

## АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ТЕРМОДИНАМИКИ

В.А. Эткин

Кратко анализируются трудности, возникшие на пути обобщения термодинамики на открытые поливариантные системы и необратимые процессы. Делается вывод о необходимости разработки более общей феноменологической теории, учитывающей специфику реальных процессов в неоднородных системах, далеких от равновесия

## ACTUAL PROBLEMS OF THERMODYNAMICS

V.A. Etkin

The difficulties which have arisen on a way of generalisation of thermodynamics on open polyvariant systems and irreversible processes are analyzed. The conclusion about necessity of working out more general phenomenological theory considering specificity of real processes in non-uniform systems, far from equilibrium becomes

**Введение.** В развитии любой естественнонаучной теории время от времени наступают периоды, когда становится невозможным уложить новые взгляды и опытные факты в "прокрустово ложе" ее старой понятийной и концептуальной системы. Тогда объектом исследования становится сама теория: ее исходные предпосылки, логическая структура и математический аппарат. Термодинамика переживала такие периоды неоднократно (Гельфер, 1981). Так было еще в середине XIX столетия, когда под напором новых опытных фактов рушилось представление о теплоте как неуничтожимом флюиде, а вместе с ним, как казалось тогда, и основанная на нем теория тепловых машин С.Карно (Carnot., 1824). Несколькими 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; Мёллер Х., 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 отрицательной абсолютной температуры

привело исследователей к выводу о возможности полного превращения в таких системах теплоты в работу и невозможности, напротив, полного превращения работы в теплоту, т.е. к "инверсии" основополагающего для термодинамики принципа 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 ее 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. Ещё более серьезные препятствия возникают при попытках обобщения ТНП на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия, где нарушаются соотношения взаимности Онсагера-Казимира (Гроот, 1956; Mason 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. Однако любые такие коррективы в основаниях термодинамики даже при их конструктивном характере воспринимаются специалистами обычно крайне болезненно. Поэтому последующий анализ задач, которые необходимо решить в связи с этим, нам хотелось бы предварить словами выдающегося ученого М. Борна: "Неизбежна критика классических доказательств, однако это отнюдь не означает принижения великолепных достижений мастеров науки, чья интуиция вывела нас на правильный путь - нужно только отвести в сторону мусор, который не отваживалась удалить чересчур почтительная традиционность".

## **1. Переход к рассмотрению пространственно неоднородных систем как целого**

Известно, что совершать полезную внешнюю работу могут только пространственно неоднородные среды, не находящиеся во внутреннем равновесии. В отношении термически неоднородных сред это положение известно как исторически первая формулировка 2-го начала термодинамики, принадлежащая С.Карно (1824). Между тем классическая термодинамика рассматривает в качестве объекта исследования только однородные системы, параметры которых во всех точках системы одинаковы. Поэтому при изучении неоднородных систем их обычно разбивают на равновесные (однородные) части. Этот прием сведения гетерогенных систем к совокупности гомогенных подсистем впервые применил Дж.Гиббс (1892), который разбил такие системы на ряд условно равновесных фаз и компонентов. Поскольку для таких подсистем внешний энергообмен является единственной причиной изменения их состояния. Это позволяло избежать возникновения термодинамических неравенств при применении математического аппарата равновесной термодинамики к неоднородным системам.

Однако экстенсивные свойства неоднородных систем не всегда являются суммой свойств их однородных частей. Таково уже отмеченное свойство неравновесных систем совершать

полезную работу, которого нет у любой их однородной части. В частности, тепловая машина как система может совершать работу только в том случае, если она включает в себя наряду с источниками тепла теплоприемники (окружающую среду). Такие объекты получили в технической термодинамике название "расширенных" систем (Андрющенко, 1975; Кириллин, Сычев, Шейндлин, 1974). О том, насколько важно рассматривать их как единое целое, свидетельствуют сами понятия "вечного двигателя 1-го и 2-го рода", как системы, в структуре которых отсутствуют соответственно горячий и холодный источники тепла. Без выделения в структуре любых преобразователей или потребителей энергии частей, которые подобно "расширенной системе" противоположным образом изменяют свои свойства в процессе их взаимодействия, невозможно обнаружить единство законов преобразования всех форм энергии (Эткин, 1991).

Другим неаддитивным свойством неравновесных систем является наличие в них внутренних потоков тепла (энтропии), вещества, заряда, импульса и т.п., «пронизывающих» внутренние элементы объема системы. Эти потоки обусловлены векторными процессами релаксации (выравнивания температур, давлений, электрических, химических и др. потенциалов в различных частях такой системы, и отсутствуют, если любой из упомянутых элементов объема лишен окружения или рассматривается как локально равновесная часть системы.

Еще одним таким свойством является способность биологических, химических, космологических и ряда других структурированных систем к "самоорганизации" (возникновению порядка из хаоса) или к "агрегатированию" (самосборке в процессе эволюции), которая отсутствует у любой ее однородной части (Кеплен, Эссиг, 1968; Пригожин, 1973, 1986). Сказанное относится вообще к любым структурам, специфические свойства которых проявляются лишь на определенном иерархическом уровне и исчезают при расчленении объекта исследования на отдельные элементы (Гладышев, 1988). Многие из таких систем (как, например, макромолекулы и клетки) остаются пространственно неоднородными (локально неравновесными) даже при их микроскопических размерах, что требует к ним такого же подхода, как и к «расширенным» системам в целом. Это означает, что в термокинетике следует стремиться выделять в составе системы элементарные фрагменты, сохраняющие все свойства расширенных систем. Такой подход отражает растущее понимание основополагающей роли структуры (неоднородности) во всех явлениях окружающего нас мира (Эбелинг, 1979). К неаддитивным свойствам следует отнести также многочисленные проявления синергетических эффектов, когда в ходе коллективных необратимых процессов результат их совместного действия превышает сумму эффектов отдельных процессов (Хакен, 1985).

Утрата некоторых свойств при переходе к локальному описанию характерна даже для простейших термомеханических систем. Так, записывая в термодинамике необратимых процессов уравнения баланса массы, заряда, импульса, энергии и энтропии в их локальной (дифференциальной) форме, соответствующей пространственному (эйлеровому) описанию движения континуума, мы предполагаем объем системы неизменным (Дьярмати, 1974; Седов, 1979), т.е. исключаем из рассмотрения процессы объемной деформации системы. Напротив, при материальном (лагранжевом) описании движущегося континуума предполагается неизменность массы "частицы", т.е. исключаются из рассмотрения процессы массообмена. В результате при описании одновременно протекающих процессов объемной деформации и массообмена в элементах континуума возникают трудности, которые можно

преодолеть, переходя к интегральным (глобальным) уравнениям баланса указанных величин для системы в целом.

