, которое означает равенство сил. Таким образом, можно говорить только о сходстве, но не о тождественности термодинамического, статистического и механического равновесия. В еще большей степени это отличие проявляется в самопроизвольных процессах.

В качестве примеров различия поведения энтропии Клаузиуса S_K , Больцмана S_B , Гиббса S_G и Шеннона $S_{Ш}$, можно привести самопроизвольное образование льда в переохлажденной жидкости при ее встряхивании, приводящее к упорядочиванию кристаллической решетки, т.е. понижению S_G и одновременного повышения температуры, т.е. возрастанию S_K (Бриджмен, 1941); самопроизвольное выпадение осадка в пересыщенном растворе, сопровождающееся уменьшением S_B и в зависимости от его свойств повышением или понижением температуры (Маккглэхем, 1966); разделение смеси в поле тяже-

сти, сопровождающееся уменьшением S_B , но оставляющее S_K неизменной. Как показали исследования (Lindblad, 1972), информационная энтропия при редуцировании газа не увеличивается, если пользоваться идеальными квантовыми измерителями.

Что же касается упомянутых выше доказательств возрастания статистической энтропии, которые были бы связаны с теми причинами, что приводят к термодинамической необратимости, то при ближайшем рассмотрении обнаруживается, что ни знаменитая H-теорема Больцмана, ни другие способы не содержат ничего, кроме утверждения о неубывающем характере функции, принимаемой за определение энтропии! Более того, до сих пор остаются неясными физические причины, приводящие к такому поведению функции распределения. Более того, до сих пор остаются неясными физические причины, приводящие к такому поведению функции распределения. В подтверждение приведем высказывание известного стат. физика Р. Кубо (1968): «Если...мы скажем, что в обосновании статистической механики имеется много неясностей, то это может вызвать удивление и недоумение читателя... Но положение действительно таково... Суть проблемы состоит в доказательстве принципа равной вероятности состояний. Многих физиков не удовлетворяет доказательство эргодической теоремы... Одной из центральных проблем статистической фи-

зика остается проблема объяснения необратимой природы физических процессов. Эта проблема по сути дела эквивалентна следующей: как можно примирить обратимость микроскопических уравнений движения с кажущейся необратимостью кинетического уравнения?». Этот «вопрос о физических основаниях закона монотонного возрастания энтропии остается... открытым (Л.Ландау, Е.Лившиц, 1976). Во всяком случае, сама логическая структура вывода выражений больцмановской или гиббсовской энтропии не позволяет установить, в каких именно случаях возникает знак равенства и неравенства нулю производства энтропии. Подобно тому, как смысл лагранжевых множителей, применяемых при максимизации выражения энтропии, устанавливается путем сопоставления его с термодинамическим выражением энтропии, знак неравенства определяется поведением энтропии в подобных ситуациях. Не удивительно поэтому, что парадокс Гиббса вызвал значительные трудности в статистической физике. Дело в том, что формула Больцмана (3.3.1) приводит к выражению энтропии, в котором последняя не является экстенсивной величиной. Это приводит к возрастанию энтропии при смешении порций одного и того же газа. Классическая статистика Больцмана не в состоянии разрешить этого противоречия, так как она исходит из полной статистической независимости молекул и не делает прин-

ципиального различия между взаимоотношениями зависимых и независимых составных частей системы. Поэтому простое укрупнение участка при неизменности общего состояния системы приводит к мнимому возрастанию термодинамической вероятности состояния. Отсюда следует, что энтропия должна возрастать и при диффузии однородного газа. Именно это обстоятельство многие исследователи принимают за содержание парадокса Гиббса в статистической физике. В классической теории это противоречие формально «исправляется» по предложению Гиббса тем, что предлагается не учитывать перестановки местами тождественных молекул, считая тем самым микросостояния, отличающиеся этими перестановками – соответствующими одному и тому же макросостоянию. Это приводит к необходимости разделить термодинамическую вероятность \hat{W} на число перестановок молекул $N!$. Тогда в пределе $N \rightarrow \infty$ скачок энтропии при смешении тождественных газов становится исчезающе малым и им можно пренебречь. Однако с логической точки зрения прием, использованный Гиббсом для устранения упомянутого противоречия, ни в какой мере не может считаться последовательным, ибо сначала при выводе распределения Максвелла – Больцмана частицы газа рассматриваются как различимые и лишь в окончательном результате руками вводится

«поправка», учитывающая тождественность молекул.

Второе противоречие классической больцмановской статистики проявилось тогда, когда объем ячеек, на которые мысленно разбивался объем фазового пространства, превышало число N частиц в системе. В таком случае энтропия переставала зависеть от температуры. Это противоречие устранялось введением другой поправки. Однако, как справедливо отмечает Б.Кедров (1969), «обе поправки не в состоянии были разрешить все противоречия, вскрывшиеся внутри классической статистики». И хотя в методе ансамблей Гиббса прием, основанный на тождественности частиц, уже не противоречил никаким исходным предпосылкам, оставался еще ряд трудностей. Эти трудности попыталась разрешить квантовая статистика, принимающая в качестве одного из исходных допущений принцип абсолютной тождественности элементарных частиц (П.Дирак, 1912). Это освобождало от необходимости учитывать в дальнейшем их перестановки. Однако при этом смешение молекул одного и того же газа приводило к возрастанию его энтропии, что окончательно сводило парадокс Гиббса к проблеме тождественности или различимости частиц. В результате проблема теряла специфическую связь с энтропией. Такое мнение высказывают физики В.Любошиц и И.Подгорецкий (1971): «Мы придерживаемся точки

зрения, что парадокс Гиббса связан с энтропией только исторически и может быть сформулирован независимо от этого понятия. Положение, аналогичное парадоксу Гиббса, характерно для всех аддитивных величин».

Это показал, в частности И.Базаров (1976), который объединил три парадокса квантовой статистики: парадокс Гиббса, парадокс Эйнштейна (состоящий в том, что в квантовой теории идеального газа смесь сколь угодно мало различных газов испытывает скачок давления по сравнению со смесью молекул одинаковой массы) и новый парадокс, состоящий в скачке температуры смеси как угодно мало различных газов. Исследуя эти парадоксы, он показывает, что все они порождены одно и той же причиной – учетом скачка плотности частиц при переходе от тождественных газов к газам различным. Показательно, что подобная ситуация возникает непосредственно от самого факта их различия. Отсюда он делает вывод о недопустимости рассмотрения процесса смешения одинаковых газов как предельный случай смешения газов различных. Этот вывод по своей формулировке полностью совпадает с мнением Гиббса о том, что скачок энтропии очевиден и не является парадоксальным. Иными словами, дело не различимости частиц (отрицаемой квантовой теорией), а только «в том, считаем ли мы их в теоретических расчетах тождественными или разли-

чимыми». В этом отношении предлагаемый квантовой теорией подход явным образом отдает субъективным идеализмом. Таким же выглядит «принцип отбора», предложенный И.Пригожиным (1976). Согласно ему, при «приготовлении» смеси реализуются только те наборы координат и скоростей частиц, которые придают системе движение к равновесию, а наборы с противоположной направленностью скоростей не реализуются». Читатель может судить сам, насколько далеко это от данного выше термодинамического обоснования происхождения энтропийного скачка.

7.5. Гносеологические корни парадоксизма Гиббса.

Однако сколь бы ни были ясны причины возникновения парадокса Гиббса и сколь бы противоречивыми ни были его следствия, господствующая точка зрения на этот парадокс вряд ли будет оставлена до тех пор, пока не удастся ответить на вопрос, каким образом можно совестить утверждение об отсутствии энтропийного скачка с явной необратимостью процесса смешения газов и с принципом возрастания энтропии. Именно в убежденности о неизбежном возрастании энтропии в любом необратимом процессе, в том числе и в процессе диффузии, следует искать, на наш взгляд, истоки необычной живучести парадокса Гиббса. Поэтому вскрыть гносеологические корни этого парадокса – это значит обнажить истоки того тесного переплетения истины и заблуждений, которые привели к абсолютизации принципа возрастания энтропии, к смешению термодинамических, статистических и общенаучных аспектов понятия необратимости и к искажению действительных причинно – следственных отношений между необратимостью, диссипацией и энтропией.

Как мы показали в главе 3, необходимо различать необратимость *термодинамическую*, связанную с изменением термодинамических параметров и превращением упорядоченных форм энергии в неупорядоченную; *статистическую*, обусловленную протеканием микропроцессов и изменением нетермодинамических («скрытых») параметров и *информационную*, порожденную утратой полезных сведений о свойствах системы. Этим трем видам необратимости соответствуют и три явно различных понятия *термодинамической, статистической и информационной энтропии*. Объем этих понятий различен.

С общенаучной точки зрения необратимы все процессы, подчиняющиеся причинно – следственным отношениям, ибо они всегда односторонни. С термодинамической точки зрения необратимы лишь диссипативные процессы, сопровождающиеся превращением упорядоченных форм энергии в тепловую. При этом возрастает энтропия термодинамическая. То же происходит при смешении взаимодействующих газов и жидкостей, когда этот процесс сопровождается тепловыми эффектами. На учете этих эффектов основана, в частности, термодинамическая теория процессов смесеобразования (В.Эткин, 2008).

Со статистической точки зрения необратимы все процессы, сопровождающиеся увеличением вероятности состояния, т.е. числа микросостояний, которым реализуется данное макросостояние. Такая тенденция возникает уже при числе частиц, большем трех при сколь угодно малом взаимодействии между ними, когда не может быть и речи о термодинамической системе (J. Ford, 1970). Более того, как показали исследования недавнего времени, такого рода необратимость может быть вызвана предельным переходом к бесконечному числу частиц, когда восстановление первоначального их распределения становится невозможным (С. Seresignani, 1972). Она может возникнуть и в системе бесконечных размеров, когда сигнал не может отразиться от ее границ (R.H. Schwendsen, 1974) или быть вызвана известным из теории регулирования запаздыванием ответной реакции системы (сигнала обратной связи), когда вместо установления равновесия происходит «раскачка» системы (W. Pompe, 1968). На этом основании ряд исследователей вообще отрицает связь энтропии с необратимостью процессов во Вселенной, подчеркивая тем самым различие статистической и термодинамической трактовок энтропии и необратимости.

В частности, статистическая энтропия возрастает с увеличением числа дефектов в кристаллической структуре твердых тел или нетепловых форм

рассеянной энергии, например, потенциальной энергии поверхностного слоя или кристаллической решетки. В ряде случаев рост статистической энтропии соответствует увеличению энтропии термодинамической, если, например, часть этой потенциальной энергии связана с тепловым движением (как при расширении в пустоту).

С точки зрения теории информации необратимы все процессы, которые сопровождаются снижением определенности наших знаний о состоянии системы. Если эта система – две группы разделенных перегородкой абсолютно упругих шаров черного и белого цвета, хаотично двигающихся в пределах отведенного им пространства, то устранение перегородки вызовет их перемешивание и уменьшение определенности наших знаний о цвете шаров в любой момент времени в любой точке пространства. Такой процесс явно необратим, поскольку обратный процесс разделения шаров по их цвету самопроизвольно произойти не может. Этот процесс сопровождается ростом информационной энтропии. Однако никому не придет в голову говорить о приближении такой системы к термодинамическому равновесию, поскольку система еще до перемешивания находилась в этом состоянии. Такова же в принципе обстановка и при смешении невзаимодействующих газов или частиц, отличающихся только продолжительностью жизни, когда

бессмысленно говорить об их сродстве. Эти процессы также необратимы и соответствуют более вероятному состоянию, однако эта необратимость не связана с установлением термодинамического равновесия.

В ряде случаев рост термодинамической и статистико-информационной энтропии разделен во времени, что облегчает их различение. Рассмотрим в качестве примера топливный элемент, в котором используется химическая энергия реагентов (например, кислорода и водорода). Если теперь допустить процесс смешения водорода и кислорода перед подачей их в топливный элемент, он вызовет лишь незначительные тепловые эффекты смешения. Химическая реакция при этом может и не начаться, если отсутствуют подходящие условия и катализатор. Однако последующая химическая реакция после этого будет протекать термодинамически необратимо и вызовет потери работоспособности, равные химическому средству реагирующих газов. ЭДС топливного элемента при этом упадет до нуля, поскольку разделения зарядов в такой реакции уже не происходит. Таким образом, необратимость процесса смешения, практически не вызывающая сама по себе изменения термодинамических параметров, может вызвать необратимость последующей химической реакции, потеря в которой

уже будет зависеть от сродства смешиваемых газов.

Все эти заблуждения, возникшие в процессе познания, привели в конечном счете к «вопиющему противоречию между эволюцией природы по второму началу термодинамики и теорией биологической эволюции» (И. Пригожин, 1985).

Глава 8

ПАРАЛОГИЗМ ТЕОРИИ «ТЕПЛОВОЙ СМЕРТИ» ВСЕЛЕННОЙ.

Среди мировоззренческих проблем классической термодинамики вывод о неизбежности тепловой смерти Вселенной занимает ведущее место. Эта проблема уже не раз была предметом острых дискуссий как физиков, так и философов. Немалому их числу такой вывод казался неприемлемым. Одни считали его несостоятельным в связи с его несоответствием их мировоззрению, другие считали его противоречащим данным наблюдательной астрономии, третьи искали ошибки в доказательствах принципа возрастания энтропии, четвертые считали недопустимым его экстраполяцию на Вселенную в целом. Однако никто из них не усмотрел паралогизм этой теории в неадекватности самого этого принципа – его несовместимости с методологией термодинамики. В этой главе мы рассмотрим этот вопрос с более общих позиций неравновесной термодинамики и попытаемся вскрыть истоки того заблуждения, которое привело к концепции тепловой смерти Вселенной, противоречащей все сегодняшней картине мира.

8.1. Недоказуемость возрастания энтропии Вселенной.

Автором теории «тепловой смерти» Вселенной является основоположник термодинамики Р. Клаузиус, который пришел к такому выводу на основании сформулированного им принципа возрастания энтропии. Само по себе понятие энтропии было введено им в связи с необходимостью отыскания координаты процесса обратимого теплообмена, т.е. физической величины, с необходимостью изменяющейся в этом процессе и остающейся неизменной в его отсутствие. Так бы и оставаться этой величине в скромной роли одного из независимых аргументов энергии системы. Однако Клаузиус заметил, что в отличие от других координат состояния (массы, объема, заряда, импульса) энтропия не остается неизменной в изолированных системах и самопроизвольно возрастает по мере приближения таких систем к равновесию. Это необычное свойство энтропии как единственной известной на то время несохраняющейся величины до поры до времени удерживало Клаузиуса от публикации результатов своего исследования. Тем не менее в конечном счете Р.Клаузиус не только возвел принцип возрастания энтропии в ранг второго закона термодинамики, но и распространил его на всю Вселенную. Такая экстраполяция принципа возрастания

энтропии ярче всего проявилась в его крылатой фразе: «*Энергия Вселенной неизменна. Энтропия Вселенной возрастает*». Современники Клаузиуса сразу усмотрели в этом выводе далеко идущие последствия, начиная от признания божественного «сотворения Вселенной» и кончая неизбежностью ее «тепловой смерти». Немалому числу исследователей такая экстраполяция принципа возрастания энтропии уже в то время казалась крайне неубедительной (Я.М. Гельфер, 1979). Однако несмотря на периодически возникающие жаркие дискуссии по этому поводу статус принципа возрастания энтропии практически не изменился. В этой связи представляет интерес выяснить, каким образом энтропия из независимого параметра равновесной системы, не изменяющегося в любых адиабатических процессах, превратилась в функцию неравновесного состояния адиабатически изолированной Вселенной как целого.

Ряд исследователей усматривают причину этого в том, что все известные на то время координаты состояния изолированных систем – их масса, объем, заряд, импульс и его момент – подчинялись закону сохранения и не могли отразить односторонние изменения состояния системы при протекании в ней диссипативных процессов. Однако это не соответствует фактическому положению дел, поскольку превращение внешней энергии E во внутреннюю U бы-

ло заложено в основание самого закона сохранения энергии в форме (1.3.4). Более того, и тогда, и сейчас трудно отыскать более общий критерий необратимости, чем та часть энергии Вселенной $E = E(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$, которая зависит от любых (как внешних, так и внутренних ее параметров и, следовательно, способна отразить диссипацию в любых ее степенях свободы. Приходится признать, что избрание энтропии таким критерием явилось следствием субъективных причин.

Действительно, с самого начала было ясно, что введение энтропии решало задачу отыскания координаты обратимого теплообмена, т.е. параметра, не изменяющегося при любых других обратимых процессах. Этот параметр в принципе не мог отразить упорядочивание Вселенной как целого, включающей в себя всю совокупность взаимодействующих (взаимно движущихся) материальных тел, поскольку он остается неизменным при любых обратимых адиабатических процессах.

Как было показано в главе 3, этот параметр в принципе не мог отразить ничего другого, чем возникновение внутренних источников тепла в ходе диссипативных процессов. Оглядываясь назад, трудно удержаться от недоумения по поводу того, каким образом энтропия S как один из независимых аргументов внутренней энергии U , превратилась у

Клаузиуса в функцию состояния всей Вселенной. Ведь, оставаясь в рамках равновесной термодинамики, доказать принцип возрастания энтропии Вселенной невозможно. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим достаточно общий случай системы, внутренняя энергия которой U является функцией её энтропии S , массы M , заряда Z , импульса \mathbf{P} и его момента \mathbf{M} , т.е. $U = U(S, M, Z, \mathbf{P}, \mathbf{M})$. Если записать энтропию такой системы в виде обратной функции энергии системы U и всех остальных ее независимых аргументов, то мы получим:

$$S = S(U, M, Z, \mathbf{P}, \mathbf{M}). \quad (8.1.1)$$

Поскольку во Вселенной как системе, предполагавшейся Клаузиусом изолированной, все аргументы этой функции в силу законов сохранения энергии, массы, заряда, импульса и его момента неизменны ($U, M, Z, \mathbf{P}, \mathbf{M} = \text{const}$), то неизменной должна оставаться и энтропия такой системы. Иными словами, сколь изошренными и пространными ни были бы рассуждения в обоснование принципа возрастания энтропии, доказать его для Вселенной средствами классической термодинамики невозможно. С этой целью необходимо привлекать неравновесную термодинамику, которая явным образом учитывает возможность самопроизвольного из-

менения состояния изолированной системы с помощью дополнительных параметров. Для пространственно неоднородных систем типа Вселенной, в которой преобладающую роль играют процессы перераспределения масс, зарядов, импульсов и их моментов, такими параметрами являются пространственные координаты \mathbf{r}_i центров величин M, S, Z, P, \mathbf{M} , которые самопроизвольно изменяются, приближаясь к их положению \mathbf{r}_{i0} в равновесном (однородном) состоянии. В таком случае $U = U(S, M, Z, P, \mathbf{M}, \mathbf{r}_i)$ и $S = S(U, M, Z, P, \mathbf{M}, \mathbf{r}_i)$, т.е. энтропия изолированной системы приобретает способность изменяться вследствие протекания i -х векторных процессов релаксации системы ($i = 1, 2, \dots, n$). Однако тогда исчезает всякая необходимость доказывать принцип возрастания энтропии, поскольку эти дополнительные параметры \mathbf{r}_i справляются с этой задачей более эффективно. В самом деле, их изменение обоюдосторонне и отражает не только приближение системы к равновесию, но и удаление от него при совершении в изолированной системе внутренней работы против равновесия. Далее, параметры \mathbf{r}_i непосредственно указывают на природу процесса, повлекшего за собой то или иное изменение состояния системы. Теми же свойствами обладает и упорядоченная энергия системы $E = E(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$, о которой говорилось выше. При наличии таких универсальных критериев использование в качестве

такового энтропии выглядит явным недоразумением. Это обстоятельство еще раз подчеркивает, что энтропия стала критерием необратимости только в силу заинтригованности автора ее необычными свойствами.

Однако это не оправдывает исследователей, до сих пор использующих энтропию в качестве критерия необратимости, несмотря на его ограниченность. Общеизвестно то, что принцип возрастания энтропии неприменим к неадиабатическим системам, в которых энтропия может испытывать двухсторонние изменения вследствие теплообмена. Неприменим он и к открытым системам, обменивающимся веществом с окружающей средой, поскольку в них энтропия изменяется вследствие массообмена. Таковы, в частности, все биологические системы, жизнедеятельность которых поддерживается процессами метаболизма. С другой стороны, в адиабатически изолированных системах, которые могут эволюционировать от простого к сложному благодаря совершению над ними полезной (обратимой) внешней работы, энтропия, как известно, остается неизменной, и не может служить критерием их упорядочивания. Таким образом, даже в закрытых изолированных системах энтропия отражает только процессы деградации (инволюции) системы. Не спасает положения и «принцип минимума производства энтропии» (И.Пригожин, 1947), поскольку он огра-

ничен стационарными процессами, не свойственными изолированным системам. Все это означает, что использование энтропии для анализа проблем эволюции в классической термодинамике и в теории необратимых процессов являются попыткой с заведомо негодными средствами.

