

В.А. Эткин

ТЕРМОКИНЕТИКА

**(ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕНОСА И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ)**

**Издание второе,
переработанное и дополненное**

Рекомендовано
Министерством общего и профессионального
образования Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений

УДК 536.7: 541.: 621.

Э 99 Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии): Учебное пособие для вузов.- Изд. 2-е, перераб. и доп.- Тольятти, 1999.

В книге впервые в отечественной литературе дается развернутое изложение двух новых направлений современной термодинамики – теории необратимых процессов и термодинамики при конечном времени, находящихся с классической термодинамикой в таком же соотношении, как динамика и статика. Ее отличает последовательно термодинамическое (свободное от гипотез, постулатов и соображений статистико-механического характера) обоснование всех положений неравновесной термодинамики. Наряду с этим книга содержит дальнейшее обобщение этой теории на процессы полезного преобразования энергии. Предложенная в ней теория скорости и производительности процессов переноса и преобразования энергии (термокинетика) дополняет классическую термодинамику анализом взаимосвязи КПД силовых и технологических установок с их нагрузкой и мощностью. Дан анализ открывающихся благодаря этому новых возможностей исследования процессов переноса и преобразования энергии, а также эффектов их наложения в линейной и нелинейной области их кинетики.

Стр. 228. Табл.3. Ил. 17. Библиогр.: 180 назв.

Учебное издание

**Эткин Валерий Абрамович
Термокинетика**

Рецензенты:

кафедра «Авиационно-космическая теплотехника»
МАИ (Технический университет)
Зав. кафедрой д.т.н. проф. Г.А. Дрейцер;
Д.т.н., проф. Г.А. Михайловский

Подписано в печать с оригинал-макета 15.09.99. Формат 60×88,5 1/16.
Бум. офс. № 1. Гарнитура таймс. Печать офсетная. Объем 14,25 усл. печ. л.
Тираж 30 экз. Изд.-во Международной академии бизнеса и банковского дела (лицензии ЛР № 071526 от 24.10.97 и ПЛР №67-51 от 11.02.99)

ISBN -5-8146-0009-8

© Эткин В.А.

ПРЕДИСЛОВИЕ

к 1-му изданию

Небольшая по объему книга В.А.Эткина «Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии)» глубоко своеобразна. Она представляет собой первую попытку последовательного изложения новой системы неравновесной термодинамики, существенно отличающейся от общепринятой и по своей структуре, и по принципам построения.

Решительно отказываясь от концепции равновесия в условиях нестатического процесса, автор рассматривает в качестве объекта исследования системы, в которых равновесие заведомо не имеет места и потому наряду с внешним взаимодействием протекают внутренние (релаксационные) процессы, приближающие эти системы к равновесию.

Коренное отличие предлагаемой теории от существующей формы обобщения классической термодинамики на неравновесные системы состоит в рассмотрении такой системы как целого, без обычного в таких случаях деления ее на отдельные элементарные области, которые предполагаются равновесными. Отказ при построении основ теории от идеализации процессов, выраженной в понятиях «квазиравновесный», «квазистатический», «обратимый» и т.п., придает предлагаемому подходу большую общность.

Разрабатывая свой метод обобщения термодинамики на локально неравновесные системы, автор принимает во внимание различные существующие системы ее обоснования и присоединяется к той концепции проблемы построения термодинамики, которая пишущему эти строки издавна представляется наиболее рациональной. Совсем кратко эта концепция состоит в утверждении существования процессов, вызывающих особые, качественно различные и несводимые друг к другу изменения состояния системы. Уже в самом этом положении содержится молчаливое признание того факта, что для каждого независимого процесса, будь то процесс внешнего взаимодействия (теплообмена, массообмена, объемной деформации и т.п.) или процесс релаксации (термической, механической, магнитной и т.д.) существует и в принципе может быть найдена особая, специфическая для него функция состояния - соответствующая ему

координата. Развитие этой концепции позволяет обосновать идеи Онсагера, де Донде и Мандельштама-Леонтовича о необходимости введения дополнительных параметров для определения состояния неравновесных систем. Введение для каждого элемента неравновесной системы, в которой протекают процессы релаксации, дополнительных координат, а вслед за тем - термодинамических сил как производных от энергии системы по этим координатам - послужило автору основой для создания математического аппарата теории, в одинаковой мере пригодного для исследования любых процессов, в том числе обратимых (бездиссипативных) и необратимых (чисто диссипативных). Это позволило получить основное содержание классической термодинамики как следствия теории при пренебрежимо малой диссипации, причем обнаружились новые возможности обобщения принципа исключенного вечного двигателя второго рода на нетепловые двигатели, а также принципа недостижимости абсолютного нуля температур - на другие потенциалы.

Большое достоинство теории заключается в возможности чисто термодинамического обоснования главнейших положений термодинамики необратимых процессов. Важное значение имеет обнаружение у дополнительных координат неравновесного состояния внутренних источников, подобных источнику энтропии. Существование баланса источников и стоков различных координат позволило автору приблизиться к решению проблемы термодинамических неравенств, обосновав сохранение термодинамического тождества при переходе к необратимым процессам, а вслед за тем - получить выражение диссипативной функции через потоки и силы. Наконец, удалось показать, что известное положение теории необратимых процессов об априорной зависимости каждого из потоков от всех действующих в системе термодинамических сил также является следствием неравновесной термодинамики.

Заслуживает особого внимания то обстоятельство, что все эти положения получили обоснование независимо от каких-либо предположений относительно близости систем к равновесию или характера феноменологических законов. Это создает возможность выйти за пределы линейного приближения и распространить область применимости теории необратимых процессов на состояния, далекие от равновесия.

В методическом отношении книга интересна как последовательная попытка методологически единого изложения основ трех ныне обособленных дисциплин - технической термодинамики, теории необратимых процессов и теории теплообмена - как следствий неравновесной термодинамики. Предложенный автором метод исследования не требует составления громоздких уравнений баланса энергии, массы, заряда, импульса, энтропии и т.д., поэтому книга заметно меньше обычного перегружена математическими выкладками. Благодаря этому книга может быть доступной и полезной не только для научных работников и специалистов - теплотехников, интересующихся современным состоянием термодинамики в связи с необходимостью решения тех или иных задач новой техники, но и для широкого круга аспирантов и студентов высших учебных заведений, стремящихся к углубленному изучению термодинамики.

Заслуженный деятель науки и техники
РСФСР д. физ.-мат. наук, профессор

А.А. Гухман

ВВЕДЕНИЕ

Растущее понимание основополагающей роли скорости и производительности реальных процессов как одного из основных показателей их эффективности привело к возникновению в термодинамике XX столетия двух новых направлений, получивших название соответственно термодинамики необратимых 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.) и термодинамики при конечном времени (Curson F., Ahlborn B., 1975; Rubin M., 1979, 1980, 1983; Andresen B., Salamon P., Berry R., 1977, 1980, 1982, 1984; Band Y.B., Kafri O., 1981; Розоноэр Л., Цирлин А., 1983; Linden C., 1992 и др.). Первое из них связано с введением в уравнения термодинамики времени как физического параметра и созданием на этой основе нового макрофизического метода исследования кинетики взаимосвязанных явлений переноса. Это направление обогатило теоретическую мысль XX столетия рядом новых принципов общезначения (в том числе линейности, взаимности, минимального производства энтропии) и внесло заметный вклад в познание глубинных взаимосвязей разнородных явлений. Однако ТНП ограничивается изучением *процессов рассеяния* типа теплопроводности, электропроводности, диффузии, а также эффектов их наложения, и не затрагивает вопросы *производительности процессов полезного преобразования энергии*, являющихся главным объектом термодинамики. В результате вне компетенции этой теории оказалась обширнейшая область необратимых процессов с относительным КПД выше нуля. Второе направление, напротив, поставило в качестве своей первоочередной задачи выявление условий достижения максимальной *полезной мощности* циклических тепловых машин с учетом необратимости процессов теплообмена и конечной длительности контакта рабочего тела с источниками и приемниками тепла. В рамках этой теории впервые в наиболее общей форме был поставлен вопрос о взаимосвязи мощности (производительности) технических систем с их термодинамической эффективностью, а также о предельных возможностях необратимых процессов. Однако эта теория в ее существующем виде ограничена установками, для которых работа в режиме максимальной мощности является экономически наиболее выгодной. Хотя круг таких установок достаточно

широк (он включает атомные электрические станции, установки на возобновляемых источниках энергии, энергоустановки космического транспорта и т.п.), он не включает целый ряд силовых и технологических установок, для которых максимум их эффективности не соответствует максимальной мощности. В связи с этим возникает необходимость синтеза указанных направлений и создания на этой основе *термокинетики* как единой теории скорости и производительности процессов переноса и преобразования энергии, охватывающей всю область реальных процессов и находящейся в таком же отношении к классической теории тепловых машин, как динамика к статике.

Потребность создания раздела термодинамики, дополняющего классическую теорию тепловых машин *анализом взаимосвязи термодинамической эффективности и производительности (полезной мощности) различного рода преобразователей энергии (циклических и нециклических, тепловых и нетепловых)* диктуется логикой развития многих областей знания. Кинетика процессов полезного преобразования энергии интересует не только энергетику и энерготехнологию, для которых эти процессы являются основными. Термодинамическое исследование биологических систем также невозможно без учета работы, поддерживающей неравновесное состояние таких систем и обеспечивающей их жизнедеятельность. Приложение термодинамики к космологическим объектам, развивающимся по современным представлениям минуя состояние равновесия, также было бы неполным без учета работы как упорядоченной формы энергообмена. Это относится и к явлениям самоорганизации, наблюдаемым в обычных условиях при наложении (одновременном протекании в одних и тех же областях пространства) разнородных необратимых процессов и изучаемым синергетикой.

Острота этой проблемы усиливается необходимостью устранить исторически сложившееся странное разделение двух направлений по существу одного и того же учения о теплоте - термодинамики и теории теплообмена, и преодолеть известную ограниченность теории необратимых процессов переноса линейными системами и состояниями вблизи равновесия. Необходимость в разработке единой термодинамической теории явлений переноса и пре-

образования энергии диктуется также естественным стремлением избежать применения каких-либо гипотез и постулатов нефеноменологической природы, из-за которых ТНП не достигает той полноты и строгости, которые свойственны классическому термодинамическому методу.

В первой главе книги обсуждаются актуальные задачи современной термодинамики, связанные с переходом к изучению неравновесных систем с протекающими в них нестатическими (необратимыми) процессами. При этом подчеркивается необходимость изучения пространственно неоднородных сред как целого (в связи с неаддитивностью ряда их свойств и растущим пониманием роли структуры таких систем в их функционировании), целесообразность синтеза теорий переноса и преобразования энергии для распространение методов неравновесной термодинамики на процессы полезного преобразования энергии и необходимость поиска путей последовательно термодинамического обоснования термокинетики. По существу в этой главе ставятся задачи, решение которых составляет содержание последующих разделов книги.

Во второй главе излагаются феноменологические основы и принципы построения термокинетики как единой термодинамической теории скорости и производительности процессов переноса и преобразования энергии. При этом автор, исходя из максимально бережного отношения к классическому термодинамическому наследию, сознательно ограничился феноменологическими (основанными на опыте) аспектами построения неравновесной термодинамики, отсылая придерживающихся иной точки зрения к фундаментальным работам последователей статистико - механического подхода. Главным мотивом служила при этом ограниченность математической подготовки студентов технических вузов и стремление сохранить основное достоинство термодинамического метода - непреложную справедливость его следствий. Эта глава предваряет переход к термокинетики рассмотрением специфических свойств пространственно неоднородных систем, требующих соответствующего обобщения исходных понятий термодинамики, введения в рассмотрение векторных процессов переноса и соответствующего расширения пространства переменных состояния, использования более общих формулировок законов сохранения и девальвации

энергии для термодинамического обоснования существования энтропии неоднородных систем и обобщения соотношения Гиббса на такие системы.

Третья глава посвящена разработке математического аппарата термокинетики, в равной мере применимого к исследованию как процессов переноса, так и процессов преобразования энергии и охватывающего всю область реальных процессов - от квазиобратимых до предельно необратимых. При этом автор придерживался тех же методологических принципов построения теории, что характерны для современного изложения термодинамики. К ним относятся строго дедуктивное построение теории на основе закона сохранения энергии с непосредственным введением в него параметров, которыми оперирует теория необратимых процессов (включая важнейший фактор производительности процессов), нахождение на основе свойств полного дифференциала энергии как функции состояния системы дифференциальных соотношений термокинетики (включая соотношения взаимности между потоками и силами), отыскание конкретного вида кинетических уравнений, играющих в термокинетике ту же роль, что и уравнения состояния в термостатике, и учет условий однозначности (включая наложенные связи) при нахождении движущих сил исследуемых процессов и баланса энергии в них.

Четвертая и пятая главы содержат приложения термокинетики к исследованию процессов преобразования энергии. Здесь вскрывается неразрывная связь процессов переноса и преобразования энергии, а также единство общих закономерностей их кинетики в тепловых и нетепловых, циклических и нециклических, силовых и технологических установках. На этой основе строится теория подобия линейных энергопреобразующих систем и устанавливается характер взаимосвязи их мощности (производительности) с термодинамической эффективностью и нагрузкой. Универсальный характер этой взаимосвязи подтверждается на примерах ракетных двигателей, термоэмиссионных преобразователей энергии и вихревых энергоразделительных установок. При этом показывается, что применение теории подобия облегчает постановку и решение ряда новых задач по выявлению экономически наивыгоднейших режимов эксплуатации энергетических, транспортных и технологических установок. Тем самым подтверждается, что возможности термокине-

тики существенно превосходят сферу применимости термодинамики при конечном времени.

В шестой главе дается приложение термокинетики к необратимым процессам переноса тепла, вещества, заряда и энергии, а также эффектам их наложения. При этом вскрываются новые возможности теории необратимых процессов, позволяющие ей выйти за рамки линейных систем и состояний вблизи равновесия и проявляющиеся в упрощении феноменологических законов и дальнейшем сокращении числа содержащихся в них эмпирических коэффициентов. На этой основе предлагается новый метод исследования линейных и нелинейных процессов переноса, не требующий составления уравнений баланса энтропии и применения соотношений взаимности и позволяющий в то же время установить ряд новых соотношений между эффектами наложения с предсказанием их величины на различных режимах. Приводятся многочисленные примеры приложения этого метода, свидетельствующие о его плодотворности. Содержание этой и предыдущих глав во многом базируется на материалах докторской диссертации автора.

В заключение автор выражает самую искреннюю благодарность профессорам А.И. Андриященко, Д.К. Белащенко, В.П. Бурдакову, Г.А. Дрейцеру, З.Ф. Немцеву, Б.М. Кагановичу, Г.А. Михайловскому и другим за полезное обсуждение материала книги и рекомендацию к ее переизданию. С особой признательностью хочу почтить светлую память заслуженных деятелей науки и техники РСФСР д.физ.-мат. наук А.А. Гухмана, д.т.н. М.А. Криштала и д.х.н. А.И. Лопушанской, чей интерес и многолетняя поддержка послужили стимулом для написания этой книги.

Глава 1. АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ТЕРМОДИНАМИКИ

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 объек-

том 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 быстродвижущимися 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 ме-

нее 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 пред-

варить 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".

1.1. Переход к изучению 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. Такого 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 (неодно-

родности) 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 од-

ному 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.

1.2. 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 различие в определении ими понятия теплоты процесса Q . Для термодинамики это часть энергообмена, обусловленная исключительно разностью температур между телами и не связанная с обменом веществом между ними¹⁾. Напротив, теория теплообмена предполагает возможность конвективного переноса тепла за счет неоднородности полей других физических величин (например, концентраций)²⁾. 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

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

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

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 (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 применительно к элементам массы упруго деформированных сред в виде:

$$\rho du/dt + \nabla \cdot \mathbf{j}_u = 0, \quad (1.2.1)$$

где ρ , u - плотность системы и ее удельная энергия; \mathbf{j}_u - плотность субстанционального потока энергии через границы системы¹⁾; t - время.

Лишь много лет спустя стали появляться работы, содержащие производные по времени от других термодинамических параметров. В частности, крупным 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:

$$\rho ds/dt + \nabla \cdot \mathbf{j}_s = \sigma_s, \quad (1.2.2)$$

где s - удельное значение энтропии, Дж/кг·К; $\mathbf{j}_s = \rho s \mathbf{w}_s$ - плотность ее субстанционального потока, Вт/м²·К; \mathbf{w}_s - локальная скорость переноса энтропии в лагранжевой системе координат, м/с; σ_s - плотность источника энтропии (скорость

¹⁾ Под плотностью субстанционального потока $\mathbf{j}_i \equiv \rho_i \mathbf{w}_i$ какой-либо полевой величины A понимается произведение плотности этой величины $\rho_i \equiv \partial \Theta_i / \partial V$ на относительную скорость ее переноса $\mathbf{w}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}$ в системе отсчета, движущейся со скоростью \mathbf{v} вместе с центром массы этой величины, т.е. количество величины Θ_i , проходящее в единицу времени через единицу поверхности f в направлении внешней нормали к ней, если эта поверхность сама перемещается со скоростью \mathbf{v} (Дьярмати, 1974).

возникновения энтропии в единице объема системы), Вт/м³·К. Несколько позже де Донде (1927) связал источник энтропии σ_s со скоростью r -х химических реакций в единице объема системы w_r и сродством A_r этих реакций:

$$\sigma_s = \sum_r A_r w_r / T. \quad (1.2.3)$$

Так в термодинамику начали проникать изначально чуждые ей понятия потока и скорости процесса. Однако решительный шаг в этом направлении был сделан только в 1931г. Л.Онсагером. Свою формальную теорию скорости физико-химических процессов он строит на основе выражения для скорости возникновения энтропии, выделяя тем самым необратимую часть этих явлений. Известно, что в состоянии равновесия энтропия адиабатически изолированной системы S максимальна. 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 $\alpha_i = x_i - x_{i0}$, то естественно предположить, что разность энтропий текущего S и равновесного S_0 состояний $\Delta S = S - S_0$ является некоторой функцией $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, так что *причину возникновения i -го скалярного процесса (термодинамическую силу X_i)* и его обобщенную скорость (поток J_i) можно найти из выражения для скорости возникновения энтропии:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial \alpha_i) d\alpha_i / dt = \sum_i X_i J_i, \quad (1.2.4)$$

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

Таким образом, сила X_i приобретает у Л.Онсагера иной смысл, чем в механике И.Ньютона, и рассматривается как некоторая мера отклонения системы от внутреннего равновесия. При этом 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 :

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (1.2.5)$$

Здесь L_{ij} – постоянные кинетические коэффициенты, получившие название феноменологических. Недиагональные слагаемые в выражении (1.2.5) введены Онсагером для учета разнообразных (термодиффузионных, термомеханических, термоэлектрических и т.п.) эффектов, которые он объясняет как результат «наложения» (взаимодействия) нескольких необратимых процессов, одновременно протекающих в одних и тех же областях пространства.

Основное положение теории Л. Онсагера состоит в доказательстве им соотношений взаимности между "недиагональными" феноменологическими коэффициентами L_{ij} . Отдавая приоритет В. Томсону, впервые установившему соотношение между тепловыми и электрическими эффектами в термоэлектрических цепях, он вместе с тем отмечает, что "гипотеза Томсона не была обоснована из общих принципов молекулярной динамики" и потому "необходимо дать обоснование более общему классу соотношений взаимности". Используя принцип микроскопической обратимости, он оказывает, что при надлежащем выборе потоков и сил (когда потоки J_i линейно независимы, удовлетворяют соотношению (1.1.5) и обращаются в нуль с исчезновением сил X_j) матрица феноменологических коэффициентов L_{ij} симметрична:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (1.2.6)$$

Эти условия симметрии называются *соотношениями взаимности*. Они уменьшают число подлежащих экспериментально определению кинетических коэффициентов L_{ij} от n (при чисто эмпирическом описании) до $n(n+1)/2$ и приводят к установлению неизвестной ранее взаимосвязи между скоростями разнородных необратимых процессов. По значимости их иногда называют (по предложению Д.Миллера) "четвертым

началом термодинамики". Л. Онсагер также первым обратил внимание на то, что линейные законы (1.2.5) вкуче с соотношениями взаимности (1.2.6) эквивалентны вариационному принципу, утверждающему минимальность некоторой потенциальной функции термодинамических сил $G(X_i, X_j)$, равной половине величины dS/dt и названному им «принципом наименьшего рассеяния энергии».

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 α и β -типа (четных и нечетных функций времени) соотношения взаимности (1.2.6) переходят в условия антисимметрии:

$$L_{ij} = -L_{ji} \quad (1.2.7)$$

Несколько позднее (1956–62 г.г.) И.Пригожин выдвинул аналог принципа минимального рассеяния энергии Л.Онсагера для векторных процессов, показав при этом, что стационарное состояние с минимальной скоростью возникновения энтропии (с минимальным производством энтропии dS/dt) соответствует исчезновению потоков J_j , одноименных незафиксированным силам X_j . Он показал также, что часть производства энтропии $d_X S/dt$, связанная с изменением сил и равная $\sum_j J_j dX_j$, по мере приближения к стационарному состоянию убывает. 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 ограничен-

ность постулата Онсагера (1.2.5), 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 (1.1.6) феноменологические коэффициенты в уравнениях Онсагера являются членами существенно положительной матрицы и потому подчинены ограничению :

$$(L_{ij} + L_{ji})^2 < 4L_{ii}L_{jj} . \quad (1.2.8)$$

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.

1.3. 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 состояний¹⁾. 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

$$du = Tds - pdv + \sum_k \mu_k dc_k , \quad (1.3.1)$$

где u , s , v – удельные внутренняя энергия, энтропия и объем системы; c_k – массовая концентрация (массовая доля) k -го вещества; T , p , μ_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 δQ , работы расширения δW и энергообмена δU_k (т.е. энергообмена в процессе переноса k -го вещества) переходят в неравенства:

$$\delta Q \neq TdS ; \delta W \neq pdV ; \delta U_k \neq \mu_k dM_k , \quad (1.3.2)$$

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

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

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 (1.3.1) 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 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 ги-

потезы. 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 (1.1.2), 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.

1.4. Обобщение 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 возник-

новения 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_r будет практически целиком реализовано в форме полезной внешней работы. Однако теория необратимых процессов, основываясь на выражении (1.1.4), 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 (1.1.5) в феноменологических законах процессов энергопревращения (Эткин, 1990). Это обстоятельство никоим образом не следует из выражения (1.1.4), слагаемые правой части которого всегда положительны независимо от знака параметра α_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 (1.1.4) не может дать никакой информации об антисимметричной части матрицы феноменологических ко-

эффицентов L_{ij} . Более того, применение феноменологических законов Онсагера (1.1.5) с положительным знаком всех слагаемых приводит (см. далее) 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 (1.1.7) 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 (1.1.4) 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. Поскольку же 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.

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 (Barger, 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_u и T_x . В этой задаче рабочее тело получает и отдает тепло при постоянных температурах $T_1 < T_2$ 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 τ_2 и τ_x , когда потоки тепла между ними задаются линейными законами вида:

$$J_q' = L_2 (T_2 - T_1); \quad J_q'' = L_x (T_2 - T_x), \quad (1.4.1)$$

где L_2, L_x – постоянные коэффициенты теплопереноса.

Задавшись фиксированными значениями параметров t_2 и t_x , удовлетворяющими ограничениям $J_q'/T_1 + J_q''/T_2 = 0$ (вытекающим из цикличности изменения энтропии), авторы записывают среднюю за цикл длительностью $t_u + t_x = t$ мощность N как функцию этих параметров:

$$N = (J_q''t_2 + J_q''t_x) t \quad (1.4.2)$$

и находят максимум этой функции с учетом указанных ограничений. При этом термический КПД η_t , соответствующий максимальной мощности цикла N_{\max} , определяется соотношением:

$$\eta_t^{\text{опт}} = 1 - \sqrt{T_x / T_2} . \quad (1.4.5)$$

Как видим, с учетом конечной скорости и необратимости процессов внешнего теплообмена интервал температур подвода и отвода тепла в цикле Карно максимальной мощности существенно ниже разности температур между теплоисточником и теплоприемником $T_1 - T_x$. Соответственно и оптимальный термический КПД такого цикла при заданных значениях коэффициентов теплопереноса L_1 и L_x значительно ниже кпд идеального цикла Карно. Еще меньшим становится этот кпд, если процессы теплообмена нелинейны, и потоки тепла подчиняются степенным законам типа

$$\mathbf{J}_q' = L_1 (T_2 - T_1)^n ; \quad \mathbf{J}_q'' = L_x (T_2 - T_x)^n , \quad (1.4.6)$$

где n - число нечетное (Gutkowicz, 1978). При этом с возрастанием показателя степени n КПД $\eta_t^{\text{опт}}$ уменьшается. Rubin (1979) впервые рассмотрел задачу о нахождении цикла, максимизирующего КПД тепловой машины при фиксированном количестве тепла Q_1 , полученного от источника. В ряде работ Розоноэра и Цирлина (1983) найдены прямые и обратные циклы, максимизирующие КПД при заданной средней мощности машины N . В рамках ТНП рассмотрена также задача о максимизации средней прибыли от работы тепловой машины за определенный промежуток времени (Andressen, Salamon, Vargu, 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 при конечном времени 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 конечновременных процессов (Barrer, 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 конечновременных 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 при конечном времени, 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, связанной с 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 и др., 1974). Вместе с тем нельзя не отметить, что необратимость процессов совершения полезной работы и в термoeкономике 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 квазитермодинамике Онсагера) и была применима к исследованию процессов с любой степенью необратимости.

1.5. 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 термодинамиче-

ской 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 (1.1.6) 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 осно-

вания 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 α_i в выражении (1.1.4). В самом деле, выражение (1.1.5) предполагает нахождение сил X_i в условиях постоянства переменных α_j ($j \neq i$), т.е. в отсутствие всех «чужеродных» потоков J_j . Следовательно, наличие взаимосвязи процессов, постулируемое соотношением (1.1.5), не может быть заложено в основание теории, базирующейся на выражении (1.2.4) - 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 будет показано в главе 4 на основе уже упомянутых экспериментов, соотношения взаимности могут выполняться и для систем, где линейны только недиагональные члены уравнений (1.2.5), 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 α_i . Поэтому 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 (1.2.5). 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 коэффициенты L_i^* зависят от полей этих переменных, т.е. становятся неявными функциями сил X_i (см. также главу 4). Во всяком случае, ввиду явной зависимости коэффициентов переноса от параметров состояния в эмпирических законах Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п. уравнения (1.1.5) 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 допол-

нительных 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.

Выход из положения может быть найден в соответствующем обобщении понятийной системы и концептуальных основ термодинамики при максимально бережном отношении к ее классическому наследию.

Глава 2. ОТ ТЕРМОСТАТИКИ - К ТЕРМОКИНЕТИКЕ

Современная термодинамика давно переросла первоначальные рамки теории тепловых машин и превратилась в весьма общий макрофизический метод исследования реальных (неравновесных) физико-химических процессов в их неразрывной связи с тепловой формой движения. Однако в основе ее по-прежнему лежит равновесная термодинамика (термостатика) с понятийной системой, которой чужды идеи переноса и понятие потока, и с математическим аппаратом, переходящим в неравенства при рассмотрении нестатических (неравновесных) процессов. Это потребовало привлечения ряда гипотез и постулатов нетермодинамической природы, а также экстраполяции классической термодинамики за строгие рамки её базовых концепций равновесия и обратимости, что привело к утрате

неравновесной термодинамикой полноты и строгости, свойственных классическому термодинамическому методу.

Оставляет чувство неудовлетворенности и логическая структура современной термодинамики. Если классическая термодинамика обходилась двумя началами (принципами исключенного вечного двигателя первого и второго рода), то с переходом к открытым системам понадобилось третье начало (принцип недостижимости абсолютного нуля температур), которое уже не обладает той степенью общности, как первые два. 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 2-го начала на два независимых принципа (существования и возрастания энтропии). Дальнейшие исследования выявили основополагающую роль для равновесной термодинамики принципа самоненарушимости равновесия, которому стали отводить роль "общего начала термодинамики", а также принципа транзитивности равновесия, получившего название "нулевого начала термодинамики"(Гельфер, 1981). Если к этому добавить принцип взаимности Л.Онсагера, который с феноменологических позиций иногда называют "четвертым началом", то в основе современной термодинамики оказывается уже не два, а семь начал! Как шутливо заметил по этому поводу Р.Фейнман (1968), "у нас столько прекрасных начал, и все-таки у нас не сходятся концы с концами!"

Стремление сохранить достоинства классического термодинамического метода при решении поставленных в первой главе задач делает целесообразным построение термокинетики на более общей концептуальной основе как строго дедуктивного метода при максимально бережном отношении к классическому термодинамическому наследию. Такой подход предполагает предварительное обобщение термостатики на пространственно неоднородные среды с тем, чтобы сделать переход к термокинетики возможно более естественным. Ниже предлагается минимальный объем корректив, которые необходимо внести в термостатику в связи с этим.

2.1. Обобщение исходных понятий термодинамики

По справедливому замечанию А.Эйнштейна, классическая термодинамика - «единственная физическая теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)». Стремление сохранить это достоинство при расширении сферы применимости классической термодинамики требует соответствующего обобщения ее исходных понятий. Прежде всего это касается самого понятия *термодинамический процесс* в связи с рассмотрением специфического класса *стационарных необратимых процессов*, при которых локальные параметры системы как объекта исследования остаются неизменными несмотря на наличие в ней потоков тепла, вещества, заряда и т.п. Стремление сохранить изначальный смысл понятия "процесс" как *последовательности изменений состояния* делает необходимым определить это понятие как *любое пространственно - временное изменение макрофизических свойств объекта исследования*. В таком случае под стационарным процессом понимается *последовательность изменений состояния* в системе отсчета, движущейся вместе с объектом исследования. Тем самым в понятие процесса включены изменения состояния, связанные с переносом в пространстве присущих системе форм движения.

Уточнения требует также понятие *числа степеней свободы системы* в связи с неприменимостью для неравновесных систем его трактовки как числа переменных, которые могут быть произвольно изменены без нарушения равновесия гетерогенной системы (Гиббс, 1875). Если исходить из признания невозможности изменения состояния без нарушения равновесия, число независимых степеней свободы произвольной системы следует определить как *число особых, феноменологически отличимых и несводимых к другим процессам, протекающих в ней*. В дальнейшем мы будем называть такие степени свободы *внутренними*, если они соответствуют процессам релаксации, протекающим внутри системы и не изменяющим ее энергии, или *внешними*, если они соответствуют процессам внешнего энергообмена.

Другое уточнение касается понятия *внешних и внутренних параметров* системы, поскольку одни и те же параметры (например, объем системы) могут быть отнесены как к тем, так и к другим (Базаров, 1991). С этой целью определим первые как *параметры, определяющие взаимное положение частей системы или ее положение в целом относительно других тел*. В таком случае объем системы V следует отнести к внутренним переменным, если деформируемая в целом система не изменяет своего положения относительно окружающих тел, и к внешним, если положение центра его величины при этом изменяется (система движется).

Следующее уточнение касается *понятия равновесия* в связи с существованием систем, сохраняющих при наличии внешних силовых полей пространственную неоднородность в отсутствие каких бы то ни было изменений состояния, но изменяющих это состояние при изоляции их от этих полей. Последнее делает необходимым различать *стационарные* и *равновесные* состояния, а также *полное* и *частичное* (внешнее и внутреннее, термическое и механическое, устойчивое и неустойчивое) равновесия. С этой целью определим *равновесие* как *состояние системы, характеризующееся прекращением в ней каких бы то ни было макропроцессов в отсутствие причин, их подавляющих*. Такое определение позволяет различать *полное (внутреннее и внешнее) равновесие* от стационарного состояния, также характеризующегося отсутствием макропроцессов, но изменяющегося после изоляции системы от окружающей среды или прекращения действия ингибиторов. В таком случае *внешнее равновесие* есть разновидность стационарного состояния, характеризующегося прекращением внешнего энергообмена при сохранении пространственной неоднородности системы, а так называемое *заторможенное равновесие* - прекращением (под действием ингибиторов) внутренних процессов. Такое определение наилучшим образом соответствует принципу *самоненарушимости равновесия*, лежащему в основе "общего начала" классической термодинамики (Базаров, 1983; Новиков, 1984). Данное здесь взаимоисключающее определение понятий "*равновесие*" и "*процесс*" означает отказ от свойственной классической термодинамике идеализации процессов, отраженной в термине "равновесный процесс", и признание то-

го обстоятельства, что все реальные процессы в той или иной степени *неравновесны*.

Еще одно уточнение касается понятий *теплоты* и *работы*. Прежде всего, термин "теплота" в современной технической литературе употребляется в двух смыслах: как функция *состояния*, являющаяся *количественной мерой внутренней тепловой энергии* (называемой кратко "*теплотой тела*") и как функции *процесса*, являющейся *количественной мерой теплообмена* и называемой кратко "*теплотой процесса*"¹⁾. Принимая указанную двойственность за сложившуюся реальность (Эткин, 1976), исторически связанную с рассмотрением теплоты как формы движения (в одном ряду с такими явлениями, как свет, звук, электричество, магнетизм) и сохранившуюся вопреки многочисленным дискуссиям, во избежание путаницы мы будем применять для первой обозначение U_t , а для второй - Q , употребляя для обозначения бесконечно малых приращений любой функции состояния (в том числе внутренней тепловой энергии) знак полного дифференциала d , а для элементарных количеств работы W или теплоты Q как функций процесса - знак δ ($\delta W, \delta Q$).

Далее, с переходом к исследованию открытых систем и изучением протекающих в них процессов *энергомассообмена* становится ограниченным классическое понимание теплоты и работы как двух *единственно возможных* способов энергообмена системы с окружающей средой (Путилов, 1971). Исключается также возможность нахождения теплоты Q по принципу "то, что не работа". Поэтому возникает настоятельная необходимость преодолеть *существующий разнобой в определении теплоты в открытых системах*. Следуя классической термодинамике, будем неукоснительно придерживаться определения теплоты и работы как способов энергообмена, не связанных с переносом вещества, что соответствует принципам классификации процессов в термодинамике¹⁾.

Невозможность ограничиться классическим пониманием теплоты и работы только как форм внешнего энергообмена требует

¹⁾ Термодинамика. Терминология./под ред. И.И. Новикова. М.: АН СССР, 1973. Вып.85.

также введения понятий *внутреннего теплообмена* и *внутренней работы*. При этом в связи с рассмотрением так называемых сложных систем, совершающих помимо работы расширения другие виды работ, целесообразно дать более общее определение понятия работы как *количественной меры процесса, связанного с преодолением каких-либо сил* (Эткин, 1976, 1978, 1991). Это позволит различать не только термическую, механическую, электрическую, магнитную и др. виды работ (в зависимости от природы преодолеваемых сил), но и работу техническую и нетехническую (в зависимости от наличия или отсутствия результирующей этих сил); внешнюю и внутреннюю (соответственно против внешних и внутренних сил), полезную и диссипативную (соответственно против полезных сил и сил рассеяния).