Еще одной причиной, вынуждающей переходить к исследованию неоднородных (и в общем случае континуальных) сред в целом, является нарушение аддитивности энергии системы при дроблении последней на все более и более мелкие части. Такого рода ограничения возникают, например, при изучении поверхностных явлений на границах раздела фаз. Противоположного рода ограничения возникают, когда рассматриваются системы метагалактических масштабов, в которых нельзя пренебречь гравитационными и любыми другими дальнедействующими силами. В этих и подобных им случаях системы обладают определенной внешней энергией, которая принадлежит, строго говоря, всей совокупности взаимодействующих (взаимно движущихся) тел и далеко не всегда может быть приписана одному из них, как бы находящемуся во «внешних» (принадлежащих другим телам) силовых полях. Указанное обстоятельство, как известно, ограничивает сферу применимости 1-го начала термодинамики так называемыми "простыми" системами, где можно пренебречь дальнедействующими или поверхностными силами (Каратеодори, 1907). Как известно, энергия таких сил принадлежит всей совокупности взаимодействующих (взаимно движущихся) тел, т.е. является "взаимной" и ее нельзя, строго говоря, приписать одному из них, рассматриваемому в качестве системы. Между тем такая процедура нередка в механике, электродинамике и физике диэлектриков и магнетиков, где система условно представляется как бы находящейся "во внешнем поле". Она основана на двух допущениях. Предполагается, во-первых, что система настолько мала, что ее присутствие не искажает это поле (отсюда понятие так называемых "пробных" тел или зарядов). Другое допущение состоит в том, что, приписывая внешнюю энергию одному из тел (системе), состояние других, внешних тел (окружающей среды) принимается при любых процессах в системе неизменным. Известно, однако, что в силу законов сохранения импульса, массы, заряда, энергии и т.п. любое изменение названных величин в одном из совокупности взаимодействующих (взаимно движущихся) тел неизбежно сопровождается противоположным по знаку и величине изменением той же величины в остальных телах. Так, изменение импульса какого-либо тела относительно Земли сопровождается точно таким же по величине изменением импульса нашей планеты; перемещение тела относительно гравитационного поля Земли - смещением последней относительно других небесных тел и т.д. При этом изменение внешней энергии любого из тел упомянутой совокупности в системе центра ее массы далеко не всегда является пренебрежимым. Игнорирование этого обстоятельства приводит к тому, что увеличение внешней энергии одной из частей расширенной системы, измеряемое величиной работы, оказывается меньше работы, затраченной на это. Если, например, какое-либо тело совершает работу  $W^e$ , то в силу законов сохранения импульса, массы, заряда и энергии другие тела также совершают точно такую же работу, т.е. претерпевают аналогичное изменение своих свойств. Хотя это обстоятельство и не нарушает баланса энергии данного тела, тем не менее указанные процессы нельзя не учитывать во избежание искажения общей картины изменения состояния «расширенной» системы, включающей всю совокупность взаимодействующих (взаимно движущихся) тел. Поэтому в случаях, когда становится сомнительной сама возможность использования локальных формулировок закона сохранения энергии, также целесообразно переходить к исследованию "расширенных" систем в целом.

Таким образом, одной из задач современной термодинамики является переход к изучению свойств пространственно неоднородных сред в целом, т.е. расширенных

(структурированных) систем, содержащих как источники, так и приемниками энтропии, вещества, заряда, импульса и т.п.

## 2. Синтез теорий переноса и преобразования энергии

Теория теплоты с самого момента своего рождения странным образом разделилась на два независимых направления. В 1822 г. появилась известная работа Ж.Фурье, положившая начало теории теплообмена, в 1824 г. - не менее знаменитая работа С.Карно, заложившая фундамент термодинамики. Обе эти работы основывались на представлении о теплороде как неуничтожимом флюиде, обе рассматривали температуру как некий потенциал, разность которого определяет направление переноса теплоты и возможность совершения работы. Однако время как физический параметр фигурировало только у Фурье, и это наложило отпечаток на все последующее развитие термодинамики. Введение Р.Клаузиусом в 1850-1865 г.г. понятия энтропии как координаты теплообмена и широкое использование в физике XIX века предложенного С.Карно метода циклов прочно связали термодинамику с концепцией обратимости и квазистатичности процессов. Между тем идеи Ж.Фурье развивались своим чередом. Уже в 1822 г. появилась работа Л.Навье, положившая начало гидродинамике вязких жидкостей, в 1827 г. вывел свой знаменитый закон Г.Ом, а в 1855 г. А.Фик предложил кинетическое уравнение диффузии. Однако оба указанных направления развивались совершенно независимо. Их различие проявлялось не только в терминологии - оно носило принципиальный, методологический характер. Термодинамике Клаузиуса и Томсона были чужды идеи переноса и понятие скорости этих процессов. Теория теплообмена, напротив, игнорировала процессы превращения теплоты в другие формы энергии, и ей было чуждо понятие энтропии, а также КПД процесса. Даже теперь остается различным определение ими понятия теплоты процесса  $Q$ . Для термодинамики это часть энергообмена, обусловленная исключительно разностью температур между телами и не связанная с обменом веществом между ними<sup>1)</sup>. Напротив, теория теплообмена предполагает возможность конвективного переноса тепла за счет неоднородности полей других физических величин (например, концентраций)<sup>2)</sup>. Столь странное разделение по существу одной и той же области теоретической физики - теории теплоты - не могло длиться вечно. Первую попытку "перекинуть мостик" между обратимыми процессами превращения энергии и необратимыми процессами ее переноса предпринял В.Томсон (1854) при создании теории термоэлектричества. Он предложил метод исследования реальных процессов, основанный на расчленении его на обратимую и необратимую части с последующим применением уравнений равновесной термодинамики к обратимой части явления, которая изменяет свой знак при изменении направления процесса переноса. Таковыми для термоэлектрической цепи являются эффекты Пельтье (выделение тепла в спае двух проводников при пропускании через него тока) и Зеебека (возникновение электрического тока в замкнутой цепи из разнородных проводников при различной температуре их спаев), а также еще один эффект - поглощение или выделение тепла поверхностью неравномерно нагретого проводника при пропускании через него электрического тока, получивший впоследствии название эффекта Томсона. Указанные обратимые эффекты сопровождаются необратимыми

<sup>1)</sup> Термодинамика. Терминология. /Под ред. И.И.Новикова. - М.: Наука, 1973.- Вып.85.

<sup>2)</sup> Теория теплообмена. Терминология. /Под. ред. Б.С. Петухова. М.: Наука, 1971.- Вып. 83.

(односторонними) явлениями, которые не изменяют свой знак при изменении направления тока - рассеянием энергии в процессе теплопроводности и выделением джоулева тепла при протекании тока. На этой основе В.Томсон получил математические соотношения, связывающие оба обратимых эффекта с температурным коэффициентом ЭДС. Последующие эксперименты полностью подтвердили эти соотношения. Впоследствии этот метод, названный "псевдотермостатическим", был с успехом применен Г.Гельмгольцем (1878) при создании теории концентрационного элемента, В.Нернстом в его теории диффузионного потенциала, Е.Истменом (1926) и К.Вагнером (1929) при исследовании термодиффузии эффекта Соре) и Г.Лондоном (1938) при изучении термомеханических эффектов в жидком гелии. Однако время по-прежнему не входило в уравнения псевдотермостатики. Оставалось, кроме того, совершенно неясным, почему, например, в теории диффузионного потенциала В.Нернста диффузия должна квалифицироваться как необратимое явление и потому выпадать из рассмотрения, в то время как в теории термодиффузии Е.Истмена и К.Вагнера тот же поток вещества представляет собой обратимую часть явления. Попытки Л.Больцмана (1887,1909), Д.Майкснера (1939) и Д.Фершафельда (1948) выяснить это на строгой теоретической основе не дали положительных результатов. Прошло еще достаточно много времени, прежде чем стало ясно, что термодинамика, "не знающая времени" (по образному выражению Брайяна) является фактически термостатикой, и лишь уравнения Фурье, Навье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона представляют собой прообраз термокинетики.