8.2. Антагонизм статистических и энергетических критериев эволюции Вселенной.

Как уже отмечалось, вероятностная трактовка принципа возрастания энтропии Больцманом была продиктована его стремлением «спасти» Вселенную от кажущейся неизбежной «тепловой смерти». При таком понимании возрастание энтропии Вселенной можно было бы трактовать как наиболее вероятное, но не обязательное ее поведение. Оно означало, что вся видимая Вселенная представляет собой гиганскую флуктуацию, время релаксации которой превышает, по данным астрономов, 15-20 миллиардов лет. Поначалу даже такое «объяснение» казалось приемлемым. Однако теперь, после накопления опытных фактов, такая концепция эволюции Вселенной представляется все менее обоснованной. По этому поводу в одном из наиболее солидных руководств по термодинамике отмечается: «Несмотря на в общем прогрессивный характер идей Л. Больцмана,

необходимо все же указать на известную метафизичность его флуктуационной гипотезы. Недостаток этой гипотезы заключается в том, что подобная гигантская флуктуация слишком маловероятна для того, чтобы она осуществилась. Метафизичность же ее видна из следующего. Согласно этой гипотезе все развитие Вселенной сводится к случайным отклонениям (флуктуациям) от состояния термодинамического равновесия, в котором пребывает Вселенная. На самом деле это, конечно, не так. Развитие Вселенной есть непрерывный сложный процесс, примером которого является образование новых звездных систем... В самом широком смысле сегодняшняя картина мира не позволяет считать развитие Вселенной ее переходом ко все более вероятным состояниям» (М. П. Вукалович, И. И. Новиков, 1968).

Неприменимость энтропии к анализу проблем эволюции Вселенной обусловлена также ее неспособностью отразить наблюдаемую астрофизиками противонаправленность протекающих в ней процессов: удаление от равновесия одних её частей по мере приближения к равновесию других.

Достоен сожаления тот факт, что принцип возрастания энтропии по-прежнему занимает монопольное положение в естествознании, несмотря на то, что «вопрос о физических основаниях закона монотонного возрастания энтропии остается ... от-

крытым» (Л.Ландау, Е.Лифшиц, 1964). Это превращает его из инструмента познания в серьезный тормоз дальнейшего его развития естествознания (В.Эткин, 2006).

Между тем уже в самом факте существования упорядоченной энергии $E(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$, заменяющей в изолированных системах понятие внешней энергии, исследователи имеют энергетический критерий эволюции, намного более простой, понятный и информативный, нежели энтропия. В таком случае односторонняя направленность необратимых процессов находит прямое отражение в убыли упорядоченной энергии, что может быть записано в форме:

$$dE_{\text{из}} < 0. \quad (8.2.1)$$

Этот критерий необратимости имеет статус скорее аксиомы, нежели положения, требующего доказательства. Он согласуется как с термодинамическим пониманием необратимости как потери работоспособности, так и с ее статистической трактовкой как перехода системы в менее упорядоченное состояние. Не менее важно то, что он позволяет проследить за эволюцией каждой степени свободы системы в отдельности по величине и знаку каждой составляющей E_i упорядоченной энергии $E_i = \Sigma_i E_i$. Далее, этот критерий в состоянии отразить противо-

направленность процессов в поливариантных системах: т.е. приближение к системы ($dE_i < 0$), и удаление от равновесия – других ($dE_i > 0$), что составляет важнейшую особенность биологических, астрофизических и др. эволюционирующих систем (В.Эткин,...). Энтропия сделать все это не в состоянии.

Наконец, оперируя упорядоченной энергией как функцией работоспособности неравновесных систем, удастся показать, что процессы самоорганизации, казавшиеся противоречащими классической термодинамике, являются на самом деле её следствиями. Рассмотрим в качестве примера процесс перераспределения звездных масс, известный как аккреция (от латинского accretio – приращение). Для этого воспользуемся скорректированным законом тяготения двух тел (в,Эткин,...), в котором за нуль отсчета потенциальной энергии принято минимальное расстояние R_c , на которое могут быть сближены два реальных тела конечных размеров:

$$E_g^{\text{п}} = G_g M_1 M_2 (1/R_c - 1/R) = 0, \quad (8.2.2)$$

где M_1, M_2 – массы двух тел; R, R_c – текущее и минимальное расстояние между центрами этих масс; G_g – постоянная тяготения. Отсюда следует, что условию гравитационного равновесия отвечает ра-

венство $R = R_c$, т.е. максимально возможное сближение гравитирующих тел. При этом уменьшение гравитационной энергии по мере установления равновесия обусловлено превращением ее не столько в теплоту, как в другие формы упорядоченной энергии.

Таким образом, процесс аккреции или образования звезд из пылевой массы Вселенной вполне согласуется с термодинамикой, если пользоваться энергетическими, а не энтропийными критериями эволюции, согласно которым Вселенная обязана развиваться в направлении наиболее вероятного (равномерного) распределения вещества в ней. Такого рода «антиэнтропийные» процессы во Вселенной не единичны и связаны, в частности, с коллапсом космических объектов, их разогревом, возникновением в них термоядерных реакций, вспышкам сверхновых, разбросу звездного вещества и к последующему повторению таких же «циклов» в других областях Вселенной. Вследствие этих процессов Вселенная развивается, минуя состояние полного равновесия.

То обстоятельство, что за предполагаемые 15...20 млрд лет существования Вселенной тепловое равновесие в ней так и не наступило, свидетельствует о том, что она вовсе не стремится к тепловому равновесию. Это подтверждается данными наблю-

дательной астрономии: заработавший в 1994 году телескоп «Кек» (самый большой оптический прибор в мире) обнаружил во Вселенной объекты (газовые облака) с температурой $7,4 \pm 0,8$ К, в то время как температура в недрах звезд достигает миллионов градусов (достаточных для протекания термоядерных реакций). Следовательно, тепловую форму движения нельзя считать конечным результатом процессов взаимопревращения энергии в ней.

8.3. Неприменимость к Вселенной 3-го начала термодинамики.

При термодинамическом рассмотрении вопроса о тепловой смерти Вселенной немаловажную роль играет 3-е начало термодинамики в его трактовке как принципа недостижимости абсолютного нуля температур. В самом деле, если абсолютный нуль температуры недостижим, то невозможно и обращение в нуль связанной с тепловым движением энергии Гельмгольца $U_T = TS$. В этом отношении 3-е начало термодинамики можно рассматривать как утверждение о «неуничтожимости» тепловой формы энергии. С общенаучной точки зрения такой вывод неприемлем, поскольку его принятие означало бы

признание существования Создателя, сотворившего тепловую форму энергии раз и навсегда.

В действительности тепловая форма движения представляет собой синтез кинетической и потенциальной энергии хаотического движения частиц, составляющих систему. Это подтверждается зависимостью внутренней энергии газа U как от температуры T , так и от объема V , являющихся их мерой, т.е. $U = U(T, V)$. Последнее означает, что тепловая энергия как таковая может вырождаться дважды: при бесконечно большом сжатии, когда вырождается кинетическая энергия всех видов движения частиц, так что $U = U(V)$, т.е. становится функцией объема, и при бесконечном расширении вещества, когда $U = U(T)$, т.е. вырождается потенциальная энергия взаимодействия частиц. Оба эти случая реализуются во Вселенной: первый – при коллапсе, второй – при взрыве сверхновой и превращении вещества в излучение.

Оценивая с этих позиций 3-е начало термодинамики, мы начинаем понимать, что в действительности в нем шла речь о недостижимости абсолютного нуля путем равновесного теплообмена, а не любым путем вообще. Действительно, 3-е начало утверждает, что с приближением к абсолютному нулю температуры все изотермические процессы становятся одновременно и адиабатическими. Следова-

тельно, при $T = 0$ теплообмен становится невозможным и достичь этого состояния путем обратимого теплообмена уже невозможно. Это совершенно очевидно, поскольку для осуществления теплообмена необходимо наличие перепада температур между системой и окружающей средой. В таком случае для достижения абсолютного нуля температуры необходимо иметь тела с температурой ниже нуля, которых в природе не существует. В этом и состоит недостижимость абсолютного нуля в трактовке В. Нернста, предпочитавшего не употреблять понятия энтропии.

Отсюда, однако, еще не следует невозможности как угодно приблизиться к абсолютному нулю каким-либо другим путем. Понизить температуру T можно, в частности, путем адиабатического размагничивания (В. Сычев, 1977). Этот метод базируется на магнитокалорическом эффекте – явлении понижения температуры магнетика T при понижении его намагниченности. При достаточно низких температурах этот эффект у магнетиков достигает заметной величины, что позволяет реализовать метод, предложенный в 1926 г. Дебаем и Джиоком. Повторяя этот процесс многократно, можно асимптотически приблизиться к абсолютному нулю температуры. В настоящее время таким путем достигнуты температуры в 0,001 К. Поскольку же любые параметры измеряются с некоторой погрешностью, с

практической точки зрения следует говорить скорее об *асимптотической достижимости* абсолютного нуля температур, нежели об обратном.

Особенно очевидной становится неприменимость 3-го начала к Вселенной как целому, если любое силовое поле понимать как напряженное состояние среды, именуемой с давних пор эфиром, а деление материи на вещество и поле – как деление ее на вещество и эфир, которые способны превращаться друг в друга. При таком подходе вещество представляется как дискретная форма материи, характеризующаяся формой и наличием границ, а эфир – как сплошная среда, не имеющая ни формы, ни границ. В этом порядке идей эфир выступает как среда, характеризующаяся упорядоченной (волновой) формой движения и превращающаяся в вещество в результате его конденсации с приобретением при этом термической, механической, электрической и т.п. степеней свободы (В.Эткин, ...). Возможность существования во Вселенной подсистемы, не обладающей тепловой формой движения, делает применение законов термодинамики к ней недопустимой экстраполяцией.

8.4. Неприменимость понятия «стрела времени» для Вселенной в целом.

Выясним теперь обоснованность самой идеи о наличии в эволюции Вселенной «стрелы времени», вытекавшей из принципа возрастания энтропии. С этой целью выясним особенности процессов, протекающих в изолированных системах. Рассмотрим с этой целью произвольную закрытую систему объемом V . Масса M такой системы остается неизменной во времени t , т.е. $\partial M/\partial t = 0$. Представляя массу M в виде объемного интеграла $\int \rho dV$ от плотности системы ρ , для системы в целом имеем:

$$\partial M/\partial t = \int (\partial \rho/\partial t) dV = 0. \quad (8.4.1)$$

Равенство интеграла (8.4.1) нулю при $(\partial \rho/\partial t) \neq 0$ может иметь место только в одном случае – когда знак производной $(\partial \rho/\partial t)$ в различных областях системы противоположен. Это означает, что если в одних областях изолированной системы происходит увеличение плотности (сжатие), то в других её областях или элементах объема наблюдается обратный процесс расширения. Это явление известно наблюдательной астрономии как коллапс и взрыв звезд. Аналогичный результат получим, подставляя вместо массы M энергию системы E или любой другой па-

раметр Θ_i , подчиняющийся закону сохранения. Отсюда следует важнейший для естествознания принцип *противонаправленности процессов*: *любые процессы, протекающие в изолированных системах, вызывают противоположные изменения её свойств в различных их частях*. Учет такой «дихотомии» является обязательным условием для любой теории, претендующей на системный подход.

Вряд ли необходимо доказывать, сколь далеки от этого требования любые фундаментальные дисциплины, рассматривающие объект исследования как нечто однородное целое. Это относится и к модели Вселенной Эйнштейна. Полученное им в рамках общей теории относительности «уравнение гравитации», относилось ко Вселенной в целом и предполагало кривизну пространства $G_{\mu\nu}$ пропорциональной тензору энергии-импульса $\mathbf{T}_{\mu\nu}$ с гравитационной постоянной G в качестве коэффициента пропорциональности:

$$G_{\mu\nu} = 8\pi G \mathbf{T}_{\mu\nu} . \quad (8.4.2)$$

Согласно этому соотношению, кривизна Вселенной как целого определялась плотностью материи: при высокой плотности она имела положительную кривизну (как поверхность шара), при малой – отрицательную (как поверхность седла), а при критической

плотности – была пространственно плоской. При этом Эйнштейн, как и большинство ученых того времени, полагал, что Вселенная в целом стационарна. Однако, как показал в 1922 году А. Фридман, уравнение (8.4.2) в действительности не допускало стационарности: в этой модели характер эволюции Вселенной зависел от средней плотности материи. При высокой плотности Вселенная коллапсирует, а при малой – будет расширяться вечно. Пограничным случаем является Вселенная критической плотности, которая будет расширяться, но с постоянно уменьшающейся скоростью. Отсюда следовало, что «геометрия» и конечная судьба Вселенной связаны между собой. Первоначально А.Эйнштейн не согласился с таким выводом. Однако, когда в 1929 году американский астроном Э. Хаббл обнаружил «красное смещение» спектральных линий излучения галактик и истолковал его как следствие их «разбегания», Эйнштейн признал правоту Фридмана. Последующие измерения скорости разлета галактик показали, что время Хаббла («возраст Вселенной») имеет порядок всего 15...20 миллиардов лет. В связи с этим в астрофизике развернулась настоящая битва за то, чтобы защитить определенные мировоззренческие системы. Эволюционисты, верящие в то, что материя развивается без всякого вмешательства «Божественной сущности», считали время Хаббла безнадежно коротким периодом времени, чтобы атомы

могли преобразоваться в живое существо. Креационисты (сторонники «молодой» Вселенной), опираясь на вольное прочтение Библии, напротив, настаивали на том, что время её образования — всего 6...10 тысяч лет назад. Немало исследователей потратили невероятное количество энергии и сил, пытаясь примирить эти концепции.

В 1922 году Р. Толмэн, основываясь на термодинамических представлениях, предположил, что в момент «зарождения» Вселенная имела исключительно высокие температуры. К такому же выводу пришел Г. Гамов в 1946 году, выясняя температурные условия, которые необходимы для возникновения того разнообразия элементов во Вселенной, которое мы наблюдаем сегодня. Это послужило основанием концепции «Большого взрыва», которая утверждает, что вся Вселенная возникла из «сингулярности» - бесконечно малого объема, в котором заключалась вся масса будущей Вселенной, находящаяся в состоянии бесконечных (или близких к бесконечным) значений плотности, температуры и давления, в результате чрезвычайно быстрого расширения. Эта теория до сих пор остается наиболее признанной, хотя по мнению ряда астрофизиков, в том числе нобелевского лауреата Х. Арпа, являет собой «оскорбление здравого смысла».

Характерно, что сторонники концепции «Большого взрыва», признавая 2-й закон термодинамики в отношении неизбежности «тепловой смерти» Вселенной (и, следовательно, существования её «начала»), в то же время обходят молчанием вопиющее противоречие с тем же 2-м законом процесса концентрации энергии перед «Большим взрывом». Согласно этому закону, удалить какую-либо систему от состояния равновесия с окружающей средой можно, лишь затратив определенную внешнюю работу. Однако в окружающей конечную Вселенную «пустоте» необходимый для этого источник энергии заведомо отсутствует. Одного этого было достаточно, чтобы отбросить любые аргументы, послужившие основанием теории «Большого взрыва». Однако последняя живет и признается многими за «твердо установленный факт». Поэтому мы вынуждены хотя бы кратко рассмотреть аргументы термодинамического характера, которые послужили основанием этой теории.

Один из главных вопросов состоит в том, является ли нестационарность процессов во Вселенной основанием для утверждения о нестационарности её границ. Ответ на этот вопрос становится особенно ясным с позиций доказанного выше принципа дихотомии (противоположной направленности) процессов в различных областях Вселенной. Из этого принципа следует неизбежность возникновения в

ней одновременно протекающих процессов расширения одних и сжатия других ее частей. Именно такие процессы приводят к концентрации масс в определенных участках Вселенной, образованию в них звездных скоплений, аккреции, коллапсу, рождению «сверхновых» с последующим рассеиванием вещества и его скоплению в других её частях Вселенной.

Следствием упомянутой выше *дихотомии* является недопустимость рассмотрения Вселенной как однородной системы, направление эволюции которой в целом совпадает с направлением эволюции любой её части. Поэтому уравнение (8.4.2) следует переписать, учитывая переменную плотность тензора энергии-импульса $\rho_{\mu\nu} = \delta \mathbf{T}_{\mu\nu} / \delta V$, в виде интеграла:

$$G_{\mu\nu} = 8\pi G \int \rho_{\mu\nu} dV. \quad (8.4.3)$$

Отсюда следует, что в соответствии с анализом уравнения Эйнштейна, данным А.Фридманом, поведение отдельных областей Вселенной будет различным в зависимости от их плотности: в областях с высокой плотностью материи она будет сжиматься вплоть до коллапса, а в областях с малой плотностью - будет расширяться. Таким образом, нестационарность модели Вселенной Эйнштейна - Фридмана следует понимать не как расширение или сжатие её границ, а как непостоянство параметров в её внут-

ренных областях, т.е. в полном соответствии с содержанием этого понятия. Такое понимание вовсе не противоречит бесконечности Вселенной и вполне согласуется с представлениями о «пульсирующей» Вселенной, которых придерживались еще тысячи лет назад индийские, а позже и римские философы.

Таким образом, признание нестационарности процессов во Вселенной отнюдь не означает необходимости расширения её границ. Более того, концепция «Большого взрыва» с очевидностью противоречит принципу дихотомии. Действительно, этот принцип справедлив всегда, когда соблюдаются законы сохранения, в том числе и во время расширения Вселенной. Однако в теории «Большого взрыва» процессам, противоположным «разбеганию» галактик, нет места, поскольку скорость «разбегания» галактик, согласно измерениям «красного смещения», одинакова во всех направлениях.

Суммируя вышеизложенное, мы приходим к выводу, что Вселенная *нестационарна* в том плане, что в ней постоянно происходят внутренние процессы, приводящие к концентрации масс в определенных участках Вселенной, образованию в них звездных скоплений, аккреции, коллапсу, возникновению термоядерных реакций, рождению «сверхновых», взрыву с последующим рассеиванием вещества и его скоплению в других её частях с повторением в

них того же кругооборота событий. Признание этой *дихотомии* дает новое представление о её эволюции, которое принципиально отличается от принятых в настоящее время моделей Вселенной.

8.5. Необоснованность трактовки «красного смещения» как доказательства «разбегания Вселенной».

Выясним теперь, в какой мере может служить основанием для вывода о неизменном расширении Вселенной факт наличия красного смещения. Характерно, что величина этого смещения оказалась одинаковой во всех направлениях, как будто Вселенная разбежалась именно от наблюдателя, в какой бы точке Вселенной он ни находился в момент измерения. Уже одно это должно было бы насторожить сторонников «разбегающихся галактик», поскольку центр «Большого взрыва» отнюдь не совпал с нынешним местоположением измерительных приборов, а относительная скорость набегающих и удаляющихся от них галактик была явно различной. Следовало поэтому найти другое, более естественное объяснение красному смещению. Одно из них связано с неизбежной диссипацией лучистой энергии по мере ее распространения в поглощающей среде. Эта диссипация обусловлена взаимодействием излучения с межзвездным веществом (космиче-

ской пылью) и многократным переизлучением фотонов, что с необходимостью приводит к уменьшению частоты волны (её красному смещению), и притом в тем большей степени, чем длиннее путь от звезд и звездных скоплений. Особенно очевидно это с позиций теории волн, определяющей плотность энергии бегущей волны (акустической, гидравлической, электромагнитной и любой другой) выражением (Ф. Крауфорд):

$$E_g = \rho A_v^2 v^2 / 2, \quad (8.5.1)$$

где ρ – плотность среды распространения волны; A_v , v – ее амплитуда и частота.

Отсюда следует, что диссипация энергии волны dE_g по мере её распространения в межзвездном пространстве выражается соотношением:

$$dE_g = \rho A_v v d(A_v v). \quad (8.5.2)$$

Сравнивая это выражение с (5.1.6), находим, что роль обобщенного потенциала в процессах переноса волновой формы энергии ψ_v играет произведение амплитуды и частоты волны $\psi_v = A_v v$. Следовательно, перенос волны в межзвездном пространстве, заполненном космической пылью и представляющем собой поглощающую среду, неизбежно должен сопровождаться понижением потенциала волны, т.е. ее амплитуды и частоты. Особенно очевидно по-

следнее с позиций квантовой теории, согласно которой энергия фотона определяется исключительно его частотой. Тем не менее сторонники теории «Большого взрыва» отвергают такое естественное объяснение.