Предпринятое обобщение некоторых исходных понятий позволяет расширить концептуальную базу термодинамики и исследовать неравновесные системы, не выходя за рамки применимости ее исходных понятий.

2.2. Введение в рассмотрение векторных процессов переноса

Известно, что классическая термодинамика различает процессы не по причинам, их вызывающим (в отличие от ТНП, различающей, в частности, концентрационную диффузию, термодиффузию и бародиффузию¹⁾), и не по механизму переноса энергии (в отличие от теории теплообмена, которая разделяет его на кондуктивный, конвективный и лучистый¹⁾), а по их последствиям, т.е. по особым, феноменологически отличимым и несводимым к другим изменениям состояния, которые они вызывают. Таковы, в частности, изохорный, изобарный, изотермический и адиабатический процессы. Это очевидное положение находит свое отражение в известной "аксиоме адиабатической недостижимости" (Caatheo-

¹⁾ Теория теплообмена. Терминология./под ред. Б.С. Петухова.М.: Наука, 1971.-Вып.83.

dory, 1909), лежащей в основе математически наиболее строгой и логически последовательной системы построения и обоснования равновесной термодинамики. Согласно этой аксиоме,..."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, $\delta Q = 0$, то между этими состояниями невозможен никакой обходной чисто адиабатический квазистатический путь". Обнаженная суть аксиомы Каратеодори сводится тем самым к утверждению того очевидного факта, *что квазистатический теплообмен* (впрочем, как и другие независимые квазистатические процессы) *приводит к таким изменениям состояния, которые не могут быть достигнуты никаким другим также квазистатическим путем* [Эткин, 1978, 1982).

Распространение термодинамического принципа классификации процессов, основанного на их различимости, на неравновесные процессы предъявляет особые требования к выбору их «координаты», т.е. *физической величины, изменение которой является необходимым и достаточным признаком протекания этого процесса*. Эти требования состоят в выборе в качестве координаты процесса только такого параметра, который *не изменяется* при одновременном протекании в тех же точках пространства других, также независимых процессов. Именно отсюда вытекало в классической термодинамике требование обратимости процессов, т.е. отсутствия самопроизвольных изменений какого-либо параметра, не связанных с внешним энергообменом. Это позволяло отнести любые изменения состояния закрытой равновесной системы всего лишь к двум принципиально возможным в таких системах процессам теплообмена и работы расширения (Путилов, 1971), а вслед за этим ввести понятие энтропии как координаты теплообмена. Признавая возможность различить такого рода процессы с помощью всего арсенала экспериментальных средств за бесспорный факт, подтвержденный всем предыдущим опытом развития науки, мы будем называть его для удобства ссылки *«принципом различимости*

*процессов». Этот принцип имеет основополагающее значение как для классической термодинамики, так и для термокинетики. В частности, он позволяет обосновать одно довольно очевидное, но принципиально важное положение, согласно которому *число независимых координат, определяющих состояние любой (равновесной или неравновесной) термодинамической системы равно числу ее степеней свободы.**

Это положение (или теорема) легко доказывается "от противного". Поскольку под термодинамическим процессом понимается изменение ее свойств, выраженных параметрами состояния, то при их протекании с необходимостью изменяется хотя бы один из них. Предположим теперь, что при протекании какого-либо независимого процесса с необходимостью изменяются несколько координат состояния. Тогда, очевидно, эти координаты не будут независимыми, что противоречит исходной посылке. Предположим теперь обратное, т.е. что какая-либо из координат изменяется с необходимостью при протекании нескольких процессов. Тогда, очевидно, эти процессы не будут независимыми, поскольку они вызывают одни и те же изменения свойств системы, что также противоречит исходной посылке. Остается заключить, что *любому (равновесному или неравновесному, квазистатическому или нестатическому) независимому процессу соответствует единственная независимая координата состояния.* Эти координаты - в общем случае величины экстенсивные, поскольку каждая из них в отсутствие других степеней свободы определяет энергию системы - величину также экстенсивную.

Нахождение необходимого и достаточного числа координат состояния для конкретной исследуемой системы позволяет избежать как "недоопределения", так и "переопределения" состояния, что является главным источником методологических ошибок и парадоксов современной термодинамики (Эткин, 1979, 1991).

Другим, не менее важным следствием принципа различимости является обнаружение существования в неоднородных системах специфического класса векторных процессов перераспределения энтропии, вещества, заряда, импульса и т.п. по объему системы. Действительно, если исходить из описанного выше принципа различимости процессов, то в пространственно неоднородных средах

можно выделить две категории реальных процессов, отличающиеся характером изменения состояния: равномерные процессы и процессы *перераспределения*. Первые из них напоминают равномерное наполнение сосуда или выпадение осадков на неровную (в общем случае) поверхность и характеризуются одинаковым по величине и по знаку изменением свойств во всех частях системы. При этом отклонение локальной плотности $\rho_i(\mathbf{r}, t) \equiv \partial\Theta_i/\partial V$ любой термостатической координаты состояния Θ_i (энтропии S , объема V , масс k -х веществ M_k и т.д.) от её первоначального значения, т.е. величина $\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(\rho_i(t))$ остается неизменной во всех точках системы. Частным их случаем являются так называемые равновесные процессы, в которых величина $\rho_i(\Theta, t)$ повсеместно совпадает с ее среднеинтегральным значением $\bar{\rho}_i(t)$.

Иную категорию составляют процессы «перераспределения», вызывающие противоположные по знаку изменения свойств в различных частях системы при сохранении среднеинтегрального значения произвольной термостатической координаты $\bar{\rho}_i(t)$. Такие процессы напоминают перекачку жидкости из одной части сосуда в другую при сохранении ее общего количества (рис.2.1). Отличительным признаком этой категории процессов является перенос некоторой части Θ_i^* полевой величины Θ_i из одной части системы в другую в направлении, указанном стрелкой. При этом отклонение $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ от $\bar{\rho}_i(t)$ т.е. величина $\alpha_i(\mathbf{r}, t) = \rho_i(\mathbf{r}, t) - \bar{\rho}_i(t)$ в различных частях системы (подсистемах) оказывается противоположной по знаку и в среднем равной нулю. Такого рода процессы носят векторный характер, обусловленный переносом тепла, вещества или заряда из одной области в пространство в другую, т.е. возникновением направленных потоков энергии и ее материальных носителей. Они характеризуют, в ча-

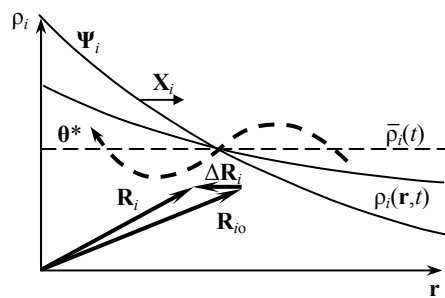


Рис. 2.1. Процессы перераспределения.

которой части Θ_i^* полевой величины Θ_i из одной части системы в другую в направлении, указанном стрелкой. При этом отклонение $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ от $\bar{\rho}_i(t)$ т.е. величина $\alpha_i(\mathbf{r}, t) = \rho_i(\mathbf{r}, t) - \bar{\rho}_i(t)$ в различных частях системы (подсистемах) оказывается противоположной по знаку и в среднем равной нулю. Такого рода процессы носят векторный характер, обусловленный

переносом тепла, вещества или заряда из одной области в пространство в другую, т.е. возникновением направленных потоков энергии и ее материальных носителей. Они характеризуют, в ча-

стности, действие тепловых насосов и двигателей, компрессоров и детандеров, электролизеров и химических источников тока, сопел и диффузоров, т.е. систем, совершающих полезную внешнюю (техническую) работу. Частным их случаем являются квазистатические (обратимые) процессы поляризации и намагничивания, изучаемые термодинамикой сложных систем и состоящие в создании или переориентации электрических и магнитных диполей, т.е. в изменении структуры системы.¹⁾ По отношению к системе в целом эти процессы всегда неравновесны (т.е. представляют собой последовательность неравновесных состояний) независимо от того, квазистатичны они или нестатичны.²⁾

Наличие в неравновесных системах двух независимых категорий процессов (скалярных и векторных) свидетельствует о необходимости расширения пространства переменных, характеризующих состояние таких систем в целом.

2.3. Расширение пространства переменных с введением параметров пространственной неоднородности

Представим себе, что в результате «предтермодинамического» (самого поверхностного по выражению Гиббса) исследования свойств какой-либо системы обнаружено протекание в ней " n " независимых процессов релаксации (выравнивания температур, давлений, концентраций и т.п.). Поскольку внешний энергообмен всегда можно рассматривать как процесс релаксации в "расширенной системе", включающей всю совокупность взаимодействующих тел, этого достаточно, чтобы сделать заключение о способности исследуемой системы пополнять свою энергию также " n " независимыми способами (путем теплообмена, массообмена или работы). Следовательно, в соответствии с приведенной выше термодинамической классификацией реальных процессов рассматриваемая система бу-

¹⁾ В том, что диэлектрики и магнетики - типично неравновесные системы, можно убедиться, наблюдая процессы релаксации после изоляции их от внешних полей.

²⁾ Этот простой пример показывает, помимо всего прочего, что в неравновесных системах понятия квазистатичности и обратимости отнюдь не являются синонимами.

дет обладать в общем случае (в отсутствие ограничений) "2n" степенями свободы. В силу доказанной выше теоремы о числе степеней свободы состояние такой подсистемы должно характеризоваться значением "n" скалярных θ_i и "n" векторных экстенсивных координат Z_i , физический смысл которых предстоит выяснить.

Предположим, что состояние пространственно неоднородных сред характеризуется полями плотности $\rho_i(t)$ термостатических переменных Θ_i или полями обобщенных потенциалов (температур, давлений и т.п.) $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ как их функциями (рис.2.1). Однако термодинамика оперирует, как известно, параметрами состояния, а не функциями их распределения. Поэтому состояние континуума, описываемого таким образом, остается с позиций термодинамики неопределенным. Для устранения такого положения необходимо изыскать способ перехода от функций распределения (полей) термостатических переменных $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ к экстенсивным параметрам, характеризующим состояние расширенных систем в целом. С этой целью обратим внимание на то, что изображенное на рисунке 2.1. перераспределение термостатической величины θ_i и перенос некоторого ее количества Θ_i^* из одной области системы в другую сопровождается изменением положения центра её величины от начального, характеризовавшегося радиус-вектором \mathbf{R}_{i0} и соответствовавшего равномерному распределению, до текущего (неравновесного) положения, определяемого радиус-вектором \mathbf{R}_i .

Положение центра любой произвольно распределенной величины Θ_i , (в том числе положение центра тяжести тела) определяется, как известно, выражением:

$$\mathbf{R}_i = \Theta^{-1} \int_V \rho_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} dV, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.3.1)$$

где \mathbf{r} - радиус-вектор элемента объема системы с массой $dM = \rho dV$.

Аналогичным образом может быть найдено положение центра величины Θ_i при равномерном ее распределении, когда ее среднеинтегральная плотность $\bar{\rho}_i(t)$ остается постоянной во всех точках системы и является функцией только времени:

$$\mathbf{R}_{i0} = \int_V \rho_{i0}(t) \mathbf{r} dV = V^{-1} \int_V \mathbf{r} dV. \quad (2.3.2)$$

Это равновесное положение центра величины θ_i совпадает, очевидно, с центром массы системы \mathbf{R}_m . Таким образом, отклонение системы в целом от равновесия i -го рода сопровождается переносом координаты Θ_i на расстояние $\Delta \mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}$, что и иллюстрируется рисунком 2.1. Это приводит к появлению некоторого "момента распределения" $\Theta_i \Delta \mathbf{R}_i$ величины Θ_i , плечо которого $\Delta \mathbf{R}_i$ характеризует смещение центра этой величины в процессе ее перераспределения по объему или массе системы. Величину этого момента и удобно принять за координату процесса перераспределения (Эткин, 1985, 1991):

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}) = \int_V [\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(t)] \mathbf{r} dV. \quad (2.3.3)$$

В этом выражении с особой очевидностью проступает то обстоятельство, что параметры пространственной неоднородности \mathbf{Z}_i являются величинами аддитивными и исчезают при "стягивании" системы в материальную точку (когда $\rho_i(\mathbf{r}, t) \rightarrow \rho_{i0}(t)$ в полном соответствии с теоремой о числе степеней свободы, поскольку в материальных точках процессы перераспределения отсутствуют. Это означает, что состояние элементов континуума самих по себе, т.е. рассматриваемых вне связи с системой в целом (как отдельные системы) характеризуется тем же набором переменных, что и в равновесии (точнее, в однородном состоянии) с полным согласием с гипотезой локального равновесия. Однако совокупность тех же элементов, рассматриваемая как неравновесная в целом система, обладает дополнительными степенями свободы, связанными с протеканием в ней процессов перераспределения. В этом и состоит отмеченная в первой главе неаддитивность некоторых свойств неравновесных систем.

Моменты распределения \mathbf{Z}_i имеют векторную природу и потому были названы нами вслед за Л.Онсагером (который первым ввел понятие "вектора смещения тепла" с аналогичной структурой)

«векторами смещения» (энтропии, объема, k -го вещества и т.п.). Эти переменные независимы от координат θ_i , поскольку с их ростом одновременно и в равной мере изменяются как $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ так и $\bar{\rho}_i(t)$, в результате чего интеграл (2.3.3) остается неизменным. Кроме того, эти координаты являются величинами аддитивными, поскольку они пропорциональны массе системы при условии, что суммируются области с одинаковой величиной $\alpha_i(\mathbf{r}, t)$. Такого рода аддитивность свойственна, например, диэлектрикам и магнетикам с однородной поляризацией \mathbf{P} и намагничиванием \mathbf{M} .

Для изолированной системы, находящейся в равновесном (однородном) состоянии, величина \mathbf{R}_{i0} остается неизменной, поскольку протекание в них каких-либо процессов невозможно. Поэтому для таких систем \mathbf{R}_{i0} можно принять за начало отсчета \mathbf{r} или \mathbf{r}_i и положить равным нулю ($\mathbf{R}_{i0} = 0$). В таком случае вектор \mathbf{R}_i будет определять смещение центра величины Θ_i от его положения в состоянии внутреннего равновесия рассматриваемой системы, и момент распределения какой-либо величины Θ_i в ней примет вид:

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i \mathbf{R}_i. \quad (2.3.4)$$

Таким образом, с термодинамических позиций произвольное распределение $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ какой-либо экстенсивной термостатической переменной θ_i может быть описано путем разложения этого поля на две интегральные характеристики. Одной из них является само интегральное значение обобщенной координаты $\Theta_i = \int \rho_i(\mathbf{r}, t) dV$, а другой - "момент ее распределения" $\mathbf{Z}_i = \Theta_i \mathbf{R}_i$. В состоянии равновесия $\mathbf{R}_i = 0$, так что параметры \mathbf{Z}_i служат мерой отклонения системы в целом от равновесного состояния и ее пространственной неоднородности.

Развитый здесь подход к оценке неравномерности распределения каких-либо экстенсивных свойств системы можно распространить и на прерывные среды, которые можно рассматривать как предельный случай континуальных сред. К ним относятся "расширенные" системы (включающие в качестве теплоприемника окружающую среду), вентильные системы (содержащие мембраны, капилляры или пористые перегородки), а также большинство биосис-

тем (благодаря наличию в них клеточных мембран). Для таких сред интегрирование по объему системы заменяется суммированием по элементам $d\Theta_i$ величины Θ_i :

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i \mathbf{R}_i = \sum_i \mathbf{r}_i d\Theta_i, \quad (2.3.5)$$

где \mathbf{r}_i – радиус-вектор центра элемента $d\Theta_i$.

Частным случаем прерывных систем являются среды с дискретным распределением частиц, зарядов, диполей и т.п. Если, например, система представляет собой совокупность диполей, состоящих из зарядов или полюсов противоположного знака, то, обозначив последние соответственно одним и двумя штрихами ($d\Theta_i' = \rho_i' dV$ и $d\Theta_i'' = \rho_i'' dV$), можно найти положение их центров \mathbf{R}_i' и \mathbf{R}_i'' для системы в целом:

$$\mathbf{R}_i' = (\sum_i \mathbf{r}_i' d\Theta_i') / \Theta_i'; \quad \mathbf{R}_i'' = (\sum_i \mathbf{r}_i'' d\Theta_i'') / \Theta_i''. \quad (2.3.6)$$

Поскольку в процессах поляризации система в целом остается нейтральной ($\Theta_i' = -\Theta_i''$), момент распределения поляризационного заряда системы $\mathbf{Z}_i = \Theta_i' \mathbf{R}_i' + \Theta_i'' \mathbf{R}_i''$ будет иметь аналогичный (2.3.3) вид:

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i'' (\mathbf{R}_i'' - \mathbf{R}_i'), \quad (2.3.7)$$

где $\mathbf{R}_i'' - \mathbf{R}_i'$ – средняя величина плеча диполя.

Примером таких параметров могут служить векторы поляризации \mathbf{P} и намагничивания \mathbf{M} , характеризующие процессы пространственного разделения разноименных зарядов и полюсов при создании (или переориентации ранее созданных) электрических и магнитных диполей. Аналогичным образом можно оценить взаимное расположение центров любых произвольным образом распределенных в пространстве структурных единиц, получая интегральные характеристики упорядоченности или дефектности структуры металлов и сплавов, полимеров и биополимеров. Это открывает новые возможности термодинамического описания процессов структурообразования и деструкции (упорядочивания и разупорядочивания системы), что имеет первостепенное значение для биологии,

материаловедения, астрофизики, химии и многих других научных дисциплин, изучающих свойства структурированных систем.

2.4. Расширение формулировки принципа эквивалентности теплоты и работы

Основоположник классической термодинамики Р.Клаузиус считал единственно надежной основой для построения термодинамики принцип эквивалентности теплоты Q и работы W , обобщающий результаты многочисленных экспериментов. Этот принцип он сформулировал в виде первого начала термодинамики: "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). Если теплоту и работу измерять в одних и тех же единицах международной системы СИ (т.е. положить механический эквивалент теплоты равным единице), принцип эквивалентности можно записать в виде соотношения:

$$\frac{\oint \delta W}{\oint \delta Q} = 1 \text{ или } \oint (\delta Q - \delta W) = 1, \quad (2.4.1)$$

где δQ , δW - элементарные количества теплоты и работы на отдельных стадиях кругового процесса.

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 пространстве переменных x_1, x_2, \dots, x_n является достаточным признаком того, что

подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал некоторой функции этих переменных $E(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

Таким образом, из принципа эквивалентности следует существование специфической функции состояния E , изменение которой равно алгебраической сумме теплоты и работы процесса¹⁾:

$$dE = \delta Q - \delta W. \quad (2.4.2)$$

Функция E получила название (полной) *энергии системы*, а выражение (2.4.2) - аналитического выражения 1-го начала термодинамики для общего случая движущихся систем (для неподвижных систем полная энергия уступает место внутренней энергии U). Это выражение отражает постоянство энергии изолированной системы ($E, U = const$ при $Q, W = 0$) и потому является одной из формулировок *закона сохранения энергии*.

Не будет преувеличением сказать, что большая часть методологических особенностей термодинамики обусловлена именно той особой формой (2.4.2), в какой она привлекает закон сохранения энергии. Во-первых, согласно ей энергия не просто исчезает в одних и возникает в других точках пространства, а переносится (в форме тепла Q или работы W) через границы системы. Тем самым 1-е начало акцентирует внимание на сохранении энергии *при обмене ею* между системой и окружающей средой. Поскольку обмениваться, очевидно, можно лишь тем, чем располагает система, равенство (2.4.2) утверждает возможность приписать энергию, принадлежащую (строго говоря) всей совокупности взаимодействующих (взаимно движущихся) тел, тому из них, которое рассматривается в качестве объекта исследования¹⁾. Последнее обстоятельство накладывает серьезные и еще не всеми осознанные ограничения на понятие термодинамической системы.

¹⁾ Выражение (2.2.2) отражает правило знаков в термодинамике: подведенное к системе тепло и совершенная ею работа положительны.

¹⁾ В этом случае принято говорить о потенциальной энергии тела во внешнем электрическом, магнитном, гравитационном, центробежном и т.п. силовых полях, а также о его внешней кинетической энергии.

Прежде всего, «термодинамическими» могут быть только так называемые "простые" среды, в которых можно пренебречь дальнедействующими и поверхностными силами, поскольку их энергия не может быть приписана только одному из взаимодействующих тел (Каратеодори, 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 не пренебрежимо большой (Путилов, 1971; Базаров, 1983). Последнее замечание относится и к системам, находящимся во внешних силовых полях, поскольку они не должны вносить заметных искажений в эти поля (отсюда - понятие «пробного» заряда или «пробной массы» в физике). Далее, поскольку энергия изолированной системы не должна изменяться при протекании в окружающей среде каких бы то ни было процессов, состояние этой среды не должно служить началом отсчета любых параметров системы. Отсюда - требование нахождения так называемых абсолютных шкал температуры и давления, еще не ставшее очевидным для химических, электрических и других потенциалов²⁾.

Другим серьезным недостатком первого начала термодинамики в форме (2.4.2) является то обстоятельство, что оно не отражает сохранения энергии при ее превращении из одного вида в другой. Для этого необходимо выделение в составе полной энергии различных ее форм. Для получения более общей формулировки этого закона, отражающей сохранение энергии как при энергообмене, так и при энергопревращении, необходимо с самого начала исходить из отсутствия в системе внутреннего равновесия, поскольку в равновес-

²⁾ В противном случае, принимая, например, температуру окружающей среды T_0 как теплоприемника равной нулю, мы при любой температуре теплоисточника T_1 получили бы термический КПД идеального цикла Карно $\eta_t = 1 - T_0/T_1$ равным единице вопреки принципу исключенного вечного двигателя 2-го рода.

ных системах такое превращение отсутствует. Такую формулировку можно получить на основе того же принципа эквивалентности теплоты и работы, если учесть специфику той (наиболее многочисленной) категории экспериментов, в которых теплота получалась путем трения. К ней относятся классические опыты Джоуля (с нагревом воды при вращении мешалки в сосуде -калориметре), Гирна (с расплющиванием свинца падающим молотом), Джоуля и Ленца (с пропусканием тока через активное сопротивление в калориметре), опыты с нажимом Прони (тормозящим раскрученный барабан-калориметр), а также другие эксперименты, связанные с разрядкой конденсатора или соленоида, с разложением электролитов, продавливанием газов через систему капилляров и т.п. (Гельфер, 1981). Если всю совокупность взаимодействующих тел, составляющих упомянутые экспериментальные установки, рассматривать как объект исследования, то из этих экспериментов следовало, что система, выведенная из внутреннего равновесия путем совершения над ней внешней работы W , неизменно стремится вернуться в исходное состояние, достигая его после отвода от системы строго эквивалентного работе количества тепла Q . Принимая во внимание промежуточные стадии рассматриваемого кругового процесса (совершение системой внутренней работы диссипативного характера W^o и выделение в ней тепла диссипации Q^o), принцип эквивалентности теплоты и работы можно выразить в виде цепочки равенств:

$$\frac{\oint \delta W}{\oint \delta Q^o} = \frac{\oint \delta Q^o}{\oint \delta W^o} = \frac{\oint \delta W^o}{\oint \delta Q} = 1. \quad (2.4.3)$$

Отсюда помимо равенства (2.4.1) следуют еще несколько соотношений. Одно из них, имеющее вид $\oint \delta W / \oint \delta W^o = 1$, с учетом знака работ в упомянутых экспериментах (совершенная над системой работа W отрицательна, $W^o > 0$) следует равенство:

$$-\oint (\delta W + \delta W^o) = 0. \quad (2.4.4)$$

Независимость этого интеграла от пути процесса означает, что под знаком интеграла стоит полный дифференциал еще одной функции состояния E_v , убыль которой в каком-либо процессе равна алгебраической сумме внешней (полезной) и внутренней (диссипативной) работ, совершаемых системой:

$$-dE_v = \delta W + \delta W^o . \quad (2.4.5)$$

Согласно (2.4.5), величина E_v равна полезной внешней работе W , которую может совершить система за счет своей энергии до установления в ней полного (внешнего и внутреннего) равновесия. Эта функция работоспособности системы получила название *внешней энергии*. Она включает в себя кинетическую энергию движения системы как целого относительно других тел и потенциальную энергию ее взаимодействия с другими телами (полями), а также кинетическую энергию взаимного движения макроскопических частей неравновесной системы и потенциальную энергию их взаимодействия. В общем случае неоднородных систем в ее состав входит также определенная часть тепловой и механической энергии взаимодействия (взаимного движения) микроскопических частиц тела, зависящая от внешних координат системы Z_i и связанная с работой, затраченной на выведение системы из однородного (равновесного) состояния.

Другую функцию состояния можно ввести, рассматривая соотношение $\oint \delta Q^o / \oint \delta Q = 1$, которое с учетом принятого в термодинамике правила знаков ($\delta Q^o > 0$; $\delta Q < 0$) можно заменить равенством:

$$\oint (\delta Q + \delta Q^o) = 0. \quad (2.4.6)$$

Независимость этого выражения от характера кругового процесса свидетельствует о существовании еще одной функции состояния U_q , изменение которой равно алгебраической сумме теплоты Q , подведенной к системе, и «нескомпенсированной» (по Клаузиусу)

теплоты Q^o , выделившейся в ней вследствие превращения в нее других (упорядоченных) форм движения:

$$dU_q = \delta Q + \delta Q^o. \quad (2.4.7)$$

Р.Клаузиус, впервые рассмотревший эту величину, назвал ее «полной теплотой тела», что в современном понимании соответствует термину «*внутренняя тепловая энергия*». В сумме с другой частью энергии неподвижной системы, измеряемой в терминологии Клаузиуса *работой дисгрегации*¹⁾ (разрушения структуры), энергия U_q по предложению В.Томсона получила название *внутренней энергии* U ²⁾. С учетом внешней энергии E_v (кинетической E_v^k и потенциальной E_v^n) первое начало термодинамики (2.4.2) принимает в таком случае вид:

$$\delta Q = dU + dE_v^n + dE_v^k + \delta W, \quad (2.4.8)$$

При таком подходе аналитическое выражение 1-го начала термодинамики неподвижных систем ($dE_v^n, dE_v^k = 0$)

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (2.4.9)$$

вытекает из (2.4.8) как частный случай. С другой стороны, введение понятия внутренней энергии U явилось исторически тем недостающим звеном, которое позволило записать закон сохранения энергии в более общей форме, отражающей сохранение энергии E изолированной системы при превращении ее из внешней во внутреннюю:

$$(U + E_v^n + E_v^k)_{\text{изол}} = \text{const}. \quad (2.4.10)$$

¹⁾ Такая работа совершается, например, при резании металлов, дроблении материалов и т.п.

²⁾ Более правильным было бы называть ее «внутренней тепловой энергией», чтобы отличать ее от внутренней энергии, включающей в себя в общем случае химическую, ядерную и другие формы энергии, остававшиеся в упомянутых экспериментах неизменными.

Такая формулировка закона сохранения энергии позволяет на основе принципа эквивалентности теплоты и работы сформулировать и второе начало термодинамики как закон диссипации (рассеяния) или (что представляется более предпочтительным) *девальвации (обесценения) энергии*. Поскольку работа против внутренних сил рассеяния (трения) всегда положительна (как и $\delta W^d, \delta Q^d > 0$) то в соответствии с (2.4.5) этот закон может быть сформулирован следующим образом: *«работоспособность изолированных систем при протекании в них любых самопроизвольных (необратимых) процессов понижается»*

$$(dE_{в})_{из} \leq 0. \quad (2.4.11)$$

В этом выражении знак (<) относится к эволюции неравновесной системы к равновесию, а знак равенства - к состоянию равновесия. Таким образом, расширенная формулировка принципа эквивалентности теплоты и работы позволяет дать аналитическое выражение второго начала для необратимых процессов еще до введения понятия энтропии, что принципиально важно. Наряду с этим открывается возможность объединить все три стороны единого по своему происхождению закона сохранения, превращения и девальвации энергии: *«при любых необратимых процессах в изолированной системе ее внешняя энергия переходит во внутреннюю, однако их сумма сохраняется»*.

2.5. Отказ от гипотезы локального равновесия

Выявленное выше несоответствие гипотезы локального равновесия существованию дела требует изыскания других способов обоснования возможности описания термодинамического состояния континуума полями термостатических переменных типа температуры, давления, химических и других потенциалов. Речь идет по существу о более строгом обосновании той (наименее уязвимой) части гипотезы локального равновесия, согласно которой указанные термостатические переменные сохраняют в элементах континуума тот же

смысл, что и в равновесии. Покажем поэтому, что для обоснования этого положения не требуется локального равновесия - достаточно *локальной однородности континуума*. Известно, например, что математический аппарат классической термодинамики вполне приемлем для описания гомогенных химических реакций, хотя равновесие в этом случае явным образом отсутствует. С другой стороны, существование энтропии в термически неоднородных средах можно обосновать, разбивая ее на ряд однородных областей, в пределах которых их температуру можно считать одинаковой (Афанасьева-Эренфест, 1928). В этой связи условимся называть систему *локально однородной*, если существует предел, к которому стремится относительная разность любого потенциала системы ψ_i в любых точках системы по мере «стягивания» ее в материальную точку $\Delta V \rightarrow 0$:

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta \psi_i}{\psi_i} \right) = 0 . \quad (2.5.1)$$

Очевидно, что локальная однородность систем является достаточным условием для определенности таких понятий, как локальная температура, плотность и т.д. Подтверждением справедливости этого положения служит сама возможность измерения локальной температуры.

Наконец, возможность описать состояние элемента континуума тем же набором независимых переменных, что и в равновесии, следует вовсе не из требования равновесия, а из доказанной выше теоремы о числе степеней свободы. Действительно, в однородных элементах континуума самих по себе (т.е. рассматриваемых как отдельные подсистемы), отсутствуют процессы перераспределения, описанные выше, и сохраняются лишь те же процессы аккумуляции тепла, вещества, заряда и т.п., что и в квазиравновесном состоянии. Следовательно, в соответствии с доказанной выше теоремой о степенях свободы состояние таких элементов самих по себе характеризуется тем же набором координат Θ_i , что и в равновесии. Это обстоятельство непосредственно следует из обращения в нуль параметров пространственной неоднородности Z_i вместе с величи-

ной $\alpha_i(\mathbf{r},t)$ по мере «стягивания» системы в материальную точку. Следовательно, если не учитывать наличия у элементов континуума дополнительных свойств, связанных с протеканием в них процессов переноса (наличием «транзитных» потоков энтропии, вещества, заряда и т.п. сквозь них), то для описания состояния таких элементов достаточно обычных термостатических координат Θ_i . Часть координат Θ_i , таких как объем V , масса k -го вещества M_k , электрический заряд области Θ_e и т.д., заведомо вводятся вне связи с требованием равновесия или обратимости, и потому их существование не потребовало каких-либо дополнительных обоснований. Что же касается энтропии и абсолютной температуры, то они оказались связанными с этими требованиями лишь исторически. Действительно, понятие энтропии термически однородной системы можно ввести, минуя требование равновесия и исходя лишь из факта существования *теплопроцесса* как особого, не сводимого к другим процессам изменения внутреннего состояния системы. В соответствии с доказанной выше теоремой этого достаточно, чтобы утверждать существование специфической *координаты теплопроцесса* Θ_q , не изменяющейся в его отсутствие. Эта величина играет по отношению к внутренней тепловой энергии такую же роль, как и импульс - по отношению к кинетической энергии, и потому была названа нами ранее *термоимпульсом* (Эткин, 1991). Введение понятия внутренней тепловой энергии позволяет также непосредственно из опыта определить и понятие *локальной эмпирической температуры* τ как предела, к которому стремится отношение внутренней тепловой энергии системы U_q к ее термоимпульсу Θ_q , когда последний стремится к нулю вместе с массой или объемом системы:

$$\tau = \lim_{V \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U_q}{\Delta \theta_q} \right). \quad (2.5.2)$$

В этом порядке идей факт существования в термически однородных частях системы специфической функции состояния, полный дифференциал которой равен теплоте процесса, отнесенной к его температуре, непосредственно вытекает из выражения (2.4.7),

поскольку полный дифференциал внутренней тепловой энергии dU_q остается таковым и после деления его на любой параметр состояния, в том числе на локальную температуру τ , измеренную в любой шкале. Обозначая эту функцию через Θ_q , имеем:

$$d\Theta_q = \frac{dU_q}{\tau} = \frac{\delta Q + \delta Q^\partial}{\tau}. \quad (2.5.3)$$

Отсюда в соответствии с данным выше определением понятия теплопроцесса следует выражение

$$\delta Q + \delta Q^\partial = \tau d\Theta_q, \quad (2.5.4)$$

в котором величина Θ_q играет роль координаты теплопроцесса.

Покажем теперь, что температура τ , фигурирующая в выражении (2.5.4), должна измеряться в абсолютной шкале. С этой целью рассмотрим условия наступления теплового равновесия между двумя частями (подсистемами) изолированной в целом газообразной системы. Указанные подсистемы имеют изначально различные температуры τ' и τ'' и разделены жесткой диатермичной (теплопроницаемой) перегородкой. Так как в соответствии с законом девальвации энергии внутренняя энергия такой системы в состоянии равновесия достигает максимума, условие равновесия принимает вид:

$$dU = dU' + dU'' \geq 0, \quad (2.5.5)$$

где знак $>$ относится к процессу установления равновесия, а знак равенства - к состоянию равновесия. В связи с отсутствием в подсистемах каких-либо других процессов, кроме процесса теплообмена (обмена между подсистемами внутренней тепловой энергией), $dU' = dU'_q$ и $dU'' = dU''_q$, так что вместо (2.5.5) можно написать:

$$dU = \tau' d\Theta'_q + \tau'' d\Theta''_q \geq 0, \quad (2.5.6)$$

Рассматривая это выражение совместно с уравнением наложенных связей

$$d\Theta_q = d\Theta_q' + d\Theta_q'' = 0, \quad (2.5.7)$$

отражающим постоянство термоимпульса в теплоизолированной квазиравновесной системе (где отсутствуют внутренние источники Θ_q), приходим к выводу, что в состоянии теплового равновесия при любых вариациях $d\Theta_q' = -d\Theta_q''$, обусловленных динамическим характером равновесия, имеет место равенство температур в подсистемах:

$$\tau' = \tau'' . \quad (2.5.8)$$

Это условие сохраняет силу до тех пор, *пока возможен теплообмен между подсистемами*, т.е. пока не прекратилось полностью тепловое движение в подсистемах, обусловившее этот вид энергообмена. Отсюда следует, что температуры τ' и τ'' отличаются от нуля до тех пор, *пока существует теплообмен в любых мыслимых телах*, и потому должны измеряться в так называемой абсолютной шкале температур, нуль которой *соответствует полному вырождению теплового движения*. Поскольку данное рассуждение не зависит от рода вещества в подсистемах, эта шкала должна быть *универсальной*. Этим требованиям, как известно, отвечает шкала Кельвина. Обозначая температуру в этой шкале через T' и T'' и принимая во внимание, что в равновесных подсистемах $\delta Q^0 = 0$ и $dU_q = \delta Q$, приходим к выводу, что введенная выше координата теплопроцесса в равновесных системах соответствует (с точностью до постоянной) энтропии Клаузиуса

$$dS = d\Theta_q = \delta Q/T . \quad (2.5.9)$$

Таким образом, в термически однородных системах координата теплопроцесса соответствует понятию энтропии Клаузиуса. Вместе с тем понятие термоимпульса Θ_q является более общим, поскольку оно сохраняет силу и для неравновесных систем с протекающими в

них необратимыми процессами. Это следует также и из выражения (2.5.3), согласно которому для энтропии неравновесной системы как аналога координаты теплопроцесса справедливо уравнение баланса:

$$dS = (\delta Q + \delta Q^0)/T = d_e S + d_i S, \quad (2.5.10)$$

где $d_e S = \delta Q/T$ - часть изменения энтропии, обусловленная внешним теплообменом δQ ; $d_i S = \delta Q^0/T$ - внутренний источник энтропии, обусловленный наличием внутренних источников тепла, т.е. протеканием внутренних необратимых процессов. Таким образом, уравнение баланса энтропии (2.5.10), традиционно вводимое как следствие 2-го начала термодинамики (Пригожин, 1947), непосредственно вытекает из принципа эквивалентности теплоты и работы в его расширенной трактовке.