Первая попытка ввести время в уравнения термодинамики была предпринята Н.Умовым (1873), который перенес идеи гидродинамики на движение энергии, записав закон ее сохранения в виде уравнения баланса некоей неуничтожимой жидкости с определенной плотностью  $\rho$ . Следующим шагом стало применение Г.Яуманом (1911) понятия потока применительно к энтропии (что, заметим, было весьма непривычно в связи со статистико-механической трактовкой ее как меры вероятности состояния) и составление им уравнения баланса энтропии, содержащее её источник  $\sigma_s$ , Вт/м<sup>3</sup>·К. Позже (в 1927 г.) Де Донде связал этот источник энтропии  $\sigma_s$  со скоростью  $r$ -х химических реакций в единице объема системы  $w_r$  и сродством  $A_r$  этих реакций. Так в термодинамику начали проникать изначально чуждые ей понятия потока и скорости процесса. Однако решительный шаг в этом направлении был сделан только в 1931 г. Л. Онсагером. Свою формальную теорию скорости физико-химических процессов он построил на основе выражения для скорости возникновения энтропии, искусственно выделяя тем самым необратимую часть изучаемых явлений. С этой целью он предположил, что скорость возрастания энтропии  $S$  адиабатически изолированной системы при её релаксации пропорциональна в первом приближении параметрам  $\alpha_i = x_i - x_{i0}$ , характеризующим отклонение термостатических параметров системы  $x_i$  от своих равновесных значений  $x_{i0}$ , так что причину возникновения  $i$ -го скалярного процесса (термодинамическую силу  $X_i$ ) и его обобщенную скорость (поток  $J_i$ ) можно найти из выражения:

$$dS/d\tau = \sum_i (\partial S/\partial \alpha_i) d\alpha_i/d\tau = \sum_i X_i J_i, \quad (1)$$

где  $X_i = (\partial S/\partial \alpha_i)$ ;  $J_i = d\alpha_i/d\tau$ .

Таким образом, сила  $X_i$  приобрела у Л. Онсагера иной смысл, чем в механике И.Ньютона, и рассматривалась как некоторая мера отклонения системы от внутреннего

равновесия. Кроме того, Л. Онсагер постулирует, что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия любой из потоков  $J_i$  линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $X_j$  ( $i, j = 1, 2, \dots, n$ ):

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (2)$$

Здесь  $L_{ij}$  - постоянные кинетические коэффициенты, которые Л. Онсагер считал не зависящими от состояния системы и назвал «феноменологическими». Недиагональные слагаемые в матричном выражении (2) были введены Онсагером для учета разнообразных эффектов, которые возникают, по его мнению, в результате «наложения» (взаимодействия) нескольких необратимых процессов, одновременно протекающих в одних и тех же областях пространства.

Важнейшим положением теории Л. Онсагера является доказательство им условий симметрии матрицы феноменологических коэффициентов

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (3),$$

названных им «соотношениями взаимности». Для этого он использует предложенный им принцип разбиения производства энтропии на потоки и силы (1), принцип линейности уравнений (2), гипотезу о микроскопической обратимости процессов вблизи равновесия и дополнительную гипотезу о линейном законе затухания флуктуаций. Два последние положения заимствованы Онсагером из статистической теории, поэтому он не без основания назвал свою теорию «квазитермодинамикой».

Соотношения взаимности (3) уменьшают число подлежащих экспериментальному определению кинетических коэффициентов  $L_{ij}$  от  $n$  (при чисто эмпирическом описании) до  $n(n+1)/2$  и приводят к установлению неизвестной ранее взаимосвязи между движущими силами разнородных необратимых процессов. По значимости их иногда называют (по предложению Д. Миллера) "четвертым началом термодинамики".

В истории неравновесной термодинамики эта работа сыграла такую же роль, что и труды Р. Клаузиуса для становления классической термодинамики. Она соединила в одно целое разрозненные идеи и факты, представив их в доступной и понятной форме. После ее публикации началось интенсивное развитие теории необратимых процессов в макроскопической и статистической физике. Так, Г. Казимир (1945) распространил теорию Онсагера на векторные процессы, доказав при этом, что в случае одновременного действия сил, четных и нечетных относительно времени, соотношения взаимности (3) переходят в условия антисимметрии  $L_{ij} = -L_{ji}$ . Несколько позднее (1956-62 г.г.) И. Пригожин показал, что существование стационарных состояний, характеризующихся минимальной скоростью возникновения энтропии  $dS/dt$ , которые соответствуют исчезновению потоков  $J_j$ , одноименных незафиксированным силам  $X_j$ . Это позволило в дальнейшем решить ряд задач, связанных с эволюцией неравновесных систем.

В то же время И. Пригожин на основе принципа симметрии Кюри показал, что в случае одновременного протекания в системе скалярных и векторных процессов взаимодействовать (налагаться) могут только процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга. Тем самым была выявлена ограниченность постулата Онсагера (2), поскольку в соответствии с принципом Кюри векторные потоки порождаются отнюдь не всеми действующими в системе термодинамическими силами.

Особенно бурное развитие теории необратимых процессов началось после второй мировой войны. Интерес к этой области знаний был вызван не только ее общетеоретическим значением, но и наметившимися в 40-х и 50-х годах важными ее применениями, связанными с разделением изотопов методом термодиффузии, учетом добавочных членов в уравнениях гидродинамики применительно к задачам ракетной техники и физики плазмы, развитием мембранной технологии, биофизики и т.п. Благодаря обобщающим работам И. Пригожина (1947, 1955); Г.Казимира (1945); К. Денбига (1951); Де Гроота С.(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.

Важные исследования в этой области выполнены отечественными учеными. В частности, М. Леонтович и Л. Мандельштам в 1947 г. разработали термодинамическую теорию акустической релаксации, отличную от теории Онсагера. Значительный вклад в теорию необратимых процессов внесли Л.Ландау и Е.Лившиц, которые в 1951 г. показали, что в условиях симметрии (3) феноменологические коэффициенты в уравнениях Онсагера являются членами существенно положительной матрицы и потому подчинены ограничению  $(L_{ij} + L_{ji})^2 < 4L_{ii}L_{jj}$ .

Немало способствовали отечественные ученые практическим приложениям этой теории к разнообразным процессам: химическим (Бахарева, 1967; Булатов и Лундин, 1984), металлургическим (Вейник, 1966; Гуров, 1978; биологическим (Рубин, 1984; Гладышев, 1988 и др.), а также популяризации этой области знаний (Крылов, 1978; Жуковский, 1979; Щербаков и Самсонов, 1985; Бурдаков, 1985; Журавлёв, 1979; Быстрой, 1987). Особенно заметный вклад внесли отечественные ученые в развитие статистических методов обоснования и построения теории линейных и нелинейных необратимых процессов (Зубарев, 1971; Стратонович, 1985; Квасников, 1987; Базаров, 1989 и др.).

Однако теория необратимых процессов в ее существующем виде так и не устранила "странное разделение двух направлений одной и той же области макроскопической физики" (Денбиг, 1954). Поэтому по-прежнему сохраняет свою актуальность проблема синтеза теории теплообмена и теории тепловых машин, а в более широком плане - теории процессов энергопереноса и энергопревращения.