Не менее противоречиво утверждение об остывании Вселенной в процессе «Большого взрыва». Поскольку такое расширение происходит в пустоту (с нулевым противодействием), внешняя работа при этом не совершается. Таким образом, это утверждение основано на недоразумении. Из термодинамики известно также, что при расширении реального газа его температура изменяется только в меру отклонения его свойств от идеального газа. Это явление, известное как эффект Джоуля-Томсона, в области температур, превышающих температуру инверсии (равную для водорода 216 К, а для гелия 223 К) приводит не к понижению, а к повышению температуры газа (И.П.Базаров, 1976). Во всяком случае, в начальный период «Большого взрыва», когда температура её была близка к бесконечности, она заведомо была выше температуры инверсии. Таким образом, объяснение охлаждения Вселенной ссылкой на термодинамику несостоятельно. Еще более несостоятельным выглядит это объяснение, если учесть, что состояние вещества Вселенной в точке бифуркации было скорее всего твердым. А для твердых тел, как известно из механики, при разлете его частей их температура вообще не изменяется. Следовательно, гипотезы «горячей» и «разбегающейся» Вселенной с термодинамической точки зрения необоснованны.

Глава 9

ПАРАЛОГИЗМ КОНЦЕПЦИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ АБСОЛЮТНЫХ ТЕМПЕРАТУР

Понятие отрицательной спиновой температуры было введено в теоретическую физику первоначально как некое изящное представление, позволяющее «перекинуть мостик» между ядерным магнетизмом и термодинамикой. Целесообразность такого представления оценивалась возможностью интерпретации экспериментальных данных. Однако вскоре обнаружилось, что подобная экстраполяция понятий и методов термодинамики приводит к конфликту с принципом исключения вечного двигателя 2-го рода и к необходимости его «инверсии». Задача настоящей главы – показать ошибочность подобных представлений и наметить пути устранения методологических ошибок, приведших к ним.

9.1. Неадекватность термодинамической и статистической трактовки температуры.

Понятие отрицательной абсолютной температуры было введено во второй половине XX в. после открытия подсистем, в которых с помощью инверсии магнитного поля или высокочастотного импульса

удавалось создать «инверсию заселенностей» энергетических уровней. Под ней понимается состояние, в котором преобладающее число носителей энергии (в данном случае ядерных спинов) находится, в противоположность обычному состоянию, на более высоком энергетическом уровне (Н. Рамсей, 1956; И. Базаров, 1976). Некоторые из таких подсистем обладают достаточной самостоятельностью в том смысле, что «частицы», составляющие систему ядерных спинов, весьма быстро приходят в равновесие между собой и, напротив, достаточно медленно – с остальной частью системы (кристаллической решеткой). Исследования показали, что такого рода подсистемы можно выделить в составе многих тел, в частности, в ряде кристаллов. Такова, например, система ядерных магнитов ионов лития в кристаллах фторида лития (LiF).

В последующем понятие температуры стало применяться и для описания спиновых систем с инверсной заселенностью, в которых температуре пришлось приписать отрицательное значение. Основанием для этого послужила все та же статистическая трактовка понятий энтропии и абсолютной температуры. Если статистическую вероятность состояния принять тождественной термодинамической энтропии на том основании, что обе величины аддитивны и достигают максимума в состоянии равновесия (принцип Больцмана), то, сопоставляя

выражение производной $(\partial U_c / \partial S_c)$ для статистически определенной внутренней энергии U_c и энтропии S_c с известным определением термодинамической температуры

$$T \equiv (\partial U / \partial S)_V, \quad (9.1.1)$$

придем к заключению, что параметр распределения β в уравнении Больцмана для заселенности n_i какого-либо i -го энергетического уровня ε_i

$$n_i = n_0 \exp(-\beta \varepsilon_i) \quad (9.1.2)$$

связан с абсолютной температурой T простым соотношением $\beta = 1/k_B T$, где k_B – константа Больцмана. Отсюда следует, что заселенность n_0 «нулевого» уровня энергии ε_0 соотносится с заселенностью n_i i -го энергетического уровня ε_i следующим образом:

$$n_i / n_0 = \exp [(\varepsilon_0 - \varepsilon_i) / k_B T]. \quad (9.1.3)$$

Если $T > 0$, то заселенность более высоких энергетических уровней в соответствии с (9.1.3) убывает по экспоненциальному закону. Однако если будет получено равновесное состояние с инверсной заселенностью, когда большинство частиц находится на

верхнем энергетическом уровне, то такому состоянию следует приписать отрицательное значение статистически определенной абсолютной температуры $T < 0$. Таким образом, со статистико-механических позиций применение понятия температуры (положительной и отрицательной) к спиновым подсистемам выглядит не менее обоснованным, чем, скажем, понятие электронной температуры в плазме или магнитной температуры в магнетиках (*Ramsey N. F.*, 1956).

Следует отметить, что существование систем с инверсной заселенностью уровней является в настоящее время твердо установленным фактом. В таких установках, как лазеры, она создается «подкачкой» их энергией микроволнового излучения, благодаря чему создается стационарное неравновесное состояние системы. Однако инверсной заселенности еще недостаточно, чтобы говорить об отрицательной абсолютной температуре. Важно, чтобы система находилась в равновесии при инверсной заселенности. Для этого необходимо, во-первых, чтобы частицы, составляющие такую подсистему, приходили во внутреннее равновесие между собой значительно быстрее, чем с окружающей средой или с остальной частью системы. Во-вторых, энергетический спектр таких подсистем должен быть ограничен сверху, чтобы достижение инверсной заселенности не требовало подвода бес-

конечного количества энергии. Первой подсистемой, удовлетворившей этим требованиям, явилась упомянутая выше система ядерных спинов ионов лития в кристаллах фторида лития (LiF). Если кристаллы LiF поместить в магнитное поле, ядерные магниты смогут занять в принципе четыре разных энергетических уровня, в том числе по направлению поля (нижний энергетический уровень), поперек поля и антипараллельно полю (верхний энергетический уровень). Если теперь быстро изменить направление внешнего поля (как это было в опытах Е. Персела и Р. Паунда (*E. Purcell, R. Pound, 1951*)), то ядерные магниты оказываются неспособными последовать за ним, и большая их часть окажется в верхнем энергетическом состоянии – произойдет инверсия заселенности. После небольших и быстро затухающих колебаний ядерные магниты приходят в равновесие друг с другом. Это совершается за время t_2 , много меньшее времени t_1 установления равновесия подсистемы спинов с кристаллической решеткой LiF (от 5 до 30 мин.), что позволяет говорить об известной «самостоятельности» поведения спиновой подсистемы.

В их опытах было установлено также, что если кристалл LiF убрать из магнитного поля и поместить его в слабое магнитное поле Земли, а затем через несколько секунд вернуть в исходное поле, то его намагниченность окажется ненамного ниже пер-

воначальной. Персел и Паунд повторили тот же эксперимент с подсистемой, начальная намагниченность которой была противоположна полю. При этом после помещения образца в поле Земли и возвращения его в сильное магнитное поле восстанавливалась не только величина намагниченности, но и ее ориентация, противоположная полю. Наиболее удивительным здесь было то, что пребывание образца в поле, значительно более слабом, чем локальные поля в установке, не приводит к полному разрушению намагниченности. Последнее обстоятельство дало им основание для заключения о существовании двух различных типов взаимодействия: спин-спинового, приводящего к быстрому установлению внутреннего равновесия в системе ядерных магнитов, и спин-решеточного взаимодействия неизвестной природы. Это взаимодействие и было уподоблено теплообмену. При этом кристаллическая решетка была принята за термостат, а процесс размагничивания системы спинов – за его охлаждение. При такой интерпретации пришлось допустить, что состояния с отрицательной абсолютной температурой продолжают термодинамическую шкалу температур за область $T = \infty$, и (что значительно важнее!) сделать заключение об «инверсии» в таких системах принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода (Н. Рамсей, 1956).

9.2. Несовместимость отрицательных температур со вторым началом термодинамики.

Упомянутая «инверсия» состоит в утверждении возможности полного превращения в таких системах теплоты в работу и в невозможности, напротив, полного превращения работы в теплоту (М. Земанский, 1968; И. Базаров, 1991). Действительно, представим себе цикл Карно, осуществляемый при температурах горячего и холодного тел T_{Γ} и T_{\times} , меньших абсолютного нуля. Термический КПД обратимой машины Карно при этом выразится соотношением:

$$\eta_t^{\text{К}} = 1 - Q_{\times}/Q_{\Gamma} = 1 - T_{\times}/T_{\Gamma}. \quad (9.2.1)$$

По Рамсею, горячим в области $T < 0$ следует считать тело с бóльшей температурой (т.е. с меньшей по абсолютной величине отрицательной температурой). При этом $T_{\times}/T_{\Gamma} > 1$, т.е. термический КПД будет отрицательным, а абсолютная величина $|Q_{\times}| > |Q_{\Gamma}|$. Этот «удивительный» (по справедливому замечанию Рамсея) результат означает, что совершаемая в этой области температур работа цикла Карно будет положительной, если тепло Q_{\times} отбирается от «холодного» источника, а теплоприемником является более горячее тело. При этом цикл по-прежнему бу-

дет осуществляться по часовой стрелке (ибо $dS = dQ_x / T_x < 0$ при $T_x < 0$). По закону сохранения энергии, для совершения положительной работы количество тепла $|Q_x|$ должно быть больше $|Q_r|$. Поскольку же с помощью теплового контакта между теплоисточником и теплоприемником все тепло Q_r , переданное «горячему» источнику, может быть путем теплообмена возвращено «холодному», то в непрерывной последовательности циклов работа будет производиться за счет теплоты только одного «холодного» тела без каких-либо остаточных изменений в других телах. Наряду с этим Рамсей сделал также вывод о невозможности полного превращения теплоты в работу. Тем самым претерпели «инверсию» все основные положения принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. Самое удивительное, что вывод о нарушении второго начала для обратимых процессов был сделан...на основании того же второго начала! В самом деле, возможность полного превращения тепла в работу означает, что выражение (9.1.4) не применимо в области $T < 0$. Но тогда утрачивают силу и все выводы, основанные на нем! Несмотря на этот «порочный круг», утверждение об «инверсии» принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода проникло на страницы учебников (М. Вукалович, И. Новиков, 1968) и воспроизводится даже в лучших из них (И. Базаров, 1991). Так, у последнего находим: «Вечный двигатель 2-го ро-

да, т.е. устройство, которое полностью превращало бы в работу тепло какого-либо тела (без передачи части этого тепла другим телам) невозможен, причем это утверждение не допускает обращения в случае обычных систем с $T > 0$ и допускает обращение для необычных систем при $T < 0$ ». Это обстоятельство вынуждает критически отнестись к интерпретации экспериментальных данных и ее соответствию методологическим принципам термокинетики. В этом отношении сразу обращает на себя внимание нарушение принципа различимости процессов. Это нарушение состоит в том, что обнаруженный в эксперименте особый, качественно отличимый и несводимый к другим процессам спин-решеточной релаксации был интерпретирован как теплообмен. Это ведет к «недоопределению» системы, поскольку вместо введения специфических параметров спин-решеточной релаксации системы были использованы параметры термической степени свободы. Между тем в случае спин-решеточного взаимодействия речь идет не о теплообмене (т.е. обмене между телами, разделенными в пространстве, внутренней тепловой энергией), а о перераспределении энергии по механическим степеням свободы одних и тех же атомов в кристаллической решетке LiF. То обстоятельство, что между тепловой формой движения и ориентацией спинов существует определенная связь, еще не дает оснований приписывать эту фор-

му спиновой системе, тем более что охлаждение конденсированных сред до абсолютного нуля температур не приводит к исчезновению собственного момента вращения ядер. Существование этого взаимодействия приводит к несоответствию условий эксперимента определению понятия температуры в термодинамике (9.1.1). Действительно, согласно (9.1.1), отрицательные значения термодинамической температуры могут быть достигнуты только в том случае, когда система путем обратимого теплообмена будет переведена в состояние с большей внутренней энергией U и с меньшей энтропией S . Между тем оба известных способа достижения инверсной заселенности в системе ядерных спинов (инверсия внешнего магнитного поля и воздействие радиочастотным импульсом) не удовлетворяют этим условиям. В первом способе изменение направления внешнего магнитного поля осуществляется, как это подчеркивается Перселом, настолько быстро, что ядерные спины не успевают изменить свою ориентацию. Следовательно, внутреннее состояние системы (в том числе ее энтропия S) оставались при этом неизменными – изменялась лишь внешняя потенциальная (зеемановская) энергия спинов в магнитном поле, входящая в гамильтониан системы наряду с энергией спин-спинового взаимодействия. Внутренняя же энергия системы U , которая по определению не зависит от положения системы как целого во

внешних полях, оставалась при этом неизменной. В противном случае (при изменении U) нарушалось бы условие постоянства в выражении (9.1.1) координат всех видов работы, а не только объема. Это касается и другого способа инверсии заселенности, достигаемого с помощью высокочастотного (180-градусного) импульса. Это воздействие никак нельзя отнести к категории теплообмена, поскольку оно так же имеет направленный характер и соответствует адиабатическому процессу совершения над системой внешней работы.

Другое замечание касается правомерности приписания системе ядерных спинов энтропии S в качестве координаты ее состояния. Как известно, в термодинамике необходимым условием для существования у какой-либо системы энтропии является наличие в окрестности произвольного состояния этой системы других состояний, которые не достижимы из него адиабатическим путем. Смысл этого положения, известного как «аксиома адиабатической недостижимости», состоит в признании того очевидного факта, что тепловое взаимодействие приводит к таким изменениям состояния, которые не могут быть достигнуты каким-либо другим квазистатическим путем (И. Базаров, 1991). Между тем, как показали те же опыты Рамсея, охлаждение кристалла LiF до температуры жидкого гелия в нулевом поле дает тот же эффект, что и адиабатическое размагничива-

ние образца. Отсутствие в данном случае «адиабатической недостижимости» исключает возможность приложения к спиновым системам основанной на адиабатической недостижимости «математически наиболее строгой и логически последовательной» системы обоснования существования энтропии (И. Базаров, 1991). Здесь мы имеем еще один пример несоответствия понятий термодинамической и статистико-механической энтропии.

Особенно показательными в этом отношении явились весьма сложные и изящные опыты по «смешению» двух противоположно поляризованных спиновых систем (^7Li и ^{19}F) кристалла LiF (А. Абрагам, У. Проктор, 1959). Эти эксперименты подтвердили (с приемлемой точностью) справедливость закона сохранения момента количества движения при спин-спиновом взаимодействии и показали, что «температура» смеси определяется выражением:

$$T = (\sum_i C_i / T_i) / \sum_i C_i , \quad (9.2.2)$$

где T_i – температура какой-либо части спиновой системы; C_i – весовой коэффициент, названный экспериментаторами «спиновой теплоемкостью». Как следует из выражения (9.2.2), в нем со «спиновой теплоемкостью» C_i сопряжена величина, обратная

абсолютной температуре. Таким образом, смешение спиновых систем с различной «температурой» отнюдь не подчиняется обычным для таких случаев законам сохранения. Напротив, понятие средневзвешенной величины в (9.2.2) относится не к температуре, а к обратной ей величине, имеющей в данном случае смысл ядерной намагниченности Z_m и относящейся к совсем иной степени свободы спиновой системы. Это обстоятельство еще раз подтверждает необходимость введения дополнительных переменных состояния при обнаружении новой степени свободы.

Во всяком случае, вовсе не случайно ряд исследователей полагает, что понятие спиновой температуры (положительной или отрицательной) лишено физического смысла термодинамической температуры и часто вводит в заблуждение (А. Абрагам, У. Проктор, 1959). Поэтому изложенная выше интерпретация результатов упомянутых экспериментов более напоминает «изложение как бы правил игры в спиновую температуру» (М. Гольдман, 1972).

9.3. Искажение сути спин–спинового взаимодействия.

Как уже отмечалось выше, рассмотрение тех же экспериментов с позиций термокинетики приводит к выводу о несводимости обнаруженного в этих экспериментах спин-спинового и спин-решеточного взаимодействия к теплообмену и его принадлежность к специфическому классу взаимодействий, названных в главе 2 *ориентационным*. Это взаимодействие обусловлено наличием ориентационной составляющей энергии системы $E = E(\varphi_i)$, т.е. той ее упорядоченной части, которая зависит от взаимного расположения тел. Известно, что различные положения тела в пространстве и его различные ориентации в нем с механической точки зрения не эквивалентны (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1973). К сожалению, изучению ориентационной составляющей энергии системы $E = E(\varphi_i)$ до настоящего времени уделялось недостаточно внимания. Возможно, это связано с тем, что для решения многих практических задач законы движения тел было удобнее сводить к законам движения отдельных материальных точек, ориентация которых в пространстве уже не имела значения. В таком случае можно было ограничиться рассмотрением так называемых центральных полей, потенциальная энергия которых $U(\mathbf{R})$ зависела только от расстояния между телами (от радиуса-вектора центра их инер-

ции \mathbf{R}). Однако у вращающихся тел и тел с несферической симметрией их энергия определяется не только положением, но и ориентацией, т.е. $E = E(\mathbf{R}_i, \varphi_i)$. Это относится и к потенциальной энергии взаимодействия между частицами, которая зависит от взаимной ориентации их спинов. Именно энергетическая выгодность состояния с определенной взаимной ориентацией спинов предопределяет характер ряда химических превращений (в частности, образование орто- или параводорода), объясняет ферромагнетизм и антиферромагнетизм. Так, в молекулах с ковалентной химической связью (например, в молекулах водорода) энергетически выгоднее состояние, в котором спины валентных электронов соединяющихся атомов антипараллельны. Напротив, в ферромагнетике более низкой энергией обладает состояние, в котором спины электронов в незаполненных оболочках соседних атомов (и их магнитные моменты) параллельны, благодаря чему возникает спонтанная намагниченность. Поэтому при описании ряда макрофизических свойств веществ необходимо учитывать протекающие в них процессы ориентации (переориентации) спинов ядерных частиц. В термокинетики эти процессы описываются последней суммой уравнения закона сохранения энергии (2.4.5). Их специфика состоит в данном случае в передаче упорядоченной ориентации одной подсистемы ядерных спинов другой (в том числе противоположно ориен-

тированной) и в установлении при этом единой «средневзвешенной» ориентации двух спиновых подсистем. Специфичность этого взаимодействия признается и квантовой механикой, согласно которой главную роль в установлении спин-спинового равновесия играет некоторое особое взаимодействие, приписываемое так называемым *обменным силам*. Эти силы становятся заметными только тогда, когда среднее расстояние между частицами становится сравнимым с длиной волны де Бройля. Их влияние проявляется даже в том случае, если прямым силовым (электрическим, магнитным) взаимодействием частиц можно пренебречь. Природа этих сил не раскрыта, однако с позиций термокинетики это не столь важно, поскольку для их определения достаточно существования зависимости $E = E(\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\varphi}_i)$. Выясним теперь, как будет выглядеть описание спиновых систем с учетом наличия ориентационной степени свободы.

9.4. Устранение паралогизма отрицательных температур.

Известно, что ядерные частицы при своем вращении испытывают прецессию, т.е. движение, при котором их оси вращения образуют с вектором на-

правления внешнего поля \mathbf{H} пространственно ориентированный угол φ_c . С термодинамической точки зрения это означает необходимость учета в ее уравнениях еще одной степени свободы, зависящей не только от суммарного собственного момента количества движения ядер исследуемых веществ \mathbf{L}_c , но и от его ориентации в пространстве (угла φ_c). В зависимости от этого угла проекция спинов \mathbf{I}_c i -х элементарных частиц на выбранное направление в пространстве (например, на направление внешнего магнитного поля \mathbf{H}) изменяется от $-\mathbf{I}_c$ до $+\mathbf{I}_c$ (что соответствует $\varphi_c = 180^\circ$ и $\varphi_c = 0^\circ$). Следовательно, суммарный момент \mathbf{L}_c связан со спином \mathbf{I}_c соотношением:

$$\mathbf{L}_c = \sum_i \mathbf{I}_c h \cos \varphi_c, \quad (9.4.1)$$

где h – постоянная Планка.

Наряду с этим, как известно, ядра, атомы и молекулы конденсированных веществ обладают некоторым магнитным моментом \mathbf{Z}_m , обусловленным главным образом орбитальным движением электронов вокруг ядра и их спинами. Таким образом, внутренняя энергия U конденсированных веществ зависит в общем случае не только от их температуры (или энтропии S) и от их магнитного момента \mathbf{Z}_m , но и от взаимной ориентации спинов (угла φ_c).