Как видим, понятие термоимпульса как координаты теплопроцесса может быть введено непосредственно для неоднородных систем - равновесие (однородность) необходимы лишь для доказательства тождественности этой переменной энтропии Клаузиуса. На этом основании термоимпульс можно при желании также называть (неравновесной) энтропией, чтобы ограничить число новых понятий. Вместе с тем нельзя не отметить, что представление об энтропии как о термоимпульсе значительно «физичнее» ее статистико-механической трактовки как меры вероятности состояния, которая не соответствует имеющимся фактам роста энтропии при упорядочении некоторых систем и плохо согласуется с представлением о потоке энтропии через ее границы. В этой связи возможность введения понятия теплопроцесса и его координаты без идеализации процессов и систем в основаниях теории и без привлечения дополнительных гипотез и постулатов имеет немаловажное значение.

Предложенный метод обоснования существования неравновесной энтропии и абсолютной температуры может быть распространен и на другие процессы этой категории (Эткин, 1991). При этом становится особенно очевидной необходимость измерения в абсолютной шкале не только давления, но и химического, электрического и любого другого потенциала.

2.6. Обобщение соотношения Гиббса на неоднородные системы

Представим себе систему, которая в квазиравновесном состоянии могла пополнять свою энергию " n " независимыми способами (путем теплообмена, массообмена или работы). Тогда в состоянии равновесия ее состояние определяется (в соответствии с доказанной выше теоремой о числе степеней свободы) " n " независимыми термостатическими координатами Θ_i . Однако при отклонении ее от состояния равновесия она будет обладать в общем случае " n " дополнительными степенями свободы, обусловленными протеканием в ней векторных процессов релаксации. Тогда в соответствии с той же теоремой ее состояние будет значением " n " скалярных Θ_i и " n " векторных экстенсивных координат \mathbf{Z}_i , найденных выше. Этого уже достаточно, чтобы записать полный дифференциал энергии подсистемы как функции этих переменных $E=E(\Theta_i, \mathbf{Z}_i)$ в виде:

$$dE = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial \Theta_i} \right) d\Theta_i + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{Z}_i} \right) d\mathbf{Z}_i. \quad (2.6.1)$$

Поскольку производные от одних параметров состояния (в данном случае E) по другим (Θ_i, \mathbf{Z}_i) также являются параметрами, то, обозначая их соответственно

$$\Psi_i \equiv (\partial E / \partial \Theta_i); \quad \mathbf{X}_i \equiv -(\partial E / \partial \mathbf{Z}_i), \quad (2.6.2)$$

приходим к основному соотношению термодинамики такой системы в форме тождества:

$$dE \equiv \sum_{i=1}^n \Psi_i d\Theta_i - \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_i d\mathbf{Z}_i. \quad (2.6.3)$$

Это тождество представляет собой результат совместного определения «глобальных» (для системы в целом) сопряженных переменных

ных Ψ_i, Θ_i и $\mathbf{X}_i, \mathbf{Z}_i$. Оно содержит удвоенное число переменных состояния, что отражает наличие у пространственно неоднородных сред дополнительных степеней свободы, связанных с векторными процессами релаксации (перераспределения). Нетрудно видеть, что в однородных системах, где $\mathbf{Z}_i = 0$, а интенсивные переменные (абсолютная температура T , давление p , химические потенциалы μ_k и т.д.) перестают быть функциями пространственных координат r , это выражение переходит в обобщенное соотношение Гиббса (1.3.1), где $\Theta_i = S, -V, M_k$ и т.д., а параметры $\Psi_i = T, p, \mu_k$ и т.п., т.е. соответствуют их локальным значениям $\psi_i = \psi_i(\tau)$. Иного рода члены второй суммы выражения (2.6.3), соответствующие процессам перераспределения. Смысл этих членов станет ясен, если учесть, что выведение системы из состояния внутреннего равновесия требует затраты определенной работы W , и сопоставить их с общим определением элементарной работы i -го рода W_i как произведением результирующей \mathbf{F}_i сил i -го рода на вызванное ею перемещение $d\mathbf{r}_i$ объекта ее приложения:

$$\delta W_i = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i = (\mathbf{F}_i / \Theta_i) \Theta_i d\mathbf{r}_i = \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i . \quad (2.6.4)$$

Отсюда следует, что термодинамические силы представляют собой не что иное как результирующую движущую силу процесса совершения полезной работы, отнесенную к единице переносимой величины $\mathbf{X}_i = \mathbf{F}_i / \Theta_i$ и в этом отношении совершенно аналогичны удельным массовым, объемным, поверхностным и т.п. силам в их обычном (ньютоновском) понимании. Это обстоятельство имеет принципиальное значение, позволяя в дальнейшем распространить термокинетику на сложные механические системы.

Согласно тождеству (2.6.3.), каждая i -я форма неравновесного энергообмена, будь то теплообмен, массообмен или работа, вызывает двоякого рода изменения состояния системы. Так, неравномерная объемная деформация порождает не только изменение плотности системы в целом (что характеризуется членом $p dV$), но и перераспределение плотности по системе, т.е. изменения состояния, характерные для процесса выравнивания давления («барической релаксации») или, напротив, перекачки газа из одной части систе-

мы в другую, что характеризуется членом $\mathbf{X}_v \cdot d\mathbf{Z}_v$. Аналогичным образом неравномерный нагрев системы вызывает не только повышение средней температуры (что характеризуется членом TdS), но и перераспределения энтропии по системе (что наблюдается при термической релаксации или при работе тепловых насосов и характеризуется членом $\mathbf{X}_s \cdot d\mathbf{Z}_s$). По тем же причинам в соотношениях (2.6.1) и (2.6.3) наряду с членами $\mu_k dM_k$ появляются члены $\mathbf{X}_k \cdot d\mathbf{Z}_k$, описывающие процессы смесеобразования или разделения смесей (в том числе процессы диффузии или диализа). Иными словами, неоднородная система совершает наряду с работой расширения другие виды работ (называемые обычно полезными внешними или техническими) и потому относятся к категории так называемых «сложных» систем (Сычев, 1970).

Для придания тождеству (2.6.3) формы кинетического уравнения, характеризующего скорость протекания упомянутых выше процессов, рассмотрим полную производную от энергии системы E по времени t :

$$dE/dt = \sum_{i=1}^n \Psi_i d\Theta_i/dt - \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i/dt. \quad (2.6.5)$$

Входящие в это уравнение производные $d\Theta_i/dt$ и $d\mathbf{Z}_i/dt$ определяют соответственно скорость процессов аккумуляции и переноса энергии. Им соответствуют две разновидности потока физической величины Θ_i через границы системы - скалярные $J_i \equiv d\Theta_i/dt$ и векторные $\mathbf{J}_i \equiv d\mathbf{Z}_i/dt$. Первые соответствуют обычному представлению о потоке как количестве k -го вещества, заряда и т.п., проходящего в единицу времени через контрольную поверхность f , и имеют размерность $кг/с$, $м^3/с$, $Кл/с$ и т.д. Векторные потоки \mathbf{J}_i , напротив, в соответствии с выражением (2.3.3) представляют собой произведение переносимой полевой величины Θ_i на скорость ее переноса $\mathbf{w}_i = d\mathbf{r}_i/dt$ относительно начального положения центра этой величины:

$$\mathbf{J}_i = d\mathbf{Z}_i/dt = \Theta_i \mathbf{w}_i \quad (2.6.6)$$

и в этом отношении напоминают селевый поток, т.е. количество движения смещающейся снежной массы. В соответствии с этим выражением объемная плотность этих потоков $\mathbf{j}_i \equiv \partial \mathbf{J}_i / \partial V$, т.е. величина потока смещения \mathbf{J}_i в единице объема системы, определяется выражением:

$$\mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{w}_i, \quad (2.6.7)$$

т.е. имеет ту же размерность и тот же смысл, что и величина удельного (отнесенного к единице контрольной поверхности f) скалярного потока $j_i \equiv \partial J_i / \partial f$ в его обычном понимании (т.е. соответственно $кг/м^2с$, $м^3/м^2с$, $А/м^2$ и т.д.). Это обстоятельство позволяет распространить онсагеровское представление о потоке как обобщенной скорости скалярного процесса релаксации (Л.Онсагер, 1931) на векторные процессы переноса.

Таким образом, основополагающие для термокинетики понятия термодинамической силы как удельной движущей силы процесса переноса и потока как обобщенной скорости этого процесса могут быть введены без привлечения извне громоздких уравнений баланса массы, заряда, импульса, энтропии, а также потенциальной и кинетической энергии. Поэтому соотношение (2.6.5), описывающее «движение» неравновесной системы в пространстве переменных Θ_i и \mathbf{Z}_i , можно считать исходным уравнением термокинетики. Это позволяет привести математический аппарат термодинамики в соответствие с кругом задач, решаемых единой теорией переноса и преобразования энергии.

Глава 3. ПОСТРОЕНИЕ ТЕРМОКИНЕТИКИ

В этой главе излагаются основы *термокинетики* как единой теории скорости процессов переноса и преобразования энергии. Наряду с введением в уравнения термодинамики важнейшего фактора производительности процессов в этой главе предлагается решение проблемы термодинамических неравенств, состоящее в получении объединенного уравнения 1-го и 2-го начал термодинамики, а также аналитических выражений теплоты и работы, которые сохраняют силу и для необратимых процессов. На этой основе дается термодинамическое обоснование основных положений термокинетики, позволяющее в дальнейшем получить теорию необратимых процессов как частный случай термокинетики для чисто диссипативных процессов и распространить сферу ее применения на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия.

3.1. Вывод основного уравнения термокинетики

Рассмотрим произвольную систему объемом V , на поверхности которой f выделим элемент df с внешней нормалью \mathbf{n} (рис.3.1). Согласно закону сохранения энергии (2.4.2), скорость убыли энергии системы $-dE/dt$ равна потоку энергии из системы J_e :

$$dE/dt = -J_e, \quad (3.1.1)$$

Представим этот поток, как обычно, в виде интеграла по замкнутой поверхности системы f от плотности этого потока \mathbf{j}_e :

$$dE/dt = - \int_f \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{n} df, \quad (3.1.2)$$

где $\mathbf{j}_e \cdot \mathbf{n}$ - проекция потока энергии \mathbf{j}_e через элемент поверхности системы df на направление внешней нормали (рис.3.1).

Переходя в этом выражении от поверхностного интеграла к объемному на основании теоремы Остроградского-Гаусса, имеем:

$$dE/dt = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{j}_e dV. \quad (3.1.3)$$

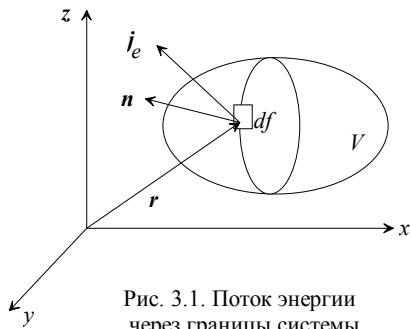


Рис. 3.1. Поток энергии через границы системы

Входящий в это выражение поток энергии \mathbf{j}_e определяется, как обычно, произведением плотности энергии ρ_e на скорость ее переноса через выделенный элемент df контрольной

поверхности $\mathbf{w}_e = \mathbf{v}_e - \mathbf{v}$ (где \mathbf{v}_e , \mathbf{v} - соответственно скорость переноса энергии в неподвижной системе координат и скорость перемещения самого элемента поверхности (точнее, прилегающего к ней элемента массы $dM = \rho dV$)¹⁾:

$$\mathbf{j}_e = \rho_e \mathbf{w}_e = \rho_e (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}). \quad (3.1.4)$$

Преимущество формулировки закона сохранения энергии для неоднородной системы в целом перед его локальными формулировками типа (1.2.1) состоит в ее большей общности. Действительно, если представить энергию системы E в виде интеграла по объему системы V :

$$E = \int_V \rho_e dV, \quad (3.1.5)$$

¹⁾ Такой поток называют обычно «субстанциональным».

то при переходе от уравнения (3.1.3) к его дифференциальной форме возможны два случая. Предположим вначале, что рассматриваемая система (рис. 3.1) и элементы dV ее объема V испытывают деформацию, однако при этом содержат всегда одну и ту же массу $dM = \rho dV$ и движутся вместе с системой координат x, y, z со скоростью \mathbf{v} . Тогда радиус-вектор \mathbf{r} элемента объема dV , прилегающего к элементу поверхности df , является как бы «именем» содержащейся в нем «частицы» массы (Дьярмати, 1974; Седов, 1979) и остается неизменным в процессе объемной деформации системы ($\rho dV = \text{const}$). В такой (сопутствующей) системе координат, соответствующей материальному (лагранжевому) описанию движущегося континуума, операция дифференцирования выражения (3.1.5) по времени относится, очевидно, только к энергии E , которая в условиях $\mathbf{r} = \text{const}$ является функцией единственной переменной t . В таком случае

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho_e dV = \int_V \rho \frac{de}{dt} dV, \quad (3.1.6)$$

и после перехода в (3.1.3) к дифференциальной форме мы приходим к уравнению баланса энергии в его так называемой «субстанциональной» форме (1.2.1). Пусть теперь рассматриваемая система и ее элементы dV покоятся относительно системы координат x, y, z , т.е. неподвижны ($\mathbf{v} = 0$) и недеформируемы ($dV = \text{const}$). Тогда операция дифференцирования выражения (3.1.5) по времени относится к величине ρ_e , являющейся функцией радиус-вектора этого элемента \mathbf{r} в неподвижной (эйлеровой) системе координат и времени t , так что вместо (3.1.6) мы должны написать:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho_e dV = \int_V \frac{\partial \rho_e}{\partial t} dV. \quad (3.1.7)$$

При этом относительная скорость переноса энергии через поверхность df равна абсолютной ($\mathbf{w}_e = \mathbf{v}_e$), и субстанциональный по-

ток энергии \mathbf{j}_e уступает место так называемому «локальному» потоку

$$\mathbf{j}_e^o = \rho_e \mathbf{v}_e. \quad (3.1.8)$$

В таком случае при переходе от выражения (3.1.3) к его дифференциальной (локальной) форме мы получаем:

$$\partial \rho_e \partial t = -\nabla \cdot \mathbf{j}_e^o. \quad (3.1.9)$$

Таким образом, дифференциальные формы закона сохранения энергии для континуума оказываются различными для случая закрытых и недеформируемых систем (соответственно с неизменной массой и объемом). Поскольку же в термодинамике континуума приходится иметь дело с более общим случаем открытых деформируемых сред, интегральная формулировка закона сохранения энергии (3.1.3) предпочтительнее. Заметим, что это обстоятельство является еще одной причиной, делающей необходимым рассмотрение пространственно неоднородных сред как целого.

Представим теперь плотность потока энергии \mathbf{j}_e в виде суммы его составляющих. Чтобы определить различные вклады в этот поток, представим удельную энергию системы e , как обычно, в виде суммы кинетической энергии ее компонентов $\sum_k c_k \mathbf{v}_k^2/2$, их внешней потенциальной энергии $\sum_k c_k \phi_k$ с потенциалом ϕ_k на единицу массы k -го компонента, и внутренней энергии u :

$$e = \sum_k c_k (\mathbf{v}_k^2/2 + \phi_k) + u. \quad (3.1.10)$$

Как было показано в предыдущей главе, локальные значения термостатических переменных типа удельной энтропии s , удельного объема v , массовой концентрации k -х веществ $c_k = \rho_k/\rho$, а также сопряженных с ними локальных потенциалов T , p , μ_k сохраняют в элементах континуума тот же смысл, что и в однородных системах. Поэтому удельную внутреннюю энергию u можно выразить через них известным соотношением:

$$u = Ts - p\nu + \sum_{k=1}^K \mu_k c_k \quad (k = 1, 2, \dots, K). \quad (3.1.11)$$

Рассматривая (3.1.10) и (3.1.11) совместно, выразим удельную энергию системы с “ n ” степенями свободы в виде суммы энергий всех ее степеней свободы, представив каждую из них для компактности записи в виде произведения обобщенных потенциалов ψ_i и удельных координат ϑ_i :

$$e = Ts - p\nu + \sum_{k=1}^K \mu_k^* c_k = \sum_{i=1}^n \psi_i \vartheta_i. \quad (n = K+2). \quad (3.1.12)$$

Здесь $\psi_i \equiv T, p, \mu_k^*$ и т.д. ($\mu_k^* = \mu_k + \varphi_k + \mathbf{v}_k^2/2$ - электрохимический потенциал движущегося k -го компонента.); $\vartheta_i \equiv s, -\nu, c_k$ (знак минус при удельном объеме обусловлен принятием единого правила знаков для всех координат: изменения их положительны, если им соответствует увеличение энергии системы).

Выражение (3.1.12) позволяет представить субстанциональный поток энергии \mathbf{j}_e в виде суммы потоков $\mathbf{j}_{ei} = \rho e_i \mathbf{w}_i$ всех ее составляющих $e_i = \psi_i \vartheta_i$. При этом каждый из таких потоков энергии в свою очередь можно выразить через субстанциональные потоки соответствующей термостатической величины θ_i , которые можно представить в соответствии с выражением (2.6.7) в виде произведения плотности этой величины $\rho_i = \rho \vartheta_i$ на скорость ее переноса \mathbf{w}_i через элемент контрольной поверхности df :

$$\mathbf{j}_e = \sum_{i=1}^n \rho e_i \mathbf{w}_i = \sum_{i=1}^n \psi_i \rho \vartheta_i \mathbf{w}_i = \sum_{i=1}^n \psi_i \mathbf{j}_i. \quad (3.1.13)$$

Подставляя это соотношение в уравнение (3.1.3) и раскрывая выражение $\nabla \cdot (\psi_i \mathbf{j}_i)$ в виде суммы $\psi_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i + \mathbf{j}_i \cdot \nabla \psi_i$, закон сохранения энергии для пространственно неоднородных систем можно представить в форме:

$$dE/dt = - \sum_{i=1}^n \int_V \psi_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i dV + \sum_{i=1}^n \int_V \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i dV. \quad (3.1.14)$$

Здесь $\mathbf{X}_i \equiv -\nabla \psi_i$ - термодинамические силы в их так называемом “энергетическом” представлении (Дьярмати, 1974).

Это уравнение можно с полным основанием отнести к основным уравнениям термокинетики континуума, поскольку оно содержит основные величины, которыми оперирует эта теория - потоки \mathbf{j}_i и термодинамические силы \mathbf{X}_i . Его можно также назвать объединенным уравнением 1-го и 2-го начал термодинамики неравновесных процессов, если придерживаться традиционного деления основ термодинамики на начала. В же время это уравнение отличается от соотношения Гиббса (1.3.2) явным учетом пространственной неоднородности ($\mathbf{X}_i \neq 0$) и потому может рассматриваться как *дальнейшее обобщение этого соотношения на пространственно неоднородные системы.*

3.2. Включение производительности процессов в уравнения термодинамики

Выясним смысл членов обеих сумм уравнения (3.1.14). С этой целью рассмотрим частный случай равновесных неподвижных систем, не находящихся во внешних силовых полях. Поскольку в этом случае её полная энергия совпадает с внутренней энергией ($E = U$), а сама система пространственно однородна ($\mathbf{X}_i = 0$), уравнение (3.1.14) принимает вид:

$$dE/dt = - \sum_{i=1}^n \int_V \psi_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i dV. \quad (3.2.1)$$

Чтобы выразить дивергенцию потоков $\nabla \cdot \mathbf{j}_i$ через термостатические переменные, воспользуемся обобщенными субстанциональными уравнениями баланса произвольной полевой величины Θ_i (Де Гроот, Мазур, 1964; Хаазе, 1967; Дьярмати, 1974):

$$\rho d\Theta_i/dt = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \sigma_i. \quad (3.2.2)$$

Эти уравнения отражают то обстоятельство, что изменение во времени какой-либо экстенсивной полевой величины Θ_i (энтропии S , объема V , массы k -го вещества M_k и т.д.) происходит в общем случае как за счет ее переноса через границы системы $-\nabla \cdot \mathbf{j}_i$ (эта часть изменения Θ_i обычно обозначается через $d_e \Theta_i$), так и за счет ее внутренних источников σ_i , обусловленных трением, расширением в пустоту, химическими реакциями и т.п. (эта часть обычно обозначается через $d_i \Theta_i$). Если система находится в равновесии и однородна, внутренние источники отсутствуют, а обобщенные потенциалы ψ_i не зависят от пространственных координат ($\Psi_i = \psi_i$), вместо (3.2.1) можно написать:

$$dU/dt = \sum_{i=1}^n \int_V \psi_i \rho \frac{d\Theta_i}{dt} dV = \sum_{i=1}^n \psi_i d\Theta_i/dt. \quad (3.2.3)$$

В частном случае многокомпонентной термомеханической системы это выражение соответствует уравнению Гиббса (1.3.1), записанному через полные производные по времени, и характеризуют теплообмен, работу расширения и энергомассообмен равновесной системы в единицу времени. Таким образом, выражение (3.2.3) представляет собой соотношение Гиббса, обобщенное на случай системы с n степенями свободы. В более общем случае неоднородной системы это выражение соответствует первой сумме термодинамического тождества (2.6.3), что позволяет вскрыть физический смысл формально введенных ранее «глобальных» потенциалов Ψ_i . Для этого учтем, что в процессах «аккумулирования», соответствующих членам этой суммы (2.6.3), величина $d\Theta_i/dt$ постоянна по объему системы V . Это следует и из постоянства процессах этой категории параметров \mathbf{Z}_i (2.3.3), т.е. разности $\rho_i(\mathbf{r}, \tau) - \bar{\rho}_i(t)$ в различных точках системы. Поэтому, вынося $d\Theta_i/dt$ за знак интеграла (3.2.3), находим, что «глобальные» потенциалы Ψ_i представляют собой среднемассовое значение локальных потенциалов системы:

$$\Psi_i = \int_V \psi_i \rho dV. \quad (3.2.4)$$

Чтобы выяснить смысл членов второй суммы уравнения (3.1.14), учтем, что они выражают определенную часть потока энергии через границы системы, которая независима от теплообмена, работы расширения и энергомассообмена, которые выражаются членами первой его суммы, т.е. могут относиться только к работе, совершаемой поливариантной системой помимо работы расширения. В этом можно убедиться, сопоставляя члены $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i$ с известным выражением мощности как произведением результирующей силы i -го рода \mathbf{F}_i на скорость перемещения объекта ее приложения \mathbf{w}_i относительно его начального положения :

$$\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i = \mathbf{X}_i \cdot \rho \vartheta_i \mathbf{w}_i = (\mathbf{F}_i / \rho \vartheta_i) \cdot \mathbf{w}_i. \quad (3.2.5)$$

Отсюда следует, что произведение $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i$ представляет собой отнесенную к единице объема системы секундную работу (мощность) i -го процесса $N_{iv} = \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i$, Вт/м³. Таким образом, выражение (3.1.14) вводит в основные уравнения термодинамики наряду со временем t и скоростью \mathbf{j}_i важнейший фактор *производительности (мощности) процесса*.

Появление в уравнении (3.1.14) членов, характеризующих работу, совершаемую системой помимо работы расширения, подтверждает наличие у пространственно неоднородных сред *дополнительных степеней свободы*. При этом согласно (3.1.14) пространственно неоднородная система располагает в общем случае (в отсутствие наложенных ограничений) *удвоенным числом степеней свободы*. Это означает, что состояние элемента неравновесного континуума характеризуется большим числом переменных по сравнению с однородной системой. Одни из таких дополнительных переменных известны теории необратимых процессов - это термодинамические силы \mathbf{X}_i , выражаемые отрицательными градиентами температур, давлений, химических и других потенциалов. Однако термодинамика в соответствии с принципами ее построения требует нахождения сопряженных с интенсивными параметрами состоя-

ния экстенсивных обобщенных координат. Для их нахождения вернемся к выражению мощности процесса (3.2.3). Выражая скорость переноса полевой величины ϑ_i в лагранжевой системе координат через радиус-векторы центра этой величины \mathbf{r}_i и центра массы элемента объема системы \mathbf{r}_o , и учитывая, что в однородном состоянии положение \mathbf{r}_{io} центра величины ϑ_i совпадает с последним, имеем:

$$\mathbf{w}_i = (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) = d(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_o)/dt = d\Delta\mathbf{r}_i/dt, \quad (3.2.6)$$

где $\Delta\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_o$ - смещение центра величины ϑ_i от его равновесного положения под действием сил $\mathbf{X}_i = -\partial\psi_i/\partial\mathbf{r}$. Используя это выражение, элементарную удельную работу i -го рода δw_i^e можно выразить общепринятым образом через элементарное изменение специфической удельной координаты этого процесса \mathbf{z}_i (Эткин, 1985, 1988):

$$\delta w_i^e = \rho^{-1} \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i d\tau = \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{w}_i \vartheta_i d\tau = \mathbf{X}_i \vartheta_i \cdot d\Delta\mathbf{r}_i = \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{z}_i, \quad (3.2.7)$$

где

$$\mathbf{z}_i = \vartheta_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{io}) - \quad (3.2.8)$$

величина, соответствующая удельному значению введенной в предыдущей главе координаты процесса перераспределения.

Частным случаем соотношения (3.2.8) является известное выражение работы поляризации ($\mathbf{X}_i \equiv \mathbf{E}$ - вектор напряженности электрического поля, $\mathbf{z}_i \equiv \mathbf{P}$ - вектор поляризации единицы массы диэлектрика) и намагничивания ($\mathbf{X}_i \equiv \mathbf{H}$ - вектор напряженности магнитного поля, $\mathbf{z}_i \equiv \mathbf{M}$ - вектор намагничивания единичной массы)¹⁾. Нетрудно убедиться, что и известное выражение удельной технической работы газа в потоке также соответствует соотношению (3.2.8), которому можно придать вид:

¹⁾ В том, что поляризованные и намагниченные среды - типично неравновесные системы, можно убедиться, наблюдая процессы релаксации после их изоляции от внешних полей. Эти процессы также состоят в смещении разноименных зарядов или полюсов относительно их равновесного положения.

$$\delta w_i^e = \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{z}_i = - (\partial \psi_i / \partial \mathbf{r}) \vartheta_i d\Delta \mathbf{r}_i = -\vartheta_i d_r \psi_i, \quad (3.2.9)$$

где $d_r \psi_i = (\partial \psi_i / \partial \mathbf{r}) d\Delta \mathbf{r}_i$ - изменение обобщенного потенциала ψ_i в направлении переноса Θ_i . Действительно, в установившемся потоке $d_r p = dp$, так что при $\vartheta_i = v$ (переносимый объем), $\psi_i = p$ имеем $\delta w_p^e = -v dp$. Таким образом, уравнение (3.2.9) устанавливает существование аналогов работы расширения $p dv$ и технической работы при расширении газа в потоке $-v dp$ для каждого вида воздействия на систему. Подобно периодической системе элементов, это позволяет обнаружить недостающие аналитические выражения ряда работ. В частности, члену $T ds$, характеризующему теплообмен закрытой системы, соответствует член $-s d_r T$, определяющий в случае обратимых процессов полезную работу тепловых машин и тепловых насосов, которая состоит в переносе энтропии s в неоднородном поле температур; члену $\mu_k d_e c_k$, характеризующему диффузию k -х веществ, соответствует обратимая работа переноса этих веществ в устройствах газоразделения, центрифугах и т.п.; работе ввода электрического заряда $d_e \vartheta_e$ в электрическое поле с потенциалом φ соответствует работа переноса электрического заряда источником тока $\vartheta_e d_r \varphi$ и т.д. (Эткин, 1988). Чтобы в дальнейшем различать две указанные категории работ, являющиеся аналогами работы расширения неподвижной системы $p dv$ и работы газа в потоке $-v dp$, мы будем называть их соответственно *нетехническими* и *техническими* видами работ (Эткин, 1991).

Введенные выше координаты полезных работ (2.3.3) и (3.2.3) характеризуют смещение центра термостатической величины Θ_i относительно положения равновесия при ее переносе в поле сил \mathbf{X}_i и потому были названы нами вслед за Л.Онсагером (который первым ввел понятие вектора смещения тепла с аналогичной (2.3.3) математической структурой) *векторами смещения координат* (соответственно энтропии, заряда, k -го вещества и т.д.). В отличие от термостатических координат Θ_i , субстанциональные производные по времени от координат \mathbf{z}_i , определяют не дивергенцию потоков \mathbf{j}_i , а сами эти потоки. Действительно, беря производную по времени от плотности $\rho \mathbf{z}_i$ координаты \mathbf{z}_i , в соответствии с (3.2.3) найдем для случая стационарных необратимых процессов ($\rho, \vartheta_i = \text{const}$):

$$d\rho z_i/dt = \rho \vartheta_i d(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i0})/dt = \rho \vartheta_i \mathbf{w}_i = \mathbf{j}_i. \quad (3.2.10)$$

Введение координат стационарных процессов переноса \mathbf{Z}_i и \mathbf{z}_i позволяет распространить представление Л.Онсагера о потоках как производных по времени от параметров состояния на векторные процессы. Кроме того, введение векторов смещения как координат процессов переноса устраняет пробел, вызванный отсутствием в неравновесной термодинамике параметров, сопряженных термодинамическим силам. Тем самым дается адекватное описание свойств неравновесных систем, позволяющее исследовать *наряду с процессами внешнего энергообмена внутренние (релаксационные) процессы в изолированных системах.*

Характерно, что уравнение (3.1.14) позволяет находить термодинамические силы и потоки, не привлекая извне (подобно теории необратимых процессов) громоздкие уравнения баланса кинетической, потенциальной и внутренней энергии, массы, заряда, импульса и энтропии (Де Гроот, Мазур, 1964; Хаазе, 1967; Дьярмати, 1974). Это стало возможным благодаря отказу от выделения какой-либо (обратимой или необратимой) части реальных процессов. Вместе с тем уравнение (3.1.14) позволяет исследовать и чисто диссипативные процессы, протекающие в стационарных неравновесных системах (Эткин, 1985). Поскольку в стационарных процессах $dE/d\tau = 0$ и $\rho d\vartheta_i/d\tau = 0$, то в соответствии с (3.2.1) и (3.2.2) имеет место равенство:

$$\sum_{i=1}^n \psi_i \sigma_i = \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i. \quad (3.2.11)$$

Поскольку в стационарных условиях из множества σ_i остаются только источники энтропии σ_s (внутренние источники k -х веществ и других термостатических координат отсутствуют), это выражение непосредственно переходит в основополагающее для ТНП выражение для скорости возникновения энтропии, которое для рассматриваемого случая имеет вид:

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i / T. \quad (3.2.12)$$

Благодаря этому использование основного уравнения термодинамики намного облегчает практическое применение теории к процессам переноса.

3.3. Получение точных аналитических выражений теплоты и работы в необратимых процессах

Предпринятое выше обобщение соотношения Гиббса на пространственно неоднородные среды позволяет одновременно решить проблему термодинамических неравенств. Можно показать, что эта проблема порождена попытками учесть необратимость, не учитывая явным образом её причины - неравновесности. Действительно, как следует из выражения (3.2.10), нельзя получить выражение для скорости возникновения энтропии, не вводя параметры неравновесности (термодинамические силы \mathbf{X}_i и координаты процессов релаксации \mathbf{z}_i , производные от которых по времени дают потоки \mathbf{j}_i). Без этого уравнение (3.1.14) переходит в соотношение (3.2.1), которое эквивалентно обобщенному соотношению Гиббса (3.2.2) только в отсутствие источников всех термостатических координат σ_i . Таким образом, если попытаться учесть внутренние источники энтропии, соотношение Гиббса (1.3.3) перейдет в неравенство в полном соответствии с классической термодинамикой. В отличие от него, уравнение (3.1.14) выражает внешний энергообмен (теплообмен, массообмен и работу расширения) не через координаты состояния системы ϑ_i , которые могут изменяться и самопроизвольно, а через обратимую часть изменения этих координат $\rho d_e \vartheta_i / dt = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i$, обусловленную исключительно внешним энергообменом. Это относится и к членам второй суммы уравнения (3.1.14), которые выражают внешний энергообмен также непосредственно через потоки энергии сквозь границы элементов объема. Тем самым исключаются изменения состояния, обусловленные самопроизвольными процессами, благодаря чему уравнение (3.1.14) *сохраняет силу во всем диапазоне*

не реальных процессов - от квазиобратимых до предельно необратимых.

Однако решение проблемы термодинамических неравенств было бы неполным без получения точных аналитических выражений для теплообмена, массообмена и работы в неравновесных системах, которые учитывали бы как необратимость, так и наложение процессов, т. е. изменение их координат вследствие протекания в системе побочных явлений). Без этого невозможна точная оценка эффективности технических систем, осуществляющих преобразование теплоты или внутренней энергии веществ в работу в условиях необратимых (нестатических) процессов.