### **3. Поиск решения проблемы термодинамических неравенств**

Одной из наиболее привлекательных черт термодинамического метода всегда была его универсальность и возможность сведения огромного множества явлений к нескольким основным идеям. К достоинствам этого метода следует отнести также непреложную справедливость следствий, вытекающих из законов сохранения и диссипации энергии. Будучи последовательно феноменологическим (т.е. опирающимся на опыт), этот метод позволяет выявить основные закономерности разнообразных процессов, не вскрывая их молекулярного механизма и не прибегая к модельным представлениям о строении и структуре исследуемой системы. Все это обуславливает исключительную эвристическую ценность и могущество термодинамического метода исследования. Между тем существующая система обобщения классической термодинамики на необратимые процессы базируется на ряде гипотез и постулатов нетермодинамической природы. Одним из таких положений является гипотеза локального равновесия. Эта гипотеза предполагает наличие

равновесия в элементах сплошной среды (континуума) несмотря на отсутствие такового в системе в целом. В математическом плане она эквивалентна утверждению, что состояние элементов неравновесного континуума характеризуется тем же набором переменных, что и в равновесии, а между энтропией и другими переменными существует та же взаимосвязь, которая характерна для равновесных состояний<sup>1)</sup>. Это равносильно допущению, что к элементам континуума применимы все соотношения классической термодинамики в форме равенств, в том числе объединенное уравнение 1-го и 2-го начал термодинамики открытых систем в форме соотношения Гиббса, записанного через интенсивные (локальные) величины

$$du = Tds - pdv + \sum_i \mu_k dc_k , \quad (4)$$

где  $u$ ,  $s$ ,  $v$  - удельные внутренняя энергия, энтропия и объем системы;  $c_k$  - массовая концентрация (массовая доля)  $k$ -го вещества;  $T$ ,  $p$ ,  $\mu_k$  - абсолютная температура, давление и химический потенциал этого вещества.

Между тем известно, что в реальных (нестатических, необратимых) процессах вследствие самопроизвольных изменений состояния классические выражения теплоты  $dQ$ , работы расширения  $dW$  и энергообмена  $dU_k$  (т.е. энергообмена в процессе переноса  $k$ -го вещества) переходят в неравенства :

$$dQ \neq TdS ; dW \neq pdV ; dU_k \neq \mu_k dM_k , \quad (5)$$

поскольку энтропия  $S$ , объем системы  $V$  и массы  $k$ -х веществ  $M_k$  могут изменяться и самопроизвольно (объем - вследствие расширения в пустоту без совершения работы, масса - вследствие химических превращений, энтропия - вследствие трения и любых других необратимых изменений состояния), а понятия температуры, давления и химического потенциала для системы в целом утрачивают свой изначальный смысл в связи с тем, что они различны для разных точек системы. С ростом интенсивности процессов эти неравенства усиливаются, и расчет на их основе теплоты и работы процесса становится все более нестрогим. При этом сама классическая термодинамика не в состоянии оценить погрешность, связанную с пренебрежением указанными неравенствами, поскольку остаются неизвестными их точные аналитические выражения. В результате уравнение (4) утрачивает силу, и возникает проблема термодинамических неравенств, не решенная до настоящего времени.

Рассматривая с этих позиций гипотезу локального равновесия, нельзя не отметить, что она не вполне соответствует существу дела. Действительно, о локальном равновесии можно говорить, когда налицо необходимый и достаточный признак термодинамического равновесия - прекращение в элементах континуума каких бы то ни было макропроцессов, чего в действительности нет. Его уместно также допустить, когда в элементах континуума сохраняется максвелл-больцмановское распределение частиц. Однако и оно отсутствует (Зубарев, 1971). Наконец, хотя бы приближенно состояние можно считать равновесным в тех частях системы, где градиенты температуры, давления, концентраций и т.п. намного меньше, чем в среднем по системе (что наблюдается, например, в прерывных

---

<sup>1)</sup> Последнее означает, в частности, что энтропия не зависит от градиентов температуры, давления и других потенциалов системы, т.е. действующих в ней термодинамических сил.

системах вне вентиля). Однако в континуальных средах и это условие не выполняется, а локальная скорость возникновения энтропии в них имеет тот же порядок, что и по системе в среднем. Наконец, с позиций статистической термодинамики локальное равновесие существует до тех пор, пока в элементах континуума сохраняется максвелл - больцмановское распределение частиц по скоростям. Однако в неоднородных системах и оно, как известно, отсутствует (Зубарев, 1971). Таким образом, гипотеза локального равновесия не вполне соответствует существу дела. Поэтому отсутствие других (не основанных на гипотезе локального равновесия) способов нахождения термодинамических сил и потоков, равно как и непротиворечивость полученных на ее основе следствий еще не могут служить оправданием этой гипотезы. Необходимо просто изыскать другие способы введения энтропии, абсолютной температуры и других термостатических переменных, которые были бы независимы от наличия или отсутствия локального равновесия. Однако и это явится только первым шагом на пути разрешения проблемы термодинамических неравенств. Дело в том, что неравенства (1.3.2) сохраняют силу и в том случае, когда элементарная работа, теплообмен и массообмен выражены через локальные переменные. Это является непосредственным следствием уравнений баланса энтропии (2), которое и в локальной форме содержит внутренние источники энтропии. Наличие самопроизвольных изменений большинства термостатических координат (массы, объема, энтропии и т.п., обусловленных химическими реакциями, расширением в пустоту (в область с пониженным давлением), трением и т.п., исключает возможность выражения внешнего энергообмена через изменения этих переменных. Поэтому окончательное решение проблемы термодинамических неравенств требует нахождения других способов выражения теплоты и работы, которые были бы применимы и к необратимым процессам.

#### **4. Распространение методов неравновесной термодинамики на процессы преобразования энергии**

Несмотря на довольно широкий круг вопросов, затрагиваемых существующей теорией необратимых процессов, имеются лишь отдельные попытки применения этой теории к системам, совершающим полезную работу (Кеплен и Эссиг, 1968; Трайбус, 1970; Рубин, 1984). Эти попытки базируются на формальном переносе ее методов и математического аппарата на процессы, включающие обратимую составляющую без какого-либо обоснования правомерности такого подхода. Прежде всего это замечание касается возможности нахождения движущих сил полезных работ на основе выражения для скорости возникновения энтропии. Известно, что энтропия адиабатически изолированной системы не изменяется, если приближение ее к внутреннему равновесию (или удаление от него) обусловлено совершением полезной работы, а не диссипацией (Андрющенко, 1975; Кириллин, Сычѳв и Шейндлин, 1979). Отсутствие вклада полезной работы в производство энтропии приводит к тому, что последнее не может быть основой для нахождения полезной составляющей термодинамических сил. Если, например, химическая реакция протекает в топливном элементе или устройстве типа ящика Вант-Гоффа, т.е. практически обратимо, то сродство реакции  $A_T$  будет практически целиком реализовано в форме полезной внешней работы. Однако теория необратимых процессов, основываясь на выражении (2), целиком отнесет движущую силу этого процесса (сродство реакции, отнесенное к ее температуре) к силам рассеяния.

Более того, ТНП не в состоянии определить даже знак полезной составляющей термодинамической силы. Действительно, во всех случаях, когда работа  $W_e$  совершается над системой (т.е. отрицательна), произведение  $X_i J_i < 0$ , поскольку потоки и силы направлены встречно. Поэтому в процессе преобразования энергии какой-либо поток  $J_i$  (например, скорость химической реакции в топливном элементе) уменьшается с увеличением "чужеродной" силы  $X_i$  (например, напряжения на нагрузке топливного элемента). Это находит отражение в различном знаке слагаемых (2) в феноменологических законах процессов энергопревращения (Эткин, 1990). Это обстоятельство никоим образом не следует из выражения (2), слагаемые правой части которого всегда положительны независимо от знака параметра  $\alpha_i$ , поскольку при отрицательном их знаке производная  $\partial S/\partial \alpha_i$  также отрицательна. Указанная особенность феноменологических законов процессов энергопревращения приводит, как мы увидим далее, к неизменно антисимметричному характеру соотношений взаимности (1.1.6), независимо от принадлежности сил  $X_i$  и  $X_j$  к четным или нечетным функциям времени (Эткин, 1993). Однако выражение для производства энтропии (2) не может дать никакой информации об антисимметричной части матрицы феноменологических коэффициентов  $L_{ij}$ . Более того, применение феноменологических законов Онсагера (3) с положительным знаком всех слагаемых приводит к дополнительным ограничениям на величину КПД, который в этом случае не может превысить 17-18%. Эти ограничения, отнюдь не свойственные тепловым машинам, вытекают из положительной определенности матрицы феноменологических коэффициентов (3) и отсутствуют только при антисимметричном характере соотношений взаимности.