Параметры S , \mathbf{Z}_M и ϕ_c являются в принципе независимыми, так что энергия U конденсированных веществ как функция их состояния имеет вид $E = E(S, \mathbf{Z}_M, \phi_c)$, а ее полный дифференциал выражается соотношением:

$$dE \equiv TdS - \mathbf{H} \cdot d\mathbf{Z}_M - \mathbf{M}_c \cdot d\phi_c, \quad (9.4.2)$$

где $T \equiv (\partial E / \partial S)$ – абсолютная температура системы; $\mathbf{H} \equiv (\partial E / \partial \mathbf{Z}_M)$ – напряженность внешнего магнитного поля; $\mathbf{M}_c \equiv (\partial E / \partial \mathbf{J})$ – ориентационный момент. В этом выражении член $\mathbf{M}_c \cdot d\phi_c$ характеризует работу, связанную с ориентационной поляризацией системы ядерных спинов (подобно тому как член $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ определяет работу, связанную с намагничиванием системы). Отсюда на основании свойств полного дифференциала следуют дополнительные дифференциальные соотношения вида¹⁾

¹⁾ Не употребляемая обычно запись типа $(\partial \phi / \partial \mathbf{H})$ для производной от одной векторной величины (ϕ) по другой (\mathbf{H}) вместо выражения $\partial \phi_\beta / \partial H_\alpha$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$), предполагающего суммирование по повторяющимся индексам, применена здесь, чтобы избежать необходимости изучения читателем тензорного анализа, который выходит за рамки программ математики нетехнических вузов. Такая запись исходит из инвариантности формы полного дифференциала для переменных любого тензорного ранга и обобщает символику $\nabla \phi = \text{Grad } \phi = (\nabla \phi)_{\alpha\beta} = \partial \phi_\beta / \partial r_\alpha$, применяемую для функций пространственных координат \mathbf{r} .

$$(\partial \mathbf{Z}_M / \partial \Phi_c)_H = (\partial \mathbf{Z}_M / \partial \mathbf{H})_{\Phi}. \quad (9.4.3)$$

Согласно этому соотношению, угол ориентационной поляризации системы ядерных спинов Φ_c изменяется под влиянием внешнего магнитного поля \mathbf{H} в той же мере, что и намагниченность системы \mathbf{Z}_M – вследствие переориентации спиновой системы (изменения момента количества движения \mathbf{L}_c). Поскольку же в условиях постоянства магнитного поля \mathbf{H} изменение \mathbf{Z}_M может быть обусловлено лишь изменением ядерной намагниченности (дипольного магнитного момента ядер) $\mathbf{Z}_я$, который связан с суммарным моментом количества движения \mathbf{L}_c так называемым гиромагнитным отношением γ_c

$$\mathbf{Z}_я = \gamma_c \mathbf{L}_c, \quad (9.4.4)$$

то вместо (9.4.2) можно написать

$$(\partial \Phi_c / \partial \mathbf{H})_L = \gamma_c. \quad (9.4.5)$$

Таким образом, ориентационная поляризация системы ядерных спинов под влиянием внешнего магнитного поля действительно имеет место и выражается тем же гиромагнитным отношением γ_c . Отличие от

нуля левой и правой частей соотношения (9.4.3) подтверждает обоснованность учета дополнительной степени свободы, связанной с ориентацией спиновых систем. Таким образом, признание факта существования ориентационных процессов и связанной с ней дополнительной степени свободы конденсированных веществ приводит к результатам, согласующимся с опытом. Тем самым термокинетика устраняет парадокс отрицательных абсолютных температур, еще раз подтверждая незыблемость законов термодинамики.

Глава 10.

ПАРАЛОГИЗМЫ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

В годы, последовавшие за появлением фундаментальной работы А. Эйнштейна (1905), содержавшей формулировку специальной теории относительности (СТО), физики стремились придать классическим законам такой вид, который был бы инвариантен во всех инерциальных системах отсчета. В области термодинамики это осуществил впервые М. Планк в 1907 г., и А. Эйнштейн согласился с его преобразованиями. А затем произошел редкий для физики случай, когда спустя полстолетия обнаружилось, что преобразования Планка ведут к абсурдному результату. Последовавшие за этим бурные дискуссии не только не привели к однозначному результату, но и выявили такой разноречивой в определениях и трактовках основополагающих понятий энергии, теплоты, работы, что возникла необходимость полностью перестроить основы термодинамики. В этой главе возникающая ситуация будет проанализирована с позиций системного подхода как метода исследования, идущего «от целого к части» и требующего рассмотрения всей совокупности взаимодействующих тел как единого неравновесного целого.

10.1. Разнобой в релятивистских преобразованиях теплоты и работы.

В соответствии с общим принципом относительности Лоренца–Пуанкаре–Эйнштейна все физические законы следует записывать в форме, инвариантной по отношению к любой инерциальной системе координат. При пересмотре законов термодинамики под этим углом М. Планк исходил из того, что первый и второй законы термодинамики должны оставаться справедливыми и для преобразованных величин в произвольной системе отсчета. Опираясь на известные из механики выражения для преобразования энергии U и работы ускорения dW_w , он пришел к выводу, что теплоту Q и абсолютную температуру T следует преобразовывать в соответствии с выражениями:

$$Q' = Q\gamma ; T' = T\gamma , \quad (10.1.1)$$

где Q' , T' – теплота и температура в системе отсчета, движущейся относительно наблюдателя со скоростью w ; $\gamma = (1 - w^2/c^2)^{1/2}$ – множитель Лоренца, c – скорость света в вакууме.

Что же касается энтропии S , то по Планку она должна оставаться лоренц-инвариантной, поскольку

равномерное ускорение всех частей системы относится к адиабатическим процессам. Найденные Планком соотношения ни у кого не вызывали сомнения, пока в 1963 г. Х. Отт не обнаружил абсурдность этого результата с точки зрения термодинамики. Действительно, если разогнать источник тепла с температурой T_Γ до скорости w , использовать его тепло Q'_Γ в релятивистской машине Карно (с быстро движущимся резервуаром тепла) и затем вновь затормозить до скорости $w = 0$, то результат указанных операций должен в точности совпадать с работой классической машины Карно. Однако этого не происходит. Для разгона источника с собственной массой M требуется затратить работу W_w' , соответствующую увеличению его кинетической энергии $\Delta E^k = M' - M$, которая с учетом релятивистской формулы Эйнштейна $M' = M/\gamma$ равна $W_w' = Mc^2(1/\gamma - 1)$. После отвода от источника тепла Q'_Γ его масса покоя изменится на величину $\Delta M = Q'_\Gamma/c^2$, и при торможении источника будет возвращена работа $W_w'' = (Mc^2 - Q'_\Gamma)(1/\gamma - 1)$. Отсюда следует, что на разгон источника и его торможение будет затрачена работа $\Delta W_w = W_w' - W_w'' = Q'_\Gamma(1/\gamma - 1)$. Если эту работу вычесть из работы релятивистской машины $W_{ц}'$, найдем:

$$W_{ц} = Q_\Gamma(1 - T_x/T_\Gamma) - Q_\Gamma(\gamma - 1/\gamma). \quad (10.1.2)$$

Этот результат не соответствует выражению $W_{\text{ц}} = Q_{\text{г}}(1 - T_{\text{х}}/T_{\text{г}})$, что указывает на некорректность преобразований Планка. Поэтому Х. Отт предложил иные преобразования для теплоты и работы

$$Q' = Q/\gamma ; T' = T/\gamma , \quad (10.1.3)$$

позволяющие устранить это несоответствие.

Различие между преобразованиями Планка и Отта связано с неоднозначным определением ускоряющих сил (Меллер, 1970). М. Планк при получении релятивистского выражения работы пользовался определением силы как производной от количества движения:

$$F_w = d(Mw_m/\gamma)/dt, \quad (10.1.4)$$

которое включает под знак производной массу системы M . В этом случае в расчетах появляется дополнительная «планковская сила», обусловленная увеличением массы и необходимая для поддержания постоянной скорости тела при сообщении ему тепла. Эта сила обладает рядом необычных свойств (не подчиняется обычным правилам преобразования силы) и лишена ясного физического смысла. Однако благодаря ей принцип равенства действия и проти-

водействия совпадает с законом сохранения импульса.

Напротив, Отт применял выражение силы в виде

$$\mathbf{F}_w = Md(\mathbf{w}_m/\gamma)/dt . \quad (10.1.5)$$

Различие выражений (10.1.4) и (10.1.5) отражается, естественно, и на релятивистском преобразовании теплоты, которая за неимением независимого определения обычно находится «по обратному балансу» (т.е. как «то, что не работа»).

Статья Х. Отта не была замечена при его жизни. Однако вскоре к такому же выводу независимо от Х. Отта пришел Х. Арзельс (1966). В отличие от Отта, он счел неправильными и формулы преобразования энергии и импульса, вытекающие из релятивистской механики упругих тел. На этот раз работа была замечена, и последовала лавина публикаций, приведших к оживленной дискуссии на международных симпозиумах в Брюсселе (1968) и Питтсбурге (1969). Эти дискуссии обнаружили такой хаос в области определения базовых понятий и концепций термодинамики, что Х. Арзельс заявил о «современном кризисе термодинамики». И дело здесь не только в отсутствии единства в релятивистских преобразованиях энергии, теплоты и работы, а в *нежелании исследователей возвращаться к основаниям термодинамики всякий раз, когда возникает необходимость обобщения ее методов на*

более общий класс систем. Это проявляется, в частности, в появлении работ, авторы которых пытаются «примирить» различные преобразования. Они предлагают «комбинированные» выражения для теплоты Q' , переходящие по желанию либо в (10.1.1), либо в (10.1.6). Договариваются даже до того, что применение той или иной формулы зависит от положения термометра в пространстве (И. Базаров, 1983). Между тем решение этого вопроса имеет принципиальное значение, поскольку имеющиеся противоречия представляют прямую угрозу статусу термодинамики как наиболее последовательной логически и математически строгой теории.

10.2. Неинвариантность выражения КПД релятивистского цикла Карно.

Возникшие разногласия в релятивистской термодинамике затрагивают не только методологические аспекты термодинамики – они касаются важнейших следствий теории тепловых машин и принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. Если следовать рассуждениям М. Планка, можно представить себе релятивистскую машину Карно в виде цилиндра с газом под поршнем, действие которой отличается от классической машины Карно лишь ускорением рабочего тела после его адиабатического сжатия и торможением после получения тепла $Q'_г$

от движущегося резервуара. Выберем такую систему отсчета, в которой теплоприемник покоится. Пусть вначале цилиндр с газом движется вместе с теплоисточником, получая от него тепло Q'_r при температуре T'_r . Затем цилиндр с газом замедляется адиабатически до состояния покоя, и температура газа становится равной T_r . После этого газ в цилиндре расширяется адиабатически до температуры теплоприемника T_x , отдает ему некоторое количество тепла Q_x при температуре T_x и вновь адиабатически сжимается до температуры T_r . Вслед за этим цилиндр с газом вновь ускоряется, и цикл повторяется. В силу инвариантности энтропии для такого цикла существуют очевидные равенства

$$Q'_r/T'_r = Q_r/T_r = Q_x/T_x. \quad (10.2.1)$$

Работа $W_{ц}'$, совершаемая релятивистским циклом Карно, равна

$$W_{ц}' = Q'_r - Q_x = Q_r(1 - T_x/T'_r) = Q_r(\gamma - T_x/T_r). \quad (10.2.2)$$

Отсюда, с учетом (10.1.1) и (10.1.2), следует выражение термического КПД релятивистского цикла Карно (М. Планк, 1907):

$$\eta_t^K \equiv W_{\text{ц}}'/Q'_{\Gamma} = 1 - T_x/T_{\Gamma}\gamma. \quad (10.2.3)$$

Таким образом, преобразования Планка не оставляли инвариантным выражение кпд цикла Карно η_t^K , которое является одной из математических формулировок второго начала термодинамики. По Планку, температура движущегося источника всегда ниже измеренной в неподвижной системе отсчета, и в соответствии с его преобразованиями кпд релятивистского цикла Карно (10.2.3) всегда меньше, чем у классического. Более того, при определенных γ этот кпд может оказаться даже отрицательным. Напротив, по Отту, температура движущегося источника всегда выше, и его машина Карно имеет более высокий кпд, чем классическая:

$$\eta_t^K_{(\text{Отт})} = 1 - T_x\gamma/T_{\Gamma}. \quad (10.2.4)$$

Отсюда следует, что даже при равенстве температур теплоисточника и теплоприемника в собственной системе отсчета машина Отта будет производить работу. При $\gamma \rightarrow 1$ кпд этой машины будет приближаться к единице независимо от температур источника и приемника тепла. Неинвариантность термического кпд идеального цикла Карно, которое выражает один из фундаментальнейших принципов природы – принцип исключенного вечного двигателя 2-го рода – выглядит явным паралогизмом, осо-

бенно если учесть, что получен этот вывод в рамках СТО вопреки требованию инвариантности всех законов природы в любой инерциальной системе отсчета. Именно поэтому целесообразно рассмотреть этот вопрос с самих начал классической механики.

10.3. Недопустимость релятивистских преобразований массы.

Прошло 100 лет с момента возникновения теории относительности А.Эйнштейна. Однако до сих пор не утихают дискуссии о том, зависит ли масса тел от их скорости, аддитивна ли масса при объединении тел в систему и сохраняется ли она в изолированных системах при превращении кинетической энергии относительного движения их частей в энергию покоя? Классическая механика, как известно, отрицала изменение массы со скоростью, считая её величиной аддитивной и сохраняющейся в изолированных системах при любых превращениях энергии в них. Теория же относительности А.Эйнштейна (ТО) считает более правильной формулу

$$M_p = M_o \gamma, \quad (10.3.1)$$

где M_p , M_o – масса тела, движущегося со скоростью v и неподвижного тела; $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ – множитель Лоренца; c — скорость света в вакууме.

Согласно (10.3.1), любое тело с энергией E (в том числе фотон) имеет массу $M = E/c^2$, которая растет не только при увеличении скорости материальной частицы, но и её энергии покоя E_o . И наоборот, увеличение любой формы энергии системы $E = Mc^2$ влечет за собой возрастание её массы M . В связи с этим в физику были введены понятия «релятивистской массы» M_p , «массы покоя» M_o , «инертной», «электромагнитной» и «гравитационной» массы.

Это выражение эквивалентности массы и энергии вошло в науку настолько прочно, что стала символом теории относительности и критерием её практической значимости. Такой точки зрения придерживался не только сам А.Эйнштейн [1], но и другие выдающиеся физики прошлого столетия, такие, как М.Борн (1962), В.Паули (1921), Р.Толмен (1934), Р.Фейнман (1965), В. Фок (1955), Э. Тэйлор и Дж. Уилер (1966), не говоря уже об авторах многочисленных учебников, пособий и популярных книг на эту тему.

Лишь в последнее время в среде не только «диссидентов от науки», но и специалистов в этой облас-

ти появились исследователи, считающие единственным правильным выражение

$$E_o = Mc^2, \quad (10.3.2)$$

также встречающееся в работах А.Эйнштейна. Согласно этому выражению, масса тела M эквивалентна энергии покоящегося тела E_o и потому не меняется при его ускорении, а фотон, движущийся со скоростью света, не имеет массы. Одним из наиболее стойких и последовательных приверженцев этой точки зрения является российский ученый академик Л.Б. Окунь (1989).

Это привело к такой сумятице в головах специалистов, преподавателей, методистов и популяризаторов физики, что в настоящее время вряд ли возможно дать на поставленные вопросы однозначный ответ, оставаясь в рамках ТО. Поэтому представляет интерес показать, что выражение (10.3.1) несовместимо с законом сохранения массы в изолированных системах.

Для этого рассмотрим в целом неподвижную и изолированную систему с массой M_o . Предположим, что в такой системе вследствие её неравновесности две её произвольные части с массой покоя $m_o < M_o$ пришли в относительное движение. При этом в соответствии с (1) релятивистская масса этих тел

mp становится равной $mo\gamma$, в то время как масса покоя системы M_0 уменьшается на величину mo . Если теперь потребовать, чтобы суммарная масса покоя системы M_0 при этом не изменялась, должно иметь место очевидное равенство:

$$m_0\gamma + M_0 - m_0 = M_0 . \quad (10.3.3)$$

Отсюда непосредственно следует, что $\gamma = 1$, т.е. $v/c = 0$. Таким образом, увеличение массы каких-либо частей изолированной системы вследствие релятивистских эффектов исключается самим законом сохранения массы. Приведем и другие контраргументы термодинамического характера, которые научное сообщество, очарованное красотой СТО, до сих пор «не замечает».

Известно, что сам И.Ньютон не допускал никакой двойственности в понимании массы, определяя её следующим образом: «количество материи (масса) есть мера таковой, устанавливаемая пропорционально плотности и объему ее» (Ньютон И., 1916). Тем не менее в механике Ньютона масса предстала в двух обликах – как мера инерционных свойств тела и как мера количества вещества. В первом из них масса M фигурирует во 2-м законе (постулате) Ньютона, где массе была отведена роль коэффициента

пропорциональности между силой \mathbf{F} и ускорением тела \mathbf{a} :

$$\mathbf{F} = M\mathbf{a}, \quad (10.3.4)$$

во втором – в его законе всемирного тяготения

$$\mathbf{F}_g = G_g M_1 M_2 / R^2, \quad (10.3.5)$$

согласно которому сила притяжения двух масс M_1 и M_2 прямо пропорциональна их произведению и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними R . Соотношение (10.3.4) относилось исключительно к процессу ускорения тела. Из него следовало, что при действии на тело одной и той же силы \mathbf{F} его ускорение \mathbf{a} будет тем меньшим, чем больше масса тела M . При такой трактовке масса M приобретала смысл *меры инертных свойств тела*. Напротив, в соотношении (10.3.5) масса служила мерой силы тяготения тел друг к другу, зависящей от количества вещества в обоих телах, т.е. являлась мерой «тяжелой массы». Тем самым уже в классической механике создались предпосылки для различения «инертной» и «тяжелой» массы.

В классическую термодинамику понятие массы пришло из механики, однако вне связи с тем или

иным процессом изменения состояния тела. Последнее было обусловлено спецификой термодинамики, которая изучала внутренние процессы, протекающие в твердых, жидких или газообразных телах. При этом она оперировала понятием внутренней энергии системы U как той части её полной энергии E , которая по определению не зависела от её движения или положения как целого относительно других тел (окружающей среды). Эта функция состояния $U = U(S, V)$, как и аргументы Θ_i , её определяющие (энтропия S и объем V), являлась экстенсивной величиной, и масса M служила для всех них единым коэффициентом пропорциональности. Это позволяло рассматривать массу M как универсальную меру количества вещества, заключенного в системе. Такое её понимание закрепилось в дальнейшем при обобщении классической термодинамики на открытые системы, обменивающиеся веществом с окружающей средой. При этом масса M стала еще одним из независимых параметров состояния и приобрела смысл координаты процесса массообмена, т.е. экстенсивного параметра состояния, с необходимостью изменяющегося в этом процессе.

В соответствии с вышеизложенным, внутренняя энергия U как часть энергии покоя E_0 не должна была изменяться со скоростью. Это обстоятельство, однако, было проигнорировано сторонниками ТО, в частности, М.Планком, который с одобрения

А.Эйнштейна в 1907 г. предложил формулу релятивистского преобразования внутренней энергии в виде:

$$U = U_0 \gamma, \quad (10.3.6)$$

где U , U_0 – внутренняя энергия движущейся и неподвижной системы. Этот результат, воспроизведенный во многих руководствах по релятивистской термодинамике (Р. Толмен, 1974), послужил основанием одного из парадоксов термодинамики, выразившегося в выводе о достижимости в релятивистском цикле Карно (с быстродвижущимся источником тепла) термического КПД, превышающего КПД идеальной машины Карно. Это обнажает его противоречие с принципами СТО, согласно которым законы физики (включая выражение термического КПД цикла Карно как математическую формулировку 2-го начала термодинамики) должны оставаться инвариантными в любой ИСО.

Еще более серьезные противоречия обнаруживаются при рассмотрении вопроса о зависимости массы от скорости с позиций термодинамики необратимых процессов (ТНП). В ней доказывается, что для процессов переноса (включая явления теплопроводности, электропроводности, диффузии, фильтрации, вязкого трения и т.п.), справедливы

феноменологические законы (6.5.1), которые можно представить в виде:

$$\mathbf{F}_i = \sum_j \bar{R}_{ij} \mathbf{J}_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, n), \quad (10.3.7)$$

где \mathbf{J}_j – обобщенные скорости процессов переноса энтропии, заряда, k -х веществ, импульса и т.п., именуемые в случае векторных процессов потоками; \bar{R}_{ij} – коэффициенты пропорциональности, называемые «феноменологическими» (т.е. подлежащими экспериментальному определению). Они характеризуют сопротивление системы i -й силе \mathbf{F}_i со стороны «чужеродного» процесса, например, сопротивление электрического поля \mathbf{F}_e диффузионным потокам k -х заряженных веществ \mathbf{J}_k . Такое стремление системы «противостоять» протеканию того или иного процесса вытекает из принципа Ле-Шателье – Брауна и свойственно любым процессам. Применительно к процессу ускорения его обобщенная скорость $\mathbf{J}_j = \mathbf{J}_a$ выражается согласно Ньютону производной по времени t от импульса системы $d\mathbf{P}/dt = M\mathbf{a}$, так что уравнение (10.3.7) в простейшем случае действия единственной силы \mathbf{F}_a принимает вид:

$$\mathbf{F}_a = R_a d\mathbf{P}/dt, \quad (10.3.8)$$

где коэффициент R_a , характеризует «инерционность» системы по отношению к ускоряющей силе \mathbf{F}_a . Сопоставляя это выражение со 2-м законом Ньютона $\mathbf{F} = d\mathbf{P}/dt$, находим, что в нем единицы измерения физических величин выбраны таким образом, чтобы коэффициент R_a был равен единице, и в случае его постоянства просто мог быть опущен. Однако в общем случае коэффициенты \bar{R}_{ij} , как известно из ТНП, непостоянны и зависят не только от количества энергоносителя Θ_i , но и от обобщенной скорости процесса \mathbf{J}_j . Проявлением этой зависимости и является увеличение коэффициента R_a с возрастанием импульса \mathbf{P} , ошибочно приписываемое в СТО массе M . Как и любые экстенсивные параметры Θ_i , импульс \mathbf{P} пропорционален количеству вещества в системе M . Однако в общем случае фактором экстенсивности может служить и другая величина. Например, в законе Ома (где \mathbf{F}_i – электродвижущая сила; \mathbf{J}_j – сила тока), коэффициент R_a , характеризующий электрическое сопротивление проводника, зависит лишь от его геометрических размеров и свойств проводимости, но не от его массы M .