Начнем с определения понятия теплоты процесса в условиях открытых неравновесных систем. В классической термодинамике теплоту нередко определяют “по обратному балансу” как “то, что не работа”. Аналогичным образом и в ТНП поток тепла обычно находят, вычитая из потока полной энергии \mathbf{j}_e потоки кинетической и потенциальной энергии, а также механическую работу (Де Гроот, 1964; Хаазе, 1967; Дьярмати, 1974). Однако поскольку в открытых системах неопределенным является не только понятие теплоты, но и работы (Грайбус, 1970), такое определение потока тепла оказывается неоднозначным. Чаще других в качестве вектора теплового потока принимают величину (Де Гроот, Мазур, 1967)

$$\mathbf{j}_q = T(\mathbf{j}_s - \sum_k \mu_k \mathbf{j}_k), \quad (3.3.1)$$

вычитая из потока энтропии конвективный поток энергии, соответствующий последнему члену соотношения Гиббса (1.3.3). Однако ввиду неопределенности этого потока нередко вместо химического потенциала k -го компонента в выражении (3.3.1) фигурирует его парциальная удельная энтальпия h_k или парциальная удельная энтропия s_k (Хаазе, 1967; Дьярмати, 1974). Нетрудно заметить, что во всех упомянутых случаях поток тепла \mathbf{j}_q определяется как геометрическая сумма векторов \mathbf{j}_s и $-\mu_k \mathbf{j}_k$. Тем самым величина потока тепла ставится в зависимость от направления переноса вещества. Между тем в термодинамике теплота понимается как часть энергообмена, не связанная с переносом вещества через границы системы. Чтобы устранить отмеченную зависимость и неоднозначность ве-

личины теплообмена, будем придерживаться классического понимания теплоты. В общем случае необратимых процессов это означает, что для нахождения изменения энтропии, обусловленного исключительно теплообменом (т.е. не связанную ни с необратимостью, ни с массообменом), необходимо вычесть из d_{es} ту его часть $\sum_k \underline{s}_k d_e c_k$, которая обусловлена переносом k -х компонентов через границы системы, где под \underline{s}_k понимается энтропия, *фактически привнесенная в систему с k -м веществом*, т.е. величина, называемая в англоязычной литературе (вслед за Агаром) "переносимой энтропией" (*transported entropy*):

$$\delta q = T d_{es} - \sum_k T \underline{s}_k d_e c_k, \quad (3.3.2)$$

где d_{es} - обратимая часть изменения энтропии, обусловленная внешним энергообменом; $d_e c_k$ - обратимая часть изменения массовой доли k -го вещества, обусловленная массообменом (переносом этого вещества через границы системы).

Прибавляя и вычитая из правой части (3.3.2) член $\sum_k T s_k d_e c_k$ и учитывая, что $s = \sum_k s_k c_k$, где s_k - удельная парциальная энтропия k -го компонента, этому выражению можно придать вид:

$$\delta q = \sum_k T c_k d_e s_k - \sum_k T (\underline{s}_k - s_k) d_e c_k. \quad (3.3.3)$$

Фигурирующая во втором члене этого выражения разность между удельной энтропией переносимого вещества \underline{s}_k и её парциальной удельной величиной как действительным приращением энтропии смеси при вводе единицы его массы s_k при постоянной температуре и давлении характеризует тепловые эффекты, возникающие в процессе смесеобразования вследствие неаддитивности энтропий компонентов. Такого рода изотермические эффекты, сопровождающие ввод k -го вещества, были впервые рассмотрены еще в рамках псевдотермостатической теории Истменом (1926) и Вагнером (1929), которые назвали разность $\underline{s}_k - s_k$ "энтропией переноса" s_k^* (entropy of transfer), а соответствующую ей величину

$$q_k^* = T(\underline{s}_k - s_k) = T s_k^*. \quad (3.3.4)$$

- “теплотой переноса”¹⁾. В представлении Истмена и Вагнера q_k^* - это теплота, которую необходимо подвести к системе из окружающей среды (или отвести от системы), чтобы поддержать неизменной ее температуру при вводе в систему единицы количества k -го вещества. Существующая ТНП трактует ее несколько иначе - как энергию, переносимую единицей количества k -го вещества через поверхность, нормальную к потоку вещества, в отсутствие градиента температуры (Де Гроот, 1956, Хаазе, 1967). Однако в любом случае теплота переноса неразрывно связана с массообменом, и ее следует исключить из определения теплоты процесса в ее классическом понимании. Для этого необходимо, очевидно, вычесть теплоту переноса из общего изменения внутренней тепловой энергии. Это и осуществляется в выражении (3.3.3), которое, таким образом, является наиболее близким к ее классическому пониманию как части энергообмена, не связанной с массообменом.

Используя выражение (3.3.1), а также уравнения баланса (1.2.2) и (3.2.2), получим точное выражение потока тепла \mathbf{j}_q в открытых системах, которое учитывает как необратимость процесса ($d_e s_k \neq ds_k$) так и наложение процессов теплообмена и массообмена, т.е. перенос внутренней энергии потоками вещества \mathbf{j}_k :

$$\rho dq/dt = -\nabla \cdot \mathbf{j}_q = \rho T d_e s/dt - \sum_k \rho T \underline{s}_k d_e c_k/dt = -T(\nabla \cdot \mathbf{j}_s - \sum_k \underline{s}_k \nabla \cdot \mathbf{j}_k). \quad (3.3.5)$$

Сопоставляя это выражение с (3.3.1), находим, что оно отличается не только тем, что в нем вместо μ_k , h_k или s_k фигурирует \underline{s}_k , но и тем, что в его правой части суммируются только скалярные величины $\nabla \cdot \mathbf{j}_s$ и $\underline{s}_k \nabla \cdot \mathbf{j}_k$. В то же время выражение (3.3.5) сохраняет преимущества определения потока тепла как величины, инвариантной по отношению к началу отсчета энергии или характеристиче-

¹⁾ В литературе встречаются и другие определения данной величины. Так, Хаазе (1967) называет энтропией переноса величину \underline{s}_k . Мы придерживаемся наиболее употребимых определений (Де Гроот, 1956), понимая (вслед за Истменом) под энтропией переноса величину $s_k^* = q_k^*/T$.

ской скорости диффузии (Хаазе, 1967). Дополненные независимостью теплообмена от массообмена и работы, эти преимущества приведут в дальнейшем к новым возможностям исследования необратимых процессов.

Аналогичный подход следует применить и к нахождению точного выражения работы расширения в необратимых процессах, которое также учитывало бы как наличие внутренних источников объема $d_i v$ (возможность его самопроизвольного увеличения при расширении газа в пустоту, как в известных опытах Джоуля), так и наложение процессов, т.е. изменение объема вследствие переноса k -х компонентов. Как и теплота, работа расширения в классической термодинамике понимается как процесс, не связанный с переносом вещества через границы системы (последний, как известно, сопровождается работой иного рода, именуемой работой ввода). Поэтому для выделения объемной деформации, вызванной исключительно совершением работы расширения, вычтем из обратимой части изменения объема системы единичной массы $d_e v$ ту его составляющую $\sum_k p \underline{v}_k d_e c_k$, которая обусловлена переносом k -х веществ с удельным объемом \underline{v}_k . В литературе отсутствуют какие-либо сведения об этой величине; не имеет она и специфического названия. По аналогии с \underline{s}_k величину \underline{v}_k следовало бы назвать переносимым объемом. Можно предположить, что \underline{v}_k близок к удельному объему чистого k -го вещества при той же температуре и давлении, что и в смеси, однако это предположение требует экспериментальной проверки. В общем случае величина \underline{v}_k отличается от парциального удельного объема этого же вещества в смеси v_k , который может быть как положительным, так и отрицательным. Это отличие также обусловлено взаимодействием компонентов и проявляется в объемных эффектах, наблюдаемых при смешении (растворении) различных веществ. Эти эффекты играют заметную роль в процессах бародиффузии и седиментации, а также в термомеханических эффектах (Эткин, 1991). Поэтому при строгом подходе их необходимо учитывать при определении потока энергии, обусловленного механической работой, которую чаще всего без каких-либо обоснований выражают членом $p \cdot v$ или $\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}$, игнорируя возможность изменения объема в результате релаксационных процессов (например, рест-

руктуризации). Учитывая, что $v = \sum_k v_k c_k$ и повторяя те же действия, найдем выражение для элементарной работы расширения (Эткин, 1988):

$$\delta w = p d_e v - \sum_k p \underline{v}_k d_e c_k = \sum_k p c_k d_e v_k - \sum_k p (\underline{v}_k - v_k) d_e c_k. \quad (3.3.6)$$

Как и в случае теплообмена, работа расширения в этом выражении определяется изменением объемов компонентов за вычетом объемных эффектов $p(\underline{v}_k - v_k)$, связанных с вводом k -х веществ.

В отсутствие внутренних источников объема выражение (3.3.6) можно переписать в виде:

$$\rho dw/d\tau = \rho p d_e v/d\tau - \sum_k \rho p \underline{v}_k d_e c_k/d\tau = p(\nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_k \underline{v}_k \nabla \cdot \mathbf{j}_k). \quad (3.3.7)$$

Найденные здесь аналитические выражения теплоты и работы расширения (3.3.5) и (3.3.7) учитывают все основные особенности реальных процессов, состоящие в их нестатичности (конечной скорости), необратимости (наличии внутренних источников координат) и в возможности изменения их координат при наложении некоторых других процессов. Поэтому эти выражения являются наиболее точными. Располагая ими, можно по обратному балансу найти аналитическое выражение массообмена (это будет сделано чуть позже). Наряду с полученным выше основным уравнением термокинетики, сохраняющим силу для необратимых процессов, это дает наиболее полное на сегодняшний день решение проблемы термодинамических неравенств.

3.4. Отыскание движущих сил процессов переноса и преобразования энергии

Как следует из выражения (3.1.13), характер движущих сил X_i и потоков \mathbf{j}_i зависит от того, каким образом разбит поток энергии \mathbf{j}_e на отдельные составляющие. В уравнении (3.1.14) это осуществлено на основе потоков энтропии и k -х веществ. Возможно так-

же деление \mathbf{j}_e на основе потоков кинетической, потенциальной и внутренней энергии, а также их конвективных и кондуктивных составляющих (Ле Гроот, 1956; Хаазе, 1964, Дьярмати, 1974). Такой произвол в разложении потока энергии или производства энтропии на составляющие характерен для теории необратимых процессов и вполне приемлем, когда слагаемые $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i$ характеризуют мощность разнородных процессов рассеяния энергии, соотношение между которыми не играет роли. Однако такой произвол совершенно недопустим, когда речь идет о процессах полезного преобразования энергии, поскольку он приводит к неоднозначной оценке эффективности преобразователей энергии. Исключить этот произвол можно с помощью условий однозначности исследуемых процессов, которые привлекаются, как известно, при решении любых задач теплофизики. Особое значение приобретает учет условий однозначности при нахождении движущих сил процессов диффузии, осмоса, фильтрации, термодиффузии, седиментации, электрофореза, разделения смесей, преобразования энергии в нециклических машинах и т.п., словом везде, где речь идет о потоках материальных носителей энергии. Поэтому в первую очередь выясним влияние условий однозначности на точное аналитическое выражение той части энергообмена, которая связана с вводом в систему k -х веществ и может быть названа для краткости *энергомассообменом*. Для нахождения количественной меры этого процесса δe_k обратимся к уравнению (3.1.14), представив его в дифференциальной (субстанциональной) форме и выразив члены его первой суммы через содержательные переменные для случая нейтральных и малоподвижных компонентов ($\mu_k^* = \mu_k$):

$$\rho de/dt = -T\nabla \cdot \mathbf{j}_s - p\nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_k \mu_k \nabla \cdot \mathbf{j}_k + \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i. \quad (3.4.1)$$

Как и в соотношении Гиббса (1.3.1), первые два члена правой части этого уравнения не соответствуют приведенным выше точным аналитическим выражениям теплоты и работы в открытых системах (3.3.5) и (3.3.7), поскольку содержат в себе диффузионную составляющую. Поэтому и третий член (3.4.1) не характеризу-

ет энергомассообмен как независимый от теплообмена и работы вид энергообмена. Действительно, химический потенциал k -го компонента как производная $\mu_k = (\partial U / \partial M_k)_{S,V}$ определяется изменением внутренней энергии системы при вводе в нее единицы массы этого вещества в условиях постоянства полной энтропии S и объема V системы. Однако если условие $V = const$ легко контролируется, то обеспечение постоянства энтропии в процессе диффузии весьма и весьма проблематично. В этом случае нет никакой уверенности в том, что термодинамическая сила переноса k -го компонента $\mathbf{X}_k = -\nabla \mu_k$ соответствует реальным условиям протекания этого процесса. Выясним, как видоизменяется эта сила при изменении условий однозначности. Сначала заменим член $T\nabla \cdot \mathbf{j}_s$ выражением (3.3.5), т.е. выделим теплообмен как независимый от диффузии член уравнения баланса энергии. Тогда уравнение (3.4.1) примет вид:

$$\rho de/dt = \rho dq/dt - p\nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_k \psi_k^{oc} \nabla \cdot \mathbf{j}_k + \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i. \quad (3.4.2)$$

Здесь $\psi_k^{oc} = \mu_k + T\underline{s}_k$ - потенциал, названный нами ранее *осмотическим* в связи с тем, что условия $\delta q = 0$ и $V = const$ характерны для этого процесса (Эткин, 1991, 1992). Следовательно, движущая сила этого процесса $\mathbf{X}_k^{oc} = -\nabla \psi_k^{oc}$. Сопряженный с ней кондуктивный поток энтропии $\mathbf{j}_s^{конд}$ можно найти как частное от деления потока тепла \mathbf{j}_q , определяемого выражением (3.3.5), на его температуру T .

Используя известное термодинамическое соотношение $\mu_k = h_k - Ts_k$, легко показать, что осмотический потенциал компонента равен сумме его парциальной энтальпии h_k и теплоты переноса данного компонента $q_k^* = T(\underline{s}_k - s_k)$:

$$\psi_k^{oc} = h_k + T(\underline{s}_k - s_k) = h_k + q_k^*. \quad (3.4.3)$$

То, что теплота переноса, исключенная из выражения теплообмена, вошла в другую часть уравнения баланса энергии (в выражение энергомассообмена), вполне закономерно, поскольку баланс энергии при этом не должен нарушаться. Тем не менее, как мы убедимся в следующей главе, такая перегруппировка слагаемых соот-

ношения Гиббса позволяет найти для каждого независимого процесса ту единственную (результатирующую) силу, которая порождает этот процесс и исчезает вместе с одноименным потоком (Эткин, 1989). Нахождение такой силы существенно облегчает анализ необратимых процессов.

Легко заметить, что для невзаимодействующих компонентов ($\underline{s}_k = s_k$, $\underline{h}_k = h_k$) осмотический потенциал приобретает смысл удельной энтальпии переносимого компонента h_k , а в еще более частном случае однокомпонентной системы - ее удельной энтальпии h , отрицательный градиент которой $-\nabla h$ играет, как известно, роль единственной движущей силы процесса переноса газа (Андрющенко, 1975; Кириллин, Сычев, Шейндлин, 1974). Таким образом, даже в одних и тех же изохорно-адиабатических процессах переноса потенциал компонента видоизменяется в зависимости от термодинамических свойств конкретных систем, входящих в условия однозначности, что вполне естественно.

Найдем теперь потенциал компонента в условиях, когда процесс диффузии не осложнен не только теплообменом, но и объемными эффектами ($\underline{v}_k - v_k \neq 0$). Подставляя в уравнение (3.4.1) вместо $p\nabla \cdot \underline{v}$ выражение (3.3.6), имеем:

$$\rho de/d\tau = \rho dq/d\tau - \rho dw/d\tau - \sum_k \psi_k^{\text{diff}} \nabla \cdot \underline{j}_k + \sum_{i=1}^n \underline{X}_i \cdot \underline{j}_i, \quad (3.4.4)$$

где $\psi_k^{\text{diff}} = \mu_k + T\underline{s}_k - p\underline{v}_k$ - потенциал, который был назван нами ранее *диффузионным* (Эткин, 1991). Используя известное выражение химического потенциала $\mu_k = u_k - Ts_k + pv_k$, нетрудно убедиться, что этот потенциал содержит в себе помимо парциальной внутренней энергии величины, определяющие не только тепловые, но и объемные эффекты, характерные для процесса смешения (растворения) взаимодействующих компонентов:

$$\psi_k^{\text{diff}} = \underline{u}_k + T(\underline{s}_k - s_k) - p(\underline{v}_k - v_k). \quad (3.4.5)$$

Для такого случая поток энергии с k -м веществом определяется выражением:

$$\rho de_k/dt = - \psi_k^{\text{diff}} \nabla \cdot \mathbf{j}_k . \quad (3.4.6)$$

В системах, где взаимодействием компонентов можно пренебречь, парциальные величины u_k , s_k и v_k становятся тождественными их значениям для чистых веществ при тех же температуре и давлении, а диффузионный потенциал приобретает смысл удельной парциальной внутренней энергии компонента u_k . Поскольку $u_k = (\partial U / \partial M_k)_{p,T}$, этот случай соответствует изобарно-изотермической диффузии невзаимодействующих компонентов. То обстоятельство, что потенциал компонента в общем случае включает в себя тепловые и объемные эффекты, позволит в дальнейшем найти эффекты наложения без применения соотношений взаимности и выразить их исключительно через термодинамические переменные (Эткин, 1992).

3.5. Нахождение общего вида кинетических уравнений

Известно, что решение задач математической физики, в том числе термодинамики и гидродинамики, требует привлечения наряду с дифференциальными уравнениями, описывающими исследуемое явление, условий его однозначности. В классической термодинамике такие условия задаются уравнениями состояния исследуемых систем. Применительно к процессам переноса и преобразования энергии это означает необходимость привлечения извне уравнений переноса, характеризующих зависимость какого-либо потока \mathbf{j}_i от действующих в системе термодинамических сил \mathbf{X}_i . Без них основное уравнение термокинетики (3.1.14) столь же бесплодно, как и уравнения классической термодинамики - в отсутствие уравнений состояния исследуемых систем. В теории необратимых процессов такие законы постулируются в их наиболее простой (линейной) форме и закладываются в основание теории при

доказательстве соотношений взаимности (Онсагер, 1931). Это обстоятельство находится в резком противоречии с термодинамикой, которая сама по себе, как известно, остается справедливой независимо от вида уравнений состояния, которые она привлекает извне в качестве своего рода условий однозначности для замыкания системы ее уравнений (Гухман, 1986; Кричевский, 1970; Путилов, 1971). Хотя конкретная форма таких уравнений определяется из опыта, термодинамика предъявляет определенные требования к их числу и накладывает некоторые ограничения на характер взаимосвязи фигурирующих в них параметров состояния, который вытекает из свойств их полного дифференциала. Поэтому представляет интерес выяснить характер ограничений, накладываемых термокинетикой на характер феноменологических уравнений переноса и преобразования энергии, и показать, что они играют по отношению к ней ту же роль, что и уравнения состояния - по отношению к термостатике.

Предположим, что произвольная система располагает n скалярными и m векторными степенями свободы, характеризующимися соответственно координатами Θ_i ($i=1,2,\dots,n$) и \mathbf{Z}_j ($j=1,2,\dots,m$), то в соответствии с принципом различимости процессов ее состояние полностью определяется набором $n+m$ независимых параметров состояния Θ_i и \mathbf{Z}_j . Поскольку же наряду с координатами Θ_i и \mathbf{Z}_j в основное тождество термокинетики (2.6.3) входит $n+m$ производных переменных Ψ_i и \mathbf{X}_j , то их общее число составляет уже $2(n+m)$. Ввиду того, что независимыми из них являются только $2(n+m)$ переменных, то между ними должно существовать $n+m$ уравнений связи общего вида

$$\Psi_i = \Psi_i(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n; \mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_m), \quad (3.5.1)$$

$$\mathbf{X}_j = \mathbf{X}_j(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n; \mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_m). \quad (3.5.2)$$

Такие соотношения носят название уравнений состояния. Располагая уравнениями (3.5.2), любую из m неравновесных координат \mathbf{Z}_i можно представить в функции $n+m$ переменных состояния, например, n термостатических координат состояния Θ_i и m термодинамических сил \mathbf{X}_j :

$$\mathbf{Z}_i = \mathbf{Z}_i(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n; \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_m). \quad (3.5.3)$$

Примером таких уравнений являются уравнения состояния так называемых «сложных» систем (Сычѳв, 1970), например, диэлектриков и магнетиков, содержащие наряду с температурой и объемом векторы поляризации $\mathbf{Z}_1 = \mathbf{P}$ или намагничивания $\mathbf{Z}_2 = \mathbf{M}$ (в этом случае $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2$ - напряженности электрического и магнитного поля \mathbf{E} и \mathbf{H}).

Беря полную производную по времени от выражения (3.5.3) и учитывая, что в стационарных процессах (где $\Theta_i, \mathbf{X}_j = const$), производные по времени от координат \mathbf{Z}_i процессов переноса характеризуют потоки \mathbf{J}_i , имеем:

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_i(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n; \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_m). \quad (3.5.4)$$

Таким образом, общий вид законов переноса вытекает из общей формы уравнений состояния рассматриваемой системы и вместе с ними входят в число условий однозначности, необходимых для учета ее конкретных свойств. Рассмотрим с этих позиций вопрос о требованиях, предъявляемых термокинетикой к уравнениям переноса, и покажем, что матричная (онсагеровская) форма законов переноса являются прямым следствием этих требований применительно к взаимосвязанным процессам.

Поскольку конкретная форма таких уравнений устанавливается на основе опыта, сам факт их существования уже является достаточным основанием, чтобы отнести потоки \mathbf{J}_i к функциям неравновесного состояния. Последнее обстоятельство никоим образом не следовало из существующей теории необратимых процессов, поскольку последняя не включала термодинамические силы в число переменных состояния системы, полагая (в соответствии с гипотезой локального равновесия), что это состояние вполне характеризуется тем же набором переменных, что и в равновесии. Принадлежность потоков к функциям неравновесного состояния особенно очевидна для изолированных систем, для которых все происходящее в них определяется исключительно свойствами самой системы.

Уравнение (3.5.4) можно записать в более компактной форме:

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_i(\Theta_j; \mathbf{X}_j). \quad (j = 1, 2, \dots, n). \quad (3.5.5)$$

Рассматривая релаксационный поток как функцию неравновесного состояния, задаваемую уравнением (3.5.5), полный дифференциал \mathbf{J}_i можно записать в виде:

$$d\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n (\partial \mathbf{J}_i / \partial \Theta_j) d\Theta_j + \sum_{j=1}^n (\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{X}_j) d\mathbf{X}_j \quad (j \neq i). \quad (3.5.6)$$

Интегрируя это выражение от состояния равновесия (где все потоки \mathbf{J}_i и силы \mathbf{X}_j обращаются в нуль) сначала по Θ_j при $\mathbf{X}_j = 0$, а затем по \mathbf{X}_j при $\Theta_j = \text{const}$ (с учетом независимости изменений любого параметра состояния от пути интегрирования), имеем:

$$J_i = \sum_{j=1}^n \int_{\Theta_0}^{\Theta_j} (\partial J_i / \partial \Theta_j) d\Theta_j + \sum_{j=1}^n \int_0^{X_j} (\partial J_i / \partial X_j) dX_j. \quad (3.5.7)$$

Первая сумма в этом выражении обращается в нуль, поскольку при $\mathbf{X}_j = 0$ никакие изменения координат Θ_j не могут вызвать потока \mathbf{J}_i . Что же касается второй суммы, то ее можно представить в более компактном виде, введя обозначение

$$L_{ij} \equiv (\partial J_i / \partial X_j) \quad (j \neq i). \quad (3.5.8)$$

Тогда

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n \int_0^{X_j} L_{ij} d\mathbf{X}_j. \quad (3.5.9)$$

Если коэффициенты L_{ij} постоянны (т.е. не зависят ни от термостатических параметров Θ_j , ни от термодинамических сил \mathbf{X}_j), интегрирование (3.5.9) непосредственно приводит к линейным феноменологическим законам Онсагера

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{X}_j. \quad (3.5.10)$$

Таким образом, постулат Онсагера в принципе может быть обоснован термодинамически как следствие допущения о взаимосвязи потоков ($L_{ij} \neq 0$). Более общим является случай, когда феноменологические коэффициенты L_{ij} зависят от термостатических переменных Θ_x ($x=1,2,\dots,n$), т.е. $L_{ij} = L_{ij}(\Theta_x)$. Если при этом $L_{ij} \neq L_{ij}(\mathbf{X}_j)$, интегрирование (3.5.9) также приводит к линейным феноменологическим законам вида

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij}(\Theta_x) \mathbf{X}_j. \quad (3.5.11)$$

Если при этом потоки \mathbf{J}_i не зависят от «чужеродных» сил \mathbf{X}_j ($j \neq i$), т.е. $(\partial j_i / \partial X_j) = 0$, интегрирование (3.5.9) приводит к так называемой «диагональной» форме линейных феноменологических законов

$$\mathbf{J}_i = L_{ii} \mathbf{X}_i. \quad (3.5.12)$$

Такая форма присуща, в частности, известным законам теплопроводности (Фурье), электропроводности (Ома), диффузии (Фика), фильтрации (Дарси) и вязкого трения (Ньютона). Это обстоятельство указывает на то, что требование Онсагера о независимости коэффициентов L_{ij} от каких-либо параметров состояния выходит за рамки экспериментов и потому является чрезмерным¹⁾.

1) Следует отметить, что требование постоянства коэффициентов L_{ij} составляет существенную часть принципа линейности Онсагера и носит принципиальный характер. Действительно, силы X_i в теории Онсагера являются 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 (3.5.11).

Ещё более общим является случай, когда феноменологические коэффициенты L_{ij} зависят не только от термостатических переменных Θ_x , но и от сопряженных с потоками \mathbf{J}_i (одноименных им) сил \mathbf{X}_i . Тогда интегрирование выражений (3.5.9) приводит к нелинейным феноменологическим законам, которые после вынесения за знак интеграла некоторого усредненного в диапазоне сил от 0 до \mathbf{X}_i значения коэффициентов $L_{ij}(\Theta_x, \mathbf{X}_j)$, равного $\bar{L}_{ij}(\Theta_x, \mathbf{X}_j)$, могут быть представлены в линеаризованной форме :

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n \bar{L}_{ij}(\Theta_x, \mathbf{X}_j). \quad (3.5.13)$$

Наконец, возможен также случай, когда потоки \mathbf{J}_i возникают, начиная от некоторого «порогового» значения \mathbf{X}_{jo} сил \mathbf{X}_j . Таковы, в частности, системы, в которых наблюдаются гистерезисные явления. В таком случае интегрирование (3.5.9) следует осуществлять, очевидно, от \mathbf{X}_{jo} , так что уравнения (3.5.13) принимают вид:

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n \bar{L}_{ij}(\Theta_x, \mathbf{X}_j)(\mathbf{X}_j - \mathbf{X}_{jo}). \quad (3.5.14)$$

Таким образом, в рамках термокинетики получают обоснование как линейные, так и нелинейные уравнения процессов переноса.

3.6. Доказательство обобщенных соотношений взаимности

Введение дополнительных параметров пространственной неоднородности \mathbf{X}_i и \mathbf{Z}_i позволяет устранить еще одну трудность, препятствующую распространению теории на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия. Речь идет об отсутствии термодинамического доказательства соотношений взаимности для нелинейных систем, каковыми по большей части являются энерго-

преобразующие устройства. Для устранения этого пробела обратимся к термодинамическому тождеству (2.6.3):

$$dE \equiv \sum_{i=1}^n \Psi_i d\Theta_i - \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i.$$

Путем преобразований Лежандра $\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i = d(\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{Z}_i) - \mathbf{Z}_i \cdot d\mathbf{X}_i$ можно представить в виде:

$$d(E + \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{Z}_i) = \sum_{i=1}^n \Psi_i d\Theta_i + \sum_{i=1}^n \mathbf{Z}_i \cdot d\mathbf{X}_i. \quad (3.6.1)$$

Выражение в скобках в левой части этого равенства представляет собой комбинацию параметров состояния неравновесной системы и потому также является параметром состояния (имеющим смысл энергии Гиббса поливариантной системы). Отсюда на основании свойств полного дифференциала этого параметра (независимости его второй производной от порядка дифференцирования по переменным Θ_i и \mathbf{Z}_i) следует ряд так называемых соотношений Максвелла, включающих дополнительные соотношения между параметрами неравновесности \mathbf{X}_i и \mathbf{Z}_i :

$$\left(\frac{\partial Z_i}{\partial X_j} \right)_{X_i} = \left(\frac{\partial Z_j}{\partial X_i} \right)_{X_j}. \quad (3.6.2)$$

Располагая этими соотношениями, несложно перейти к обобщенным соотношениям взаимности. С этой целью возьмем полную производную по времени от обеих частей равенства (3.6.2):

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial Z_i}{\partial X_j} \right)_{X_i} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial Z_j}{\partial X_i} \right)_{X_j}. \quad (3.6.3)$$

В стационарных необратимых процессах (где $\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j = \text{const}$) эта операция относится только к координатам \mathbf{Z}_i и \mathbf{Z}_j , полные произ-

водные по времени от плотности которых в этих условиях дают в соответствии с (2.6.6) потоки \mathbf{J}_i и \mathbf{J}_j . Поэтому выражение (3.6.3) можно переписать в виде:

$$\left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{X_i} = \left(\frac{\partial J_j}{\partial X_i} \right)_{X_j}. \quad (3.6.4)$$

Такого рода соотношения между потоками и силами было впервые получено Л.Онсагеом (1931) как следствие соотношений взаимности (1.2.6), доказанных им применительно к скалярным процессам релаксации в их линейном приближении. Это придавало соотношениям (3.6.4) частный характер. Опыт показывает, однако, что эти соотношения выполняются и там, где условия симметрии (1.2.6) нарушаются, в частности, в химических реакциях, подчиняющихся экспоненциальным законам Гульдберга и Вааге (Эткин, 1982), а также в нелинейных процессах диффузии и фильтрации в мембранах конечной толщины (Эткин, 1983). Последнее свидетельствует о том, что соотношения (3.6.4), названные нами *дифференциальными соотношениями взаимности*, имеют в действительности более общий характер, чем условия симметрии (1.2.6). Впервые это обстоятельство осознал, по-видимому, Риссельберг (Risselberghe, 1962), предложивший называть их «обобщенными соотношениями взаимности». Хотя попытки термодинамического обоснования этих соотношений предпринимались неоднократно (Gyarmati, 1958, 1960; Li, 1958, 88. Pitzer, 1961, Risselberghe, 1962), приемлемое решение этого вопроса оказалось возможным только после введения дополнительных координат процессов переноса \mathbf{Z}_i , обладающих специфическими свойствами - способностью изменяться в стационарных процессах. В этом отношении предложенное здесь термодинамическое доказательство обобщенных соотношений взаимности дополняет данное нами ранее (Эткин, 1979, 1984, 1989), отличаясь от предшествующих большей простотой.

Аналогичным путем можно получить альтернативную форму соотношений (3.6.4), если воспользоваться непосредственно выражением (2.6.3) без применения к нему преобразований Лежандра.

В таком случае из этого тождества на основании свойств полного дифференциала следует:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Z_j} \right)_{Z_i} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial Z_i} \right)_{Z_j}. \quad (3.6.5)$$

Повторяя те же операции, что и в (3.6.3), приходим к дифференциальным соотношениям взаимности в виде:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial J_j} \right)_{J_i} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial J_i} \right)_{J_j}. \quad (3.6.6)$$

Как и (3.6.4), эти соотношения указывают на равенство взаимных влияний разнородных потоков и их движущих сил и потому имеют больше оснований называться соотношениями взаимности, нежели условия симметрии или антисимметрии матрицы феноменологических коэффициентов (1.2.6) или (1.2.7). Нетрудно заметить, что соотношения взаимности Онсагера (1.2.6) являются следствием соотношений (2.6.4) при их применении к линейным феноменологическим законам Онсагера (1.2.5) или (3.5.10). Действительно, применяя к ним операцию дифференцирования (3.6.4), имеем:

$$(\partial J_i / \partial X_j) = L_{ij} = (\partial J_j / \partial X_i) = L_{ji}. \quad (3.6.7)$$

Аналогичным образом можно получить условия симметрии матрицы коэффициентов сопротивления $R_{ij} = L_{ij}^{-1}$, если представить феноменологические законы Онсагера в виде:

$$\mathbf{X}_i = \sum_{j=1}^n R_{ij} \mathbf{J}_j. \quad (3.6.8)$$

Действительно, применяя к этому выражению соотношения (3.6.6), имеем:

$$R_{ij} = R_{ji} . \quad (3.6.9)$$

Предложенное термодинамическое обоснование соотношений взаимности показывает, что последнее отнюдь не является следствием обратимости во времени микропроцессов и не нуждаются в допущениях относительно непосредственной близости системы к равновесию, постоянства всех феноменологических коэффициентов и линейности законов затухания флуктуаций, положенных в основу их доказательства. Все это вместе с вышеизложенным существенно расширяет сферу применимости как этих соотношений, так и теории необратимых процессов в целом.

Глава 4. **ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ**

Данное выше обобщение теории необратимых процессов на системы, совершающие полезную внешнюю работу, позволяет поставить вопрос об установлении общих закономерностей нестатических процессов переноса и преобразования энергии. Особенность подхода к решению указанной задачи с позиций термокинетики будет заключаться прежде всего в единстве термодинамического описания кинетики процессов на стыке различных научных дисциплин

независимо от их природы. Такой подход предполагает, что все индивидуальные особенности различных форм энергии, а также специфика систем, в которых протекают исследуемые процессы, учитываются условиями однозначности исследуемых процессов, которые привлекаются термокинетикой извне для замыкания системы ее уравнений. Это позволяет сделать еще один шаг в направлении синтеза теорий переноса и преобразования энергии.

Другая особенность предлагаемого подхода будет состоять в применении единого метода исследования, который в отличие от псевдотермостатики В. Томсона или квазитермодинамики Л. Онсагера не исключает из рассмотрения какую-либо (необратимую или обратимую) часть реальных явлений и использует математический аппарат термокинетики, пригодный для процессов с любой степенью необратимости. Это существенно расширит возможности термокинетики в приложении к реальным процессам.

Еще одна особенность предстоящего исследования будет состоять в учете не только скорости, но и производительности исследуемых процессов, что позволит вскрыть взаимосвязь их мощности и заложить основы теории подобия процессов энергопревращения. Последняя облегчает перенос результатов исследования одних технических систем на другие (малоизученные) и предлагает универсальные нагрузочные характеристики силовых и технологических установок, приближающие термодинамическую оценку предельных возможностей необратимых процессов к реальности.