Следующее замечание касается существующего в теории необратимых процессов произвола в выборе потоков и сил. Если для чисто диссипативных процессов неоднозначное разбиение выражения (2) на отдельные слагаемые не изменяет производства энтропии, то при наличии слагаемых, обусловленных совершением полезной работы, это приводит к неоднозначной оценке КПД преобразователей энергии (Эткин, 1990).

Далее, теория необратимых процессов не в состоянии удовлетворительно объяснить факт сопряжения (взаимосвязи) химических реакций с процессами метаболизма, играющими решающую роль в биологии, ввиду противоречия скалярно-векторного сопряжения принципу Кюри (1947). Словом, при ближайшем рассмотрении попыток формального обобщения квазитермодинамики на процессы полезного преобразования энергии мы обнаруживаем, что практически ни одно из ее положений не может быть перенесено без существенной корректировки. Вместе с тем эти попытки свидетельствуют о растущем понимании необходимости совместного изучения кинетики процессов переноса и преобразования энергии. К этому понуждает прежде всего неразрывное единство процессов переноса и превращения энергии, т.е. невозможность протекания процессов переноса в отсутствие энергопревращений (пусть даже и диссипативного характера). Особенно очевидно последнее для стационарных процессов, в которых явления переноса (тепла, вещества, заряда и т.п.) поддерживаются исключительно за счет совершения над системой полезной работы при полном балансе подводимой и рассеиваемой мощности. Более того, поскольку релаксационные явления в неравновесных системах имеют место и в отсутствие полезных преобразований энергии, именно соотношение мощности процессов полезного преобразования энергии и мощности диссипативных процессов является тем фактором, который определяет эффективность и оптимальные режимы эксплуатации любых преобразователей энергии.

Наконец, все без исключения антидиссипативные явления, начиная от восходящей диффузии и других эффектов наложения, изучаемых теорией необратимых процессов, до явлений "самоорганизации" и структурообразования, изучаемых биофизикой и синергетикой, связаны с затратой определенной работы. Игнорирование этого обстоятельства чревато выхолащиванием самой сути многих явлений.

## 5. Разработка теории производительности тепловых и нетепловых машин

Осознание тесной взаимосвязи между скоростью процессов переноса тепла и производительностью технических систем привело к возникновению в термодинамике XX столетия наряду с теорией необратимых процессов (ТНП) нового направления, получившего за рубежом название "термодинамики при конечном времени" (ТКВ). Как и ТНП, это направление привлекает извне в термодинамику кинетические уравнения переноса тепла или вещества. Однако в отличие от ТНП эта теория акцентирует внимание на процессах преобразования энергии, выдвигая при этом задачу достижения максимальной полезной мощности тепловых машин (а в последнее время - и технологических установок (Barrer, 1982; Руденко, Орлов, 1984; Linden, 1992)). Классическая термодинамика, как известно, поставила и решила задачу нахождения термодинамических циклов с максимальной экономичностью (с максимальным термическим КПД или коэффициентом трансформации тепла) в заданном интервале температур. Ими являются идеальные циклы Карно. Характерным результатом классической термодинамики является также вывод о том, что максимальный КПД обратимых тепловых машин не зависит от свойств рабочего тела (уравнения его состояния) и определяются исключительно интервалом температур, в котором осуществляется цикл. Однако продолжительность реальных термодинамических процессов конечна, а их эффективность зависит не только от степени совершенства процессов преобразования теплоты в работу, но и от интенсивности теплообмена между рабочим телом и источниками тепла. Поэтому термодинамические оценки эффективности реальных циклов являются всегда завышенными. Это ставит задачу выявления предельных возможностей реальных процессов с учетом не только температур источников тепла, но и коэффициентов теплопереноса, продолжительности цикла в целом и его отдельных стадий, средней за цикл мощности и т.д. Такая постановка задачи была впервые предложена Курзоном и Алборном, которые рассмотрели условия построения цикла Карно, обеспечивающего максимальную среднюю за цикл мощность  $N$  при температурах источника и приемника тепла, равных  $T_n$  и  $T_x$ . В этой задаче рабочее тело получает и отдает тепло при постоянных температурах  $T_1 < T_n$  и  $T_2 > T_x$ . (Curson, Ahlborn, 1975). При этом ищутся оптимальные значения этих температур, соответствующие максимальной мощности цикла при длительности контакта рабочего тела с источниками соответственно  $\tau_n$  и  $\tau_x$ , когда потоки тепла между ними задаются обычными линейными законами теории теплообмена.

Задавшись фиксированными значениями параметров  $\tau_n$  и  $\tau_x$ , удовлетворяющими ограничениям  $J_n'/T_1 + J_x''/T_2 = 0$  (вытекающим из цикличности изменения энтропии), авторы записывают среднюю за цикл длительностью  $\tau_n + \tau_x = \tau$  мощность  $N$  как функцию этих параметров и находят максимум этой функции с учетом указанных ограничений. Решение указанной задачи приводит к выводу, что термический КПД, соответствующий максимальной мощности цикла  $N_{\max}$ , определяется соотношением не температур источника и приемника тепла, как это имело место в цикле Карно, а корнем квадратным из этого

соотношения. Таким образом, учет конечной скорости и необратимости процессов внешнего теплообмена приводит к значительному снижению максимально достижимого КПД цикла Карно максимальной мощности.

В рамках ТНП рассмотрена также задача о максимизации средней прибыли от работы тепловой машины за определенный промежуток времени (Andressen, Salamon, Barry, 1977). Наличие максимума прибыли обусловлено при этом понижением КПД тепловой машины (и увеличением затрат на топливо) по мере роста ее мощности и производительности. Характерно, что в необратимом процессе, минимизирующем суммарный прирост энтропии системы и источников, производство энтропии при контакте с каждым из источников постоянно. Следствием этого для линейного закона теплопереноса является постоянство соотношения температур рабочего тела и источника ( $T_1(\tau)/T_2(\tau) = \text{const}$ ). Этот вывод сохраняет силу и для циклов Лоренца с изменяющейся во времени температурой источников тепла (Rubin, 1979).