В большинстве реальных систем, особенно вдали от равновесия, уравнения (10.3.7) нелинейны вследствие зависимости коэффициентов \bar{R}_{ij} от обобщенной скорости процесса $\mathbf{J}_j = R_a(\mathbf{J}_a)$. Эта зависимость делает такие коэффициенты функциями процесса, а

не состояния. Последнее обстоятельство хорошо известно из теории необратимых процессов ([7,8]). Частным случаем этой нелинейности и является зависимость коэффициента R_a от скорости \mathbf{v} (или импульса \mathbf{P}), не известная классической механике. Поэтому в общем случае релятивистских скоростей 2-й закон Ньютона должен записываться в форме (8). Такая запись означает, что масса M , играющая в выражении $\mathbf{P} = M\mathbf{v}$ роль меры количества вещества, не имеет никакого отношения к коэффициенту R_a как мере его инертности.

Как видим, подход к механике с более общих позиций неравновесной термодинамики позволяет обнаружить в законе Ньютона $\mathbf{F} = d\mathbf{P}/dt$ отсутствие коэффициента R_a , характеризующего сопротивление системы процессу ускорения. В результате массе стали приписывать смысл экстенсивной меры инертности MR_a . В последующем это сделало незаметной подмену в СТО массы M как функции состояния инертной массой $M_{\text{и}}$ как функцией процесса, что заведомо некорректно.

То обстоятельство, что между величиной MR_a , ошибочно названной инерционной массой $M_{\text{и}}$, и обычной массой M существует связь $M_{\text{и}} = R_a(\mathbf{J}_a)M$, является следствием нелинейности закона Ньютона и отражением зависимости $R_a = R_a(\mathbf{J}_a)$, что отнюдь не противоречит классической механике. Она не требует привлечения принципа относительности и

вытекающего из него преобразования Лоренца, в которых $R_a(\mathbf{J}_a) = \gamma$. С позиций ТНП характер такой зависимости должен устанавливаться опытным путем. Однако и без этих экспериментов ясно, что при достижении телом предельной скорости никакая сила уже не может вызвать его ускорения, т.е. коэффициент R_a обращается в бесконечность. Именно это и наблюдается в циклотронах при ускорении элементарных частиц. Очевидно оно и с позиций теории запаздывающего потенциала, из которой следует, что если ускоряемое тело удаляется от источника силы с той же скоростью, воздействие на него будет равно нулю, какую бы силу \mathbf{F} ни развивал её источник. Такое поведение характерно вообще для всех машин, работающих в режиме «короткого замыкания», когда никакое увеличение подводимой мощности уже не вызывает увеличения выходной мощности, а КПД обращается в нуль. Это проявляется и в экспериментах В.Кауфмана, послуживших подтверждением СТО. Таким образом, и с термодинамических позиций мы приходим к выводу, что существует единственная масса M , являющаяся мерой количества вещества, а понятия «массы покоя», «релятивистской», «инертной», «электромагнитной», «гравитационной» и т.п. масс должны быть отброшены как излишние.

10.4. Неприменимость принципа относительности к абсолютным величинам.

По определению, внутренняя энергия системы – это та часть её полной энергии, которая не зависит от положения или движения системы относительно других тел и определяется исключительно внутренними её свойствами. Уже из самого этого определения следует, что внутренняя энергия системы является лоренц-инвариантной величиной, не зависящей от скорости системы относительно какой-либо системы отсчета.

Возникает естественный вопрос: каким образом внутренняя энергия, будучи по определению энергией покоя, стала функцией скорости движения? Ведь даже если масса увеличивается со скоростью, то это касается только кинетической энергии тела? При анализе этого вопроса выясняется, что необходимость релятивистского преобразования внутренней энергии аргументируют изменением объема тела вследствие лоренцова сокращения размеров в направлении движения. В условиях механического равновесия с окружающей средой такое изменение объема сопровождается совершением работы объемной деформации, что якобы и обуславливает изменение внутренней энергии. Однако такая «аргументация» несостоятельна, поскольку сокращение размеров в направлении движения легко может быть

скомпенсировано изменением размеров в поперечном направлении, оставляющем объем тела V неизменным. Кроме того, указанное сокращение размеров имеет место и в вакууме, где никакой работы расширения вообще не совершается.

Нередко необходимость преобразования внутренней энергии аргументируют изменением параметров системы вследствие её ускорения. В частности, представляется весьма естественным, что температура тела уменьшается по мере приближения скорости системы к скорости света потому, что она, подобно энтропии, является мерой энергии хаотического движения частиц, которое постепенно уступает место упорядоченному движению тела как целого. Однако в СТО преобразования не зависят от того, движется ли система относительно наблюдателя или наблюдатель относительно системы. Поэтому вполне допустимо рассматривать тело неподвижным (со всем присущим ему хаотическим движением), а систему отсчета – движущейся относительно неё с релятивистской скоростью. В таком случае упорядочение состояния системы для движущегося наблюдателя будет только кажущимся, а использование преобразований Лоренца будет иметь целью приведение результатов измерений к тем, что наблюдаются в собственной системе отсчета. Та же задача решается, когда речь идет об истинной природе наблюдаемых явлений. Например, наблюда-

тель, движущийся вместе с постоянным магнитом относительно неподвижного проводника, в соответствии с СТО припишет причину возникновения тока в нем действию чисто магнитных сил. Напротив, при движении проводника относительно магнита он отнесет это явление к чисто электрическим (Р. Фейнман, 1977). Такая неоднозначность исчезнет, если исследователь будет изучать всю совокупность движущихся тел в собственной системе отсчета, рассматривая её как единое целое. Такая (абсолютная) система отсчета позволит установить истинную природу действующих сил.

О том, насколько могут отличаться выводы СТО и термодинамики, свидетельствует приведенный выше пример изолированной системы, масса которой остается неизменной при ускорении относительного движения частей системы.

Этот пример свидетельствует о принципиальной неприменимости СТО, базирующейся на преобразованиях Лоренца, к изолированным системам. Причина этого очевидна: никакая часть системы не может приобрести бесконечную массу, коль скоро это осуществляется за счет конечной массы других частей системы. Таким образом, если рассматривать в качестве системы не материальную точку (как в СТО), а изолированную систему в целом и использовать при этом вытекающую из СТО зави-

симось массы от скорости, то обнаружить ее противоречие с опытом не столь уж сложно.

Столь же несложно при таком подходе убедиться в недопустимости применения релятивистских преобразований и для любых параметров состояния, являющихся аргументами внутренней энергии U как функции состояния изолированной системы. Рассмотрим с этой целью некоторую изолированную систему, отдельные части которой движутся с релятивистскими скоростями относительно неподвижного центра массы. С точки зрения классической термодинамики такая система неравновесна, а ее состояние характеризуется набором внутренних переменных Θ_i , но и положением центров их величины \mathbf{r}_i , т.е. $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$. Тогда в соответствии с общим определением их обобщенного потенциала ψ_i (4.1.2) любой из них остается неизменным при относительном движении частей системы, поскольку частная производная $\psi_i = (\partial U / \partial \Theta_i)$ находится в условиях постоянства \mathbf{r}_i . Следовательно, ни средняя температура системы, ни среднее давление в ней не должны изменяться при относительном движении частей изолированной системы.

Необходимость измерения любых потенциалов в абсолютной шкале вытекает уже из 1-го начала термодинамики. Согласно ему, неупорядоченная работа как количественная мера процесса энергообме-

на определяется выражением вида $dW_i^H = \psi_i d\Theta_i$ (4.1.3). Поскольку изменение $d\Theta_i$ обобщенной координаты Θ_i не зависит от начала ее отсчета, изменение энергии системы dU в этом процессе определяется исключительно величиной обобщенного потенциала ψ_i . Если бы этот потенциал измерялся в шкале, нуль которой зависел бы от состояния тел отсчета (в том числе от их скорости), это немедленно привело бы к нарушению закона сохранения энергии в процессах энергообмена. Кроме того, это сделало бы энергию U зависящей от состояния тел (системы) отсчета, что нарушило бы ее статус функции состояния только данного тела. Это обстоятельство подтверждает необходимость нахождения абсолютной системы отсчета не только температуры и давления, но и любого другого обобщенного потенциала системы, в том числе и ее скорости. Заметим, кстати, что если бы не эта необходимость измерять температуру в абсолютной шкале, начало которой соответствует полному вырождению (исчезновению) теплового движения, то несостоятельным оказалось бы и 2-е начало термодинамики. Действительно, положив в (2.3.4) температуру теплоприемника $T_2 = 0$, мы немедленно пришли бы к выводу о достижимости термического КПД, равного единице, что соответствует полной превратимости теплоты в работу. Кстати сказать, необходимость нахождения абсолютных шкал по-

тенциалов была осознана еще в механике жидкостей и газов, что выразилось в понятии абсолютного давления.

С переходом термодинамики к исследованию открытых систем эта необходимость знания абсолютного нуля отсчета и для энтропии S , что и послужило основанием для экспериментов В.Нернста, закончившихся формулированием 3-го начала термодинамики. Теперь мы имеем возможность показать, что это требование касается любых параметров Θ_i , а не только энтропии. Для этого достаточно рассмотреть обобщенное аналитическое выражение упорядоченной (технической) работы $dW_i^T = -\Theta_i d\psi_i$ (4.1.3). Поскольку изменение $d\psi_i$ обобщенного потенциала ψ_i не зависит от системы его отсчета, однозначное определение количественной меры процесса энергопревращения в законе сохранения энергии (1.1.4) требует измерения любого параметра Θ_i в абсолютной шкале, не зависящей от других параметров системы. Таким образом, необходимость измерения обобщенных потенциалов ψ_i и обобщенных координат Θ_i любых процессов вытекает из закона сохранения энергии (соответственно в процессах энергопереноса и энергопревращения). Это относится и к самой энергии системы U как функции этих переменных. Сказанное касается и внешней энергии, которая неизбежно изменяется с переходом от одной инерциальной системы к другой.

При этом изменяется и соотношение между кинетической и потенциальной энергией такой системы. Естественно, это не может не сказаться на ее свойствах, зависящих от их баланса. Это обстоятельство требует инвариантности теплоты Q и работы W как количественных мер процессов энергообмена и энергопревращения, что вполне естественно, поскольку каждая из них порознь отражает изменение внутренней и внешней энергии системы как величин инвариантных. Без этой инвариантности нельзя обеспечить инвариантность термического КПД релятивистского цикла Карно как одного из математических выражений 2-го начала термодинамики.

Едва ли необходимо доказывать, что абсолютные величины отличаются от относительных именно тем, что не зависят от состояния любых внешних тел, в том числе от состояния движения наблюдателя. Это обстоятельство касается и скорости как одного из потенциалов в обобщенном уравнении термодинамики (4.1.1). Найти абсолютную шкалу и для скорости позволяет рассмотрение всей совокупности взаимодействующих (взаимно движущихся) тел как единого целого. Абсолютная скорость в такой системе отсчета определяется относительно центра массы системы в ее равновесном (однородном) состоянии, положение которого в соответствии с законом сохранения импульса изолированной системы не может быть изменено никаким способом. Здесь важен сам факт существования центра массы (или объема), а не простота или сложность его находде-

ния в каждом конкретном случае. В этом отношении термодинамику можно рассматривать как своего рода «теорию абсолютности». В ней преимущественными являются такие системы отсчета, в которых законы физических явлений выглядят особенно просто. Расхождение такой точки зрения с СТО очевидно.

10.5. Конфликт принципов различимости и неразличимости процессов.

В термодинамике и ряде других фундаментальных дисциплин принято классифицировать процессы по принципу их различимости, т.е. по тем особым, феноменологически отличимым и несводимым к другим изменениям состояния, которые эти процессы вызывают. Таким путем термодинамика различала изохорный и изобарный, изотермический и адиабатический процессы; классическая механика – поступательное и вращательное движение, процессы перемещения и ускорения тел; электродинамика – процессы электризации и поляризации, электропроводность и намагничивание; химия – гомогенные и гетерогенные реакции, и т.д., и т.п. Всех их объединяет то, что они *феноменологически различимы*. Это положение целесообразно назвать для удобства ссылки *принципом различимости процес-*

сов, сформулировав его следующим образом: «Существуют процессы, вызывающие специфические, феноменологически различимые и не сводимые к другим изменения состояния системы» (Эткин В.А., 1999). Этот принцип предъявляет определенные требования к выбору их «координаты», т.е. физической величины, изменение которой является необходимым и достаточным признаком протекания этого процесса. Эти требования состоят в необходимости нахождения для каждого процесса такого параметра, который не изменяется при одновременном протекании в тех же элементах пространства других, так же независимых процессов. Для процесса объемной деформации таким параметром является объем системы V , который изменяется не зависимо от того, чем она вызвана – работой расширения или расширением в пустоту без совершения работы. Точно так же числа молей k -х веществ N_k являются координатами процесса изменения состава системы не зависимо от того, чем он обусловлен – диффузией веществ через границы системы или внутренними химическими превращениями. Для *теплопроцесса* (К.Путилов, 1971), т.е. процесса изменения связанной с теплотой энергии (U_T) такой координатой является энтропия, которая также изменяется не только в процессе теплообмена, но и при любых диссипативных процессах в системе, связанных с выделением тепла (этим и обу-

словлены многочисленные трудности термодинамики, ограничившей функции энтропии¹⁾.

Именно эта возможность дифференцировать процессы, связав каждый из них с независимой координатой состояния позволяет термодинамике аналитическим путем получать огромное число следствий, касающихся самых разнообразных явлений природы и техники.

Совсем иной подход характеризует теорию относительности. Еще в 1632 году в книге “Диалог о двух главнейших системах мира – птолемеевой и коперниковой” Галилей отметил как факт, что если на движущемся прямолинейно и равномерно корабле отпустить камень с мачты, то он падает так же, как и на неподвижном корабле – к подножию мачты. В частности, в трюме корабля, плывущего равномерно и прямолинейно, никакими экспериментами невозможно обнаружить его движение относительно водной среды и суши. Это положение, получившее в механике название *«принципа относительности Галилея»*, утверждало, что равномерное и прямолинейное движение одной системы материальных тел относительно другой совершенно не сказывается на ходе механических процессов, происходящих внутри этих материальных систем. И.Ньютон (*Ньютон*

¹⁾ Именно этот процесс отражает термин «энтропия».

И. Математические начала натуральной философии.- М., 'Наука', 1989, с. 22....) положил этот принцип в основание своего 1-го закона (постулата), сформулировав его следующим образом: «всякое тело продолжает удерживаться в состоянии покоя или равномерного и прямолинейного движения, пока и поскольку оно не понуждается приложенными силами изменить это состояние». Отсюда следовало, что никакими механическими опытами, производимыми внутри замкнутой механической системы, нельзя установить, покоится ли данное тело или движется равномерно и прямолинейно.

А. Пуанкаре в 1895 году распространил этот принцип на электромагнитные явления, назвав его *постулатом относительности*. Согласно ему, не только механическими, но и электромагнитными опытами, производимыми внутри произвольной системы отсчета, нельзя установить различие между состояниями покоя и равномерного прямолинейного движения. Отсюда следовало, что физические законы должны формулироваться таким образом, чтобы покой и равномерное прямолинейное движение системы были *неразличимы* (А.Пуанкаре, 1974)

Эта неразличимость лежит и в основе выбора в качестве обязательной инерциальной системы отсчета. Поскольку скорость электромагнитного излучения одинакова в различных *инерциальных систе-*

мах отсчёта, то по этой скорости невозможно отличить одну инерциальную систему отсчёта от другой. Их невозможно отличить и по фундаментальным законам физики, поскольку они проявляют себя в таких системах одинаково.

А.Эйнштейн в 1905 году обобщил этот постулат, распространив его на все явления природы и положив его в основание своей специальной теории относительности. Вскоре он же сформулировал принцип локальной неразличимости сил тяготения и сил инерции, назвав его принципом эквивалентности инерционной и гравитационной масс и положив его в основание общей теории относительности (ОТО). Затем к нему присоединился принцип неразличимости ускоренного и вращательного движений, который распространил неразличимость динамических эффектов ускорения и тяготения на неинерциальные системы отсчета (А.Эйнштейн, 1966).

Так принцип неразличимости покоя и равномерного прямолинейного движения (и инерциальных систем отсчета) стал основным исходным принципом теоретического построения всей физики и научного исследования. В результате известная идея Лейбница об отсутствии в природе двух совершенно тождественных вещей (аналогом чего является принцип различимости) была заменена в современной теоретической физике принципами неопреде-

ленности, запрета и неразличимости, что сделало понимание физических процессов необязательным и в значительной мере иллюзорным. В электродинамике это выразилась в принципе неразличимости электронов в металле; в физике элементарных частиц – в принципе неразличимости тождественных частиц; в КЭД – в неразличимости вещества и поля; в единой теории поля – в утверждении о возможности слияния воедино (при определенных условиях – до полной неразличимости) трёх из четырех известных видов взаимодействия. И все это сделано путем экстраполяции принципа Галилея, справедливого лишь для воображаемых инерциальных систем.

Между тем способа убедиться в том, что движение системы отсчета является прямолинейным и равномерным, не существует, как не существует ни инерциальных систем отсчета, ни строго замкнутых систем, изолированных от гравитационных сил и потоков нейтрино. Более того, в природе преобладает вращательное движение, для которого, как известно, существует преимущественная система отсчета – это система центра инерции (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1973). Поэтому принцип относительности Пуанкаре–Лоренца–Эйнштейна породил в конечном счете лишь неразличение истины и заблуждений.

Глава 11.

ПАРАЛОГИЗМЫ ТЕРМОДИНАМИКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ.

Один из наиболее характерных признаков живых систем – протекание в них процессов структурирования, характеризующихся повышением степени их гетерогенности (неоднородности) и усилением взаимосвязей между ними. В конце XIX века крупный германский эмбриолог Г. Дриш на основании большого экспериментального материала доказал, что процессы образования биоструктур определяются не только и не столько свойствами самих клеток, сколько их положением в развивающемся зародыше, взятом как единое целое. Отсюда следовало, что свойства целостной живой системы не есть сумма свойств ее частей, и их следует рассматривать как единую пространственно неоднородную систему. Эта концепция отражена в принципах теоретической биологии, сформулированных Э.Бауэром. Первый его принцип гласит: «Все живые системы никогда не находятся в равновесии и выполняют за счет своей свободной энергии постоянно работу против равновесия, требуемого законами физики и химии при существующих внешних условиях». Отступление от этой позиции, обусловленное изучением проблем биофизики с пози-

ций равновесной термодинамики и теории диссипативных процессов, приводит к многочисленным паралогизмам, рассмотрению которых посвящена эта глава.

11.1. Несоответствие существующего аппарата термодинамики характеру биологических процессов.

Несмотря на заметные успехи в объяснении законов функционирования биологических систем с позиций классической термодинамики и теории необратимых процессов, исследование биологических систем и проблем их эволюции на строгой физико-математической основе встречает серьезные трудности.

Прежде всего, для биологических систем неприемлемо нахождение сил и потоков на основе выражения для скорости возникновения энтропии (6.1.1), поскольку так называемое «производство энтропии» $P = d_i S/dt$ не учитывает обратимой составляющей реальных биологических процессов. Если, например, попытаться определить из него величину ЭДС обратимого гальванического элемента, последняя окажется равно нулю, поскольку таково производство энтропии в обратимых процессах. Полезная

работа, совершаемая биосистемами в процессе своей жизнедеятельности, относится, как известно, к адиабатическим процессам, которые в принципе не могут вызвать изменения энтропии.