4.1. Единство процессов переноса и преобразования энергии

Рассмотрим произвольную систему, осуществляющую установившийся процесс преобразования некоторой i -й формы энергии в j -ю. Поскольку такая система имеет, как правило, конечные размеры, для ее анализа необходим переход от локальной формы закона сохранения энергии (3.1.14) к интегральной, записанной для системы в целом:

$$dE/dt = - \sum_{i=1}^n \int_V \psi_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i dV + \sum_{i=1}^n \int_V \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i dV. \quad (4.1.1)$$

Члены последней суммы этого выражения характеризуют, как уже отмечалось во 2-й главе, полезную работу, совершаемую над системой ($\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i > 0$ при $dE/dt > 0$) или самой системой ($\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i < 0$), и соответствуют разложению $\nabla \cdot \psi_i \mathbf{j}_i$ в условиях $\nabla \cdot \mathbf{j}_i = 0$. Это означает, что в процессе совершения полезной работы поток $\mathbf{j}_i \neq \mathbf{j}_i(\mathbf{r})$, т.е. сохраняет свою величину при пересечении границ элемента объема dV . Учитывая это и представляя элементы объема в виде произведения $dV = d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{f}$, где $d\mathbf{f}$ - векторный элемент поверхности, ориентированный по нормали к потоку \mathbf{j}_i , последнюю сумму выражения (4.1.1) можно представить в виде:

$$N^e = \sum_{i=1}^n \int_V \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i dV = \sum_{i=1}^n \int_f \mathbf{j}_i \cdot \left(\int_r \mathbf{X}_i d\mathbf{r} \right) \cdot d\mathbf{f}. \quad (4.1.2)$$

Поскольку в стационарных полях $\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{r} = - (d\mathbf{r} \cdot \nabla) \psi_i = - d\psi_i$, то в результате интегрирования (4.1.2) в предположении постоянства \mathbf{j}_i по сечению потока f находим:

$$N^e = - \sum_{i=1}^n \int_f \Delta \psi_i \mathbf{j}_i \cdot d\mathbf{f} = \sum_{i=1}^n \bar{J}_i (\bar{\psi}'_i - \bar{\psi}''_i). \quad (4.1.3)$$

Здесь $\bar{J}_i = \int \mathbf{j}_i \cdot d\mathbf{f}$ - полный (интегральный) поток i -й координаты Θ_i (i -го энергоносителя); $\Delta \psi_i = \bar{\psi}''_i - \bar{\psi}'_i$, где $\bar{\psi}'_i$, $\bar{\psi}''_i$ - усредненные по сечению потока f значения обобщенного потенциала ψ_i .

Как видим, необходимым условием осуществления процесса преобразования i -й формы энергии какой-либо макронеоднородной (сплошной или прерывной, в том числе "расширенной") системой является наличие в ней соответствующего потока \bar{J}_i , пересекающего области с различным значением сопряженного с ним обобщенного потенциала ψ_i . Для тепловых машин эту роль выполняет поток энтропии \mathbf{J}_s , сопряженный с перепадом среднеинте-

гральных температур на входе \bar{T}' и выходе \bar{T}'' преобразователя энергии; для электрических машин - электрический ток \mathbf{J}_e , сопряженный с перепадом электрического потенциала $\Delta\varphi$; для концентрационных элементов - компоненты системы, пересекающие области с различным значением химического потенциала компонента; для механических двигателей - поток газа или жидкости между областями с различным значением энтальпии и т.п. Этот отличительный признак процессов энергопревращения - перенос соответствующей термостатической величины Θ_i в поле сил \mathbf{X}_i - характерен и для *микронеоднородных* систем. Действительно, само понятие потока какой-либо величины через границы элементарных объемов системы предполагает, что в ней имеются подсистемы, откуда поток "вытекает", и куда он "втекает", т.е. подсистемы, противоположным образом изменяющие некоторые свои свойства в процессе преобразования энергии. Роль таких подсистем могут играть смещающиеся в противоположные стороны элементы объема деформируемых тел, электроны и "дырки" в полупроводниках, положительные и отрицательные ионы в электролитах, противоположные заряды или полюса электрических и магнитных диполей и т.п.

Это означает, что любая система, участвующая в процессе преобразования энергии (будь то источник технически пригодной энергии, само преобразующее устройство или объект работы), всегда должна рассматриваться как расширенная (неоднородная) система, различные части которой противоположным образом изменяют свое состояние. Такие изменения состояния и представляют собой в самом широком смысле ту "компенсацию" за процесс преобразования энергии, необходимость которой доказывал Р.Клаузиус.

Вытекающая отсюда необходимость располагать как источниками, так и приемниками энтропии, заряда, вещества, импульса и т.п. еще раз подчеркивает универсальность принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. При этом из (4.1.3) естественным образом следует обобщенное понятие абсолютного КПД любого энергопреобразующего устройства как *степени преобразования энергии i-го рода* η_i , выражающейся отношением мощности этого процесса N_i к потоку энергии на входе в преобразователь $\bar{J}_{ei} = \bar{\Psi}'_i \bar{J}_i$:

$$\eta_i = N_i / \bar{J}_{ei} = 1 - \bar{\psi}'_i / \bar{\psi}_i . \quad (4.1.4)$$

Согласно этому выражению, абсолютный КПД определяется исключительно соотношением среднеинтегральных значений соответствующего обобщенного потенциала и при постоянстве этого соотношения не зависит от свойств рабочего тела. Этот вывод обобщает известную теорему Карно для идеальных тепловых машин, еще раз подтверждая вывод о том, что законы преобразования теплоты, установленные термодинамикой, являются всего лишь частным случаем универсальных законов природы, справедливых для любых форм энергии.

Покажем теперь, что выражение (4.1.4) сохраняет силу и для циклических тепловых машин. Для этого установим взаимосвязь среднетермодинамических температур в процессах подвода и отвода тепла \bar{T}_1 и \bar{T}_2 со среднеинтегральными температурами потоков энтропии на входе и выходе установки \bar{T}_s' и \bar{T}_s'' . Если ΔS_1 и ΔS_2 характеризуют изменение энтропии рабочего тела в процессе подвода и отвода тепла Q_1 , Q_2 в каком-либо цикле, а Δt_1 и Δt_2 - длительности этих процессов, то полные потоки тепла J_q' и J_q'' и энтропии J_s' и J_s'' определяются выражениями:

$$J_q' = Q_1 / \Delta t_1 ; J_q'' = Q_2 / \Delta t_2 ; \quad (4.1.5)$$

$$J_s' = \Delta S_1 / \Delta t_1 ; J_s'' = \Delta S_2 / \Delta t_2 . \quad (4.1.6)$$

Принимая во внимание, что потоки тепла и энтропии связаны между собой соотношением $J_q = \bar{T}_s J_s$, найдем:

$$\bar{T}_1 = Q_1 / \Delta S_1 = J_q' / J_s' = \bar{T}_s' , \quad (4.1.7)$$

$$\bar{T}_2 = Q_2 / \Delta S_2 = J_q'' / J_s'' = \bar{T}_s'' . \quad (4.1.8)$$

Тождественность температур, усредненных по времени подвода тепла к рабочему телу в теплообменном аппарате, температурам, усредненным по поверхности теплообмена, позволяет выразить

термический КПД произвольного цикла через параметры потока тепла:

$$\eta_t = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - \bar{T}_2/\bar{T}_1 = 1 - \bar{T}_s''/\bar{T}_s'. \quad (4.1.9)$$

Следовательно,

$$J_s' = J_q'/\bar{T}_s' = J_s'' = J_q''/\bar{T}_s'', \quad (4.1.10)$$

так что путем проведения границы системы по поверхности теплообмена с теплоисточником и теплоприемником действие циклической тепловой машины можно свести к действию установки прямого преобразования теплоты той же теоретической мощности N^e :

$$N^e = J_q'\eta_t = J_s'(\bar{T}_s' - \bar{T}_s'') = J_s'X_s, \quad (4.1.11)$$

где $X_s = (\bar{T}_s' - \bar{T}_s'')$ - движущая сила процесса переноса и преобразования тепла.

Выражение (4.1.3) позволяет представить любой вид полезной работы через содержательные переменные (в отличие от термостатики, где эта работа определяется по разности подводимой и отводимой теплоты $Q_1 - Q_2$). Это обстоятельство имеет принципиальное значение как для многоцелевых установок, совершающих несколько видов полезной работы, так и для одноцелевых установок, преобразующих некоторую i -ю форму энергии в j -ю. Последнее означает, что подводимая к установке и отводимая от нее мощность $N_i = \bar{X}_i \bar{J}_i > 0$, и $N_j = -\bar{X}_j \bar{J}_j < 0$ выражаются различными по смыслу и характеру движущими силами \bar{X}_i , \bar{X}_j и сопряженными с ними потоками \bar{J}_i и \bar{J}_j , т.е. энергопреобразующее устройство представляет собой двухпоточную систему типа четырехполюсника. Для наглядности на рис. 4.1 дана электрическая схема замещения такого устройства. Последнее как бы “пронизывается” двумя

разнородными потоками энергоносителя \bar{J}_i, \bar{J}_j , т.е. взаимодействует с двумя неравновесными (макро- или микронеоднородными) системами: *источником технической пригодной энергии* (эксергии) и с *объектом работы*. Задачей такого устройства является в самом общем смысле использование пространственной неоднородности в одних материальных объектах (источнике эксергии) для создания искусственной неоднородности в других (объекте работы).

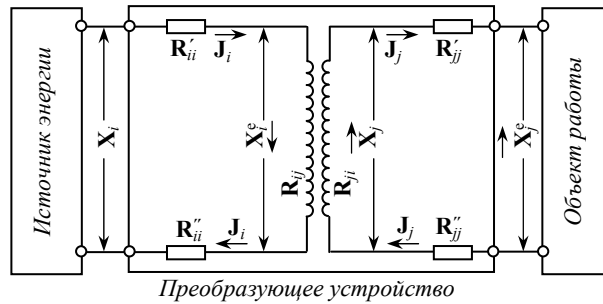


Рис. 4.1. Электрическая схема замещения энергопреобразующей системы.

Такое (функциональное) деление участвующих в процессе преобразования энергии материальных объектов подчеркивает *неразрывное единство процессов переноса и преобразования энергии* и обеспечивает необходимую общность постановки задачи о термодинамическом совершенстве процесса преобразования энергии в тепловых и нетепловых, циклических и нециклических машинах. С этой целью рассмотрим стационарный режим работы преобразователя энергии ($dE/dt = 0$; $dv/dt = 0$; $dc_k/dt = 0$, $ds/dt = 0$).

Поскольку в отсутствие химических превращений рабочего тела внутренние источники имеются лишь у энтропии ($\sigma_s \neq 0$), уравнение (4.1.1) принимает вид:

$$\int T_s dV = \sum_{i=1}^n \int \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i dV . \quad (4.1.12)$$

Подынтегральное выражение в левой части этого равенства представляет собой так называемую диссипативную функцию $T\sigma_s$,

так что выражение (4.1.12) в целом характеризует мощность процессов рассеяния в системе N^a . Для устройства, осуществляющего преобразование i -й формы энергии в j -ю, эта мощность равна, очевидно, разности подводимой к системе мощности $N_i = \bar{X}_i \bar{J}_i$ и преобразованной мощности $N_j = \bar{X}_j \bar{J}_j$, отводимой от устройства ($N_i > 0$; $N_j < 0$). Отсюда естественным образом вытекает еще одна мера термодинамического совершенства преобразующего устройства η_{ij} , представляющая собой отношение абсолютных значений мощности на его выходе и входе:

$$\eta_N = |N_j|/N_i = 1 - N^a/N_i = \bar{X}_j \bar{J}_j / \bar{X}_i \bar{J}_i \leq 1. \quad (4.1.13)$$

Это выражение весьма близко по смыслу к понятию *эксергетического КПД технических систем преобразования энергии и вещества*, который характеризует соотношение потоков эксергии на выходе и входе установки, связанных с преобразованием одного вида энергии в другой. Поскольку такие потоки эквивалентны понятию полезной мощности, мы будем называть величину η_N *эксергетическим КПД* $\eta_{ex}^{1)}$, чтобы избежать введения новых терминов. Этот КПД обладает тем преимуществом, что не зависит от величины “транзитных” потоков эксергии (т.е. потоков технически пригодной энергии, не испытывающих преобразования), а также от выбора начала отсчета любых форм энергии и эксергии. Он в одинаковой мере применим к техническим системам, осуществляющим прямое и обратное преобразование энергии (в частности, к установкам, работающим по прямым и обратным циклам. К тому же этот КПД более объективно отражает степень использования возможностей преобразования энергии, предоставляемых конструктору источником технически пригодной энергии. Его применение делает установки более сопоставимыми по степени совершенства протекающих в них процессов. Если, например, сопоставлять между собой абсолютный КПД магнетогидродинамических генераторов

¹⁾ Такое название предпочтительнее в связи с тем, что понятие относительного КПД применяется обычно к соотношению работ, а не мощностей [45].

энергии (МГДГ), один из которых работает по замкнутой схеме (тепловому циклу), а другой - по открытой схеме, то в первом случае его термодинамическая эффективность, характеризуемая отношением работы к подведенной от источника энергии (4.1.4), должна оцениваться в первом случае термическим КПД (4.1.9), а во втором - так называемым энтальпийным КПД:

$$\eta_i = 1 - h''/h', \quad (4.1.14)$$

где h' , h'' - энтальпии рабочего тела на входе и выходе из генератора. Поскольку энтальпия диссоциированного и ионизированного газа отнюдь не пропорциональна его температуре (Фаворский, 1978), то энтальпийный КПД МГДГ будет существенно отличаться от термического при тех же температурах рабочего тела. Еще более очевидной становится несопоставимость различных установок по их абсолютному КПД в случае электростатических двигателей, для которых этот показатель может составлять миллионные доли процента (Эткин, 1980). В таких случаях применение эксергетического КПД дает наиболее объективную оценку термодинамической эффективности преобразователей энергии. В то же время для тепловых машин этот КПД весьма близок по величине к их эффективному КПД η_e , поскольку эксергия большинства топлив незначительно отличается от теплоты их сгорания (Бродянский и др., 1988). Благодаря этому эксергетический КПД (4.1.14) может рассматриваться как наиболее общий критерий термодинамического совершенства тепловых и нетепловых, циклических и нециклических, силовых и технологических установок.

4.2. Антисимметрия соотношений взаимности в процессах полезного энергопревращения

Еще одни коррективы вносит термокинетика в вопрос об области применимости симметричных или антисимметричных соотношений взаимности Онсагера-Казимира. Предположим, что мы имеем дело с процессами превращения энергии, носящими чисто

диссипативный характер. Таковы, в частности, явления теплопроводности, электропроводности, диффузии и вязкого трения, описываемые законами Фурье, Ома, Фика и Ньютона, единственным следствием которых является перенос вещества и энергии. В таком случае все члены второй суммы уравнения (3.1.14), описывающие эти явления, имеют один и тот же знак $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i > 0$, определяемый их вкладом в производство энтропии σ_s . При этом соотношения взаимности (3.6.7), определяющие величину и знак феноменологических коэффициентов L_{ij} в линейных кинетических уравнениях (3.5.11), дают для них неизменно положительное значение $L_{ij} > 0$ и приводят к соотношениям взаимности Онсагера:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (4.2.1)$$

Таким образом, для линейных процессов переноса, носящих чисто диссипативный характер, матрица феноменологических коэффициентов всегда симметрична. Иной характер приобретают соотношения взаимности, если в процессе переноса наблюдаются полезные (обратимые) энергопревращения, т.е. наблюдаются явления типа “восходящей диффузии” (переноса компонентов в сторону увеличения их концентрации). Таковы, вообще говоря, все так называемые “эффекты наложения”, сопровождающие процессы релаксации и изучаемые теорией необратимых процессов, поскольку они приводят к появлению градиентов или перепадов температур, давлений, концентраций, электрических потенциалов и т.п., т.е. к отклонению систем от состояния внутреннего равновесия по одним степеням свободы на фоне общего стремления их к равновесию. Такого рода эффекты носят антидиссипативный характер и в терминологии И.Пригожина называются “сопряженными”. К ним относятся и процессы полезного преобразования i -й формы энергии в j -ю в различных машинах. Во всех таких случаях члены второй суммы уравнения (3.1.14) имеют противоположный знак, поскольку в соответствии с ним подводимая к машине мощность $N_i = \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i$ положительна (что соответствует возрастанию энергии системы), а отводимая мощность $N_j = \mathbf{X}_j \cdot \mathbf{j}_j$ - отрицательна. Последнее свидетельствует о противоположной направленности векторов \mathbf{X}_j и \mathbf{j}_j в процес-

сах полезного преобразования энергии и во всех антидиссипативных явлениях типа восходящей диффузии. Если при этом за положительное принять направление потоков \mathbf{j}_i и \mathbf{j}_j , и перейти для наглядности к скалярной форме соотношений взаимности, то в силу отрицательного знака силы X_j на основании (3.6.4) придем к антисимметричным соотношениям взаимности Казимира:

$$(\partial j_i / \partial X_j) = L_{ij} = -(\partial j_j / \partial X_i) = -L_{ji} . \quad (4.2.2)$$

Таким образом, для процессов полезного преобразования энергии характерны антисимметричные соотношения взаимности (Эткин, 1993). Это обстоятельство проливает новый свет на происхождение соотношений взаимности Казимира, вскрывая смысл требования различной четности сил относительно инверсии времени. Действительно, для сил рассеяния, не изменяющих знака при обращении времени (т.е. для сил α -типа) справедливы, как показано выше, условия симметрии Онсагера. Когда же часть сил имеют обратимый характер (т.е. относятся к силам β -типа), соотношения взаимности Онсагера уступают место условиям антисимметрии (1.2.7). Вместе с тем предпринятое рассмотрение показывает, что область применимости соотношений Казимира в действительности не ограничивается случаем действия сил различной четности (α и β -типа). Антисимметрия матрицы феноменологических коэффициентов возникает во всех случаях, когда одно явление ослабляет последствия другого, что соответствует принципу Ле-Шателье в самом общем его понимании (Эткин, 1991).

Отличие от нуля соотношений (3.6.4) и их антисимметричный характер означают, что линейные феноменологические законы для процессов полезного преобразования энергии имеют матричную форму (1.2.5), а сила \bar{X}_j входит в эти законы с отрицательным знаком:

$$\bar{J}_i = L_{ii} \bar{X}_i - L_{ij} \bar{X}_j . \quad (4.2.3)$$

$$\bar{J}_j = L_{ji} \bar{X}_i - L_{jj} \bar{X}_j . \quad (4.2.4)$$

Следует заметить, что ввиду зависимости феноменологических коэффициентов от термостатических переменных кинетические уравнения (4.2.3)-(4.2.4), записанные для системы в целом, как правило, нелинейны. Однако эта нелинейность нередко сосредоточена в коэффициентах переноса L_{ii} и L_{jj} при диагональных членах указанных уравнений, которые ответственны именно за процессы переноса и рассеяния энергии. В таком случае интегральные законы преобразования энергии можно представить в форме, приближенной к (3.5.13):

$$\bar{J}_i = \bar{L}_{ii} \bar{X}_i - L_{ij} \bar{X}_j, \quad (4.2.5)$$

$$\bar{J}_j = L_{ji} \bar{X}_i - \bar{L}_{jj} \bar{X}_j. \quad (4.2.6)$$

где \bar{L}_{ii} , \bar{L}_{jj} - усредненные по объему системы значения феноменологических коэффициентов как функций сопряженных с ними сил.

Такой характер феноменологических законов (с различным знаком его членов) соответствует опытным фактам уменьшения потоков по мере усиления сопротивления со стороны преодолеваемых сил \bar{X}_j (с приближением к режиму “холостого хода”), или, напротив, увеличения потоков по мере уменьшения этих сил (с приближением к режиму “короткого замыкания”). Поэтому такие законы имеют больше оснований называться феноменологическими (основанными на опыте). Характерно, что такую форму можно придать и известным уравнениям электромагнитного поля Максвелла, подтвердив тем самым антисимметрию соотношений взаимности на широком классе электромагнитных явлений (Эткин, 1991).

Чтобы убедиться в неизменно антисимметричном характере соотношений взаимности для процессов полезного преобразования энергии, рассмотрим уравнение баланса мощности произвольной энергопреобразующей системы, осуществляющей установившийся процесс преобразования некоторой i -й формы энергии в j -ю и подчиняющейся феноменологическим законам (4.2.3)-(4.2.4). Умножая уравнение (4.2.3) на \bar{X}_i , найдем:

$$N_i = \bar{X}_i \bar{J}_i = \bar{L}_{ii} \bar{X}_i^2 - L_{ij} \bar{X}_j \bar{X}_i. \quad (4.2.7)$$

Согласно этому выражению, подводимая к установке мощность расходуется на преодоление не только одноименных сил рассеяния \bar{X}_i , но и на преодоление “чужеродных” сил \bar{X}_j , обуславливающих превращение энергии. Это можно выразить уравнением баланса подводимой энергии

$$N_i = N_i^{\text{д}} + N_i^{\text{п}} \quad (4.2.8)$$

где $N_i^{\text{д}} = L_{ii} \bar{X}_i^2$ - мощность процессов рассеяния, $N_i^{\text{п}} = -L_{ij} \bar{X}_j \bar{X}_i$ - полезно преобразованная мощность. Аналогичным образом, умножая уравнение (4.2.4) на \bar{X}_j , получим:

$$N_j = \bar{X}_j \bar{J}_i = L_{ji} \bar{X}_i \bar{X}_j - \bar{L}_{jj} \bar{X}_j^2 . \quad (4.2.9)$$

Согласно этому выражению, выходная мощность установки $N_j = \bar{X}_j \bar{J}_j$ меньше полезно преобразованной $N_j^{\text{п}} = L_{ji} \bar{X}_i \bar{X}_j$ также на величину потерь на преодоление сил сопротивления \bar{X}_j . Поскольку же в силу закона сохранения энергии составляющие $N_i^{\text{п}}$ и $N_j^{\text{п}}$ равны между собой, то, сопоставляя их выражения, непосредственно находим:

$$L_{ij} = -L_{ji} . \quad (4.2.10)$$

Приведенное здесь обоснование соотношений взаимности Казимира для обратимой части линейных процессов преобразования энергии дополняет предложенное ранее (Эткин, 1993), отличаясь особой простотой и наглядностью.

Выясним теперь, какой характер приобретают соотношения между феноменологическими коэффициентами L_{ij} в более общем случае, когда эти коэффициенты являются некоторыми функциями сопряженных с ними термодинамических сил \mathbf{X}_j , а кинетические уравнения (3.5.14) нелинейны. Применяя к ним ту же операцию дифференцирования (3.6.4), найдем, что в этом случае

$$(\partial j_i / \partial X_j) = \bar{L}_{ij}, \bar{L}_{jj} + \sum_j X_j (\partial \bar{L}_{ij} / \partial X_j) \bar{X}_i, \quad (4.2.11)$$

так что соотношения взаимности принимают вид:

$$\bar{L}_{ij} + \sum_j X_j (\partial \bar{L}_{ij} / \partial X_j) = \bar{L}_{ji} + \sum_j X_i (\partial \bar{L}_{ji} / \partial X_i). \quad (4.2.12)$$

Отсюда следует, что условия симметрии Онсагера-Казимира $L_{ij} = \pm L_{ji}$ выполняются и в тех случаях, когда нелинейны только диагональные члены матричной формы феноменологических законов, если только эта нелинейность ограничена зависимостью диагональных коэффициентов $\bar{L}_{ij}, \bar{L}_{ji}$ от одноименных с ними сил X_i, X_j . Действительно, если недиагональные коэффициенты L_{ij}, L_{ji} постоянны, то в соотношениях (4.2.11) все выражения в скобках обращаются в нуль. Иными словами, для выполнения условий симметрии или антисимметрии достаточно линейности недиагональных членов уравнений (4.2.5) и (4.2.6), которые ответственны за эффекты наложения.

Представляет интерес подтвердить справедливость антисимметричных соотношений взаимности на конкретных примерах процессов полезного энергопревращения. В качестве одного из них рассмотрим термоэлектрические генераторы (ТЭГ), действие которых основано на термоэлектрических эффектах Зеебека и Пельтье. Если соединить концы двух разнородных проводников А и В, и в разрыв одного из них включить источник тока или нагрузку, то в образовавшейся термоцепи наряду с гомогенным эффектом Томсона (возникновением градиента электрического потенциала вдоль обесточенного проводника с неоднородным полем температур) будут наблюдаться так называемые гетерогенные эффекты. Один из них возникает, когда горячий и холодный спаи термопары поддерживаются при различных температурах T_1 и $T_2 < T_1$. Он состоит в возникновении электродвижущей силы $\bar{X}_e = -\Delta\phi$, пропорциональной разности температур $\bar{X}_q = -\Delta T = T_1 - T_2$ и достигающей максимальной величины в отсутствие электрического тока \bar{J}_e (Хаазе, 1967):

$$(\Delta\varphi / \Delta T)_{ст} = \varepsilon_{AB} / \bar{T} \quad (\bar{J}_e = 0), \quad (4.2.13)$$

где ε_{AB} - так называемая термоэлектрическая сила термоцепи из проводников А и В, зависящая от их природы и средней температуры термоэлемента \bar{T} .

Другой эффект возникает при пропускании через спаи тока \bar{J}_e и проявляется в поглощении или выделении спаем тепла Пельтье, поток которого \bar{J}_q пропорционален силе тока \bar{J}_e и температуре спая:

$$\bar{J}_q = \varepsilon_{AB} \bar{J}_e \bar{T}. \quad (4.2.14)$$

Если спаи термоцепи поддерживать при различных температурах, то возникающий электрический ток \bar{J}_e приводит к поглощению тепла $\bar{J}_q' = \varepsilon_{AB} \bar{J}_e T_1$ в спае А и выделению тепла $J_q'' = \varepsilon_{AB} \bar{J}_e T_2$ в спае В. Тогда в отсутствие побочных процессов термоэлемент уподобится циклическому тепловому двигателю, рабочим телом которого являются свободные электроны, циркулирующие в термоцепи. Зависимость коэффициентов теплопроводности λ и электропроводности σ_e ветвей термоцепи от полей температур вдоль проводников (и, следовательно, от связанных с ними электрических полей) делает феноменологические законы ТЭГ, строго говоря, нелинейными. Однако упомянутая нелинейность сосредоточена в их диагональных членах, так что феноменологические законы ТЭГ принимают вид (Хаазе, 1967):

$$\bar{J}_q = \bar{L}_{qq} \bar{X}_q - L_{qe} \bar{X}_e, \quad (4.2.15)$$

$$\bar{J}_e = L_{eq} \bar{X}_q - \bar{L}_{ee} \bar{X}_e. \quad (4.2.16)$$

где $\bar{L}_{qq}, \bar{L}_{ee}$ - коэффициенты, обратные соответственно полному термическому и электрическому сопротивлению ветвей термоцепи,

рассматриваемому как функция их среднеинтегральной температуры; L_{qe}, L_{eq} - перекрестные феноменологические коэффициенты, считающиеся постоянными. Здесь, как и в уравнениях (4.2.3)-(4.2.4), учтено то обстоятельство, что с падением напряжения на выходе ТЭГ \bar{X}_e ток \bar{J}_e в нагрузке и поток тепла Пельтье возрастают.

Чтобы убедиться в том, что условия антисимметрии $L_{qe} = -L_{eq}$ для ТЭГ выполняются и в случае зависимости коэффициентов \bar{L}_{qq} и \bar{L}_{ee} от сопряженных с ними сил, применим соответствующую левой части выражения (3.6.4) операцию дифференцирования к уравнению (4.2.15). Учитывая постоянство \bar{L}_{qq} при $\bar{X}_q = const$, имеем:

$$(\partial j_q / \partial X_e) = -L_{qe}. \quad (4.2.17)$$

Применяя аналогичным образом правую часть (2.4.6), находим:

$$(\partial j_e / \partial X_q) = L_{eq}. \quad (4.2.18)$$

Таким образом, соотношения взаимности Казимира $L_{eq} = -L_{qe}$ для ТЭГ сохраняют силу и при нелинейном в целом характере уравнений (4.2.15) и (4.2.16).

Важным следствием антисимметрии матрицы феноменологических коэффициентов для процессов полезного преобразования энергии является устранение ограничений на величину перекрестных феноменологических коэффициентов, которые вытекают в ТНП из условия положительной определенности их матрицы (1.2.8). Действительно, при $L_{ij} = -L_{ji}$ условие (1.2.8) удовлетворяется при любых значениях коэффициентов L_{ij} и L_{ji} . Это обстоятельство имеет принципиальное значение, поскольку снимает не свойственные энергопреобразующим системам ограничения на величину их КПД (см. п.4.3).

4.3. Основы теории подобия процессов преобразования энергии

Единство феноменологических законов, описывающих процессы переноса и преобразования различных форм энергии и их независимость от аппаратного оформления установок, осуществляющих такие процессы, позволяет заложить основы теории подобия линейных энергопреобразующих систем. Математическая модель линейной энергопреобразующей системы состоит из уравнений (4.2.3)-(4.2.4), описывающих исследуемые процессы, и их условий однозначности. Последние включают в себя коэффициенты проводимости L_{ij} или сопротивления R_{ij} потокам энергоносителей ($i, j = 1, 2$), характеризующие транспортные свойства системы (аналог теплофизических свойств в теории тепломассообмена); *граничные условия*, определяемые в рассматриваемом случае величиной движущих сил в текущем режиме \bar{X}_i, \bar{X}_j либо значениями потоков на этих режимах \bar{J}_i, \bar{J}_j , а также *начальные условия*, задаваемые величиной этих сил или потоков на “холостом ходу” установки (при $\bar{J}_j = 0$) $\bar{X}_{jo}, \bar{J}_{io}, \bar{J}_{jo}$ и в режиме “короткого замыкания” (при $\bar{X}_j = 0$) $\bar{J}_{ik}, \bar{J}_{jk}$. Эти условия однозначности позволяют сформировать ряд безразмерных критериев подобия энергопреобразующих систем. Из практических соображений уравнения (4.2.3)-(4.2.4) удобнее выразить через коэффициенты сопротивления R_{ij} , представив их в виде:

$$\bar{X}_i = R_{ii} \bar{J}_i - R_{ij} \bar{J}_j ; \quad (4.3.1)$$

$$\bar{X}_j = R_{ji} \bar{J}_i - R_{jj} \bar{J}_j . \quad (4.3.2)$$

Рассмотрим эти уравнения совместно с условиями однозначности. Полагая $\bar{J}_i = 0$, $\bar{X}_i = \bar{X}_{io}$, $\bar{X}_j = \bar{X}_{jo}$, найдем из них:

$$\bar{X}_{jo} / \bar{X}_{io} = R_{jj} / R_{ii} ; \bar{J}_j = \bar{X}_{io} / R_{ji} ; \bar{J}_j = (\bar{X}_j - \bar{X}_{jo}) / R_{jj} . \quad (4.3.3)$$

Аналогичным образом в режиме "короткого замыкания" ($\bar{X}_{jo} = 0$) из (4.4.2) имеем:

$$\bar{J}_{jk} / \bar{J}_{ik} = R_{ji} / R_{jj} . \quad (4.3.4)$$

После подстановки уравнений (4.3.1) и (4.3.2) в выражение эксергетического КПД (4.1.13) и ряда преобразований с использованием соотношений (4.3.3) и (4.3.4) получим:

$$\eta_{ex} = (\bar{X}_j / \bar{X}_{io}) [1 + R_{ii} R_{jj} / R_{ji}^2 (1 - \bar{X}_j / \bar{X}_{io})] . \quad (4.3.5)$$

Это выражение позволяет свести условия однозначности, характеризующие транспортные свойства энергоустановки, в один безразмерный комплекс

$$\Phi = R_{ji}^2 / R_{ii} R_{jj} . \quad (4.3.6)$$

Этот комплекс аналогичен соотношению реактивных и активных сопротивлений, известному в радиотехнике как добротность контура, и совпадает (с точностью до температурного множителя) с "коэффициентом добротности" Z , введенным А.Ф.Иоффе в качестве обобщающей характеристики термоэлектрических генераторов (ТЭГ). Поэтому он был назван нами *критерием добротности установки* [98,105,111]. Его значение колеблется от нуля до бесконечности ($0 < \Phi < \infty$), возрастая с уменьшением "активных" сопротивлений (со стороны сил рассеяния) R_{ii} и R_{jj} и увеличением "реактивных" сопротивлений R_{ji} (со стороны полезных сил). Подобно термическим сопротивлениям, эти сопротивления зависят от транспортных свойств системы (сечений и длин линий передачи тепла, вещества, заряда и т.д., от свойств примененных материалов и величин коэффициентов переноса и т.п.), т.е. в конечном счете от конструктивного совершенства установки, зависящего косвенно и от затрат в процессе ее изготовления. На этом основании этот кри-

терий можно было бы назвать также *критерием конструктивности установки*.

Другой безразмерный критерий можно составить из граничных условий, задаваемых значением сил \bar{X}_j , \bar{X}_{j_0} или потоков \bar{J}_j , \bar{J}_{jk} :

$$B = \bar{J}_j / \bar{J}_{jk} = 1 - \bar{X}_j / \bar{X}_{j_0}. \quad (4.3.7)$$

Этот критерий зависит исключительно от нагрузки установки (от "тока нагрузки") и изменяется от нуля в режиме холостого хода ($\bar{J}_j = 0$) до единицы в режиме "короткого замыкания" ($\bar{X}_j = 0$). Поэтому он был назван нами *критерием нагрузки установки* (Эткин, 1990, 1991).

Используя эти критерии, выражению (4.3.5) можно придать вид *критериального уравнения процесса энергопревращения*:

$$\eta_{ex} = (1 - B) / (1 + 1/B\Phi). \quad (4.3.8)$$

Это уравнение устанавливает зависимость термодинамического критерия совершенства установки от ее нагрузки B при неизменных параметрах источника технически пригодной энергии. Тем самым сделан еще один шаг на пути приближения термодинамической оценки эффективности технических систем к реальности.

4.4. Взаимосвязь мощности и экономичности преобразователей энергии, их универсальные нагрузочные характеристики

Подобно теории подобия процессов теплообмена, критериальное уравнение процессов энергопревращения (4.3.8) позволяет переносить результаты исследований эффективности одних технических систем на другие (малоизученные). Для этого целесообразно построить на основе критериального уравнения (4.3.8) обобщенную нагрузочную характеристику линейных энергопреобразующих систем. Такая характеристика представлена на рис. 4.2.

Сплошными линиями на нем показана зависимость эксергетического КПД установки η_{ex} от критерия нагрузки B при различных значениях критерия добротности Φ , а пунктирными линиями - зависимость от той же нагрузки ее выходной мощности N_j . Как следует из рисунка, в отсутствие потерь эксергии при ее переносе ($\Phi = \infty$) квазистатическом характере процессов ее преобразования ($B \rightarrow 0$) эксергетический КПД установки достигает, как и следовало ожидать, единицы. Однако во всех остальных случаях эксергетический КПД обращается в нуль дважды: на "холостом ходу" установки ($B = 0, \bar{J}_j = 0$) и в режиме "короткого замыкания" ($B = 1, \bar{X}_j = 0$). Это обстоятельство явилось следствием учета наряду с потерями от необратимого энергообмена (в том числе теплообмена) и трения - всевозможных "утечек" энергии, имеющих место и на холостом ходу установки (в том числе затрат энергии на собственные нужды)¹⁾. По мере возрастания нагрузок и удаления от режима "холостого хода" КПД возрастает, достигая при определенной нагрузке максимума. При этом максимумы КПД лежат на одной линии, соединяющей режимы с "нулевой" выходной мощностью ($B = 0, \eta_{ex} = 1$ и $B = 0.5, \eta_{ex} = 0$). Наличие максимумов КПД объясняется изменением соотношения между скоростью полезных и диссипативных энергопревращений в системе и отражает факт существования у всех типов преобразователей энергии наиболее экономичных нагрузок, принимаемых обычно за *номинальные*.

¹⁾ Эти потери не могут быть учтены путем традиционного введения постоянных относительных КПД процессов совершения работы, поскольку в режиме "холостого хода" указанные потери равны нулю.