Для многих работ в области термодинамики конечнореманных процессов характерен учет разного рода ограничений: на минимальный и максимальный объемы рабочего тела (Curson, 1975; Rubin, 1980), на скорость изменения объема (Salamon, Nitzan, 1980), на ускорение движения поршня в ДВС (Band, Kafry, 1981), на количество тепла  $Q_{in}$ , получаемого от горячего источника (Rubin, 1979; Band, 1982) и т.д. Большое число работ в этой области посвящено исследованию систем, в которых поток тепла от горячего источника к рабочему телу считается заданным в виде некоторой функции времени  $J_q(t)$  (Salamon, 1981; Fairen, 1982). Следует заметить, что уже в 1980 г. во Франции вышел первый обзор работ в области термодинамики конечнореманных процессов (Bagter, 1982). В нем отмечается, что учет фактора времени при оптимизации циклов тепловых машин позволяет оценить эффективность реальных установок, относя их показатели к предельным показателям необратимых циклов, имеющих ту же мощность, те же коэффициенты теплопереноса, ту же продолжительность и т.п. Таким образом, ТКВ выявляет предельные возможности необратимых процессов преобразования энергии в тепловых машинах при конечной длительности процессов подвода и отвода тепла (и, как следствие, конечной длительности цикла), а также при наличии различных ограничений на параметры установок. Ее методы с успехом начинают применяться для оценки эффективности не только тепловых машин, но и технологических установок, в частности, фотогальванических установок и установок по разложению воды на кислород и водород (Dung, 1982). Известны попытки оптимизировать этим методом химическую эффективность трубчатого реактора (Ondrechem, 1980), а также выходную мощность пульсирующего лазера (Keren, 1982) и установки, использующие лучистую энергию (Adler, 1981; Mozurkewich, 1983). Таким образом, область применения термодинамики при конечном времени быстро расширяется (Linden, 1992). Этому способствует не только потребность в уточнении предельных возможностей термодинамических процессов. Постановка проблемы в этой теории меняет сами критерии эффективности тепловых машин и технологических установок, приближая их к реальности. Вместе с тем следует отметить, что термодинамика конечнореманных процессов рассматривает только так называемые внешне необратимые циклы, в которых сами процессы, образующие цикл, считаются равновесными (внутренне обратимыми). Такая непоследовательность объясняется тем, что ТКВ привлекает уравнения переноса, оперирующие скоростью процесса, извне, из теории теплообмена. Время и производительность процесса по-прежнему не входят в уравнения термодинамики конечнореманных процессов, которая, таким образом, не в состоянии

описать кинетику процессов перехода термодинамических систем из одного неравновесного состояния в другое (т.е. движение таких систем). Далее, эта теория базируется исключительно на методе циклов и потому неприменима к анализу установок, осуществляющих прямое преобразование тепловой энергии, а также к машинам поточного типа. Кроме того, она не рассматривает кинетику самого процесса энергопревращения, считая, что длительность произвольного цикла в ТКВ складывается только из времен подвода и отвода тепла. Отсутствие единства в подходах к анализу рассеяния энергии в процессах переноса и преобразования энергии существенно ограничивает круг задач, решаемых методами ТКВ. В этом отношении заметными преимуществами обладает “термоэкономика” - еще одно направление в термодинамике XX столетия, берущее начало от работ М.Трайбуса и его сотрудников (Tribus, Evans, Crellin, 1966) и имеющее целью соизмерение экономии текущих затрат на топливо и материалы, обусловленной повышением КПД установки, с потребовавшимися для этого капиталовложениями. Введение в термодинамику элементов экономики изменяет сами критерии эффективности технических систем, поскольку в этом случае условием оптимальности их параметров становится не максимум КПД, а минимум расчетных затрат в технические системы. Это направление, также привлекающее наряду с термодинамикой теорию теплообмена, получило дальнейшее развитие и широкое применение в нашей стране во многом благодаря трудам А.И.Андрющенко и его школы (Андрющенко А и др., 1974). Вместе с тем нельзя не отметить, что необратимость процессов совершения полезной работы и в термоэкономике учитывается не на основе изучения их кинетики, а путем введения постоянных относительных КПД этих процессов, т.е. без учета взаимосвязи мощности и экономичности технических систем. Отсюда вытекает задача введения фактора производительности (полезной мощности) реальных процессов непосредственно в уравнения термодинамики в качестве термодинамической переменной наряду со временем и скоростью процесса. Альтернативой может стать разработка более общей теории, которая не исключала бы из рассмотрения необратимую часть реального явления (как в «псевдотермостатике» Томсона) или его обратимую часть (как в «квазитермо-динамике» Онсагера) и была применима к исследованию процессов с любой степенью необратимости.

## **6. Последовательно термодинамическое обоснование теории необратимых процессов**

Одной из наиболее привлекательных черт термодинамического метода всегда была возможность получения огромного множества следствий, относящихся к различным явлениям, на основе небольшого числа первичных принципов (начал), носящих характер непреложных истин. Будучи последовательно феноменологическим (т.е. опирающимся на опыт), этот метод позволяет выявить основные закономерности разнообразных процессов, не вскрывая их молекулярного механизма и не прибегая к модельным представлениям о строении и структуре исследуемой системы. Все это обуславливает исключительную эвристическую ценность и могущество термодинамического метода исследования. Это хорошо понимали такие классики науки, как Р.Клаузиус и Дж.Гиббс, которые стремились положить термодинамические законы в основу статистических теорий (а не наоборот). Однако при построении термодинамической теории скорости реальных процессов известных принципов классической термодинамики оказалось

недостаточным - пришлось привлекать извне уравнения баланса массы, заряда, импульса, момента количества движения и т.п., содержащие их потоки, а также ряд дополнительных постулатов, позволяющих связать скорость рассеяния энергии (диссипации) с измеримыми параметрами системы. В частности, для доказательства соотношений взаимности, являющихся центральным звеном этой теории и называемых иногда (по предложению Д.Миллера) "четвертым началом термодинамики", Л.Онсагеру понадобились принцип микроскопической обратимости, теория флуктуаций и дополнительный постулат о линейном характере законов их затухания. Все три указанных положения выходят за рамки термодинамики, так что Онсагер не без основания назвал свою теорию "квазитермодинамикой". Между тем тот факт, что соотношения взаимности (3) часто оправдываются далеко за пределами тех ограничений, которые накладываются самой системой их обоснования, свидетельствует о некотором несоответствии предложенного им способа доказательства этих соотношений существу дела.

Действительно, принцип микроскопической обратимости, одна из формулировок которого утверждает равенство скоростей любого прямого и обратного молекулярного процесса, справедлив, строго говоря, только для состояний равновесия. К процессам перехода из одного неравновесного состояния в другое этот принцип неприменим со всей очевидностью, поскольку возврат в равновесное состояние объясняется именно тем, что частота и амплитуда микропроцессов, идущих в направлении равновесия, преобладает. Поэтому и соотношения взаимности, если они действительно отражают этот принцип, должны были бы нарушаться все более и более по мере удаления системы от равновесия. Между тем, как мы убедимся в дальнейшем на примере взаимосвязанных процессов фильтрации и диффузии гелия и аргона в графитовых мембранах (глава 4), для выполнения соотношений взаимности достаточно и неполного равновесия, когда прекращается лишь часть из протекающих в системе процессов. Это обстоятельство дает основания полагать, что микроскопическая обратимость не является необходимым условием существования соотношений взаимности.

Другим основополагающим принципом квазитермодинамики явился принцип линейности (Онсагер, 1931). Этим принципом постулируется, что обобщенная скорость какого-либо процесса (поток  $J_i$ ) линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $X_j$ . Более полувека этот постулат не вызывал каких-либо возражений и воспроизводился во всех руководствах по термодинамике необратимых процессов (ТНП) с той лишь оговоркой, что в соответствии с принципом симметрии Кюри взаимодействовать (сопрягаться) могут лишь процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга и вида (Де Гроот, Мазур, 1956; Хаазе 1967 и др.). При этом даже не возникал вопрос о том, каким образом можно совместить утверждение о наличии такой взаимосвязи потоков с их определением как производных по времени от независимых параметров состояния  $\alpha_i$  в выражении (1). В самом деле, выражение (1) предполагает нахождение сил  $X_i$  в условиях постоянства переменных  $\alpha_j$  ( $j \neq i$ ), т.е. в отсутствие всех «чужеродных» потоков  $J_j$ . Следовательно, наличие взаимосвязи процессов, постулируемое соотношением (3), не может быть заложено в основание теории, базирующейся на выражении (1) - оно может быть лишь привнесено извне при формулировании условий однозначности конкретной задачи (в форме уравнений связи между переменными, как это будет сделано ниже для процессов преобразования энергии).