Таково же и соотношение (6.2.1), которое не может служить основой даже для определения знака этих сил. Например, в процессах активного транспорта наблюдается перенос k -х веществ осуществляется в сторону их повышенной концентрации (так называемая «восходящая диффузия»); при этом их потоки \mathbf{J}_k направлены навстречу движущим силам \mathbf{X}_k . При этом произведение $\mathbf{X}_k \cdot \mathbf{J}_k$ отрицательно. Таковы же процессы структурообразования, явления «самоорганизации» и т.п. Однако все слагаемые выражения (6.2.1) сугубо положительны, поскольку они характеризуют вклад любого из независимых необратимых процессов в производство энтропии. В этом легко убедиться, заметив, что знак производной $X_i = (\partial S / \partial \alpha_i)$ в соотношении (6.1.1.) всегда совпадает со знаком силы, так как производство энтропии всегда неотрицательно. Это означает, что антидиссипативную направленность таких процессов ТНП в принципе отразить не может. По этой причине использование выражения «производства энтропии» к анализу процессов, содержащих обратимую составляющую, является приемом с заведомо негодными средствами.

Значительная часть трудностей связана с отсутствием достаточно общих и строгих критериев развития (онтогенеза) и эволюции (филогенеза) биосистем. Энтропия S для этой цели неприменима, поскольку в биосистемах, обменивающихся с окружающей средой веществом, она может изменяться вследствие теплообмена или массообмена и, напротив, оставаться неизменной, если удаление системы от равновесия или приближение к нему обусловлено совершением полезной работы. Между тем, как известно из классической термодинамики, другого пути отклонить систему от равновесия не существует, поскольку полезная работа относится к адиабатическим воздействиям и в принципе не может изменить энтропии системы.

«Производство» энтропии также не отвечает этим требованиям, поскольку этот критерий имеет минимум лишь в очень частном случае стационарных процессов в линейных системах и состояниях вблизи равновесия (И. Пригожин, 1947), в то время как процессы эволюции в принципе нестационарны.

Неприемлемы для биосистем и феноменологические законы Онсагера (6.1.3), поскольку для возникновения какого-либо процесса в системе, находящейся в состоянии заторможенного или метастабильного равновесия, необходимо преодолеть некоторый «энергетический барьер». Такой «барьер»

существует, вообще говоря, для большинства форм энергии. Для тепловой формы энергии это проявляется в необходимости создания определенной разности температур (например, определенного перегрева или переохлаждения одной из фаз для начала процесса фазового перехода); для возникновения механического движения тел – преодоление «трения покоя»; для возникновения химических и биохимических процессов – подвод «энергии активации»; для осуществления самопроизвольной реакции деления тяжелых ядер урана – введение достаточного количества быстрых нейтронов; для термоядерных реакций – повышение температуры до уровня в десятки миллионов градусов и т.д. Учет величины такого барьера может быть учтена введением в кинетические уравнения «порогового» значения силы X_{jo} , ниже которого процесс не возникает:

$$J_i = \sum_j L_{ij} (X_j - X_{jo}). \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (11.1.1)$$

Однако при этом потоки J_i исчезают ранее, чем обращаются в нуль термодинамические силы, что нарушает требования теории Онсагера (С. де Грот, П. Мазур, 1964).

Как известно, одной из важнейших задач современной биофизики являются определения законов, описывающих принципы и процессы функцио-

нирования живых организмов. Для этого необходима теория, которая рассматривает каждую клетку биосистемы как пространственно неоднородную систему, представляющую собой такой же полноценный микроорганизм, как и образуемые этими клетками органы и организмы в целом. Далее, эта теория не должна ограничиваться изучением диссипативных процессов и быть способной рассматривать наряду с ними процессы полезного преобразования энергии, неразрывно связанные с жизнедеятельностью биоорганизмов (Э. Бауэр, 1930). Она не должна быть также ограничена стационарными неравновесными состояниями, подобно существующей ТНП, и быть пригодной для исследования циклических изменений состояния, характерных для биоорганизмов на всех стадиях их эволюции. Наконец, она должна быть применима и к состояниям, которые весьма далеки от равновесия. Эти задачи решает «Термокинетика» (В.Эткин, 1999), построенная на совершенно иной основе.

11.2. Противоречие кинетических уравнений принципу Кюри.

В жизнедеятельности биологических систем решающую роль играет взаимосвязь процессов мета-

близма (обмена веществ) с химические реакции. Первые имеют направленный характер и описываются векторными потоками \mathbf{J}_i и силами векторной природы \mathbf{X}_i . Химические реакции, напротив, со времен де Донде (1926) описываются как процессы скалярной природы и характеризуются скалярным сродством химических реакций A_r и степенью их полноты ξ_r . Это приводит к противоречию термодинамики таких процессов с одним из основополагающих принципов ТНП – принципу симметрии Кюри (1947). Сам по себе этот принцип относился к анизотропным кристаллам и утверждал, что благодаря возможной пространственной симметрии в анизотропных системах число коэффициентов в линейных уравнениях уменьшается таким образом, что не все декартовы компоненты потоков зависят от компонент сил. В приложении к необратимым процесса он означал, что и в изотропных системах декартовы компоненты термодинамических сил различного тензорного ранга и вида преобразуются при вращении и инверсии таким образом, что сохраняются только связи между потоками и силами одинакового тензорного ранга. Это означало, что явления, описываемые термодинамическими силами и потоками различного тензорного ранга и вида, не влияют друг на друга (И. Дьярмати, 1974).

Следовательно, в одном и том же кинетическом уравнении типа (6.1.3) и (6.3.1) не могут фигурировать

вать одновременно потоки и силы векторной \mathbf{J}_i , \mathbf{X}_i и скалярной J_i , X_i природы, а сами эти уравнения не могут описывать взаимосвязь потоков тепла, вещества, заряда и т.п. со скоростями гомогенных химических реакций, релаксационных процессов, явлениями объемной вязкости и т.п. Это серьезнейшим образом ограничивало применение физической кинетики и термодинамики необратимых процессов.

Чтобы преодолеть эту трудность, нобелевский лауреат И.Пригожин выдвинул концепцию «стационарного сопряжения», которая объясняет существующую взаимосвязь химических реакций с процессами метаболизма в биосистемах опосредованно соблюдением материального баланса расхода и поступления реагентов в стационарном режиме. Однако эта концепция не удовлетворяет нестационарным процессам, характерным для биологических систем. Кроме того, она лишь обходит трудности и не содержит ответа на вопрос, каким образом осуществляется регуляторная функция этих процессов в живых системах.

Между тем ответ на этот вопрос прост и лежит в плоскости термодинамики, которая давно и настоятельно требует различения упорядоченных и неупорядоченных работ, как это показано в главе 4. Как было показано в ней, упорядоченную работу могут совершать только силы векторной природы \mathbf{F}_i

или X_i , осуществляющие перенос объекта приложения этих сил на расстояние dr_i . Справедливость этого положения подтверждается всем имеющимся опытом работы различных энергетических установок. Не являются исключением и химические источники тока, в которых с этой целью осуществляется пространственное разделение реагентов и, соответственно, электродов. В отсутствие этого химические реакции неизбежно приобретают термодинамически необратимый характер, а их химическое сродство реализуется в виде эквивалентного работе количества выделяемого тепла диссипации. В теории необратимых процессов это обстоятельство учитывается тем, что сродство гомогенных химических реакций целиком относится к источникам тепла диссипации (6.1.7). Поэтому в рамках неравновесной термодинамики, ограничивающейся рассмотрением необратимых процессов, это не приводило к каким-либо конфликтам. Противоречие с принципом Кюри проявилось в полной мере только тогда, когда ТНП стала применяться к системам, в которых наряду с процессами релаксации наблюдаются процессы полезного преобразования энергии, имеющие обратимый характер. Чтобы показать это, рассмотрим произвольную r -ю химическую реакцию с k -ми веществами, протекающую в открытой системе типа проточного реактора, топливного элемента, клеточной мембраны и т.п. В этом случае по-

ток \mathbf{J}_k k -го вещества связан с общим потоком реагирующей смеси \mathbf{J}_c очевидным соотношением $\mathbf{J}_k = \mathbf{J}_c c_k$, где $c_k = N_k/N$ – текущее (локальное) значение молярной концентрации k -го вещества в данном сечении проточного реактора. Выражая известным образом c_k через его значение на входе в реактор c_{k0} , степень полноты r -й реакции ξ_r и стехиометрические коэффициенты k -х веществ в данной реакции v_{kr} (Хазе Р., 1967, Дьярмати И., 1974), имеем:

$$c_k = c_{k0} + \sum_r v_{kr} \xi_r. \quad (11.2.1)$$

Согласно этому выражению, изменение концентрации k -го вещества c_k в открытой системе происходит как вследствие диффузии через границы системы веществ, не участвующих в химических реакциях (т.е. путем равновесного массообмена), так и вследствие внутренних химических превращений. Пусть теперь движущая сила переноса реагирующей смеси k -х веществ \mathbf{X}_c выражается отрицательным градиентом химического потенциала смеси $\mathbf{X}_c = -\nabla \mu_c = -\sum_k \nabla(\mu_k c_k)$. После подстановки этой силы в выражение (11.2.1) находим, что она представляет собой алгебраическую сумму движущих сил процессов двоякого рода:

$$\mathbf{X}_c = -\sum_k \nabla(\mu_k c_{k0}) - \sum_r \nabla \psi_r = \sum_k \mathbf{X}_k + \sum_r \mathbf{X}_r. \quad (11.2.2)$$

Здесь $\psi_r = A_r(1 - \xi_r)$ – локальный потенциал r -й поточной реакции; $\mathbf{X}_k = -\nabla(\mu_k c_{ko})$ – движущая сила процесса переноса k -х веществ, не участвующих в химической реакции (процесса диффузии); $\mathbf{X}_r = -\nabla\psi_r$ – движущая сила r -й поточной реакции. Обе эти силы заведомо имеют один и тот же тензорный ранг, что указывает на векторную природу таких реакций.

Из (11.2.2) следует также, что каждому слагаемому его первой суммы, в том числе члену $\Sigma_r A_r d\xi_r$ выражения (11.1.3), описывающему r -е скалярные химические реакции в гомогенных средах, соответствует дополнительное слагаемое второй суммы $\Sigma_r \mathbf{X}_r \cdot \mathbf{J}_r$, имеющее векторную природу и описывающее в данном случае химические реакции, осуществляемые в потоке (в гальванических и топливных элементах, клеточных мембранах, ящике Вант-Гоффа и т.п.). При этом смысл движущих сил таких реакций \mathbf{X}_r и их обобщенных скоростей (потоков реагентов \mathbf{J}_r) однозначно определяется общим выражением $\mathbf{X}_i \equiv -\nabla\psi_i$ и $\mathbf{J}_i = \Theta_i \mathbf{v}_i$. В данном случае движущей силой r -й химической реакции является, как и в других случаях, отрицательный градиент локального потенциала этой реакции $\psi_r = A_r(1 - \xi_r)$ в рассматриваемом сечении проточного реактора или клеточной мембраны, а обобщенная скорость процесса имеет смысл потока реагентов \mathbf{J}_r , участвующих в данной реакции:

$$\mathbf{J}_r = -L_r \Sigma_r \nabla \psi_r, \quad (11.2.3)$$

Таким образом, в условиях пространственного разделения реагентов химические реакции приобретают направленный (векторный) характер, что и обуславливает их взаимодействие с процессами переноса в полном соответствии с принципом Кюри. В справедливости этого принципа в случае химических реакций легко убедиться, предварительно смешав реагенты перед подачей их на электроды топливного или гальванического элемента: ЭДС их при этом упадет до нуля, а реакция примет термодинамически необратимый характер.

11.3. Несовместимость биологической эволюции со вторым началом термодинамики.

Все реальные процессы в той или иной мере необратимы, поскольку сопровождаются неизбежными потерями (диссипацией энергии). Отсюда – многочисленные попытки приложения теории необратимых процессов (ТНП) к биологическим системам.

Между тем математический аппарат ТНП, основанный на принципе возрастания энтропии, заведомо исключал из рассмотрения обратимую составляющую реальных процессов и потому был в принципе непригоден для этих целей. Ко второй полови-

не XX столетия в науке накопилось достаточно фактов, свидетельствующих о том, что мир не укладывается в рамки классической и статистической термодинамики, и что природе присуща не только разрушительная, но и созидательная тенденция. Возникло мнение о «вопиющем противоречии 2-го начала термодинамики с теорией биологической эволюции» (И. Пригожин, 1984). Задача этой главы – вскрыть истоки этого парадоксизма и наметить пути исправления существующего положения.

Оглядываясь назад, трудно отыскать более неудачный параметр для анализа процессов эволюции разнообразных живых систем, нежели энтропия Р.Клаузиуса, поскольку она остается неизменной, даже если биосистема упорядочивается за счет совершения над ней полезной (обратимой) работы против равновесия. Кроме того, поскольку величина энтропии в состоянии равновесия заранее неизвестна, этот критерий не дает ответа и на вопрос о том, насколько удалена система от этого равновесия. По этой причине анализ процессов эволюции с помощью энтропийных критериев является попыткой с заведомо негодными средствами. Негативные последствия таких попыток многообразны (*Эткин В.А. К неравновесной термодинамике биологических систем. // Биофизика, 1995. –Т.40. – Вып. 3. – С.668...676. [21]*). Рассмотрим, например, процессы активного транспорта веществ в биосистемах, т.е. их

перенос в сторону повышенной их концентрации (так называемую «восходящую диффузию»). Такие процессы требуют затраты определенной полезной работы, поэтому потоки вещества \mathbf{J}_i в них всегда направлены против сил диффузии \mathbf{X}_i , а произведение $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$ отрицательно. Между тем в выражении для производства энтропии (16) это произведение всегда положительно независимо от знака потока, поскольку $dS/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i > 0$.

Таким образом, ТНП в принципе не может отразить антидиссипативный характер таких явлений, как активный транспорт в биосистемах, процессы структурообразования в них, явления их «самоорганизации» и т.п.

Означает ли это, что принцип возрастания энтропии неверен? Отнюдь нет. Этот принцип просто ограничен. Как справедливо заметил Г.Р. Иваницкий (2010), «энтропия – слишком грубый усредненный параметр, для того, чтобы с его помощью можно было охарактеризовать движение и развитие живых систем».

В частности, этот принцип не в состоянии отразить специфику процессов в биосистемах, выражающуюся в упорядочивании одних степеней их свободы (или их отдельных частей) и разупорядочивании других. Между тем протекание таких процессов в биосистемах неизбежно. Чтобы убедиться

в этом, выразим упорядоченную (внешнюю) энергию E биосистемы, находящейся в стационарном состоянии, в виде интеграла $\int \rho_e dV$ от плотности ее энергии ρ_e . Поскольку при любых внутренних процессах, протекающих в стационарной системе, ее упорядоченная энергия остается постоянной, её производная по времени t равна нулю:

$$dE/dt = \int (d\rho_e/dt) dV = 0. \quad (11.3.1)$$

Равенство нулю интеграла возможно в двух случаях: когда никаких процессов в системе не происходит ($d\rho_e/dt = 0$ повсеместно), или когда направление энергетических процессов в различных её областях противоположно по знаку. Это означает, что когда в одних частях или степенях свободы биосистемы протекают процессы деградации ($d\rho_e/dt < 0$), в других происходят процессы упорядочивания (структурообразования), для которых ($d\rho_e/dt > 0$). Эту «противонаправленность» биологических процессов не могла обнаружить ни классическая термодинамика, ни теория необратимых процессов (ТНП), поскольку и та, и другая базировались на принципе возрастания энтропии. Этот принцип отражает только деградацию (инволюцию) системы. Именно это дало основание И. Пригожину заявить о вопиющем

противоречия 2-го начала с теорией эволюции биологических систем.

Положение, однако, меняется, когда мы начинаем использовать более общие энергетические критерии эволюции биологических систем. Таким критерием вполне может служить внешняя (упорядоченная) энергия системы $E = E^к + E^п$, которая складывается из энергий E_i каждой i -й степени свободы системы $E = \sum_i E_i$. Поскольку убыль этой энергии определяется максимальной величиной полезной внешней (упорядоченной) работы (4.1.6), этот критерий может быть выражен через градиенты $\nabla\psi_i$ или перепады $\Delta\psi_i$ обобщенных потенциалов системы ψ_i .

Поскольку в состоянии равновесия система не способна совершать никакой работы (ни внешней, ни внутренней), убыль упорядоченной энергии исследуемой системы может служить наиболее общим критерием приближения ее в целом к равновесию

$$dE = \sum_i \Theta_i d\psi_i < 0. \quad (11.3.2)$$

Вместе с тем этот критерий позволяет проследить за эволюцией каждой степени свободы системы в отдельности и отразить как приближение любой из них к равновесию

$$dE_i = \Theta_i d\psi_i < 0, \quad (11.3.3)$$

так и удаление от равновесия других, j -х степеней свободы системы, обусловленное совершением над ней упорядоченной работы «против равновесия» со стороны i -х степеней свободы:

$$dE_j = \Theta_j d\psi_j > 0. \quad (11.3.4)$$

Столь же легко позволяет упорядоченная энергия сформулировать критерии самопроизвольности процесса. Согласно аксиоме самоненарушимости равновесия, процессы отклонения системы от состояния равновесия не могут быть самопроизвольными. Это означает, что *любой самопроизвольный процесс всегда направлен на установление равновесия данного рода*. Это очевидное положение позволяет отличать естественные процессы от «индуцированных» (вынужденных). Таковы, в частности, так называемые «сопряженные» химические реакции, когда одни из них, идущие в сторону установления равновесия, порождают реакции противоположного характера. Последнее весьма важно для понимания причины возникновения колебательных процессов и природы циклических изменений состояния исследуемых систем, включая процессы «кругооборота» вещества и энергии в природе (Лайфут Э., 1977).

Характерно, что знак изменения dE_i или dE_j определяется исключительно опытным путем как одно из свойств системы, заложенных в условия однозначности той или иной задачи. Поэтому критерии (11.3.1)...(11.3.4) не навязывают системе «априори» какой-либо линии поведения. В частности, эти критерии вполне допускают возможность развития системы, минуя состояние равновесия.

Чтобы пояснить эту особенность биологических систем, покажем, что в процессах метаболизма биосистема может получать свободной энергии значительно больше, чем затраченная ею на это работа ввода вещества. Для этого обратимся для простоты к однокомпонентной системе и сопоставим последний член соотношения Гиббса (5.1.1) μdM , характеризующий массообмен dU_m , с работой ввода вещества при метаболизме $dW_{\text{вв}} = pv dM$. Учитывая, что $\mu = u - Ts + pv$, найдем, что их отношение значительно больше единицы:

$$dU_m/dW_{\text{вв}} = 1 + (u - Ts)/pv \quad (11.3.5)$$

Это и есть причина, по которой метаболизм обеспечивает биосистему необходимым для ее существования количеством свободной (упорядоченной) энергии.

Безусловным преимуществом энергии перед энтропией является также полная определенность ее абсолютного значения, в то время как для энтропии могут быть найдены в принципе только ее изменения по мере приближения к равновесию. Знание абсолютной величины упорядоченной энергии E позволяет отличать частичное (неполное, текущее) равновесие, для которого $E > 0$, от истинного (полного), для которого $E = 0$. Это касается также состояния «заторможенного» состояния, характеризующегося прекращением каких бы то ни было макропроцессов ввиду отсутствия катализаторов, ферментов и т.п., а также состояний метастабильного и лабильного равновесия.

Наконец, выделение упорядоченной энергии позволяет ввести специфический критерий упорядоченности системы η_ε или каждой ее степени свободы η_{ej} как соотношение их упорядоченной энергии E и E_i к к полной их энергии системы \mathcal{E} или \mathcal{E}_i :

$$\eta_\varepsilon \equiv E/\mathcal{E}; \quad \eta_{ej} \equiv E_i/\mathcal{E}_i. \quad (11.3.6)$$

Аналогичным образом можно ввести понятие степени диссипативности какого-либо процесса как отношение работы диссипативного характера W_i^D , совершаемой в этом процессе, к теоретически возможной величине полезной работы этого процесса W_i^t :

$$\alpha_i = W_i^A/W_i^T. \quad (11.3.7)$$

Таким образом, выделение упорядоченной части энергии изолированной или неизолированной системы и представление ее изменений через известные параметры системы, дает в руки исследователей чрезвычайно удобный, «физичный» и универсальный критерий эволюции и равновесия биологических систем, оставляющий далеко позади возможности энтропии. Это относится и к понятию степени диссипативности, которое позволяет перейти от веящего безнадежностью признания в необратимости любого реального процесса к ее строгой количественной оценке ($0 \leq \alpha_i \leq 1$).

Обращает на себя внимание простой и ясный физический смысл упорядоченной энергии как величины, характеризующей способность системы к совершению упорядоченной работы. Чрезвычайно важно при этом, что упорядоченная энергия E_i любой степени свободы могут быть найдены в принципе для текущего состояния неравновесной системы по известным полям температур, давлений, концентраций и т.п., что существенно облегчает предсказание их поведения в различных процессах еще до проведения каких-либо расчетов. В частности, становится ясным, что в ряде случаев упорядоченная энергия E как мера упорядоченности может воз-

растать быстрее, чем связанная энергия TS как мера хаотической (тепловой) энергии. Возможность такого направления эволюции неравновесных систем свидетельствует о несостоятельности ряда наших устоявшихся представлений. Никаких противоречий с классической термодинамикой при этом не возникает.