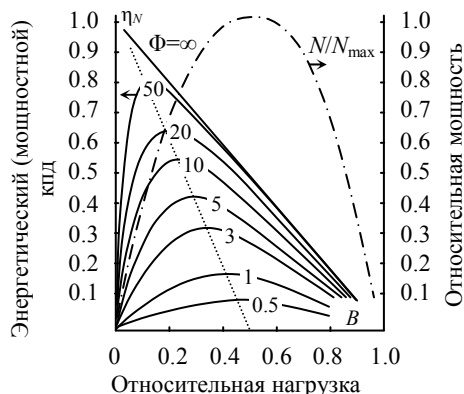


Рис. 4.2. Универсальные нагрузочные характеристики тепловых машин

Чтобы найти номинальные нагрузки B_n , приравняем нулю производную от выражения (4.3.8) по B . После некоторых преобразований найдем:

$$B_n = (\sqrt{1 + \Phi} - 1) / \Phi. \quad (4.4.1)$$

Согласно этому выражению, максимумы эксергетического КПД лежат на одной линии, соединяющей точки с нагрузкой $B=0,5$ и с КПД $\eta_{ex} = 1$. Значение максимального КПД зависит при этом исключительно от величины критерия добротности. Действительно, подставляя выражение (4.4.1) в критериальное уравнение (3.3.8), после несложных преобразований получим:

$$\eta_{ex}^{max} = (\sqrt{1 + \Phi} - 1) / (\sqrt{1 + \Phi} + 1). \quad (4.4.2)$$

Как видим, с повышением добротности установки (в том числе путем дополнительных капиталовложений) номинальные режимы смещаются в сторону уменьшения нагрузок. Однако на частичных нагрузках (ниже номинальных) эксергетический КПД падает при этом еще резче. В этом отношении выводы термокинетики также соответствуют известному положению о нецелесообразности эксплуатации высокоэффективных энергоустановок на частичных нагрузках. Для выяснения влияния фактора нагрузки на выходную мощность установки подставим выражение (4.3.8) в соотношение $N_j = N_i \eta_{ex}$:

$$N_j = \bar{X}_{jo} \bar{J}_{jk} B (1 - B). \quad (4.4.3)$$

Поскольку при $B = 0,5$ мощность N_j максимальна ($N_j = N_j^{max}$), то величина $\bar{X}_{jo} \bar{J}_{jk} = 4 N_j$, и вместо (4.4.3) можно записать выражение

$$N_j / N_j^{max} = 4B(1 - B) . \quad (4.4.4)$$

Характер этой зависимости показан на том же рис. 4.2. пунктирной кривой. Как следует из него, при КПД $\eta_{ex} = 1$ выходная мощность любой тепловой машины равна нулю по причине отсутствия теплообмена между источниками тепла и рабочим телом и достигает максимума при относительной нагрузке $B=0,5$. Соответствующий этим нагрузкам КПД установки можно найти, подставляя это значение нагрузки в выражение (4.3.8):

$$\eta_{ex} (N_j = \max) = 1/(2 + 4/\Phi) . \quad (4.4.5)$$

Согласно этому выражению, эксергетический КПД линейных преобразователей энергии в режиме максимальной мощности не превышает 50% для всех форм энергии. При этом разница в КПД установок с различной добротностью по мере приближения к режимам с максимальной выходной мощностью уменьшается и может стать практически незаметной. Это обстоятельство вскрывает бесперспективность погони за высокими КПД энергоустановок, предназначенных для покрытия пиковой мощности или работы на форсированных режимах. Рис.4.2. показывает также, что с ростом добротности установки зависимость ее КПД от нагрузки становится все более ощутимой, а режимы с максимальным КПД и с максимальной выходной мощностью все более отдаляются.

Еще одним важным выводом из нагрузочных характеристик является косвенное подтверждение антисимметрии соотношений взаимности. Действительно, если бы для энергопреобразующих установок были справедливы условия симметрии Онсагера, то из них на основании положительной определенности матрицы феноменологических коэффициентов (1.2.8) последовали бы известные ограничения на соотношение диагональных и недиагональных феноменологических коэффициентов $L_{ij}^2 / L_{ii} L_{jj} \leq 1$ или $\Phi = R_{ji}^2 / R_{ii} R_{jj} \leq 1$. В соответствии с рис.4.2 это означает, что эксергетический КПД любых преобразователей энергии в максимуме не может быть выше $\approx 17,5$ %. Между тем известно множество установок, для которых этот КПД превышает этот предел. Указанное противоречие снима-

ется, если $L_{ij} = -L_{ji}$, поскольку в этом случае условие (1.2.8) означает лишь требование положительности этих коэффициентов ($L_{ii}, L_{jj} \geq 0$).

Универсальные нагрузочные характеристики очень удобны, когда ставится вопрос о сопоставимости различных типов установок при выборе наиболее перспективных из них. Поскольку эта оценка зависит от нагрузки установки, колеблющейся в процессе ее эксплуатации в значительных пределах, для такого сопоставления требуется знание их нагрузочных характеристик, без которых такое сопоставление было бы неполным. Покажем это на примере гидразин-кислородного электрохимического генератора тока (ЭХГ). При эксплуатации этого топливного элемента получено напряжение холостого хода (ЭДС) $X_{jo} = 1,6$ В, которое снижается по мере возрастания нагрузки и при мощности $N_j = 2$ кВт составляет $X_j = 0,85$ В. Коэффициенты использования топлива и окислителя составляют в установке соответственно $\eta_m = 0,8$ и $\eta_k = 0,9$ (Нестеров и др., 1980). Чтобы найти эксергетический КПД ЭХГ, вычислим сначала относительную нагрузку топливного элемента $B = 1 - X_j/\bar{X}_{jo} = 1 - 0,85/1,6 = 0,47$. Для идеального ЭХГ (с добротностью $\Phi = \infty$) при такой нагрузке в соответствии с (4.2.6) η_{ex} не превышает 0,51. Учитывая средний коэффициент использования реагентов $\eta_p = 0,85$, найдем, что эффективный КПД этого генератора $\eta_e = \eta_{ex} \eta_p = 0,51 \cdot 0,85 = 0,43$. Детальные расчеты с анализом баланса потоков эксергии дают для этого ЭХГ значение эксергетического КПД $\eta_{ex} = 0,41$ (Эткин, 1991), т.е. весьма близкую величину. Вместе с тем такой экспресс-анализ выявляет важность учета нагрузки установок при выяснении их перспективности. Если в рассматриваемом примере оценивать эффективность ЭХГ в режиме с максимальным эксергетическим КПД, равным $\eta_{ex} \cong 0,85$, то это кардинально изменило бы ситуацию в его пользу.

4.5. Подобие индивидуальных нагрузочных характеристик силовых и технологических установок

Представляет интерес подтвердить подобие нагрузочных характеристик ряда разнотипных преобразователей энергии. В качестве одного из примеров рассмотрим двигательную установку космических ракет (РКД). Для космических аппаратов, движущихся в отсутствие аэродинамического сопротивления воздуха и сил тяготения, полезная работа состоит в ускорении dv/dt корабля массой M под действием силы тяги двигателей $\mathbf{R} = -M dv/dt$. Эта сила определяется известным выражением (Фаворский и др., 1970):

$$\mathbf{R} = G\mathbf{w} + F_c (p_c - p_o) = G\mathbf{w}_g = \mathbf{R}_y gG, \quad (4.5.1)$$

где G - расход газа через сопло, $кг/с$; \mathbf{w} , \mathbf{w}_g - истинная и эквивалентная скорость истечения газа; p_c , p_o - соответственно давление продуктов сгорания на выходе из сопла и в окружающей среде, $Н/м^2$; \mathbf{R}_y , g - удельная тяга (удельный импульс) двигателя (c) и ускорение свободного падения ($м/с^2$).

В общем случае полетов в атмосфере или в поле сил тяжести часть N_j^A преобразованной мощности N_j расходуется на преодоление сил сопротивления окружающей среды. В таком случае полезным эффектом считается перемещение летательного аппарата, а величина N_j определяется как скалярное произведение силы тяги \mathbf{R} на путь, пройденный за единицу времени под действием этой силы. Для космических аппаратов, стартующих с орбиты Земли и имеющих начальную орбитальную скорость \mathbf{v}_o , этот путь, очевидно равен скорости перемещения корабля относительно стартовой системы координат $\mathbf{v}_k = \mathbf{v} - \mathbf{v}_o$, поскольку при $\mathbf{v} = \mathbf{v}_o$ никакой работы не совершается:

$$N_j = \mathbf{R} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_o). \quad (4.5.2)$$

Это выражение приемлемо и для двигателей, корректирующих орбиту спутников, а также для летательных аппаратов, стартующих с поверхности Земли (где $\mathbf{v}_o = 0$). Если учесть, что векторы \mathbf{R} и \mathbf{v} антипараллельны (так что задачу можно рассматривать как одномерную), то выходную мощность N_j можно представить в виде произведения скалярной термодинамической силы $X_j = |\mathbf{R}| = R$ как

движущей силы процесса перемещения или ускорения летательного аппарата на скалярный поток $J_j = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_o| = v - v_o$ как на обобщенную скорость процесса перемещения.

Для нахождения потоков и сил преобразуемой формы энергии воспользуемся первым началом термодинамики для единицы массы движущихся газов. Согласно ему, в адиабатических условиях протекания процессов в камере сгорания и соплах удельная полезная работа перемещения корабля относительно стартовой системы координат определяется разностью энтальпий торможения продуктов сгорания на входе в камеру сгорания $h_c^* = h_c + v_c^2/2$ и на выходе из сопла $h_k^* = h_k + v_k^2/2$. В соответствии с этим подводимая к двигателю мощность определяется выражением:

$$N_i = G(h_c^* - h_k^*). \quad (4.5.3)$$

Это выражение также можно представить в виде произведения скалярного потока газа $J_i = G$ как обобщенной скорости процесса на скалярную термодинамическую силу $X_i = -\Delta h^*$. Разность энтальпий $\Delta h = h_k - h_c$ определяет, как известно, теоретическую скорость w_t истечения газов из сопла ($w_t^2/2 = h_k - h_c$), которая связана с действительной скоростью истечения w относительным внутренним КПД $\eta_{oi} = w^2/w_t^2$. Учитывая, что для космических двигателей эквивалентная скорость истечения газа из сопел w_e практически равна действительной скорости истечения w , а абсолютная скорость истечения рабочего тела на выходе из сопла в стартовой системе координат v_c равна разности между w и скоростью корабля в этой системе координат v , величину X_i можно представить в виде:

$$h_k^* - h_c^* = w \cdot (v - v_o) + (1/\eta_{oi} - 1) w^2/2. \quad (4.5.4)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения определяет полезную составляющую термодинамической силы $X_i^e = w \cdot (v - v_o)$, связанную с ускорением корабля, а второе - диссипативную составляющую, связанную с рассеянием исходной энергии в камере сгорания и соплах РКД (включая потери от неполного расширения,

диссоциации и ионизации рабочего тела, а также потери на трение) $X_i^r = (1/\eta_{oi} - 1)w^2/2$. Полезная составляющая силы $X_i^e = -w(v - v_o)$ пропорциональна потоку $J_j = v - v_o$ с постоянным коэффициентом пропорциональности $-R_{ij} = w$, диссипативная - квадрату скорости (и, соответственно, расхода $G = J_i$). Это обуславливает нелинейность зависимости $X_i = X_i(J_i)$. Однако эта нелинейность сосредоточена в диагональном члене, который можно представить в виде $X_i^r = R_{ii}G = [(1/\eta_{oi} - 1)w^2/2G]G$, где диагональный феноменологический коэффициент сопротивления $R_{ii} = (1/\eta_{oi} - 1)w^2/2G = R_{ii}(G)$, т.е. является функцией сопряженного с ним потока.

Аналогичным образом сила тяги $X_j = R$ в общем случае полетов в атмосфере или в поле тяжести может быть представлена в виде суммы полезной составляющей $X_j^e = Gw$, связанной с ускорением корабля и пропорциональной потоку $J_i = G$ с коэффициентом пропорциональности $R_{ji} = w$, и диссипативной составляющей X_j^r , связанной с преодолением сопротивления атмосферы и зависящей от скорости полета $J_j = v - v_o$. Эта зависимость также нелинейна, однако она может быть представлена в псевдолинейной форме $R_{jj}(J_j) J_j$ с коэффициентом пропорциональности $R_{jj}(J_j)$, зависящим от приращения скорости Δv .

Таким образом, феноменологические законы РКД можно представить в содержательных переменных в виде:

$$-\Delta h^* = R_{ii}(G)G - w(v - v_o), \quad (4.5.5)$$

$$R = wG - R_{jj}(v - v_o). \quad (4.5.6)$$

Здесь отрицательный знак при втором члене уравнения (4.5.5) учитывает противоположную направленность силы X_i и скорости полета $v - v_o$. В соответствии с этим уравнением, при $\Delta h^* = const$ увеличение скорости полета требует увеличения расхода рабочего тела G , что соответствует действительности. Аналогичным образом отрицательный знак во втором члене (4.5.6) учитывает то обстоятельство, что при постоянной тяге двигателей R и постоянном расходе рабочего тела G увеличение скорости полета $v - v_o$ требует увеличения скорости реактивной струи w , что также вполне естественно. Такой характер феноменологических законов РКД приводит к антисим-

метрии соотношений взаимности. Действительно, применяя соотношения (3.6.4) к уравнениям (4.5.5) и (4.5.6), имеем:)

$$(\partial X_i / \partial j_j) = -R_{ij} = (\partial X_j / \partial j_i) = R_{ji} = w. \quad (4.5.7)$$

То обстоятельство, что нелинейные законы преобразования механических форм энергии в двигателях ракет вполне укладываются в рамки формализма термокинетики, существенно расширяет сферу ее применимости и позволяет распространить предлагаемые ею методы анализа на сложные механические системы, что представляется весьма важным (Бурдаков, 1985).

Найдем теперь эксергетический КПД таких двигателей, используя полученные выше выражения входной и выходной мощности установки.). Записывая выражение (4.5.4) в более простой форме

$$h_k^* - h_c^* = w^2 / 2\eta_{oi} + v^2 / 2, \quad (4.5.8)$$

найдем, что эксергетический КПД ракетной установки (РКД) η_{ex} имеет вид:

$$\eta_{ex} = w(v - v_o) / (w^2 / 2\eta_{oi} + v^2 / 2). \quad (4.5.9)$$

При $v_o = 0$ и $\eta_{oi} = 1$ это соотношение переходит в известное выражение пропульсивного (тягового) КПД летательного аппарата (Алемасов, 1962). От полного КПД ракетной силовой установки оно отличается тем, что в нем вместо абсолютной скорости полета v фигурирует приращение скорости за время полета $(v - v_o)$. Тем самым учитывается то обстоятельство, что поддержание скорости полета $v = v_o$ в отсутствие сил аэродинамического сопротивления не требует затрат работы. Выражению (4.5.2) можно придать более общий вид, введя в качестве критерия нагрузки двигательной установки соотношение $B = v_o / v$:

$$\eta_{ex} = 2B(1 - B) / [B^2(w/v_o)^2 / 2\eta_{oi} + v_o / w]. \quad (4.5.10)$$

Соответствующая этому выражению зависимость показана на рис. 4.3. Нетрудно видеть, что ее характер полностью соответствует универсальным нагрузочным характеристикам рис.4.2, несмотря на нелинейный характер феноменологических законов РКД (4.5.5) и (4.5.6).

Рисунок 4.3 показывает, что эксергетический КПД установки как функция относительной нагрузки B (относительной скорости полета v_o/v) обращается в нуль дважды: при $B = 0$ и при $B = 1$. Первый случай соответствует полетам с околосветовыми скоростями, когда дальнейшее приращение скорости полета становится невозможны ($\bar{J}_j = \bar{J}_{jk}$, как в режиме "короткого замыкания"). Такая ситуация

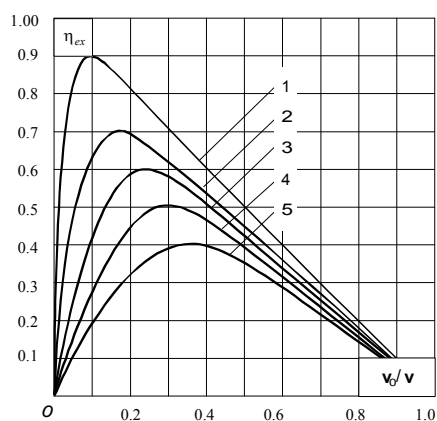


Рис.4-3. Обобщенная зависимость КПД ракетных двигателей от скорости полета

1,2,3,4,5 - $R_{уд} / v_0 = 1,0; 0,5; 0,2; 0,15; 0,1$.

от отношения v_o/w и от степени совершенства внутренних процессов в двигателе.

В качестве другого примера сопоставим индивидуальную характеристику термоэмиссионного преобразователя энергии (ТЭП), построенную на основе универсальной нагрузочной характеристики рис. 4.2 по известной величине критерия добротности Φ , с экспериментально найденной зависимостью мощности и эффек-

представляет теоретический интерес для космических ракет с солнечными парусами (Фаворский и др., 1970), тяга которых падает до нуля по мере приближения скорости полета к скорости света. Противоположный случай ($B = 1$) характерен для любых ракетных двигателей в момент их старта, когда скорость полета равна стартовой ($v = v_o$). С ростом скорости полета кривая КПД проходит через максимум, положение которого зависит

тивного КПД одного из таких преобразователей от напряжения на его выходе $\Delta\varphi$ (Трайбус, 1970). При нахождении критерия добротности ТЭП будем исходить из его характеристик, согласно которым эффективный КПД ТЭП η_e при температурах катода и анода соответственно 2200 °С и 30°С равен в максимуме 11%. Учитывая, что при этих температурах теоретический КПД идеального ТЭП $\eta_i^K \approx 0,88$, найдем, что этому эффективному КПД соответствует энергетический КПД $\eta_{ex} = 12,5\%$. Этого в принципе достаточно, чтобы из серии кривых рис.4.2 выбрать и построить индивидуальную нагрузочную характеристику ТЭП. Чтобы сопоставить с ней экспериментальную зависимость эффективного КПД η_e от напряжения на выходе ТЭП, необходимо осуществить ее пересчет в обобщенную форму $\eta_{ex} = \eta_{ex}(B)$. Это несложно сделать, соотнося напряжение на выходе ТЭП $\Delta\varphi$ с напряжением “холостого хода”(ЭДС ТЭП) $\Delta\varphi_0 = 0,9$ В, поскольку для ТЭП $B = 1 - \Delta\varphi/\Delta\varphi_0$. Результаты такого пересчета представлены на рис. 4.4. Светлыми точками на этом рисунке обозначены экспериментальные значения эффективного КПД, темными - удельной мощности ТЭП. Как следует из рисунка, в целом характер кривых $\eta_{ex} = \eta_{ex}(B)$ и $N = N(B)$ вполне соответствует универсальным нагрузочным характеристикам.

В качестве еще одного примера, подтверждающего универсальный характер нагрузочных характеристик рис.4.2, могут служить экспериментально найденные нагрузочные характеристики вихревых энергоразделителей газов на основе эффекта Ранка-Хильша. Явление энергетического разделения однородного газа на “холодный” и “горячий” потоки, получившее название “вихревого эффекта” или эффекта Ранка-Хильша, было открыто в 1933 г. французским инженером-металлургом Ж.Ранком и затем более детально исследо-

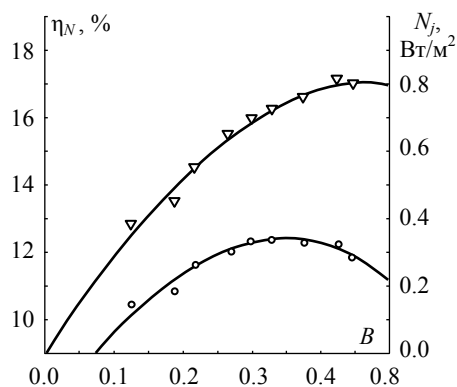


Рис. 4.4. Нагрузочные характеристики термоэмиссионных преобразователей.

вано Р.Хильшем (Hilsch, 1946). Вихревая труба (ВТ), в которой обнаруживается эффект Ранка-Хильша, представляет собой гладкую цилиндрическую или коническую трубу, один из торцов которой закрыт диафрагмой с центральным отверстием, а другой снабжен дросселем с регулируемым размером кольцевой щели, расположенной по периметру трубы. Труба снабжена тангенциальными соплами, расположенными чаще всего вблизи диафрагмы. Через сопла в трубу подается сжатый термически однородный газ, который образует в трубе два вихря, дрейфующих в разные стороны трубы. Один из них, периферийный, вращается с примерно постоянной окружной скоростью $v_\tau = \omega r = const$ (где ω -угловая скорость; r - текущий радиус вихря) и дрейфует в сторону дросселя, покидая его при достаточном прикрытии дросселя заметно подогретым, а другой, центральный вихрь, вращается по законам твердого тела $v_\tau/r = const$ и смещается в сторону диафрагмы, покидая ее охлажденным. Величина эффекта охлаждения может достигать 60-70 °С и более, что обуславливает повышенный интерес к вихревому эффекту со стороны как теоретиков, так и практиков. В настоящее время имеется обширный материал по экспериментальному исследованию этого эффекта. Одни из наиболее полных данных натуральных испытаний вихревой трубы (Бирюк, 1993) представлены на рис. 4.5. Пунктирные кривые на этом рисунке отражают зависимость температурного коэффициента разделения $\eta_T = 1 - T_2/T_x$ (где T_2, T_x - абсолютные температуры “горячего” и “холодного” потоков) от относительной нагрузки установки, определяемой долей холодного воздуха $\mu \equiv B$ при различных соотношениях давлений газа перед и за соплом $\pi = p_1/p_2 = 2,5,7$. При этом величина относительной нагрузки изменялась в диапазоне от нуля (на “холостом ходу”) до единицы (аналог режима “короткого замыкания”). Сплошные линии на этом рисунке отражают зависимость от $B = \mu$ холодопроизводительности вихревой трубы $\mu\eta_T$, отнесенной к единице расхода исходного газа и измеряемой произведением доли холодного воздуха μ на температурный коэффициент разделения η_T . Поскольку последняя величина представляет собой эксергию выходного потока газа, отнесенную к единице его расхода, кривые рис. 3.5 при заданной величине π представляют собой не что иное, как построенные в

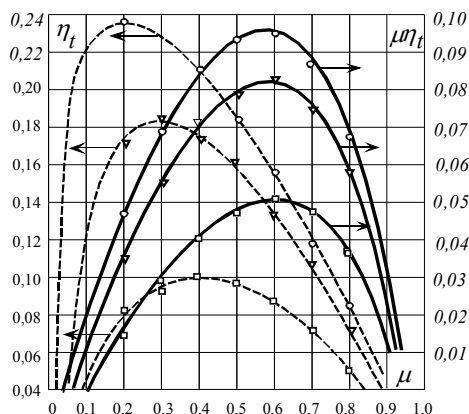


Рис.4.5. Нагрузочная характеристика вихревого энергоразделителя

определенном масштабе индивидуальные нагрузочные характеристики вихревой трубы. Нетрудно заметить, что характер кривых $\eta_t = \eta_t(B)$ и $\mu\eta_t = \mu\eta_t(B)$ удовлетворительно воспроизводит универсальные нагрузочные характеристики линейных энергопреобразующих систем

$\eta_{ex} = \eta_{ex}(B)$ и $N = N(B)$, несмотря на нелинейность процесса расширения газа в соплах вихревой установки. Характерно, что максимумы экономичности установки η_t с увеличением π (аналог критерия добротности Φ) смещаются в сторону уменьшения относительных нагрузок $B = \mu$, а максимумы производительности $B\eta_t$ приходятся на одну и ту же величину B , как это и следовало из теории подобия процессов энергопревращения. Таким образом, нелинейность протекающих в вихревой трубе процессов сказалась главным образом на положении указанных максимумов. В частности, положение максимума производительности изменилось от $B = 0,5$ до $B = 0,55-0,6$. Это позволяет использовать выводы термокинетики для анализа реальных установок, облегчая выбор оптимальных режимов их эксплуатации.

Факт существования режимов с максимальным КПД и максимальной мощностью подтверждают также кривые КПД электротехнических преобразователей энергии, характеристики насосов и вентиляторов, скоростные характеристики двигателей внутреннего сгорания и т.п. Все это свидетельствует о том, что термокинетика правильно отражает общие закономерности нестатических процессов преобразования энергии, делая в этом отношении еще один шаг на пути к реальности.

Глава 5
**ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ СИЛОВЫХ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК**

В этой главе рассматривается ряд новых приложений термокинетики, ставших возможными после обобщения теории необратимых процессов на процессы преобразования энергии и разработки основ теории их подобия. Основное внимание в этой главе будет уделено нахождению экономически наивыгоднейших режи-

мов эксплуатации различного рода силовых и технологических установок и условий, обеспечивающих их достижение. При этом будут рассмотрены наиболее характерные случаи, когда условию наибольшей эффективности установок отвечают соответственно номинальные режимы (с максимальным эксергетическим КПД); перегрузочные (относительно номинальных) режимы; режимы с так называемой “крейсерской” скоростью (соответствующей максимальному весу полезного груза) и режимы с максимальной мощностью (производительностью) установок. Тем самым на конкретных примерах будет показано, насколько учет оптимальных для каждого типа установок нагрузок позволит приблизить термодинамическую оценку предельных возможностей необратимых процессов к реальности.

5.1. Зависимость оптимальных нагрузок силовых и технологических установок от термодинамических и экономических факторов

Отмеченное в первой главе независимое развитие трех направлений современной термодинамики во многом обусловлено различием критериев эффективности изучаемых ими реальных (нестатических) процессов переноса и преобразования энергии. Для теории необратимых процессов таким критерием является минимум производства энтропии в системе $P = \int_V \sigma_s dV$ (Гроот, Мазур, 1964), для термоэкономики - минимум расчетных затрат в установку $Z_p = \min$ (Андрющенко, 1963; Трайбус, 1970), а для термодинамики в конечном времени - максимум выходной мощности установки $N_j = \max$ (Ваггер, 1982; Руденко, Орлов, 1984). Объединение этих направлений требует выработки единого критерия эффективности силовых и технологических установок, отвечающего в зависимости от конкретных условий задачам и требованиям указанных теорий. Поиск такого критерия существенно облегчается при использовании теории подобия силовых и технологических установок, которая по-

зволяет включить в число оптимизируемых параметров нагрузку и производительность таких установок.

Примем в качестве целевой функции при оптимизации режимов действующих силовых и технологических установок максимум прибыли Π , определяемой как разность между выручкой D от реализации продукции (без налога на добавленную стоимость и акцизов) и затратами Z_{np} на производство и реализацию продукции, включаемыми в себестоимость продукции. Если затраты на производство Z_{np} разделить общепринятым образом на переменные Z_n , зависящие от объема производства, и условно постоянные Z_c , и отнести переменные затраты к объему производства \mathcal{E} , то целевую функцию можно представить в виде:

$$\Pi = D - Z_{np} = (u_n - c_n)\mathcal{E} - Z_c = \max, \quad (5.1.1)$$

где u_n - цена единицы готовой продукции; c_n - переменная составляющая себестоимости единицы продукции.

Рассмотрим это выражение совместно с обобщенными зависимостями между мощностью и производительностью установки, предлагаемыми теорией их подобия. Рассмотрим для конкретности силовую установку, вырабатывающую один вид продукции - электроэнергию. Тогда $\mathcal{E} = N\tau$ (где N - средняя мощность установки, τ - число часов ее работы); u_n - отпускная цена электроэнергии, руб/кВтч.); u_m - величина, близкая к топливной составляющей себестоимости электроэнергии, руб/кВтч.). Представляя топливную составляющую себестоимости c_n в виде произведения цены топлива u_τ руб./кг на его удельный расход b_m , кг/кВтч., и представляя последний через его минимальное (теоретическое) значение b_τ^0 (соответствующее $\eta_{ex} = 1$) соотношением $b_m = b_m^0 / \eta_{ex}$, придадим целевой функции вид:

$$\Pi = (u_n - b_m u_m) N \tau - Z_c = \max. \quad (5.1.2)$$

Выразим теперь эту целевую функцию через нагрузку установки B , используя обобщенные зависимости ее мощности N и КПД η_{ex} от критерия нагрузки (4.4.4):

$$\Pi = [(u_n - b_m^o u_m)(1 + 1/B\Phi)/(1-B)N_{max} B(1-B) - 3c]. \quad (5.1.3)$$

Максимизируя это выражение как функцию B путем приравнивания ее производной нулю, после некоторых преобразований получим:

$$B_{opt} = 0,5(1 - \eta_{ex} c_m). \quad (5.1.4)$$

где $c_m = c_n/u_n$ - доля топливной составляющей в цене электроэнергии.

Подставляя (5.1.4) в соотношение (4.4.4), найдем выражение экономически наивыгоднейшей мощности установки :

$$N_{opt}/N_{max} = 1 - (\eta_{ex} c_m)^2, \quad (5.1.5)$$

Согласно этому выражению, номинальная мощность тем ближе к максимальной, чем меньше топливная составляющая цены электроэнергии (а в более общем случае - переменная составляющая затрат в цене продукции) и

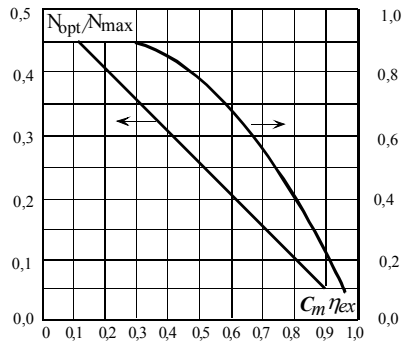


Рис.5.1. Экономически наивыгоднейшие режимы преобразователей энергии

и чем менее экономична установка. Для большей наглядности зависимости (5.1.4) и (5.1.5) представлены на рис. 5.1. Здесь по оси абсцисс отложены значения комплекса $\eta_{ex} c_m$, изменяющегося от нуля до единицы, а по оси ординат - экономически наивыгоднейшие относительные нагрузки и мощности силовых и технологических установок. Как следует из рисунка, при $c_m \rightarrow 0$ или $\eta_{ex} \rightarrow 0$ оптимальная нагрузка $N_{opt} \rightarrow$

N_{max} . Этот результат характерен для установок на возобновляемых источниках энергии (ГЭС, приливные, волновые, ветровые, солнечные и геотермальные электростанции) и соответствует критериям

эффективности термодинамики при конечном времени. Напротив, при пренебрежении стоимостными факторами ($c_m \approx 0$) наиболее выгодными оказываются квазистатические процессы ($B \approx 0$). Этот результат соответствует подходу с позиций классической термодинамики, где единственным критерием является КПД установки. Промежуточное положение занимают установки, имеющие значительную долю переменных затрат. Например, для ТЭС, обладающих КПД $\eta_{ex} \approx 0,45$ и имеющих топливную составляющую цены продукции $c_m \approx 0,6$, оптимальная нагрузка B_{opt} равна 0,36 и близка к номинальной, соответствующей наивысшей экономичности установки с коэффициентом добротности $\Phi \approx 4,5$ (рис. 4.2). Этот результат соответствует критериям эффективности термоэкономики, поскольку для установки с заданной производительностью (работающей по заданному графику нагрузок) максимум прибыли согласно выражению (5.1.2) соответствует режимам с минимальными удельными расходами топлива $b_m = min$. Тем самым термокинетика как бы "перекидывает мостик" между классической термодинамикой, термоэкономикой и термодинамикой конечновременных процессов, позволяя в дальнейшем поставить вопрос о нахождении оптимальных режимов работы различных типов силовых и технологических установок.

5.2. Минимизация отклонения нагрузок энергоустановок от номинальных

Включение нагрузки в число оптимизируемых факторов позволило установить, что максимум эффективности разного рода силовых и технологических установок далеко не всегда соответствует максимуму их мощности. В частности, для большой группы теплоэнергетических установок, работающих по заданному графику нагрузок, B_{opt} соответствует номинальным режимам (с минимальным расходом топлива). Это обуславливает необходимость оптимального распределения нагрузок между энергоблоками ТЭС. Решение этой весьма трудоемкой задачи значительно облегчается благодаря существованию универсальных нагрузочных характеристик

энергопреобразующих систем и возможности построения на их основе индивидуальных нагрузочных характеристик разного типа энергоблоков при ограниченном объеме информации. В настоящее время для этого необходимо располагать данными натурных испытаний всех энергоблоков или агрегатов на всех режимах их работы. Получение таких характеристик требует значительных затрат времени и средств, поэтому такого рода испытания проводятся крайне редко, а их результаты зачастую устаревают уже в период между капитальными ремонтами. Кроме того, расчеты прироста расхода топлива на единицу увеличения мощности установки на любом режиме ее работы, лежащие в основе существующих методов распределения нагрузок, столь сложны и трудоемки, что их использование далеко не всегда окупается. Поэтому на практике приходится руководствоваться известным принципом, согласно которому нагружать в первую очередь следует более экономичные установки. Между тем это положение оправдывается далеко не всегда. Предположим, что на тепловой электростанции имеются два энергоблока одинаковой установленной мощности с коэффициентами добротности $\Phi = 4,7$ и $3,0$. Тогда в соответствии с критериальным уравнением (4.3.8) увеличение относительной нагрузки первого энергоблока с $0,2$ до $0,3$ повышает его эксергетический КПД η_{ex} с $0,387$ до $0,409$, т.е. на $0,022$, в то время как для менее экономичной установки с $\Phi = 3,0$ этот КПД повышается уже с $0,30$ до $0,331$, т.е. на $0,031$. Следовательно, нагружение второго энергоблока даст больший абсолютный и относительный прирост экономичности всей ТЭС и меньший прирост расхода топлива на ней. Иными словами, все зависит от положения рабочей точки на универсальных нагрузочных характеристиках установки. Рис. 4.2 наглядно демонстрирует это положение. Например, увеличение нагрузки установки, работающей при максимальном η_{ex} , может вызвать даже понижение ее экономичности, в то время как для другой установки, работающей с нагрузками, существенно меньшими номинальной, вызовет его резкое увеличение. В этом плане визуализация режимов работы агрегатов энергосистемы в виде массива рабочих точек на универсальной характеристике типа рис.4.2 облегчает решение поставленной задачи, позволяя при разумной точности прогностиче-

ских оценок сократить затраты на проведение соответствующих испытаний и расчетов .