Далее, если бы линейные законы были бы действительно необходимы для доказательства соотношений взаимности, эти соотношения нарушались бы всякий раз,

когда феноменологические законы утрачивали линейность. Однако в действительности, как показывает опыт, соотношения взаимности могут выполняться и для систем, где линейны только недиагональные члены уравнений (2), описывающие эффекты наложения. Наконец, существенную часть принципа линейности Онсагера составляет требование постоянства коэффициентов  $L_{ij}$ . Это требование также носит принципиальный характер, поскольку силы  $X_i$  в теории Онсагера являются функциями параметров системы  $\alpha_i$ , так что зависимость коэффициентов  $L_{ij}$  от каких-либо параметров состояния (температуры  $T$ , давления  $P$ , концентраций  $c_k$  и т. п.) означала бы зависимость  $L_{ij}$  от сил  $X_j$ , т.е. нелинейность законов (2). Вряд ли необходимо доказывать, что это требование практически никогда не выполняется. Обычные ссылки на то, что феноменологические законы могут оставаться линейными и при наличии такой зависимости, несостоятельны для обширного класса мембранных процессов, для которых эти законы записываются в интегральной форме (через перепады температур, давлений и концентраций на мембранах, капиллярах и т.п.). В этом случае среднеинтегральные значения коэффициентов  $L_{ij}$  зависят от полей этих переменных, т.е. становятся неявными функциями сил  $X_i$ . Во всяком случае, ввиду явной зависимости коэффициентов переноса от параметров состояния в эмпирических законах Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п. уравнения (2) не могут считаться строго феноменологическими (следующими из опыта) и должны рассматриваться как дополнительный постулат, идеализирующий рассматриваемые системы.

Еще одним обстоятельством, свидетельствующим о том, что существующая система обоснования теории необратимых процессов не свободна от внутренних противоречий, является привлечение ею гипотезы локального равновесия. О несоответствии этой гипотезы существу дела уже говорилось выше. Однако если даже предположить, что эта гипотеза все же является достаточно реалистичным приближением (если под ним понимать независимость энтропии от термодинамических сил, выраженных градиентами температуры и других потенциалов (Ж.Мейкснер (1941), И.Пригожин (1949) и Х.Рейк (1957) и др.), становится неясным, как можно совместить это утверждение с выражением (1.2.4), определяющим скорость ее возникновения в функции этих самых сил! Кроме того, известно, что даже для систем, находящихся в равновесии во внешних силовых (гравитационных, центробежных, электрических, магнитных и т.п.), для описания состояния требуется введение дополнительных переменных, в частности, векторов поляризации  $\mathbf{P}$ , намагниченности  $\mathbf{M}$ , сопряженных с напряженностью электрического и магнитного полей  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  (Сычев, 1971; Базаров, 1989). Следовательно, не только «производство энтропии», но и сама энтропия как функция состояния таких систем заведомо зависит от термодинамических сил, выраженных параметрами  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$ .)

Не выдерживает критики и предложенное теорией необратимых процессов объяснение многочисленных побочных эффектов типа термодиффузии, электроосмоса и т.п. наложением потоков. Известно, например, что эффекты наложения особенно заметно проявляются в стационарных состояниях, когда некоторые из потоков исчезают и потому не могут налагаться на оставшиеся потоки. Например, в растворах электролитов, в которых имеют место явления электропроводности и диффузии, разность электрических потенциалов (эффект Квинке) максимальна тогда, когда ток прекращается (Хаазе, 1967). Точно так же обстоит дело с эффектом Соре - возникновением градиента концентрации  $k$ -го вещества в первоначально гомогенной системе при создании в ней градиента температуры, где указанный градиент достигает максимума при исчезновении диффузионных потоков (Де Гроот, 1956). Все вышеизложенное свидетельствует о том, что существующая теория

необратимых процессов, базирующаяся на постулатах Онсагера, не свободна от внутренних противоречий. В этой связи становится особенно очевидной несостоятельность утверждений о том, что соотношения взаимности не требуют термодинамического доказательства, коль скоро они обоснованы статистически. Принцип взаимности отражает макрофизические закономерности природы и потому должен базироваться на строго детерминистской основе. Эту мысль хорошо выразил К.Трусделл (1960): "Если соотношения взаимности верны, то должна существовать и возможность их чисто феноменологического вывода". Хотя в последние годы предпринималось немало попыток в этом направлении (Giarmaty, 1958, 1961; Li, 1958; Pitzer, 1961; Risselberg, 1962; Эткин, 1979), здесь необходимы дальнейшие исследования.

Оставляют чувство глубокой неудовлетворенности и многочисленные попытки построения теории необратимых процессов на базе других научных дисциплин. Наиболее ярко эта тенденция проявилась в «энергодинамике» А.Вейника (1968), построенной на целом ряде постулатов квантово-механического характера, в "информационной термодинамике" М. Трайбуса (1970) базирующейся на формализме теории информации, и в "Рациональной механике" К. Трусделла (1975), основанной на топологии. Для всех этих теорий характерен отказ от чисто термодинамического (основанного только на опытных фактах и их следствиях) построения общей теории обратимых и необратимых процессов, что лишает их основного достоинства классического термодинамического метода - непреложной справедливости его следствий.

Эта задача может быть решена путем соответствующего обобщения понятийной системы и концептуальных основ термодинамики при максимально бережном отношении к ее классическому наследию.

## 7. Переход от термодинамики к энергодинамике

Главным достоинством термодинамики всегда была возможность получения огромного множества следствий, относящихся к различным явлениям, на основе небольшого числа первичных принципов (начал); отсутствие необходимости в модельных представлениях о микроструктуре вещества и молекулярном механизме явлений, и, наконец, непреложная справедливость ее следствий. За эти свойства классическую термодинамику издавна называют «королевой наук». Как справедливо отмечал М. Планк, «это замечательная научная система, детали которой ни по красоте, ни по блестящей законченности не уступают всей системе в целом». Мощь термодинамического (феноменологического в своей основе) метода общеизвестна. В XX столетии это еще раз проявилось при создании термохимии (В. Нернст, 1929 и др.), биофизики (Паттон А., 1964 и др.), феноменологической теории сверхтекучести (Л. Ландау, 1941), сверхпроводимости (Л. Ландау, В. Гинзбург, 1950) и теории необратимых процессов (Л. Онсагер, 1933, И. Пригожин, 1960 и др.). Как подчеркнул в своей нобелевской лекции И. Пригожин (1978), «термодинамические концепции призваны сыграть все возрастающую роль в современном естествознании». Все это свидетельствует о сохранении эвристической ценности термодинамики, о которой А.Эйнштейн отозвался 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)».