Это обстоятельство еще раз подтверждает, что большая часть, если не все паралогизмы термодинамики так или иначе связаны с принципом возрастания энтропии и с необоснованной экстраполяцией этого понятия на системы, для которых процессы диссипации являются отнюдь не определяющими. Вопрос заключается лишь в том, как долго ещё мы будем платить эту «дань» нашим заблуждениям.

11.4. Паралогизм концепции «негэнтропии».

Понимая «однобокость» энтропии как меры «хаоса» и принципа ее возрастания как инструмента анализа сложных систем, многие исследователи пытаются подменить термодинамическую энтропию её антиподом – «негэнтропией» (negative entropy), т.е. энтропией, взятой с обратным знаком. В этом случае ситуацию, когда $\mathbf{X}_k \cdot \mathbf{J}_k < 0$, авторы ря-

да солидных руководств трактуют как «производство негэнтропии», «потребление негэнтропии» и т.п.

С позиций классической термодинамики такая подмена представляет собой явную несуразность. Ведь согласно 3-му началу термодинамики, основанному на опыте, энтропия всегда положительна и приближается к нулю по мере приближения к нему абсолютной температуры, никогда не переходя через эту грань.

Однако со статистической точки зрения «негэнтропия» выглядит просто как антипод понятия «хаос» и представляется вполне допустимым термином. Не случайно он был применен впервые именно Л. Больцманом. По Больцману, процесс передачи отрицательной энтропии от Солнца к Земле означает их перераспределение между ними с уменьшением энтропии Земли и ее «упорядочиванием». Отсюда он делает вывод, что борьба биосистем за существование – это борьба за негэнтропию, а не за сырье и свободную энергию. Вслед за ним Э. Шрёдингер (1947) в книге «Что такое жизнь с точки зрения физики?» пишет (с.105): Как можно было бы выразить в терминах статистических теорий ту удивительную способность живого организма, с помощью которой он задерживает переход к термодинамическому равновесию (смерть)? Мы выше сказали: «он питается отрицательной энтропией», как бы привлекая

на себя ее поток, чтобы компенсировать этим увеличение энтропии, производимое им в течение жизни, и таким образом поддерживает себя на достаточно постоянном и низком уровне энтропии». В других местах этой книги он неоднократно пишет о «поставке отрицательной энтропии с солнечным излучением» и о «высасывании» её организмами из окружающей среды.

Этой же позиции придерживаются и многие другие их последователи. Последнее относится, в частности, к теории теории диссипативных структур И. Пригожина. Под ними понимают неоднородное состояние, поддерживаемое внешними потоками вещества или энергии. Тем самым понятие структуры интуитивно противопоставляется понятию хаоса как состоянию, полностью лишенному всякой структуры. В качестве критерия И. Пригожин использует вторую вариацию энтропии $\delta^2 S$, определяющую условия минимального «производства энтропии» вследствие диссипации энергии. В соответствии с этим критерием эволюция систем, подчиняющихся линейным кинетическим («феноменологическим») законам, ведет к возникновению стационарных состояний различного порядка, в которых производство энтропии σ_s минимально.

Понятие о порядке стационарного состояния было введено им после доказательства теоремы, согласно которой минимальное производство энтропии соответствует состоянию, когда потоки \mathbf{J}_j , соответствующие незафиксированным силам \mathbf{X}_j , исчезают. Если в системе, описываемой n независимыми силами \mathbf{X}_i ($i = 1, 2, \dots, n$), k из них поддерживаются постоянными (при помощи каких-либо внешних воздействий), то такое состояние называют стационарным состоянием k -го порядка. Согласно этому определению, когда силы \mathbf{X}_j с номерами $k+1$, $k+2$ и т.п. не зафиксированы, сопряженные с ними потоки \mathbf{J}_j исчезают, и система самопроизвольно переходит в стационарное состояние меньшего порядка (с меньшим производством энтропии), пока, наконец, не достигнет стационарного состояния нулевого порядка – равновесия (где производство энтропии равно нулю). На этом основании И. Пригожин в 1947 г. формулирует положение, названное им *принципом минимума производства энтропии*. Согласно этому принципу, в стационарном состоянии, совместимом с внешними ограничениями, диссипативная функция $P = \int T\sigma_s dV$ минимальна. Таким образом, если внешнее принуждение не позволяет системе достичь равновесия (где диссипация отсутствует), она останавливается в состоянии с минимальной диссипацией.

Поддержание в стационарной системе «порядка» трактуется в этой теории как результат подвода к ней «негэнтропии», компенсирующей возрастание энтропии системы вследствие диссипации. При этом по мере повышения мощности таких процессов система переходит в более неравновесное упорядоченное состояние, в результате чего структура усложняется вплоть до возникновения «турбулентного хаоса». Обычно такую эволюцию систем рассматривают как пример *диссипативной самоорганизации*, хотя в данном случае этот термин явно неуместен. Название «диссипативная структура» указывает на то, что упорядочение будет проявляться тем отчетливее, чем больше мощность диссипативных процессов, поскольку в отсутствие диссипации такого рода структуры (типа ячеек Бенара) исчезают. Между тем подавляющее число структур, с которыми приходится встречаться в природе, существуют длительное время и в отсутствие каких-либо процессов вообще, в том числе и процессов диссипации. Следовательно, понятие диссипативных структур охватывает лишь малую часть существующих в природе структур, большинство из которых сохраняются как угодно долго и в отсутствие энергообмена. Поэтому прав Г.Р.Иваницкий (2010), заметивший, что «все разговоры об «антиэнтропийных» тенденциях биологической эволюции и живой материи основаны на недоразумении».

Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что понятие «стационарного состояния k -го порядка» приводит к представлению о том, что степень упорядоченности системы пропорциональна затратам свободной энергии на поддержание этого порядка. Это ведет к паралогизму: чем ошутимее диссипация, традиционно воспринимаемая как проявление «хаоса» и распада структур, тем выше «порядок» стационарного состояния!

То, что при попытках объяснить самоорганизацию теория диссипативных структур прибегла к «экспорту энтропии», чрезвычайно проста: она базируется на термодинамике необратимых процессов. Последняя оставила в уравнении баланса энергии лишь те члены, которые связаны с «производством» энтропии (главы 2,5). Тем самым ТНП заведомо исключила из рассмотрения процессы совершения полезной работы. Как говорится, «с водой выплеснули и ребенка». Поэтому прав А.П. Руденко (1980), пришедший к выводу, что теория эволюции, основанная на концепции диссипативных структур, заводит в научно-теоретический тупик. Как и многие другие исследователи (А. Рубин, 1984; Дж. Эдсол, Х. Готфренд, 1986; Г. Гладышев, 2003 и др.) обращают внимание на то, что сам по себе баланс энтропии в биосистеме ещё не позволяет достичь в ней большей упорядоченности, если не совершать дополнительной работы против равновесия. В связи с

этим в теории эволюции возникло альтернативное направление, в котором определяющая роль отводится именно полезной работе. Наиболее разработанным теоретически в этом направлении является подход с позиций эволюционного катализа, развитый почти одновременно с теорией диссипативных структур А.П.Руденко (1969). Если по Пригожину самоорганизация связана с необратимостью, а её причиной является диссипация энергии, то согласно А.Руденко, напротив, самоорганизация связана с обратимостью, и её причиной является полезная работа, совершаемая против равновесия. Это относится, в частности, и к такому структурообразующему процессу, как фотосинтез растений, в котором свободная энергия поступает с потоком излучения (Б.Крэбери, Д.Тейлор, 1982.). Обоснованность такой точки зрения вытекает из и из предпринятого нами рассмотрения. Однако и в упомянутых выше теориях наряду с позитивными тенденциями наблюдается искаженное представление об энтропии, проявляющееся в трактовке самоорганизации как антиэнтропийного процесса. Это требует более пристального внимания к вопросу о связи энтропии с «порядком» и «хаосом».

11.5. Паралогизм рождения «порядка» из «хаоса».

Противоречащая классической термодинамике трактовка энтропии как антипода понятий «организация», «упорядоченность» и «сложность» не только искажает истинную связь этого понятия с необратимостью и диссипацией. Она влечет за собой искажение физического смысла процессов упорядочивания биологических систем. В результате эволюция таких систем преподносится как следствие «возникновения порядка из хаоса» вместо признания очевидного факта «подпитки» биосистем упорядоченной энергией извне. Поэтому очень важно показать, что в отсутствие такой подпитки порядок в одних степенях свободы неравновесной системы может возникать только за счет уменьшения порядка в других степенях свободы.

Понимание этого обстоятельства существенно облегчается, если введенные ранее критерии эволюции (11.3.3) и (11.3.4) выразить в функции потоков \mathbf{J}_i и сил \mathbf{X}_i , которыми оперирует термодинамика необратимых процессов. С этой целью одновременно умножим и поделим выражение (4.1.6) на приращение радиус-вектора $d\mathbf{r}_i$. Принимая во внимание, что в стационарных условиях $\nabla\psi_i = d\psi_i/d\mathbf{r}_i$ и обозначая $-d\psi_i/d\mathbf{r}_i = -\nabla\psi_i$ через \mathbf{X}_i , а произведение $\Theta_i d\mathbf{r}_i$ – через $d\mathbf{Z}_i$, найдем, что

$$-dE_i = -\Theta_i d\psi_i = \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i. \quad (11.5.1)$$

Нетрудно заметить, что производные по времени от параметра $\mathbf{Z}_i = \Theta_i \Delta \mathbf{r}_i$ по времени t характеризуют обобщенную скорость процесса переноса 'энергоносителя' Θ_i под действием так называемых термодинамических сил $\mathbf{X}_i = -\nabla \psi_i$, которую в термодинамике необратимых процессов именуют *потоками* \mathbf{J}_i :

$$\mathbf{J}_i = d\mathbf{Z}_i/dt = \Theta_i \mathbf{v}_i. \quad (11.5.2)$$

Эти потоки выражаются произведением переносимой величины Θ_i на скорость ее переноса $\mathbf{v}_i = d\mathbf{r}_i/dt$ и близки по смыслу понятию импульса какого-либо энергоносителя Θ_i . С их введением скорость рассеяния энергии системы может быть выражена и без привлечения принципа возрастания энтропии:

$$-dE/dt = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i. \quad (11.5.3)$$

Это соотношение совершенно аналогично выражению диссипативной функции в ТНП (6.2.1) для случая векторных процессов, отличаясь от него только однозначностью выбора потоков и сил. Одна-

ко в отличие от выражения (6.2.1) оно допускает различный знак членов суммы (11.5.3). Это означает, что в неоднородной системе одновременно с убылью упорядоченной энергии одних степеней свободы E_i может возрастать упорядоченная энергия других степеней свободы E_j , даже если при этом система в целом приближается к хаосу ($dE/dt < 0$). Остается только заметить, что этот вывод справедлив и тогда, когда энтропия и любой другой параметр системы Θ_i остается в этом процессе неизменным.

Сказанное имеет непосредственное отношение к концепции возникновения «порядка» из «хаоса» И.Пригожина. Когда используются энергетические критерии эволюции, допускающие обоюдосторонние изменения, становится предельно ясным, что «порядок» в каких-либо степенях свободы или частях неоднородной системы возникает не из «хаоса», а за счет «порядка» в других степенях свободы или областях той же системы. И это происходит не вопреки, а в полном соответствии с законами классической термодинамики.

Возникает естественный вопрос, каким образом это простое и ясное понимание сути дела уступило место противоречащему термодинамике выводу о рождении «порядка» из «хаоса»? Пытаясь ответить на этот вопрос, приходишь к выводу, что это стало

возможным только благодаря статистико – информационной трактовке энтропии как антипода понятий «организация», «упорядоченность» и т.п. Такая трактовка привела к концепции «негэнтропии» как антипода дезорганизации, неупорядоченности и т.п. Это понятие оставляло возможность убывания «хаоса» при упорядочивании системы даже в том случае, когда это достигалось подводом к системе свободной энергии, т.е. совершения над ней полезной работы. Так из гипотезы Больцмана о вероятностной связи энтропии с молекулярным хаосом, выдвинутой ради спасения Вселенной от неумолимого действия 2-го начала, развилась полная ее противоположность – утверждение о возможности протекания противоестественных процессов, запрещенных этим началом.

Подводя итог всему вышеизложенному, приходится признать, что подавляющее большинство рассмотренных выше паралогизмов термодинамики так или иначе связаны с экстраполяцией понятия энтропии и принципа ее возрастания, что сделало их «ахиллесовой пятой» термодинамики.

Основные обозначения

- \mathcal{E}, ε – полная (Дж), и удельная (Дж/кг), энергия системы.
- E, e – полная (Дж) и удельная (Дж/кг) упорядоченная (внешняя) энергия.
- U, u – полная (Дж), и удельная (Дж/кг) неупорядоченная (внутренняя) энергия.
- H, h – полная (Дж) и удельная (Дж/кг) энтальпии.
- dQ, dW – элементарные количества теплоты и работы (Дж).
- G, Γ – энергия Гиббса и Гельмгольца (Дж).
- $\mathbf{F}_i, \mathbf{M}_i$ – результирующая движущая сила (Н), и крутящий момент (Н·м) i -го векторного процесса.
- $\mathbf{X}_i, \mathbf{x}_i$ – термодинамическая сила i -го векторного процесса и ее локальная величина.
- Θ_i, θ_i – полная и удельная обобщенная координата i -го скалярного процесса.
- Ψ_i, ψ_i – обобщенный потенциал i -го скалярного процесса и его локальное значение;
- $\mathbf{Z}_i, \mathbf{z}_i$ – полное и удельное значение момента распределения Θ_i .
- $\mathbf{J}_i, \mathbf{j}_i$ – обобщенная скорость i -го векторного процесса (поток) и его плотность.

- \mathbf{v}, v – абсолютная скорость и её модуль (м/с).
- \mathbf{r}_i, r_i – вектор смещения величины Θ_i и его модуль.
- Q, q – полная (Дж) и удельная (Дж/кг) теплота процесса.
- W_i, w_i – полная (Дж), и удельная (Дж/кг) работа i -го процесса.
- W^T, W^H, W^D – упорядоченная, неупорядоченная и диссипативная работа, Дж.
- N, Y – мощность (производительность) процесса и диссипативная функция
- M, M_k – масса системы и k -го вещества в ней, кг.
- T, T_m – локальная и среднемассовая абсолютные температуры, К.
- \bar{T}_1, \bar{T}_2 – среднетермодинамические температуры подвода и отвода тепла, К.
- p, t – абсолютное давление, Н/м² и время, с
- V, v – полный, м³, и удельный, м³/кг, объемы системы.
- S, s – полная, Дж/К, и удельная, Дж/кг·К, энтропии системы.
- c_p, c_v – изобарная и изохорная удельные теплоемкости, Дж/кг·К.
- $\mu_k, \bar{\mu}_k$ – химический потенциал k -го компонента, и его равновесное значение, Дж/кг.
- c_k, \bar{c}_k – массовая доля k -го компонента (кг/кг) в текущем и равновесном состоянии.

φ	– электрический потенциал, В.
ρ	– плотность системы, кг/м ³ .
$d_e \Theta_i, d_u \Theta_i$	– элементарные изменения величины Θ_i , обусловленные соответственно внешним энергообменом и внутренними источниками.
η_i, η_N	– термический и мощностной КПД.
P, σ_s	– диссипативная функция, Вт/К, и плотность внутреннего источника энтропии, Вт/м ³ ·К.
R_{ij}	– коэффициенты сопротивления i -му потоку \mathbf{J}_i со стороны j -х сил \mathbf{X}_j .
L_{ij}	– феноменологические коэффициенты, обратные коэффициентам сопротивления R_{ij} .
A_r	– сродство (максимальная работа) r -й химической реакции, Дж/кг.
N_{kr}, ν_{kr}	– числа молей и стехиометрические коэффициенты k -х веществ в r -й реакции.
ξ_r, w_r	– степень полноты и скорость r -й химической реакции.
$\mathbf{E}; \mathbf{H}$	– напряженность электрического (В/м) и магнитного (А/м) поля.
\mathbf{w}, w	– относительная скорость и её модуль, м/с
\mathbf{P}, \mathbf{D}	– векторы поляризации и электрического смещения единицы объема диэлектрика, Кл/м ² .

ЛИТЕРАТУРА

Абрагам А., Проктор У. Спиновая температура // Проблемы современной физики. 1959. Вып. 1.

Андрющенко А. И. Основы технической термодинамики реальных процессов. М. : Высш. школа, 1975.

Андрющенко А. И. Основы термодинамики циклов энергетических установок. М. : Высш. школа, 1985.

Афанасьева-Эренфест Т. А. Необратимость, односторонность и 2-е начало термодинамики // Журн. прикл. физ. 1928. Т.5. Вып. 3–4. С. 3–30.

Базаров И. П. Неравновесная термодинамика и физическая кин

Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991.

Бахарева И. Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1967. 140 с.

Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. М., 1977.

Больцман Л. О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии //Избр. труды. М.: Наука, 1984. С. 190–235.

Борн М. Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики // Развитие современной физики. М.: Наука, 1964. С.224–256.

Бриллюэн Л. Новый взгляд на теорию относительности. «Мир». Москва, 1972 г.

Бровкин Л. А. Об эффекте роста измеряемого тепло-содержания твердых материалов // Инж.-физ. журнал. 1960. №5; 1962. №6.

Бродянский В. М. и др. Эксергетические расчеты технических системю – Киев: Наукова думка, 1991.

Бродянский В. М. Вечный двигатель – прежде и теперь. М.: Энергоатомиздат, 1989.

Булатов Н. К., Лундин А. Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984. 334 с.

Бурдаков В. П. Термодинамика необратимых процессов. М.: МАИ, 1985. 90 с.

Ван-дер-Ваальс Я., Констамм Ф. Курс термостатики / Пер. с англ. М., 1936. Т.1.

Вейник А. И. Термодинамика. Минск.: Высш. школа, 1968.

Вейник А. И. Термодинамика реальных процессов. Минск, 1991.

Вукалович М. П., Новиков И. И. Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1968.

Гаусс К. Ф. Труды. Т. 5. Королевское научное общество, Геттинген, 1867.

Галилей Г. Механика // Избр. труды. М., Наука, 1964. Т.1. С. 5–175.

Гельмгольц Г. О сохранении силы. Л., Гостехиздат, 1934.

Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. М.: Высшая школа, 1981.

Герц Г. Об основных уравнениях электродинамики движущихся тел, 1890 // У.И. Франкфурт,

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

Гладышев Г. П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988. 287 с.

Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.

Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М: Мир, 1972.

Гроот С.Р. Термодинамика необратимых процессов.- М.: ГИТТЛ, 1956.

Гуров К. П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978, 128 с.

Гухман А. А. Об основаниях термодинамики. М.: Энергоатомиздат, 1947,1986.

Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1967.

Декарт Р. Избранные произведения. М., 1950.

Дей У. А. Термодинамика простых сред с памятью. М.: Мир, 1974.

Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 119 с.

Де Гроот С. Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Гос. Изд-во техн.-теор. лит., 1956, 280 с.

Де Гроот С. Р., Мазур Р. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.

Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства: Книга принципов. М.: Metallургия, 1984. 134 с.

Дирак П. Принципы квантовой механики.- М.: Мир, 1968.

Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 304 с.

Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.

Земанский М. Температуры очень высокие и очень низкие // М.: Мир, 1984.

Каганович Б.М., Филиппов С. П. Равновесная термодинамика и математическое программирование. Новосибирск: Наука, 1995.

Каратеодори К. Об основах термодинамики // Развитие современной физики. М.: Наука, 1964. С.188–223.

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

Кедров Б. М. Парадокс Гиббса. М.: Наука, 1969.

Келлен С. Р., Эссиг Э. Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1968.

Кириллин В., Сычев В. В., Шейндлин А. Е. Техническая термодинамика. М.: Наука, 1979.

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

Климонтович Ю. Л. Уменьшение энтропии в процессе самоорганизации. S-теорема // Письма в Журнал технической физики. 1983. Т.8. С. 1412.

Котин А. Ф. О второй форме 1-го закона термодинамики // Сборник науч.-методич. статей. Термодинамика, М.: Высш.шк. 1976. Вып.1. С. 50–55.

Крауфорд Ф. Берклеевский курс физики. Т.3: Волны. М.: Мир, 1965. 529 с.

Кричевский Р. И. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970.

Крэбтри Б., Тейлор Д. Биохимическая термодинамика / Под ред. М. Джоунса. М.: Мир, 1982. С. 373–427.

Кубо Р. Термодинамика. М., Мир, 1970.

Кюри П. // Тр. инст. ист. естествозн. и техн. М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т.19. С. 90–118.