В качестве примера построения и использования индивидуальных нагрузочных характеристик рассмотрим произвольную конденсационную паротурбинную установку (ПТУ). Построить индивидуальную нагрузочную характеристику такой установки в линейном приближении можно на основе данных о его работе на одном из режимов с последующим восстановлением характера кривых КПД и мощности на основе критериальных зависимостей или универсальных кривых. Найти рабочую точку на диаграмме рис. 4.2 можно несколькими способами. Во - первых, это можно сделать по регистрируемому данным о средней нагрузке энергоблока за какой-либо период времени и расходах условного топлива за этот период,, что позволяет рассчитать удельные расходы условного топлива b_3 и затем по известной эксергии его e_m найти эксергетический КПД установки $\eta_{ex} = 3600/b_3 e_m$. Величину относительной нагрузки B можно найти при этом в соответствии с выражением (3.3.8) как отношение токов генератора в текущем режиме и режиме короткого замыкания. Например, для генераторов серии ТФ мощностью 63 МВт номинальный ток и ток короткого замыкания составляют соответственно 7210 и 24000 А, т.е. их относительная нагрузка в номинальном режиме составляет 0,3. Наконец, рабочую точку можно найти также по известному коэффициенту добротности установки Φ , который можно оценить на основе регистрируемых параметров цикла энергетической установки. Пусть, например, паротурбинная установка работает при среднетермодинамических температурах теплоисточника (продуктов сгорания топлива) и теплоприемника (циркуляционной воды), равных соответственно $\bar{T}_e = 1120 \text{ K}$ и $\bar{T}_x = 295 \text{ K}$. Если среднетермодинамические температуры подвода и отвода тепла в цикле составляют при этом $\bar{T}_1 = 625 \text{ K}$ и $\bar{T}_2 = 305 \text{ K}$, а относительный эффективный КПД турбин $\eta_{oe} = 0,87$, то, пренебрегая работой питательных насосов, коэффициент добротности установки в целом можно оценить в линейном приближении, заменяя соотношение сопротивлений соотношением соответствующих интегральных сил. Разобьем движущую силу процесса трансформации тепла \bar{X}_q на полезную \bar{X}_q^e и диссипативную \bar{X}_q^r составляющие, свя-

занные соответственно с процессом преобразования энергии и с переносом тепла от рабочего тела к теплоисточнику или теплоприемнику. Тогда, выражая эти составляющие через соответствующие среднеинтегральные температуры, имеем:

$$\bar{X}_q^e = \bar{T}_1 - \bar{T}_2; \quad \bar{X}_q^r = (\bar{T}_z - \bar{T}_x) - (\bar{T}_1 - \bar{T}_2), \quad (5.2.1)$$

где \bar{X}_q^r найдена по разности между термодинамической силой $(\bar{T}_z - \bar{T}_x)$ и ее полезной составляющей $(\bar{T}_1 - \bar{T}_2)$. В таком случае

$$R_{ij}/R_{ii} = \bar{X}_q^e / \bar{X}_q^r = (\bar{T}_1 - \bar{T}_2) / [(\bar{T}_z - \bar{T}_x) - (\bar{T}_1 - \bar{T}_2)]. \quad (5.2.2)$$

Аналогичное соотношение сопротивлений j -му потоку R_{ji}/R_{jj} можно выразить через относительные эффективные КПД турбины, если учесть, что полезная составляющая j -х сил \bar{X}_j^e пропорциональна этому КПД, а релаксационная составляющая \bar{X}_j^r - разности $(1 - \eta_{oe})$:

$$R_{ji}/R_{jj} = \bar{X}_j^e / \bar{X}_j^r = \eta_{oe} / (1 - \eta_{oe}). \quad (5.2.3)$$

Произведя вычисления, найдем в соответствии с (4.3.7) значение критерия добротности рассматриваемой ПТУ $\Phi = 4,57$. Для этого значения наиболее экономичная нагрузка составляет согласно (3.4.1) $B_n = 0,297$, а максимальное значение эксергетического КПД $\eta_{ex} = 0,40$. Таким образом, достаточно простые расчеты позволяют оценить критерий добротности действующей установки и по нему построить (в линейном приближении) всю нагрузочную характеристику установки, не прибегая к дополнительным экспериментам. Тем самым экспресс-методы на основе теории подобия переводят вопрос об оптимальном распределении нагрузок в практическое русло.

5.3. Нахождение оптимальной степени перегрузки силовых и технологических установок

Выше мы рассмотрели случаи, когда максимуму экономической эффективности эксплуатации силовых и технологических установок соответствовали режимы их работы с максимальными или близкими к ним относительными нагрузками. Однако в соответствии с рис. 4.2 между режимами с максимальной мощностью и максимальной экономичностью, обычно принимаемыми за *номинальные*, лежит еще довольно широкая область режимов, которые можно назвать *перегрузочными* или *форсированными*. Такие режимы весьма характерны для установок наземного, водного, воздушного и космического транспорта. Встречаются они и стационарных силовых установках, ориентированных на работу в неустановившемся графике нагрузок. Однако выбору оптимальной степени форсажа до настоящего времени не уделялось должного внимания. В энергетике это объясняется близостью номинальных режимов энергоблоков к их предельной мощности (так, по правилам технической эксплуатации длительность перегрузочных режимов работы электрогенераторов составляет от нескольких секунд до нескольких минут); в других случаях интерес ограничивается из-за работы энергооборудования по заданному графику нагрузок или невозможности применить для их анализа математический аппарат термодинамики в конечном времени. Тем больший интерес представляет рассмотрение этих вопросов с позиции термокинетики.

Согласно выражению (5.1.4), экономически наивыгоднейшая нагрузка B^{opt} в условиях предельно высокой топливной составляющей затрат $c_m = 1$ определяется исключительно величиной КПД установки и соответствуют минимальному расходу топлива.

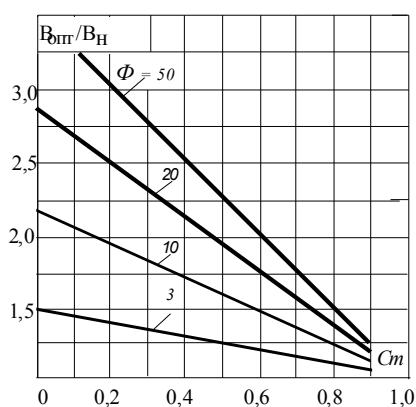


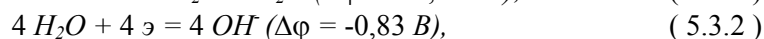
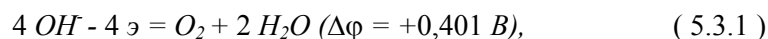
Рис.5.2. Влияние затрат на оптимальную степень перегрузки силовых установок

Такие нагрузки обычно принимаются за номинальные B_n . Для них отношение B^{opt}/B_n равно, очевидно, единице. С уменьшением c_m в условиях $\Phi = const$ (и, следовательно, неизменной величине B_n и η_{ex} на номинальном режиме) оптимальные нагрузки возрастают, и становится экономически оправданной работа установок с нагрузками, превышающими номинальные, т.е. в режиме так называемого форсажа.

Экономически наивыгоднейшая степень форсажа, оцениваемая отношением B^{opt}/B_n , может быть найдена по выражениям (5.1.4) и (5.1.2), и для большей общности представлена в функции критерия добротности Φ . Такая зависимость представлена на рис. 5.2. Согласно изображенным на ней обобщенным графикам, экономически обоснованная степень перегрузки силовых и технологических установок возрастает с увеличением добротности установок. Если, например, для паротурбинных установок с добротностью $\Phi = 3...4$ при топливной составляющей цены электроэнергии $c_m \approx 0,5$ экономически наивыгоднейшая степень перегрузки составляет $1,25...1,35$ (что при $\eta_{ex} \approx 0,4$ в соответствии с (6.1.4) означает ее перегрузку по мощности всего на $4,1\%$), то для высокоэкономичных технологических установок задача использования перегрузочных режимов является весьма актуальной.

В качестве конкретного примера рассмотрим электролизную установку по получению водорода и кислорода из воды (ЭЛУ), эксергетический анализ которой приведен в работе Нестерова (1980). Установка состоит из батареи электролизных элементов (БЭЭ), бло-

ков сепарации газожидкостных растворов, очистки и осушки электролизных газов (СОО), теплообменников (ТО) и насосов (Н). Подводимая к установке мощность включает в себя расход электроэнергии N_s и потоки технически пригодной энергии (эксергии) с исходными реагентами Ex_p . Производительность установки в целом характеризуется количеством выработанного кислорода и водорода. Ее энергетическим (эксергетическим) эквивалентом является мощность N_j , определяемая потоками технически пригодной энергии продуктов электролиза Ex_{np} и теплоносителей Ex_m . В рассматриваемой схеме вода подается в установку извне, а газы удаляются из батареи вместе с электролитом. Эксергетическая производительность установки $N_j = 1500$ Вт., напряжение на элементах батареи - 1,95 В. Температура и давление окружающей среды $T_o = 298$ К, $p_o = 0,1013$ Мпа. Для выражения режима такой установки в терминах теории подобия рассмотрим электрохимические реакции, протекающие в анодной и катодной части электролизных элементов:



где $\Delta\phi$ - разность потенциалов на соответствующем электроде; e - обозначение электрона как компонента системы.

Как следует из (5.3.1) и (5.3.2), ЭДС данной реакции равна 1,23 В, что соответствует эксергетическому КПД батареи элементов $\eta_{ex} = 1,23/1,95 = 0,63$ (более детальный расчет дает значение $\eta_{ex} = 0,621$). При этом потери напряжения на внутреннем сопротивлении элементов составляет 0,72 В, что соответствует относительной нагрузке $B = 0,72/1,95 = 0,37$. Такими показателями обладает, согласно универсальным нагрузочным характеристикам, установка с коэффициентом добротности $\Phi \approx 50$. Для нее в соответствии с рис.5.4 оптимальная степень перегрузки составляет при $c_t \approx 0,4 \div 0,5$ величину 2,5...2,25. Фактически установка работает с еще большим перегрузом. Действительно, для установки с $\Phi \approx 50$ в соответствии с универсальными характеристиками рис. 4.2 номинальному режиму отвечает относительная нагрузка $B \approx 0,12$ и $\eta_{ex} = 0,77$. Таким образом, рассматриваемая установка фактически работает в

режиме с трехкратной перегрузкой по отношению к наиболее экономичному режиму, что экономически оправдано лишь при невысокой цене электроэнергии ($c_m \approx 0,2$). Следовательно, у данной установки имеются некоторые резервы повышения экономичности. Во всяком случае, данный пример свидетельствует о целесообразности изменять режимы работы технологических установок в соответствии с конъюнктурой цен на готовую продукцию и на электроэнергию. Учет этого обстоятельства в условиях рыночной экономики может стать дополнительным стимулом для поддержания оптимальных режимов работы оборудования и модернизации действующих силовых и технологических установок с целью расширения их перегрузочных возможностей в условиях дефицита готовой продукции.

5.4. Нахождение режимов «крейсерской скорости» транспортных установок

Для довольно широкого круга транспортных установок максимум их эффективности, найденный из условия (5.1.4), уже не соответствует максимуму мощности их силовых установок. Дело в том, что увеличение мощности влечет за собой возрастание расхода топлива и его запаса, необходимого для доставки определенного груза в режиме автономного плавания или полета, что приводит к соответственному уменьшению полезного груза, перевозимого этими установками, т.е. к снижению ее производительности. Вызван-

ное этим уменьшение прибыли от эксплуатации транспортного средства может быть учтено в выражении (5.1.2) соответствующим увеличением затрат на перевозку самого топлива. В этом случае в (5.1.2) наряду с членом $b_m u_m$, характеризующим топливную составляющую переменных затрат, появится дополнительное слагаемое затрат, пропорциональное энергозатратам на перевозку с коэффициентом пропорциональности, равным цене перевозки единицы количества топлива u_{nm} :

$$\Pi = [u_n - b_m(u_m + u_{nm})]N\tau - Z_c = \max. \quad (5.4.1)$$

Вследствие этого оптимальная нагрузка транспортных силовых установок, определяемая выражением (5.1.4), несколько снизится по сравнению с режимом максимальной мощности, и будет соответствовать понятию *крейсерской скорости* судна или летательного аппарата, соответствующей минимальному расходу топлива, и, следовательно, минимальной массе самого транспортного средства. Очевидно, что при заданной мощности силовой установки минимум массы транспортного средства обеспечивает перевозку максимального количества перевозимого груза, т.е. соответствует его максимальной производительности. Поэтому задача минимизации массы транспортных установок при их проектировании и эксплуатации является одной из важнейших. Особое значение приобретает этот вопрос для установок космического транспорта, где величина перевозимого полезного груза зачастую определяет дальность и длительность полета, т.е. саму возможность реализации конкретных космических программ.

В качестве примера рассмотрим задачу минимизации общей массы космического корабля, исходя из единственного требования доставки заданного полезного груза по заданной траектории (Эткин, 1996). Такой подход предполагает задание так называемой характеристической скорости полета космического корабля v , представляющей собой сумму абсолютных значений приращений Δv_i скорости его полета на отдельных участках траектории. Для космических кораблей, стартующих с орбиты спутника, эта скорость отсчитывается обычно от орбитальной скорости и определяется формулой Циолковского :

$$v = w \ln(M_k/M_o), \quad (5.4.2)$$

где M_k, M_o - начальная и конечная масса летательного аппарата (при включении и выключении двигателей); w - скорость реактивной струи, предполагаемая постоянной.

Поскольку $M_o = M_d + M_n = M_k - M_m$, то из соотношения (5.4.2) находим:

$$M_m = (M_d + M_n)[\exp(v/w) - 1]. \quad (5.4.3)$$

В таком случае полная масса космического аппарата равна

$$M_k = (M_d + M_n) \exp(v/w). \quad (5.4.4)$$

Выразим теперь M_d через удельную (отнесенную к кинетической энергии реактивной струи) массу двигательной установки $\gamma = 2M_d/Gw_c^2$. Тогда

$$M_k = (\gamma Gw_c^2/2) \exp(v/w) + M_n \exp(v/w). \quad (5.4.5)$$

Приравнивая нулю производную от этого выражения по скорости w в предположении постоянства величин v, G, γ и M_n , получим:

$$2w - v - M_n v/w^2 G \gamma = 0. \quad (5.4.6)$$

Вводя для удобства долю полезного груза ρ_n как отношение его массы M_n к оптимальной массе двигательной установки (при $w = w_{onm}$)

$$\rho_n = M_n/M_d^{onm} \quad (5.4.7)$$

и учитывая, что $2M_n w/G \gamma w_{onm}^2 = \rho_n v$, получаем окончательно:

$$(w/v)_{opt} = (1 + \rho_n)/2, \quad (5.4.8)$$

или

$$R_{y\delta}^{opt} = (1 + \rho_n)v/2g, \quad (5.4.9)$$

где $R_{y\delta} = w/g$ - так называемая удельная тяга реактивных двигателей (g - ускорение свободного падения).

Согласно этому выражению, оптимальная величина удельной тяги $R_{y\delta}^{opt}$ в условиях v , G , γ и $M_n = const$ не зависит от длительности полета, КПД двигательной установки и ее удельной массы, определяясь исключительно траекторией полета (величиной v) и долей полезного груза. Этот результат явился следствием более общей постановки задачи, не предполагающей постоянства мощности двигательной установки N , ее полной тяги R и заданной длительности полета τ и требующей минимального объема исходных данных. Столь же общий характер имеет и ее решение (5.4.8) и (5.4.9), которое справедливо независимо от типа реактивного двигателя, его конструктивных и весовых характеристик. Вместе с тем такой подход к выбору величины $R_{y\delta}^{opt}$ оставляет достаточную свободу выбора мощности двигательной установки $N_p = Gw^2/2$, расхода рабочего тела G и полной тяги двигателя R , а следовательно, и времени его активной работы τ . Характерно, что значение $R_{y\delta}^{opt}$, определяемое выражением (6.4.9), значительно ниже найденного в условиях постоянства полной тяги электрореактивной двигательной установки R и заданной длительности активного полета τ и существенно ближе к оптимальному соотношению скоростей истечения и полета $(w/v)_{opt} = 1$, соответствующему максимальному значению эксергетического КПД реактивных двигателей (рис. 5.4).

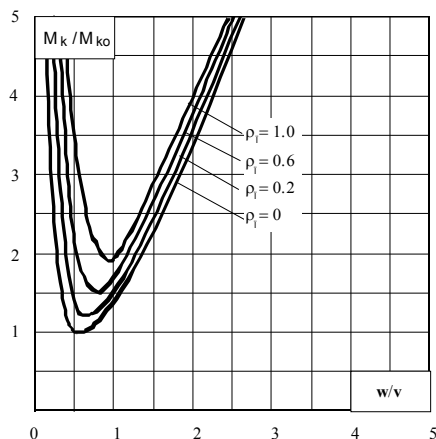


Рис. 5.3. К оптимизации удельной тяги и полезного груза космических кораблей

На этом рисунке показан характер взаимосвязи между массой космического аппарата M_k , массой полезного груза M_n и соотношением скоростей w/v , соответствующий выражению (6.4.5). Для большей общности величины M_k и M_n отнесены в нем к оптимальной массе корабля $M_{ко}$, рассчитанной по выражению (5.4.5) в отсутствие полезного груза при оптимальном для этого случая соотношении $(w/v)_{opt} = 1/2$. Как следует из рисунка, минимум отношения $M_k/M_{ко}$ (оптимум

величины $R_{y0} = w/g$) с ростом доли полезного груза смещается, как этого и следовало ожидать, в сторону больших значений скорости истечения. Однако отклонение от оптимального соотношения w/v приводит при принятых условиях к более резкому возрастанию величины $M_k/M_{ко}$, чем в условиях постоянства тяги двигателей. Особенно резко возрастает масса космического аппарата при достижении отношением w/v некоторого минимального значения, что указывает на нецелесообразность применения двигателей с удельной тягой, меньшей этой величины. Например, для полетов на Венеру или Марс (для которых минимальная величина характеристической скорости равна 3,7...3,8 км/с (Фаворский и др., 1970) при массе полезного груза $M_n = M_o^{opt}$ применение ЖРД на компонентах типа "кислород - бензин" или "азотная кислота - керосин" (с удельной тягой 260 - 300 с.) с возвращением корабля практически исключается. Для таких целей уже необходимо применение других типов двигателей, в частности ядерных ракетных двигателей (ЯРД), удельные тяги которых, например, на водороде определяются величиной 750 - 800 с. Полученные здесь более общие соотношения между весовыми и скоростными параметрами космических аппаратов могут быть полезны также при определении диапазона необходимых значений удельной и полной тяги, типа и мощности энерги-

ческой установки, а также ряда других параметров РКД для конкретных космических проектов .

5.5. Условия достижения максимальной мощности циклов

Как следует из выражения (5.1.5), максимум технико-экономической эффективности большого числа силовых установок соответствует их максимальной мощности. Нахождение условий, обеспечивающих достижение ими максимальной мощности при наличии разного рода ограничений на их параметры, является одной из главных задач нового направления в развитии современной термодинамике, именуемого за рубежом “термодинамикой в конечном времени”. Как было показано в первой главе, в поисках условий достижения максимальной мощности циклов эта теория исходит из обычных для термостатики представлений о возможности изменять длительность процессов подвода и отвода тепла в циклах $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$, включая их в число оптимизируемых параметров (Curson, Ahlborn, 1975). При этом оптимальная длительность контакта рабочего тела с теплоисточником и теплоприемником оказывается зависимой от коэффициентов теплопереноса:

$$\begin{aligned}\tau_{и}^{опт} &= \tau \sqrt{L_x} / (\sqrt{L_x} + \sqrt{L_u}) ; \\ \tau_x^{опт} &= \tau \sqrt{L_u} / (\sqrt{L_x} + \sqrt{L_u}) .\end{aligned}\quad (5.5.1)$$

Термокинетика корректирует эти представления. Как было показано в п.4.1, необходимым условием совершения полезной работы является наличие “транзитного” (пересекающего систему без изменений) потока соответствующего энергоносителя. Для тепловых машин это выражается в условии равенства полных потоков энтропии на их входе и выходе $J_s' = -J_s''$ (4.1.10). Сопоставляя это условие с выражением (4.1.6) и учитывая что в любом цикле $\Delta S_1 = -\Delta S_2$, приходим к выводу о равенстве в установившемся режиме длительностей контактов рабочего тела с горячим и холодным источниками:

$$\Delta\tau_1 = \Delta S_1 / J_s' = \Delta S_2 / J_s'' = \Delta\tau_2. \quad (5.5.2)$$

Таким образом, отличие термокинетики от ТКВ состоит в отказе от поиска оптимальных длительностей контакта рабочего тела с источниками тепла по соотношению (5.5.1) с заменой его дополнительным условием $\Delta\tau_1 = \Delta\tau_2$. Вместе с тем общей особенностью термокинетики и термодинамики в конечном времени остается учет влияния на оптимальные параметры циклов максимальной мощности термических сопротивлений потокам тепла или энтропии между рабочим телом и источником. Чтобы оценить это влияние, рассмотрим в качестве примера задачу нахождения оптимальной (по условиям извлечения максимальной мощности) температуры подвода тепла в циклах АЭС на насыщенном паре (Калафати, 1963). Пусть теплосъем с легководного ядерного реактора J_q' ограничиваются температурой тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) T_{max} . Тогда теоретическая мощность установки N_j , определяемая произведением потока тепла от горячего источника J_q' на термический КПД цикла АЭС $\eta_t = 1 - \bar{T}_2 / \bar{T}_1$, где \bar{T}_1, \bar{T}_2 - среднеинтегральные температуры подвода и отвода тепла в цикле АЭС, будет иметь максимум вследствие ухудшения КПД по мере увеличения потока тепла от горячего источника J_q' . Если принять вслед за упомянутой работой, что усредненная по поверхности теплообмена температура тождественна среднеинтегральной температуре подвода тепла к рабочему телу \bar{T}_1 (так что $J_q' = (\bar{T}_2 - \bar{T}_1) / R_2$, где \bar{T}_2, R_2 - среднеинтегральная температура поверхности тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и термическое сопротивление процессу переноса тепла от горячего источника к рабочему телу), а коэффициент неравномерности распределения тепловыделения и температуры по высоте ТВЭЛов $k_p = (\bar{T}_2 - \bar{T}_1) / (T_{max} - \bar{T}_1)$ и не зависит от мощности, то после максимизации выражения мощности АЭС

$$N_j = J_q' \eta_t = k_p (T_{max} - \bar{T}_1) (1 - \bar{T}_2 / \bar{T}_1) / R_2 \quad (5.5.3)$$

придем в предположении независимости среднеинтегральных температур подвода и отвода тепла в циклах АЭС \bar{T}_1 и \bar{T}_2 к тому же результату:

$$\bar{T}_1^{onm} = \sqrt{T_{max} \bar{T}_2}. \quad (5.5.4)$$

Однако в действительности температуры \bar{T}_1 и \bar{T}_2 взаимосвязаны. Чтобы вскрыть эту взаимосвязь, учтем установленную в предыдущей главе (п. 5.1) тождественность среднетермодинамических температур в процессах подвода и отвода тепла \bar{T}_1 и \bar{T}_2 среднеинтегральными температурами потоков тепла на входе и выходе установки \bar{T}' и \bar{T}'' . Это позволяет выразить термический КПД произвольного цикла через параметры потока тепла:

$$\eta_t = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - \bar{T}_2/\bar{T}_1 = 1 - \bar{T}''/\bar{T}' = 1 - J_q''/J_q'. \quad (5.5.5)$$

Представляя на этом основании феноменологические законы переноса тепла между источниками с температурами \bar{T}_2 , \bar{T}_x и рабочим телом в цикле в виде:

$$\bar{T}_2 - \bar{T}_1 = R_2 J_q'; \quad \bar{T}_2 - \bar{T}_x = R_x J_q''. \quad (5.5.6)$$

где R_2 , R_x - полные термические сопротивления теплообмену со стороны теплоисточника и теплоприемника, и сопоставляя (5.5.5) с (5.5.4), легко установить, что температурные напоры со стороны теплоисточника и теплоприемника связаны с термическими сопротивлениями соотношением:

$$(\bar{T}_2 - \bar{T}_x)/(\bar{T}_2 - \bar{T}_1) = (1 - \eta_t) R_x/R_2. \quad (5.5.7)$$

Раскрывая выражение η_t , легко установить взаимосвязь температур подвода и отвода тепла (Эткин, 1991):

$$\bar{T}_2 = \bar{T}_1 \bar{T}_x / [\bar{T}_1 (1 + R_x/R_2) - \bar{T}_2 R_x/R_2]. \quad (5.5.8)$$

В учете этой взаимосвязи и состоит особенность подхода с позиций как термокинетики, так и термодинамики конечнореальных процессов. Записывая выражение мощности силовой установки $N = J_q' \eta_t$ как функции начальной температуры цикла \bar{T}_1 в виде

$$N = (\bar{T}_2 - \bar{T}_1)(1 - \bar{T}_2/\bar{T}_1)/R_2, \quad (5.5.9)$$

и используя уравнение связи (5.2.8), после ряда преобразований с учетом постоянства \bar{T}_2 и \bar{T}_x найдем оптимальные значения температур подвода и отвода тепла в циклах максимальной мощности (Эткин, 1997):

$$\bar{T}_1^{opt} = (\sqrt{\bar{T}_2 \bar{T}_x} + \bar{T}_2 R_x/R_2)/(1 + R_x/R_2), \quad (5.5.10)$$

$$\bar{T}_2^{opt} = (\bar{T}_x + \sqrt{\bar{T}_2 \bar{T}_x} R_x/R_2)/(1 + R_x/R_2). \quad (5.5.11)$$

Эти выражения отличаются от полученных в рамках термодинамики при конечном времени только степенью влияния отношения R_x/R_2 . В частном случае изотермических процессов подвода и отвода тепла ($\sqrt{\bar{T}_2 \bar{T}_x} = T_1$; $\sqrt{\bar{T}_2 \bar{T}_x} = T_2$) и замене отношения R_x/R_2 соотношением $\sqrt{R_x R_2}$ эти выражения переходят в соотношения (1.4.5), найденные в рамках ТКВ. Тем самым они обобщают последние на произвольные циклы и установки прямого преобразования энергии. Нетрудно заметить, что при $R_x/R_2 \rightarrow 0$ выражение (5.5.10) переходит в соотношение (1.4.3) или (5.5.3), поскольку при $k_p = \text{const}$ постоянство максимальной температуры центра ТВЭЛов T_{max} означает также постоянство среднеинтегральной температуры их как горячего источника $\sqrt{\bar{T}_2 \bar{T}_x}$. Таким образом, выражения (5.5.10) и (5.5.11) представляют собой дальнейшее обобщение упомянутых подходов на случай, когда неизменными (не зависящими от мощности) считаются температуры $\sqrt{\bar{T}_2 \bar{T}_x}$ и $\sqrt{\bar{T}_2 \bar{T}_x}$. Как следует из этих выражений, оптимальные начальные и конечные параметры циклов энергетических установок зависят от отношения термических сопротивлений со стороны холодного и горячего источ-

НИКОВ

R_x/R_2 . Нетрудно установить, что это отношение характеризует взаимосвязь температур подвода и отвода тепла в произвольном цикле. Действительно, рассматривая $\sqrt{\bar{T}_2 \bar{T}_x}$ как функцию $\sqrt{\bar{T}_2 \bar{T}_x}$ и дифференцируя (5.5.6) в условиях постоянства R_x/R_2 и с учетом независимости от этого соотношения η_t^{opt} (1.4.5), найдем

$$\partial \bar{T}_2 / \partial \bar{T}_1 = - R_x / R_2 (1 - \eta_t). \quad (5.5.12)$$

Отсюда следует, что степень взаимосвязи температур подвода и отвода тепла \bar{T}_1 и \bar{T}_2 определяется величиной соотношения R_x/R_2 . Для иллюстрации того, насколько важен учет взаимосвязи начальных и конечных параметров при оптимизации энергоустановок, рассмотрим конкретный пример определения оптимальных температур подвода и отвода тепла в циклах АЭС с водоводяными реакторами, для которых ввиду незначительной величины c_t экономически наиболее выгодными являются режимы с максимальной мощностью (Калафати, 1963). Однако в отличие от традиционного подхода к нахождению начальных параметров цикла АЭС максимальной мощности, основанного на обычном допущении постоянства температуры отвода тепла в цикле \bar{T}_2 , будем исходить из выражений (5.2.10) и (5.2.11). В расчетах вслед за упомянутым автором принята максимальная температура ТВЭЛов из металлического урана $T_{max} = 928 \text{ K}$ (650°C) и $\bar{T}_2 = 302 \text{ K}$, что в соответствии с (6.2.3) дает значение $\bar{T}_1^{opt} = \sqrt{T_{max} \bar{T}_2} = (928 \cdot 302)^{0.5} = 528 \text{ K}$. Как и в упомянутой работе в расчетах допускается, что коэффициент неравномерности распределения температур по высоте ТВЭЛов при косинусоидальном распределении тепловыделения $k_p = 2/\pi$ не зависит от мощности, что соответствует среднеинтегральной температуре ТВЭЛов как горячего источника $\bar{T}_2 = 782,8 \text{ K}$. Температура холодного источника принята в расчетах равной

$\bar{T}_x \approx 292 \text{ K}$. Результаты таких расчетов для различной величины отношения R_x и R_c представлены на рис. 5.5.

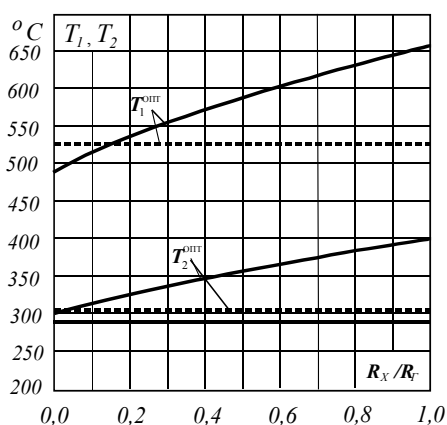


Рис. 5.4. Оптимальные температуры подвода и отвода тепла в циклах АЭС с ВВЭР

Как следует из него, уже при достаточно малых значениях $R_x/R_c \approx 0,05...0,08$, характерных для АЭС, оптимальная температура отвода тепла значительно превышает обычно принимаемый уровень этой температуры. С увеличением отношения R_x/R_c этот разрыв становится особенно ощутимым. Это обстоятельство указывает на необходимость совместного выбора начальных и конечных параметров циклов энергетических установок с учетом их взаимосвязи. Особое значение приобретает указанная взаимосвязь для космических энергетических установок, где отвод тепла в окружающее пространство осуществляется излучением, а соотношение R_x/R_c возрастает почти на два порядка. Для подтверждения сказанного рассмотрим конкретный пример американской космической станции, разработанной фирмой "Дженерал-электрик" (Фаворский и др., 1970). Ее энергетическая паротурбинная установка имеет ядерный реактор с тепловой мощностью $N_m=8$ МВт, паровую турбину в блоке с генератором полезной электрической мощностью $N_e = 1$ МВт, а также холодильник-излучатель ребристо-трубчатого типа. Энергоустановка имеет два основных жидкометаллических контура. Рабочее тело первого контура - жидкий литий, второго контура - калий. Температура калия на входе в турбину - 1065°C , на выходе из турбины - $704,4^\circ\text{C}$. Максимально-допустимая температура ТВЭЛов - 1221°C , температуры калия на входе и выходе реактора - соответственно $1037,8$ и $1093,3^\circ\text{C}$, что соответствует среднеинтегральной температуре подвода тепла в цикле МВт $T_1 \approx 1324 \text{ K}$. Термический

термический

КПД цикла, соответствующий температуре отвода тепла $\bar{T}_2 = 977,5$ К, равен $\eta_t = 0,26$. Равновесная температура холодильника-излучателя \bar{T}_x , найденная из теплового баланса потока солнечного излучения на поверхность холодильника-излучателя и отвода тепла от него в космическое пространство излучением, составляет по предварительным расчетам 750 К. В этих условиях соотношение сопротивлений R_x/R_e , найденное по выражению (5.2.6), составляет 2,1...2,2, что почти на два порядка превышает его обычное значение для наземных ТЭС. Оптимальные температуры подвода и отвода тепла, найденные при этих значениях параметров по выражениям (5.5.10)-(5.5.11), составляют $\bar{T}_1^{opt} = 1350$ К и $\bar{T}_2^{opt} = 960$ К, что весьма близко к их действительным значениям. Вместе с тем обращает на себя внимание то обстоятельство, что температура отвода тепла в цикле установки оказалась на 210 °С выше условной температуры холодного источника. Это подчеркивает необходимость взаимосвязанного поиска оптимальных температур подвода и отвода тепла в циклах энергетических установок.

Рассмотренные здесь примеры показывают, что термокинетика существенно расширяет сферу применимости термодинамики при конечном времени, позволяя не только распространить её методы на установки с различной величиной оптимальной нагрузки, но и уточнить при этом ряд вытекающих из нее следствий.

Глава 6
**НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОКИНЕТИКИ
В ПРИЛОЖЕНИИ К ПРОЦЕССАМ ПЕРЕНОСА**

В этой главе рассматриваются дополнительные возможности, которые предоставляет последовательно термодинамическое обоснование всех положений термокинетики и рассмотрение теории необратимых процессов как ее следствия для частного случая чисто диссипативных процессов. К числу таких возможностей относится исследование некоторых классов нелинейных процессов и систем, далеких от равновесия; нахождение стационарных эффектов наложения без использования соотношений взаимности Онсагера-Казимира; упрощение ряда феноменологических законов без потери содержащейся в них информации об эффектах наложения с уменьшением числа содержащихся в них феноменологических коэффициентов; установление дополнительных соотношений между эффектами наложения и возможность предсказания величины некоторых из них. Каждая из таких возможностей подкрепляется данными в этой главе примерами приложения термокинетического метода исследования процессов переноса, который основан на использовании наряду с основным уравнением термокинетики условий однозначности исследуемых процессов, включающими их феноменологические законы и соотношения взаимности.