Следовательно, основная задача состоит в расширении сферы применимости понятий и методов термодинамики, т.е. создание *энергодинамики*<sup>1</sup> – фундаментальной дисциплины, изучающей общие закономерности нестатических (протекающих с конечной скоростью) процессов переноса и преобразования любых форм энергии независимо от их принадлежности к той или иной области знания. Такое обобщение ставит своей целью интеграцию фундаментальных дисциплин на принципиально новой методологической основе, не нуждающейся в гипотезах и постулатах современной теоретической физики, не зависящей от модельных представлений о строении вещества и признающей опыт единственно надежным фундаментом современного естествознания.

Это тем более важно, что современные попытки создания единой теории всех взаимодействий сопровождаются нарастанием негативных тенденций в развитии естествознания. Стало более предпочтительным, по образному выражению Р. Фейнмана, «угадывать уравнения, не обращая внимания на физические модели или физическое объяснение» того или иного явления. Ученые перестали тяготиться тем, что их теории не проясняют реальности, они уже не ставят задачей понимание причинно-следственных связей в проявлениях тех или иных законов. Объяснение явлений перестало быть основной функцией науки. В этих условиях появляются, как грибы после дождя, эффектные «теории всего и вся», обещающие возможность двигаться вспять во времени, преодолевать световой барьер скорости, извлекать энергию из «пустоты» или использовать всю энергию покоя тела, мгновенно перемещаться в пространстве, переходить в «параллельные миры» и т.п. Они будоражат воображение и богаты на сенсации, однако от них бессмысленно ждать отдачи, поскольку объекты их фантазии находятся далеко за пределами современных возможностей их обнаружения и изучения.

Будучи последовательно феноменологической (т.е. опирающейся на опыт) и дедуктивной (т.е. идущим от общего к частному) дисциплиной, термодинамика выгодно отличается от других фундаментальных дисциплин, базирующихся на целом ряде гипотез, постулатов и модельных представлений. Однако классической термодинамике изначально чужды понятия силы и времени, давшие механике огромные преимущества в простоте и наглядности объяснения множества явлений. Это вынудило её выражать состояние равновесия не равенством каких-либо сил, а косвенно, на основе ряда экстремальных принципов. Задача, таким образом, состоит в создании обобщенного учения о силах, с тем, чтобы сделать термодинамический метод пригодным для изучения самого широкого круга процессов и систем.

## Литература

*Андрющенко А.И.* Основы технической термодинамики реальных процессов. – М. : Высш. школа, 1975.

*Базаров И.П.* Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: Изд. –во МГУ, 1989, 240 с.

*Бахарева И.Ф.* Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд.-во СГУ, 1967, 140 с.

*Больцман Л.* //Избр. труды, М., Наука, 1984. – С.190–235.

*Булатов Н.К., Лундин А.Б.* Термодинамика необратимых физико-химических процессов. – М.: Химия, 1984, 334 с.

---

<sup>1</sup> Термин «энергодинамика», предложенный А. Вейником, подчеркивает, что речь в ней идет не только о тепловой форме движения.

- Бурдаков В.П.* Термодинамика необратимых процессов. – М.: МАИ, 1985, 90 с.
- Вейник А.И.* Термодинамика необратимых процессов. – Минск: Высшая школа, 1966, 359 с.
- Де Гроот С.Р.* Термодинамика необратимых процессов. – М.: ГТТИ, 1956, 280 с.
- Де Донде Т., Ван Риссельберг П.* Термодинамическая теория сродства: Книга принципов. М.: Металлургия, 1984, 134 с.
- Гельмгольц Г.* О сохранении силы. – Л., Гостехиздат, 1934.
- Гельфер Я.М.* История и методология термодинамики и статистической физики. Изд.2–е. – М.: Высшая школа, 1981.
- Гладышев Г.П.* Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. – М.: Наука, 1988, 287 с.
- Гуров К.П.* Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. – М.: Наука, 1978, 128 с.
- Де Гроот С.Р.* Термодинамика необратимых процессов. – М.: ГТТИ, 1956, 280 с.
- Де Гроот С.Р., Мазур Р.* Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964, 456 с.
- Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. – М.: ИИЛ, 1954, 119 с.
- Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1974, 304 с.
- Журавлев В.А.* Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях. – М.: Наука, 1979.
- Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. //М.: Наука, 1971.
- 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.
- Клаузиус Р.* Механическая теория теплоты. // Второе начало термодинамики. – М.: Гостехиздат, 1934. – С.63...99.
- Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. Ч.3. О равновесии гетерогенных веществ.: Пер. с англ. – М.–Л.: Гостехиздат, 1950.
- Шамбадаль П.* Развитие и приложения понятия энтропии: Пер с франц. – М.: Наука, 1967.
- Кедров Б.М.* Парадокс Гиббса. //М.: Наука, 1969.
- Кедров И.П.* Термодинамика. Изд. 4–е. М.: Высшая школа, 1991.
- Кеплен С.Р., Эссиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1968.
- Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая теория неравновесных систем. // М.: Изд. – во МГУ, 1987, 559 с.
- Кириллин В., Сычев В.В., Шейндлин А.Е.* Техническая термодинамика. – М.: Наука, 1979.
- Кричевский Р.И.* Понятия и основы термодинамики. – М.: Химия, 1970.
- Ландау Л., Лифшиц И.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- Нернст В.* Теоретические и опытные основания нового теплового закона. – М. – Л.: Гиз, 1929.
- Паттон А.* Энергетика и кинетика биохимических процессов. – М.: Мир, 1964.
- Планк М.* Термодинамика. – М. –Л.: ГИЗ, 1925.
- 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.
- Руденко А.В., Орлов В.Н.* Термодинамика при конечном времени (обзор). //Теплоэнергетика, 1984. – №9. – С.68...71.
- Седов Л.И.* Механика сплошной среды. – М.: Наука, 1979. –Т.1.
- Стратонович Р.Л.* Нелинейная неравновесная термодинамика. – М.: Наука, 1985.
- Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. – М.: Энергия, 1970.

- Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967, 544с.
- Эбеллинг В. Образование структур при необратимых процессах. – М.: Мир, 1979. – С. 13..14.
- Abragam A., Proctor W. //Phys. Rev., 1958.- V.109. – P.1441
- Arzelies H. La crise actuelle de la thermodynamique theorie //Nuovo Cimento, 1966. – 41B. – P. 61.
- Barrer M. Revue General de Thermique. //J. Appl. Phys., 1982, **253**. – N1.
- Cazimir H.B.G. // Rev. Mod. Rhys., **17**,343 (1945).
- Curson F.L., Ahlborn B. Efficiency of a Carnot engine at maximum power output. //Amer.J.Phys.,1975. – **43**. – P.22...24.
- Fick A. Uber Diffusion. Berlin, 1855.
- Fourier J.B. Theorie analytique de la chaleur. Paris, 1822.
- Linden C. at al. A new developments of the thermodynamics in finite times. //Nature J., 1992. – **215**. – №4. – P.249...253.
- London H. //Nature, 1938 – **142**. – P.612; Proc.Roy. Soc. London A, 1939. – **171**. – P.484.
- Meixner I. Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. – Aachen, 1954, 178 s.
- Ohm G.S. Die galvanische Kette mathematisch bearbeitet. –Berlin, 1827.
- Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. //Phys. Rev., 1931. – **237**(14). – P.405...426; **238**(12). – P.2265...2279.
- Ott H. //Zeitschr. Phys., 1963. – V.70. – S.75.
- Ramsey N.F. Thermodynamics and Statistical mechanics by Negative Absolute Temperature. // Phys. Rev. 1956. – V.103. – №1. – P. 279.
- Tomson W. Mathematical and physical papers. Cambridge, 1882. –V.1.