Лагранж Ж. Аналитическая механика. М. Л.: ГОНТИ, 1938.

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т.1. - М.: Физматлит, 1973.

Ландау Л., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.

Лайфут Э. Явления переноса в живых системах. М.: Мир, 1977. 520 с.

Леонтович М. А. Введение в термодинамику. М.,Л.: ГТТИ, 1951.

Лоренц Г. А. Электронная теория. Лейден, 1892 / Пер. с нем. // Н. Т. Роузвер. Перигелий Меркурия от Лавуазье до Эйнштейна. М.: Мир, 1985. С. 147.

Лоренц Г. А. Лекции по термодинамике. М.: ГТТИ, 1941.

Лурье Д., Вагенберг Х. Термодинамика и регуляция биологических процессов / Под ред. А.И. Зотина. М.: Наука, 1984.

Мамонтов М. А. Основы термодинамики тел переменной массы. Тула, 1970.

Максвелл Дж. К. Трактат по электричеству и магнетизму. М.: Наука, 1989. Т.1,2.

Нернст В. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М. Л.: ГИЗ, 1929.

Нестеров Б. П., Коровин Н. В., Бродянский В. М. Об эксергетическом КПД электрохимических источников тока // Электрохимия, 1980. Т. 16, Вып. 6. С. 814–820.

Николс Д. Биоэнергетика. М.: Мир, 1985.

Ньютон И. Математические начала натуральной философии / Пер. с лат. А.Н. Крылова. Петроград, 1916.

Новиков И. И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984.

Окунь Л.Б. Физика элементарных частиц. — М.: «Наука». Гл. ред. ФМЛ, 1988 г., 272 с.

Паттон А. Энергетика и кинетика биохимических процессов. М.: Мир, 1964.

Паули В. Труды по квантовой теории. Том 1,2. Под редакцией Я. А. Смородинского. М.: Наука, 1977.

Петров Н., Бранков Й. Современные проблемы термодинамики. М.: Мир, 1986.

Планк М. Термодинамика. М. Л.: ГИЗ, 1925.

Поулз Л. Отрицательные абсолютные температуры и температуры во вращающихся системах координат // УФН. 1964. Т. 84. Вып. 4. С. 693.

Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, 128 с.

Пригожин И., Николис Ж. Биологический порядок, структура и неустойчивости // Успехи физ. наук. 1973. Т.109. №3. С. 123–128.

Пригожин И. Время, структура и флуктуации (нобелевская лекция по химии 1977 года) // Успехи физических наук. 1980. Т. 131. С.185–207.

Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985.

Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986.

Приц А. К. Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980.

Пуанкаре А. Избранные труды.— М.: «Наука», 1974.- С.429-433.

Пуанкаре А. О науке. М.: Наука, 1983.

Путилов К.А. Термодинамика.- М.: Наука, 1971.

Резников А.Н. Теплофизика процессов механической обработки.- М.:Машиностроение, 1981.

Рубин А. Б. Термодинамика биологических процессов. М.: МГУ, 1984.

Руденко А. П. Теория саморазвития открытых каталитических систем. М.: Наука, 1969.

Седов Л. И. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1979. Т.1.

Стратонович Р. Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1985.

Сычев В. В. Сложные термодинамические системы. М.: Энергия, 1970.

Тамм И. Е. А. Эйнштейн и современная физика // Сб. Эйнштейн и современная физика. М., 1956. С. 92.

Тейлор Э., Уилер Дж. Физика пространства – времени.- М.:Мир, 1971.

Терентьева З. А., Кобозев Н. И. О возможной связи между энтропией теории информации и термодинамической энтропией. // Журн. физ. химии. 1976. Т.50, №4. С. 877–881.

Теория теплообмена. Терминология. М.: Наука, 1980.

Термодинамика. Терминология. М.: Наука, 1973.

Толмен Р. Относительность, термодинамика и космология. М.: Наука, 1974.

Трайбус М. Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970.

Трусделл К. Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. М.: Мир, 1975.

Уиллер Дж.А. Предвидение Эйнштейна. – М.: Мир, 1970.

Умов А. И. Избранные сочинения. М. Л., 1950. С. 203.

Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1976. Т. 3–6.

Фейнман Р. Характер физических законов. М.: Мир, 1968.

Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1984.

Фок В.А. Теория пространства, времени и тяготения. М.: Физматгиз, 1961.

Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544с.

Хазен А. М. Принцип максимума производства энтропии и движущая сила прогрессивной эволюции жизни и разума. М.: Русина, 1993. Вып.4 Теоретическая биология.

Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980.

Черкинский Ю. С. Общая термодинамика. М.: Полиэкс, 1992.

Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии / Пер с франц. М.: Наука, 1967.

Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М.: Энергия, 1968.

Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике. — М.: ИИЛ, 1963.

Шипов Г. И. Теория физического вакуума. М.: Наука, 1997.

Шноль С. Э. Физико-химические факторы биологической эволюции. М.: Наука, 1979.

Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. С. 13, 14.

Эдсол Дж., Готфренд Х. Биотермодинамика. Изучение равновесных биохимических процессов. М.: Мир, 1986.

Эйген М. Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул. – М.: Мир. 1973.

Эйнштейн А. К электродинамике движущегося тела // Собр. науч. тр. В 4-х томах. - М.: Наука, 1966.

Эйнштейн А. Кинетическая теория теплового равновесия и второго начала термодинамики. Там же. Т.3. С. 34–49.

Эйнштейн А. Теория основ термодинамики. Там же. Т.3. С. 50–66.

Эйнштейн А. Теория излучения Планка и теория удельной теплоемкости. Там же. Т.3. С. 134–143.

Эйнштейн А. Принцип Гамильтона и общая теория относительности // Собр. науч. тр. М.: Наука, 1965. Т.1. С. 524–529.

Эйнштейн А., Инфельд Л. Эволюция физики // Собр. науч. тр. М.: Наука, 1976. Т.4. С. 357–544.

Эйнштейн А. Творческая биография // Физика и реальность. М.: Наука, 1985. С. 131–166.

Эксергетические расчеты технических систем // Под ред. А.А. Долинского и В.М. Бродянского. Киев: Наукова думка, 1991.

Эткин В.А. О методологически едином изложении термодинамики обратимых и необратимых процессов // Сб. науч.-метод. статей. Теплотехника. М.: Высш. шк., 1977. Вып. 2. С. 56–60.

Эткин В. А. Проблемы аксиоматики в современной термодинамике. М., ВНТИЦ, 1978. № Б707798. 106 с.

Эткин В. А. Парадоксы термодинамики. М., ВНТИЦ, 1979. Инв. № 597542. 90 с.

Эткин В. А. Феноменологический вывод соотношений взаимности термодинамики необратимых процессов // Химическая термодинамика и термохимия. М.: Наука, 1979. С. 8–13.

Эткин В. А. О максимальном КПД нетепловых двигателей // Теплотехника. М.: Высшая шк., 1980. Вып.3. С. 43–51.

Эткин В. А. Проверка дифференциальных соотношений взаимности в нелинейных системах // Журн. физ. химии. 1982. Т.56, №5. С. 1257–1259.

Эткин В. А. Проверка дифференциальных соотношений в нелинейных процессах диффузии // Теплопроводность и диффузия. Рига, 1983. Вып. 12. С. 57–71.

Эткин В. А. К термодинамической теории нелинейных необратимых процессов // Журн. физ. химии. 1985. Т.59, №3. С. 560.

+*Эткин В. А.* Метод нахождения координат технических работ // Изв. вузов. Энергетика. 1985. №6. С. 86–95.

Эткин В. А. К решению проблемы термодинамических неравенств // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. техн. наук., 1988. №15. Вып.4. С. 34–39.

Эткин В. А. Теплота и работа в необратимых процессах // Изв. вузов. Энергетика. 1988. №4. С. 118–122.

Эткин В. А. Об основном уравнении неравновесной термодинамики // Журн. физ. химии. 1988. Т.62, №8. С. 2246–2249.

Эткин В. А. О единственности движущих сил необратимых процессов // Журн. физ. химии. 1989. Т.63. С. 1660.

Эткин В. А. К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1990. Вып.6. С. 120–125.

Эткин В. А. Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов // Журн. физ. химии. 1991. Т.65, №3. С. 642.

Эткин В. А. Техническая работоспособность неравновесных систем // Сибирский физико-технич. журнал. 1991. Вып.6. С. 72–76.

Эткин В. А. Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Саратов: Изд-во СГУ, 1991. 168с.

Эткин В. А. Основы энергодинамики. Тольятти, 1992.

Эткин В. А. Эксергия как критерий эволюции, равновесия и устойчивости термодинамических систем // ЖФХ. 1992. Т.66, №5. С. 1205–1212.

Эткин В. А. Соотношения взаимности обратимых процессов // Сиб. физ.-техн. журн. 1993. Вып.1. С. 2117–2121.

Эткин В. А. Общая мера упорядоченности биологических систем // Биофизика. 1994. Т.39. Вып.4. С. 751–753.

Эткин В. А. О форме законов многокомпонентной диффузии // Журн. физ. химии. 1994. Т.68, №12. С. 2115–2119.

Эткин В. А. К неравновесной термодинамике биологических систем // Биофизика. 1995. Т.40. Вып. 3. С. 668–676.

Эткин В. А. Синтез и новые приложения теорий переноса и преобразования энергии: Дис. ...д-ра техн. наук. М., 1998. 213 с.

Эткин В. А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии). Тольятти, 1999. 228 с.

Эткин В. А. К термодинамической теории производительности технических систем // Изв. АН СССР. Энергетика. 2000. №1. С. 99–106.

Эткин В. А. Условия достижения максимальной мощности в циклах АЭС // Теплоэнергетика. 2000. №3. С. 48–51;

Эткин В. А. Свободная энергия биологических систем // Биофизика. 2003. Т.48, № 4. С. 740–746.

Эткин В. А. Бестопливная энергетика: новые горизонты // Вестник Дома ученых Хайфы. 2003. Т.1. С. 67–71.

Эткин В. А. На стыках естественных наук // Вестник Дома ученых Хайфы. 2005. Т.5. С. 42–43.

Эткин В. А. Энергия и анергия // Вестник Дома ученых Хайфы. 2006. Т.9. С. 30–38.

Эткин В. А. К единой теории реальных процессов // Труды конгресса «Фундаментальные проблемы естествознания и техники». Т.1. СПб., 2006. С. 577–587.

Эткин В. А. Нетривиальные следствия системного подхода в физике // Системные исследования и управление открытыми системами. 2006. Вып.2. С. 39–44.

Эткин В. А. Об основаниях квантовой механики // Вестник Дома ученых Хайфы. 2006. Т.10. С. 19–27.

Эткин В. А. Многоликая энтропия // Вестник Дома ученых Хайфы. 2007. Т.11. С.15–20.

Эткин В.А. Системный анализ и современные проблемы естествознания. //Системные исследования и управление открытыми системами. – Хайфа, Израиль, 2007 Вып.3., с.20-26

Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии) – СПб.; «Наука»,2008.- 409 с.

Эткин В.А. Системный подход к единой теории поля. // Системные исследования и управление открытыми системами. – Хайфа, Израиль, 2008. Вып.4., с.9-15.

Эткин В. А. Термодинамика на рубеже столетий. // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2008. - № 31. - С. 51-59

Эткин В.А. Е единой теории поля. //Вестник Дома ученых Хайфы, 2009. –Т.19. – С.17-23.

Эткин В.А. О потенциале и движущей силе лучистого теплообмена. //Вестник Дома ученых Хайфы, 2010.– Т.XX. – С.2-6.

Эткин В.А. Синтез термодинамики и теории тепло-массообмена. //Вектор науки ТГУ. 2010.№ 3.С.91-94.

Эткин В.А. Синтез основ инженерных дисциплин (Энергодинамический подход к интеграции знаний). – Lambert Academic Publishing, 2011.-290 с.

Эткин В.А. Синтез теоретических основ теплотехники. //Вестник Дома ученых Хайфы, 2011. –Т.24. – С.2-7.

Эткин В.А. Системный анализ тепловой смерти и расширяющейся Вселенной. // Вестник Дома Ученых Хайфы, 2011.-Т.25, с.2-11.

Эткин В.А. О единстве законов преобразования энергии. // Вестник Дома Ученых Хайфы, 2012.- Т.27. С.2-9.

Эткин В.А. Об избирательном взаимодействии / Вестник Дома Ученых Хайфы, 2012.-Т.29. С. 2-8.

Эткин В.А. От термостатики – к термокинетике. // Вестник Дома Ученых Хайфы, 2012.-Т.29. С. 8-13.

Эткин В.А. Теоретические основы бестопливной энергетики. – Канада, «Altaspera», 2013. 155 с.

Эткин В.А. О новых видах взаимодействия. // Доклады независимых авторов. 2013. – Вып. 24. С.183...202.

Эткин В.А. Зависит ли масса от скорости? // Вестник Дома Ученых Хайфы, 2013.-Т.30. С. 16-21.

Эткин В.А. Альтернативная форма обобщенных законов переноса. // Доклады независимых авторов. 2014. – Вып. 27. С.167...177.

Эткин В.А. Обобщение принципов механики. // Доклады независимых авторов. 2014. – Вып. 27. С.178...201.

Abraham A., Proctor W. // Phys. Rev. 1958. Vol.109. P. 1441.

Arzelies H. La crise actuelle de la thermodynamique theorie // Nuovo Cimento. 1966. 41B. P. 61.

Avramenko S., Avramenko K. Solid State Space-Energy Generator // New Energy News. 1994. N8.

Bearden T. E. Gravitobiology // Library of Congress Catalog Card USA. 1991. № 86–50553.

Biot M. A. // J. Chem. Phys. 1977. Vol.22. P. 183–192.

Baur H. Einführung in die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Darmstadt: Wiss. Buchgess, 1984.

Caratheodory C. Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik // Math. Ann. 1909. XVII, N3. P. 355.

Carnot S. Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a developped cette puissance. Paris, 1824.

Cazimir H. B. G. // Rev. Mod. Rhys. 1945. N17 p. 343,

Clausius R. Die mechanische Warmethorie. Braunschweig, 1876. Bd.1,2.

Cole D. C., Puthoff H. E. Extracting Energy and Heat from the Vacuum // Phys. Rev. E. 1993. V. 48, N2. P. 76–88.

Curie P. // Oeuvres, Paris, 1904. P.127.

De Donde Th, van Risselberg P. L'Affinité. Paris,1936.

Etkin V. To the similarity theory of power plants // Atti del 49o Congresso Nat. ATI. Perugia, 1994. V.4. P. 433–443.

Etkin V. Thermokinetics (Synthesis of Heat Engineering Theoretical Grounds).- Haifa, 2010. – 334 p.

Etkin V. Energodynamics (Thermodynamic Fundamentals of Synergetics).- New York, 2011.- 480 p.

Etkin V. Verifiable Forecasts of Energodynamics. //Scientific Israel- Technological Advantages" Vol.16, no.1-2, 2014.

Faier V., Ross J. On the efficiency of thermal engines with power output // J. Chem. Phys. 1981. 275. P. 5485–5496.

Fairen V., Hatlee M., Ross J. Thermodynamic processes, times, scale, and entropy production // J. Phys. Chem. 1982. 286, N1. P. 70–73.

Fitts D. D. Nonequilibrium Thermodynamics. New York–Toronto–London, 1962. 168 p.

Fourier J. B. Theorie analytique de la chaleur. Paris, 1822.

Fick A. Uber Diffusion. Berlin, 1855.

Gibbs J. W. // Trans. Connecticut Academy. 1875. V.3. P. 108–248.

Gibbs J. W. The Scientific Papers, New York, 1906. V.1.

Gyarmati I. Introduction to Irreversible Thermodynamics. Budapest, 1960.

Gould R. A Book of Unexplained Facts, 1965.

Gutkowicz D., Procaccia I., Ross J. Efficiency of rate processes // Phys. 1978. 269, N 9. P. 3898–3906.

Joule J. The Scientific Papers. 1884. V.1.

Hill T. L. Free energy transduction in biology // N.Y. Acad. press. 1977. 299 p.

Hilbert D. Die Grundlagen der Physik, Götting. Nachrichten. 1915. T.1.

Hugoniot H. Complex Rendus de l' Acad. Des Sciences. Paris, 1880.

Katchalsky A., Curran P. F. Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge, 1967.

Kirkaldy J. S., Purdy G. R. // *Canad. J. Phys.* 1962. 40(2). P.208.

Kosinov N., Garbaruk V. Vacuum origin of Electron and Positron. *Physical Vacuum and Nature.* 2000. N4.

Lavenda B. H. Thermodynamics of irreversible processes. 2000 London, 1978. 182 p.

Lebon G., Jou D. // *J.Cont.Phys.* 33, N1. P. 41–51.

Li J. C. M. // *J.Chem. Phys.* 1958. 28, P. 747–750.

Linden C. at al. A new developments of the thermodynamics in finite times // *Nature J.* 1992. 215, N4. P. 249–253.

London H. // *Nature.* 1938. 142. P. 612; *Proc.Roy. Soc. London A,* 1939. 171. P.484.

Lorenz G. A. Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Korpern. Leiden, 1895.

Mason E. A., Wendt R. P., Bresler E. H. // *J. Chem. Farad. Trans.* 1972. 268(11). P. 1938–1950.

Meixner I. Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Aachen. 1954. 178 s.

Munster A. Thermodynamic des processus irreversibles. Paris, 1966. 268 p.

Mozurkewich H. Berry R. S. Optimization of a heat engine, based on a dissipative system // *J. Appl. Phys.* 1983. 254, N7. P. 3651.

Moray T. H., Moray J. E. The Sea of Energy / Cospray Research Institute, 1978 .

Navier L. M. A. // *Mem. Acad. Sciences,* 1822. 389, N.1.

Nicolaev G. On the longitudinal Electromagnetic waves // Deutsche Physik. 1993. Vol. 2, N8. P. 24–30.

Niper H. A. Revolution in Technik, Medizin, Gesellschaft // Gravitational Field Energy Research in Japan. 1983. P. 68–71.

Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes // Phys. Rev. 1931. 237(14). P. 405–426; 238(12). P. 2265–2279.

Ohm G. S. Die galvanische Kette mathematisch bearbeitet. Berlin, 1827.

Ondrechem M. J., Rubin M. H., Band Y. B. The generalized Carnot cycle // J. Chem. Phys. 1983. 78. N7. P. 4721–4727.

Ostwald F. Naturphilosophie. - Viena, 1907

Ott H. // Zeitschr. Phys. 1963. V.70. S.75.

Periodic table of the elements. VWR Scientific Products, 2000.

Pursell E.M., Pound R.V. //Phys. Rev., **81**, 1951, p.279.

Postma P. Verlag Ak. K. Watenshap. Amsterdam, 1911. B.17. P. 339–351.

Prandtl L. Gesammelte Abhandlungen zur angewandten Mechanik und Hydro-aerodynamik. Berlin, 1961. V.1–2.

Prigogine I. Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles. Liege, 1947. 143 p.

Prigogine I. Order and Chaos, Man's new dialog with Nature. London, 1984.

Puthoff H. E., Cole D. C. Extracting Energy and Heat from the Vacuum // Phys. Rev. E. 1993. V.48, N2.

Pitzer K. // Pure Appl. Chem. 1961. 2. P. 207–210.

Rant Z. Exergie. //Vestn. Slov. kem. drust., 1957-4.№112.-s.25-32/

Ramsey N. F. Thermodynamics and Statistical mechanics by Negative Absolute Temperature // Phys. Rev. 1956. V.103, N1. P. 279.

Risselberghe P. // Journ. Chem. Phys. 1962. 36. P. 1329–1332.

Rysselberghe P. Thermodynamics of irreversible Processes. Paris–New York–Toronto–London, 1963. 112 p.

Roschin V. V., Godin S. M. An Experimental investigation of the Physical Effects In a Dynamic Magnetic System // New Energy Technologies. 2001. №1.

Salamon P., Nitzan A., Andressen B., Berry R. S. Minimum entropy production and the optimization of heat engines // Phys. Rev.A. 1980. 221, N6. P. 2115–2129.

Salamon P., Nitzan A. Finite time optimizations of a Newton law Carnot cycle // J. Chem. Phys. 1981. 274, N5. P. 3546–3560.

Sienintyez S., Salamon P. Finite-Time Thermodynamics and Thermoeconomics, 1990. 308 p.

Shoulders K. R. Energy Conversion Using High Charge Density, U.S. Patent №5.018.180, May 21, 1991.

Tesla N. Improvements relating to the transmission of Electrical Energy, 1906. (US Patent number №8,200).

Tomson W. Mathematical and physical papers. Cambridge, 1882. V.1.

Tribus M., Evans R. B., Crellen G. L. Thermoeconomics // Principles of desalination. New York: Acad. Press, 1966. Vol.23. P. 77–101.

Vant Hoff J. H. Die Chemishe Dynamik. Braubnschweig, 1901.

Weber W. Werke. Berlin: Springer,1894. Vol. 4. S. 247–299.