6.1. Выход за рамки линейных процессов

Как уже отмечалось, причиной ограниченности существующей теории необратимых процессов является нелинейность большинства феноменологических законов реальных процессов, и как следствие - нарушение соотношений взаимности Онсагера-Казимира в их. Предложенное выше термодинамическое обоснование более общих соотношений взаимности (3.6.4), не зависящих от характера феноменологических законов, снимает это ограничение и позволяет находить с их помощью эффекты наложения взаимосвязанных нелинейных процессов. В качестве примера, иллюстри-

рующего применимость термокинетики к анализу нелинейных систем, рассмотрим случай взаимосвязанных химических реакций, подчиняющихся законам химической кинетики Гульдберга и Вааге. С этой целью обратимся к тому классу тройных унимолекулярных реакций, который был рассмотрен ранее (в линейном приближении) Л. Онсагером (1931). Эти реакции с веществами L , M , N могут быть описаны двумя различными способами: либо по схеме двух линейно независимых реакций (Хаазе, 1967):



либо по схеме линейно зависимых элементарных реакций (рис. 6.1):

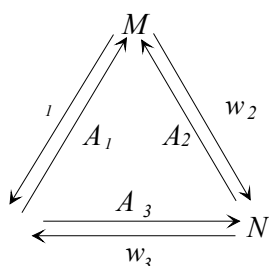
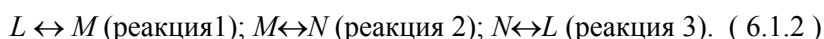


Рис. 6.1. Тройная унимолекулярная реакция

Первая схема соответствует чисто макроскопическому подходу, при котором описывается только общий процесс с помощью математически не зависимых друг от друга уравнений реакции. Вторая схема воспроизводит механизм реакции, т.е. действительный ход химического превращения (Хаазе, 1967). Приведенные элементарные реакции протекают со скоростями w_1 , w_2 , w_3 , причем для каждой из них в соответствии с законом действующих масс справедливы экспоненциальные кинетические уравнения:

$$w_1 = \omega_1' [1 - \exp(-A_1/R_\mu T)]; \quad (6.1.3)$$

$$w_2 = \omega_2' [1 - \exp(-A_2/R_\mu T)]; \quad (6.1.4)$$

$$w_3 = \omega_3' [1 - \exp(-A_3/R_\mu T)], \quad (6.1.5)$$

где ω_1' , ω_2' , ω_3' - скорости соответствующей прямой реакции; A_1 , A_2 , A_3 - текущие значения их сродства, причем в соответствии с

законом Гесса $A_1 + A_2 = A_3$. Согласно этим уравнениям, диссипативная функция $\Psi = T\sigma_s$ для рассматриваемой системы имеет вид :

$$\Psi = w_1 A_1 + w_2 A_2 + w_3 A_3. \quad (6.1.6)$$

В рассматриваемом случае скорости реакций и их сродства являются линейно зависимыми (т.е. представляют линейную комбинацию друг друга). В этом случае условия симметрии, как известно, не гарантируются (Де Гроот, 1956). Поэтому введем две новые линейно независимые скорости:

$$w_\alpha = w_1 + w_2; w_\beta = w_2 + w_3. \quad (6.1.7)$$

Этим скоростям соответствуют две независимые силы A_α и A_β , что позволяет преобразовать уравнения (6.1.2)-(6.1.3) при условии инвариантности диссипативной функции Ψ к виду (Эткин, 1982) :

$$w_\alpha = L_{11} [1 - \exp(-A_\alpha/R_\mu T)] + L_{12} [1 - \exp(-A_\beta/R_\mu T)], \quad (6.1.8)$$

$$w_\beta = L_{21} [1 - \exp(-A_\alpha/R_\mu T)] + L_{22} [1 - \exp(-A_\beta/R_\mu T)]. \quad (6.1.9)$$

Здесь

$$L_{11} = \omega_1' + \omega_2'; L_{12} = \omega_3' \exp(-A_\alpha/R_\mu T); \quad (6.1.10)$$

$$L_{21} = \omega_3' \exp(-A_\beta/R_\mu T); L_{22} = \omega_1' + \omega_3'. \quad (6.1.11)$$

Таким образом, тройную реакцию вдали от равновесия можно описать двумя нелинейными кинетическими уравнениями с линейно независимыми скоростями и силами. При этом коэффициенты ω_1' , ω_2' и ω_3' , являющиеся функциями температуры, давления и концентраций исходных для соответствующей реакции веществ, не зависят от ее сродства. В самом деле, по определению скорость любой r -й реакции определяется разностью скоростей прямой w_r' и обратной w_r'' реакций:

$$w_r = w_r' - w_r'' = w_r' (1 - w_r''/w_r'). \quad (6.1.12)$$

Сопоставляя это выражение с законами (6.1.2) - (6.1.4), убеждаемся в том, что

$$A_r = R_\mu T \ln (w_r'/w_r''), \quad (6.1.13)$$

т.е. текущее значение сродства r -й реакции определяет лишь соотношение скоростей прямой и обратной реакции и не является функцией каждой из них в отдельности. Следовательно, химические реакции описываются экспоненциальными кинетическими уравнениями с не зависящими от сил феноменологическими коэффициентами. В таком случае обобщенные соотношения взаимности имеют вид:

$$\partial w_\alpha / \partial A_\beta = \partial w_\beta / \partial A_\alpha. \quad (6.1.14)$$

Чтобы убедиться в их справедливости, достаточно продифференцировать выражение для w_α (6.1.9) по A_β с учетом независимости L_{11} и L_{12} от A_β и повторить аналогичную операцию в отношении w_β . В результате получим (Эткин, 1982):

$$\partial w_\alpha / \partial A_\beta = \partial w_\beta / \partial A_\alpha = (\omega_3' / R_\mu T) \exp(-A_3 / R_\mu T) \quad (6.1.15)$$

Легко видеть, что с приближением к равновесию, когда A_1 , A_2 и A_3 стремятся одновременно к нулю, соотношение (6.1.15) переходит в изветные условия симметрии Онсагера, найденные им для химических реакций:

$$L_{12} = L_{21} = \omega_3' / R_\mu T. \quad (6.1.16)$$

Этот пример показывает, что обобщенные соотношения взаимности не являются следствием условий симметрии Онсагера, как это принято в квазитермодинамике, а напротив, сами эти условия вытекают из дифференциальных соотношений взаимности вблизи состояния равновесия, когда справедливо линейное приближение.

Таким образом, термокинетика оказывается вполне совместимой с экспоненциальными законами химической кинетики Гульд-

берга и Вааге, что открывает дополнительные возможности термодинамического анализа процессов химической технологии и проблем эволюции биологических и экологических систем.

6.2. Исследование систем, далеких от равновесия

Известно, что существующая теория необратимых процессов применима лишь к системам, где феноменологические коэффициенты постоянны (не зависят от термодинамических сил), так что кинетические уравнения типа (1.2.5) или (3.5.10) линейны. Однако чаще всего феноменологические коэффициенты являются функциями температуры, давления, концентраций k -х веществ и т.п. В таком случае они становятся неявными функциями термодинамических сил, выраженных перепадами этих параметров, что приводит к усилению нелинейности феноменологических законов по мере удаления систем от равновесия и к нарушению соотношений взаимности Онсагера-Казимира в них. Убедительным образом это было показано еще раз в ходе весьма тщательных экспериментов, проведенных группой американских исследователей из Национальной лаборатории США по ядерной энергетике в Ок-Ридже и посвященных проблеме создания ядерных реакторов с газовым теплоносителем для космических летательных аппаратов (Ewans, Watson, Truitt, 1963; Mason, Wendt, Bresler, 1972).

В связи с выходом таких систем за рамки применимости ТНП представляет интерес убедиться в возможности их исследования с позиций термокинетики. Для этого представим себе систему, состоящую из двух полостей, заполненных смесью идеальных газов (гелия и аргона) и разделенных графитовой мембраной средней проницаемости. Вследствие преобладания в каждой из полостей одного из газов в системе возникают встречные потоки аргона \mathbf{j}_1 и гелия \mathbf{j}_2 (моль/с), через мембрану. При создании на ней перепада давлений на процесс изотермической диффузии накладывается процесс фильтрации, приводящий к возникновению объемного потока \mathbf{j}_V (см³/с). Изменяя величину и знак перепада давлений, можно

добиться стационарного состояния, при котором объемный поток прекращается¹⁾.

Подход к этой системе с позиций термокинетики предполагает нахождение потоков и движущих сил непосредственно из основного уравнения (3.1.14) с учетом условий однозначности исследуемых процессов. В соответствии с требованием независимости диффузионного и фильтрационного потоков примем в качестве объемного (фильтрационного) потока величину $\mathbf{j}_V = V_\mu (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2)$, не изменяющую состава системы (здесь V_μ - объем одного моля), а в качестве диффузионного потока - величину $\mathbf{j}_D = \mathbf{j}_1/n_1 - \mathbf{j}_2/n_2$ (см³/с), не связанную с конвекцией. Для фильтрационного потока в соответствии с условиями однозначности (см. третью главу) движущей силой является отрицательный градиент давления $X_V = -\nabla p$, а для диффузионного потока (в условиях $S, V = const$) - отрицательный градиент химического потенциала любого (например, первого) независимого компонента $X_D = -\nabla \mu_i$. Используя известное представление химического потенциала идеального газа μ_i через его стандартное значение μ_i^o и парциальное давление p_i

$$\mu_i = \mu_i^o + R_\mu T \ln p_i, \quad (6.2.1)$$

а также уравнение идеального газа $p_i = p x_i = n_i R_\mu T$, где x_i , n_i , R_μ - соответственно мольная доля i -го газа, его молярная концентрация и универсальная газовая постоянная, этой силе можно придать вид $X_D = - (R_\mu T/p_i) \nabla p_i$. Хотя фильтрационный и диффузионный потоки определены выше как разнородные, не сводимые друг к другу явления (первый не вызывает изменения состава, поскольку при этом $\mathbf{j}_1/n_1 = \mathbf{j}_2/n_2$, а второй - изменения объема подсистем ввиду $\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = 0$), силы X_V и X_D , порождающие их, взаимосвязаны. Поэтому локальные законы диффузии и фильтрации следует записать в матричной (онсагеровской) форме :

$$\mathbf{j}_D = - L_{DD} \nabla p_i - L_{DP} \nabla p, \quad (6.2.2)$$

¹⁾ Нахождение этих условий и составляло основную задачу упомянутого исследования.

$$\mathbf{j}_V = -L_{PD} \nabla p_1 - L_{PP} \nabla p, \quad (6.2.3)$$

где L_{DD} , L_{DP} , L_{PD} , L_{PP} - феноменологические коэффициенты.

Однако локальная форма уравнений диффузии и фильтрации крайне неудобна для практического применения, поскольку градиенты давления и концентрации в графитовой мембране конечной толщины недоступны измерению. Чтобы перейти к интегральной форме этих уравнений, в которой силы диффузии и фильтрации выражены перепадами давлений ($\bar{X}_D = -\Delta p_1$; $\bar{X}_V = -\Delta p$), необходимо знать зависимость феноменологических коэффициентов от давления и концентрации. Такую зависимость дает кинетическая теория переноса идеального газа Чепмена-Энскога. В этой теории, несколько модернизированной применительно к рассматриваемой промежуточной области между нормальной диффузией и течением Кнудсена, бинарный газ в пористой мембране представляется как трехкомпонентная система, одним из компонентов которой служит сам материал мембраны, как бы распределенный в потоке газа в виде более крупной взвешенной пыли. Указанная "пыле-газовая" модель дает явные выражения для коэффициентов диффузии и фильтрации и заведомо содержит в себе условия симметрии Онсагера:

$$L_{DD} = (D_1/n_1\gamma_1 + D_2/n_2\gamma_2)/p(n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2), \quad (6.2.4)$$

$$L_{PD} = L_{DP} = (D_1 - D_2)/p(n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2), \quad (6.2.5)$$

$$L_{PP} = (n_1D_1 + n_2D_2)/p(n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2) + B_o/v. \quad (6.2.6)$$

Здесь $D_1 = (1/D_{1k} + 1/D_{12})$; $D_2 = (1/D_{2k} + 1/D_{12})$ - коэффициенты диффузии аргона и гелия; $\gamma_1 = D_1/D_{1k}$; $\gamma_2 = D_2/D_{2k}$; D_{1k} , D_{2k} - соответственно коэффициенты диффузии Кнудсена и взаимной диффузии аргона и гелия; B_o - коэффициент, характеризующий проницаемость мембраны; v - коэффициент динамической вязкости системы.

При интегрировании (6.2.2) и (6.2.3) будем исходить из условия (3.5.9), согласно которому среднеинтегральные значения коэффициентов L_{ij} как функции сопряженных с ними сил X_j определяются их интегрированием по указанным силам от состояния равновесия:

$$\bar{L}_{DD} = \delta^{-1} \int_0^{X_D} L_{DD} d\bar{X}_D; \quad \bar{L}_{DP} = \delta^{-1} \int_0^{X_V} L_{DP} d\bar{X}_V; \quad (6.2.7)$$

$$\bar{L}_{PD} = \delta^{-1} \int_0^{X_D} L_{PD} d\bar{X}_D; \quad \bar{L}_{PP} = \delta^{-1} \int_0^{X_V} L_{PP} d\bar{X}_V, \quad (6.2.8)$$

где δ - толщина мембраны.

Операция интегрирования уравнений (6.2.2) и (6.2.3) в предположении линейного характера изменения давления и концентрации по толщине мембраны с использованием выражений (6.2.4) - (6.2.6) приводит к псевдолинейным феноменологическим законам диффузии и фильтрации:

$$\mathbf{j}_D = \bar{L}_{DD} \bar{X}_D / \delta + \bar{L}_{DP} \bar{X}_V / \delta, \quad (6.2.9)$$

$$\mathbf{j}_V = \bar{L}_{PD} \bar{X}_D / \delta + \bar{L}_{PP} \bar{X}_V / \delta, \quad (6.2.10)$$

где феноменологические коэффициенты становятся функциями обеих сил, поскольку они зависят от полей давления и концентрации в мембране. Найденные в ходе экспериментов значения коэффициентов $D_{1k} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{2k} = 3,97 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$; $pD_{12} = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$; $B_o = 2,13 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$; $\nu = 22,8 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$ позволяют рассчитать среднеинтегральные значения феноменологических коэффициентов в уравнениях (6.2.9) и (6.2.10), а вслед за тем - и величину диффузионного и фильтрационного потоков. Результаты таких расчетов, выполненных на ЭВМ, приведены на рис. 6.2 в виде сплошных линий. Точками на этом рисунке обозначены экспериментальные значения тех же величин (Mason, Wendt, Bresler, 1972). Опыты проводились при неизменном среднем давлении газа $\bar{p} = 1,96 \text{ кг}/\text{см}^2$ и неизменном составе газа: практически чистом аргоне на одной стороне мембраны ($x_1 = 0,9711$) и практически чистом гелии

($x_2 = 0,9917$) - на другой. Как следует из рисунка, найденные расчетным путем на основе кинетической теории зависимости \mathbf{j}_D и \mathbf{j}_V от перепада давления хорошо согласуются с данными экспериментов и имеют сложный нелинейный характер, соответствующий экспериментально найденному. Как эксперимент, так и расчеты обнаруживают нарушение в рассмотренной системе условий симметрии Онсагера, возрастающее по мере отклонения ее от равновесия. Действительно, согласно уравнениям (5.2.8) и (5.2.9), вертикаль-

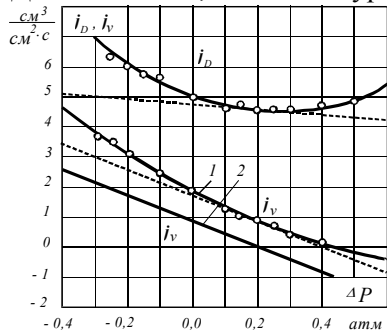


Рис. 6.2. Диффузионный и фильтрационный потоки через мембрана.

1 - $\Delta x_{Ar} = 0,963$; 2 - $\Delta x_{Ar} = 0$;

— - расчет; ○ - эксперимент

ные отрезки между $\Delta x_1 = 0,963$, практически равны величине коэффициента \bar{L}_{21} и потому должны были бы равняться величине $\bar{L}_{12} = (\partial j_D / \partial \Delta p)$, определяемой тангенсом угла наклона кривой \mathbf{j}_D . Последнее, как подчеркивается экспериментаторами, действительно имеет место вблизи точки $\Delta p = 0,2$ атм, где объемный поток обращается в нуль (т.е. имеет место стационарное состояние, характеризующееся исчезновением фильтрационного потока), а кривые \mathbf{j}_D и

\mathbf{j}_V могут быть достаточно точно аппроксимированы линейными феноменологическими законами. Однако на других участках кривой \mathbf{j}_D это условие не соблюдается. Более того, в области $\Delta p > 0,25$ атм изменяется не только величина, но и знак угла наклона этой кривой. При этом область справедливости линейных законов и соотношений взаимности Онсагера становится исчезающе малой, если интегрирование уравнений (6.2.8) - (6.2.9) проводить в условиях, когда потоки \mathbf{j}_D и \mathbf{j}_V отнесены к среднеинтегральному значению концентрации аргона \bar{n}_1 (что вытекает из требования инвариантности диссипативной функции при переходе к новым силам и потокам). Характерно также, что на большей части кривых \mathbf{j}_D и \mathbf{j}_V (при $\Delta p > 0,2$ атм) знак производных $(\partial j_V / \partial \Delta c_1)$ и $(\partial j_D / \partial \Delta p)$ противоположен, что свидетельствует об антисимметричном характере соотношений взаимности (вопреки теории необратимых процессов, со-

гласно которой должны выполняться условия симметрии, коль скоро обе силы, X_D и X_V , относятся к четным функциям времени). Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что вблизи состояния частичного (фильтрационного) равновесия ($\mathbf{j}_V = 0$) соотношения взаимности Онсагера выполняются, несмотря на практически предельное отклонение системы от состояния материального равновесия ($\Delta x_I \approx 1$). Таким образом, здесь мы имеем дело с ситуацией, когда не выполняется большинство положений линейной теории. Тем больший интерес представляет возможность исследования таких систем методами термокинетики, которая, как показано выше, позволяет анализировать взаимосвязанные нелинейные процессы. Остается убедиться в справедливости для таких процессов обобщенных соотношений взаимности (6.6.4), которые для рассматриваемого случая приводят соотношению между феноменологическими коэффициентами вида (4.2.12):

$$\bar{L}_{DP} + \bar{X}_V (\partial \bar{L}_{DP} / \partial \bar{X}_V) = \bar{L}_{PD} + \bar{X}_D (\partial \bar{L}_{PD} / \partial \bar{X}_D). \quad (6.2.11)$$

Проверка этих соотношений становится возможной благодаря подтверждению в указанных экспериментах упомянутой выше кинетической теории. Результаты расчетов, выполненных на ЭВМ с использованием выражений (6.2.4)-(6.2.6) и уравнений (6.2.9)-(6.2.10) для условий $\bar{p} = 1,96$ атм, $T = 297$ К, при которых упомянутая зависимость более ошутима, представлены в таблице 6.1 (Эткин, 1983).

Как следует из таблицы, обобщенные соотношения взаимности (третий и четвертый столбец таблицы) выполняются достаточно хорошо даже при близком к предельному отклонению системы от диффузионного равновесия. Вместе с тем результаты расчетов обнаруживают переход соотношений взаимности Онсагера в условия антисимметрии Казимира во всем диапазоне термодинамических сил. Это обстоятельство также согласуется с термокинетикой и дополняет существующие представления о происхождении антисимметричных соотношений взаимности, включая в их круг

случаи, когда один из потоков подавляет другой (как это имеет место с диффузией и фильтрацией аргона и гелия). Из таблицы 6.1 следует также, что условия антисимметрии выполняются вполне удовлетворительно вблизи стационарного состояния, соответствующего исчезновению объемного потока ($\mathbf{j}_V = 0$), хотя система в

Таблица 6.1

Соотношения взаимности в нелинейных процессах встречной диффузии гелия и аргона

Термодинамические силы, атм		Соотношения взаимности, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$		Условия симметрии, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$	
\bar{X}_D	\bar{X}_V	$\partial j_D/\partial \bar{X}_V$	$\partial j_V/\partial \bar{X}_D$	\bar{L}_{DP}	\bar{L}_{PD}
0	0	-1,75	1,75	-1,749	1,749
0	0,5	-1,77	1,77	-1,765	1,915
0	0,9	-1,83	1,82	-1,837	2,12
0,5	0	-1,91	1,905	-1,875	1,85
0,5	0,5	-1,70	1,76	-1,786	1,97
0,5	0,9	-1,21	1,25	-1,81	2,15
-0,5	0	-1,75	1,77	-1,835	1,745
-0,5	0,5	-2,87	2,96	-1,85	2,08
-0,5	0,9	-4,51	4,55	-1,89	2,21

целом при этом весьма далека от равновесия (перепад концентраций близок к единице). Тем самым подтверждается вывод термокинетики о том, что для выполнения соотношений Онсагера-Казимира достаточно частичного (в данном случае фильтрационного) равновесия, когда перекрестные члены феноменологических законов Онсагера могут быть достаточно точно аппроксимированы линейными функциями “чужеродных” сил.

Рассмотренные в п.1,2 настоящей главы примеры относятся к двум наиболее характерным источникам нелинейности кинетических уравнений. Подтверждение в них дифференциальных соотно-

шений взаимности (наряду с их термодинамической природой) позволяет заключить, что они справедливы независимо от вида феноменологических законов и от степени отклонения системы от равновесия. Это превращает обобщенные соотношения взаимности в надежный инструмент термодинамического анализа неравновесных процессов. Благодаря им можно выявить наличие взаимосвязи исследуемых нелинейных явлений, вскрыть характер этой взаимосвязи и найти законы, управляющие их кинетикой, т.е. в отсутствие явлений последствия и неустойчивости рассмотреть для них тот же круг вопросов, что и в линейных системах.

6.3. Упрощение феноменологических законов переноса

До сих пор мы рассматривали взаимосвязанные нелинейные процессы, для которых дифференциальные соотношения взаимности (3.6.4) не обращались в нуль, а феноменологические законы имели матричную форму. Однако во многих случаях в исследуемой системе удастся выделить независимые (невзаимосвязанные) процессы. Для таких процессов, как показано в главе 3, соотношения взаимности выполняются тривиально (обращаются в нуль), а феноменологические законы приобретают диагональную форму (без перекрестных членов). Чтобы убедиться в этом, представим законы Онсагера в виде:

$$\mathbf{j}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{X}_j = \sum_{j=1}^n \mathbf{j}_{ij}, \quad (6.3.1)$$

где $\mathbf{j}_{ij} = L_{ij} \mathbf{X}_j$ - составляющие потока \mathbf{j}_i , отражающие эффекты наложения.

Поскольку при $\mathbf{X}_i = 0$ в линейных системах $\mathbf{X}_j = (\mathbf{j}_j/L_{jj})$, то между коэффициентами $L_{ij} = (\partial j_i / \partial X_j)$ и $L_{jj} = (\partial j_j / \partial X_j)$ существует определенная связь:

$$L_{ij} = L_{jj} (\partial j_i / \partial j_j). \quad (6.3.2)$$

Если потоки j_i и j_j невязаносвязаны, т.е. их вариации независимы, то для них производная $(\partial j_i / \partial j_j)$ обращается в нуль вместе с недиагональными коэффициентами, т.е. феноменологические законы приобретают диагональную форму (3.5.12), названную нами термодинамической. Это положение не противоречит ТНП, согласно которой симметричную матрицу феноменологических коэффициентов L_{ij} всегда можно привести к диагональной форме (к главным осям) линейным преобразованием потоков и сил (Де Гроот, 1956). Однако в ТНП такое преобразование не дает никаких преимуществ, поскольку оно не уменьшает числа феноменологических коэффициентов, содержащихся в изначальной (матричной) форме феноменологических законов (1.2.5) и не снимает требования их постоянства. Иное дело, если благодаря применению условий однозначности будет непосредственно найдена единственная (результатирующая) термодинамическая сила, которая исчезает вместе с одноименным потоком. Тогда наряду с упрощением формы записи феноменологических законов процессов переноса открывается возможность дальнейшего сокращения числа содержащихся в них феноменологических коэффициентов по сравнению с онсагеровской формой этих законов.

В качестве одного из примеров рассмотрим уравнения многокомпонентной диффузии, для которых Л.Онсагер предложил феноменологические законы вида (Onsager, 1945):

$$\mathbf{j}_k = - \sum_{m=1}^K L_{km} \nabla \mu_m = - \sum_{m=1}^K L_{km} \sum_{l=2}^R \mu_{ml} \nabla c_l, \quad (6.3.3)$$

где μ_{ml} - сокращенное обозначение производной $\partial \mu_m / \partial c_l$.

Согласно этим законам, поток любого k -го компонента зависит от градиентов химического потенциала всех компонентов. Дополнительные члены первой суммы этого выражения введены Л.Онсагером для учета возможной взаимосвязи потоков, которой в его теории объясняются явления типа “восходящей диффузии” - переноса вещества в сторону возрастания его концентрации. Формальное упрощение формы записи этих уравнений с введением коэффициентов диффузии

$$D'_{kl} = \sum_{m=1}^K L_{km} \mu_{ml} \quad (6.3.4)$$

не меняет существа дела, поскольку сохраняет прежнее число кинетических L_{km} и термодинамических μ_{ml} факторов, влияющих на диффузию k -го компонента. Наличие в выражении (6.3.3) двойной суммы с числом слагаемых $K(K-1)$ приводит к чрезвычайно сложной зависимости между указанными величинами и делает постановку задачи о нахождении недиагональных коэффициентов диффузии D'_{kl} в металлах и сплавах при существующих методах экспериментального определения полей концентраций примесей (включая рентгеноструктурный анализ) некорректной (Криштал, Волков, 1985). Это вынуждает исследователей прибегать к ряду допущений. При изучении диффузии в металлах чаще всего пренебрегают обеими суммами (5.3.3) и используют так называемое приближение Бирченалла -Мейля

$$\mathbf{j}_k = - (L_{kk} RT/a_k) \nabla a_k = - D_k^* \nabla a_k, \quad (6.3.5)$$

или приближение Даркена

$$\mathbf{j}_k = - L_{kk} \nabla \mu_k = - D_k^* (\partial a_k / \partial c_k) \nabla c_k = - D_k \nabla c_k, \quad (6.3.6)$$

в которых химический потенциал $\mu_k = \mu_k^o + RT \ln a_k$ представлен известным образом через его стандартное значение μ_k^o и активность данного компонента по Льюису a_k , а зависимость k -го диффузионного потока от градиентов концентраций других компонентов учитывается косвенно через выражения истинных $D_k = L_{kk} RT/a_k$ или эффективных $D_k = D_k^* (\partial a_k / \partial c_k)$ коэффициентов диффузии с помощью ряда эмпирических или полуэмпирических соотношений (Криштал, 1972). Без этих дополнительных соотношений уравнения (6.3.3) и (6.3.4) не могут описать явление восходящей диффузии, появление скачков концентрации на границе зоны сварки, возникновение объемных эффектов типа эффекта Киркендала (перемещение границы диффузионной пары) и т.п. Поэтому здесь необходимы

более общие подходы, один из которых - применение методов термомеханики.

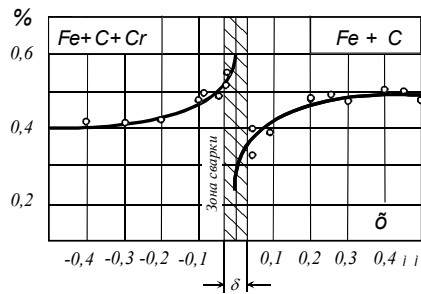


Рис.6.3. Концентрация углерода в диффузионной паре на основе железа

— - δ ; \circ - δ

Рассмотрим для примера произвольную прерывную систему типа сварной диффузионной пары (рис.6.3). Такая пара образуется в результате диффузионной сварки в вакууме двух образцов сплавов. Одна из подсистем (левая) представляет собой трехкомпонентную систему, содержащую наряду с железом (Fe) хром (Cr) и углерод (C), другая - железо и углерод. В процессе отжига рассматриваемой системы (Fe

$+Cr +C$) - ($Fe + C$) при высокой температуре в зоне диффузионной сварки (область толщиной δ) наблюдается перенос углерода в сторону увеличения его концентрации (восходящая диффузия углерода), причем при установлении равновесного распределения углерода образуется скачок его концентрации.

Применим термомеханический подход к описанию указанного явления. Поскольку в рассматриваемом случае система в целом закрыта и проницаема для вещества лишь граница между подсистемами, то, обозначая состояние подсистем одним и двумя штрихами, полные потоки через нее можно определить непосредственно из выражения:

$$J_k = -dM_k'/dt = dM_k''/dt. \quad (6.3.7)$$

Такие потоки не вызывают изменения числа частиц или массы M_i других компонентов в указанных подсистемах и потому независимы друг от друга. Эта независимость проявляется, в частности, в наступлении стационарного распределения одного из компонентов при продолжающемся изменении концентрации другого компонента. В этом случае, как показано в предыдущей главе, для каждого из потоков существует единственная движущая сила, ко-

торая порождает этот поток со всеми сопутствующими ему эффектами наложения. Для процесса диффузии, независимого от теплообмена и работы расширения, такой силой в соответствии с (3.4.4) является отрицательный перепад диффузионного потенциала k -го компонента $X_k = -\Delta\psi_k^{ou\phi}$, где $\psi_k^{ou\phi} = \mu_k + T\underline{s}_k - p\underline{v}_k$. Чтобы раскрыть выражение этой силы, учтем, что в условиях изобарно - изотермической диффузии удельная энтропия и удельный объем вводимого вещества $\underline{s}_k(p, T)$ и $\underline{v}_k(p, T)$ остаются неизменными, а концентрационная зависимость диффузионного потенциала совпадает с аналогичной зависимостью для химического потенциала $[d\psi_k^{ou\phi}]_{p, T} = [d\mu_k]_{p, T}$. С другой стороны, полный дифференциал диффузионного потенциала имеет вид:

$$d\psi_k^{ou\phi} = du_k + Tds_k - pd\underline{v}_k + (\underline{s}_k - s_k)dT - (\underline{v}_k - v_k)dp. \quad (6.3.8)$$

Поскольку при постоянной температуре и давлении $d\psi_k^{ou\phi} = [d\psi_k^{ou\phi}]_{p, T} = [d\mu_k]_{p, T}$, то первые три члена (6.3.6) выражают концентрационную зависимость диффузионного потенциала, и термодинамическая сила диффузии определяется выражением (Эткин, 1994):

$$X_k = - \sum_{l=2}^R \mu_{kl} \nabla c_l + (\underline{s}_k - s_k) \nabla T - (\underline{v}_k - v_k) \nabla p. \quad (6.3.9)$$

Таким образом, термодинамическая (результатирующая) сила диффузии в K -компонентной термомеханической системе включает в три составляющие. Одна из них, $X_{kc} = \sum \mu_{kl} \nabla c_l$, ответственна за обычную (концентрационную) диффузию; вторая, $X_{кТ} = (\underline{s}_k - s_k) \nabla T$ - за термодиффузию, а третья, $X_{кр} = -(\underline{v}_k - v_k) \nabla p$ - за бародиффузию (в том числе за диффузию вакансий, вызванную градиентом концентрации напряжений и обуславливающую эффект Киркендала (Криштал, 1972). В частном случае изобарно-изотермической диффузии ($\nabla p, \nabla T = 0$) уравнение (6.3.7) принимает вид обобщенного закона диффузии Фика:

$$\mathbf{j}_k = - \sum_{l=2}^R D_{kl} \nabla c_l, \quad (6.3.10)$$

где $D_{kl} = L_{kk}\mu_{kl}$ - обобщенные коэффициенты диффузии. Это выражение отличается от (6.3.3) отсутствием первой суммы и значительно более простой формой представления коэффициентов диффузии, следствия которой допускают непосредственную экспериментальную проверку при современных средствах исследования диффузии в металлах. Одним из таких следствий является простое соотношение между термодинамическими и кинетическими факторами диффузии

$$D_{kk}/\mu_{kk} = D_{kl}/\mu_{kl}. \quad (6.3.11)$$

Такого рода взаимосвязь была установлена ранее в приближении Даркена (Brown, Kirkaldy, 1969). Используем теперь условие одновременного исчезновения потока J_k и его термодинамической силы X_k . Это условие соответствует состоянию частичного (неполного) равновесия, которое достигается в сварных диффузионных парах для сравнительно быстро диффундирующих компонентов и отличается от стационарного состояния продолжающимся перераспределением других компонентов (в данном случае хрома). Поскольку это состояние характеризуется скачком концентрации углерода на границе сварки, для его описания удобнее перейти к интегральной форме движущей силы диффузии $\bar{X}_k = -[\Delta\psi_k^{\text{diff}}]_{p,T}/\delta$ и ее компонент $\bar{X}_k = -\mu_{kl} \Delta c_l / \delta$ (где δ - толщина зоны сварки). Тогда из выражения (6.3.11) при $\bar{X}_k = 0$ находим:

$$\sum_{l=2}^R D_{kl} \Delta c_l = 0, \quad (6.3.12)$$

В частном случае трехкомпонентных систем с медленно движущимся третьим компонентом

$$D_{23} = D_{22} (c_2' - c_2'') / (c_3'' - c_3'), \quad (6.3.13)$$

где c_2' , c_2'' , c_3' , c_3'' - концентрации примесей по обе стороны границы сварки.

Это соотношение свидетельствует о возникновении скачков концентрации быстро диффундирующего вещества при наступлении его равновесного распределения, что подтверждается опытом. Еще одно соотношение для рассматриваемой диффузионной пары можно получить на основе выражения (5.4.12), которое после интегрирования его от состояния $c_l = 0$ до текущего состояния принимает вид:

$$\Delta\mu_k = - \sum_{l=2}^R \mu_{kl} \Delta c_l, \quad (6.3.14)$$

Сопоставляя (6.3.14) с аналогичным выражением для бинарной системы $[\Delta\mu_k]_{p,T} = \mu_{kk}c_k$ и используя соотношение (6.3.11), найдем выражение так называемого "коэффициента распределения" k -го компонента $f \equiv c_k'/c_k''$, представляющего собой соотношение его концентраций в бинарной и исследуемой системе:

$$f = 1 + \sum_{l=3}^K \chi_{kl} c_l. \quad (6.3.15)$$

где $\chi_{kl} = D_{kl}/D_{kk} c_l$ - так называемый параметр взаимного влияния k -го и l -го компонентов.

Это выражение отличается от ряда эмпирических соотношений типа формулы Вагнера (Криштал, 1972) и представляет принципиальный интерес, поскольку оно непосредственно связывает равновесные концентрации с трудноизмеримыми "недиагональными" коэффициентами диффузии D_{kl} (Эткин, 1994). Для его проверки привлечем имеющиеся в достаточном количестве данные по распределению углерода в системе ($Fe + 6,5\%Cr + 0,4\%C$) - ($Fe + 0,49\%C$) после 5-часового отжига при температуре $1000^\circ C$ (таблица 6.2). Коэффициент взаимного влияния углерода (второй компонент) и хрома (третий компонент) в рассматриваемом диапазоне

концентраций остается практически постоянным и равным $\chi_{23} = 10,9$ (Chipman, Bruch, 1968).

Таблица 6.2
Коэффициент распределения углерода в аустените

Содержание			Эксперимент, ат.%				Расч
C, %		Cr, %	[119]	[123]	[124]	Средн.	ат.%
Железо	Сплав	Сплав					
2,28	7,81	6,38	0,35	0,57	0,38	0,44	0,47
	4,76	6,58	0,52	0,46	0,41	0,46	0,44
1,15	2,85	6,70	0,43	0,41	0,40	0,41	0,42
0,74	1,64	6,78	0,47	0,38	0,41	0,42	0,41

Расчетные значения f найдены из выражения (6.3.12) и сопоставлены с данными трех независимых экспериментов [Криштал, 1972; Chipman, Bruch, 1968; Shenk, Kaiser, 1960]. Как следует из таблицы, согласие результатов расчета со средними экспериментальными данными вполне удовлетворительное. Следует отметить, что ранее этот результат был получен (Криштал, 1972) методом уравновешивания активностей (предполагающим равенство активностей a_k' и a_k'' в обеих частях пары в состоянии частичного (текущего) равновесия) и подтвержден экспериментально на ряде металлических сплавов на основе железа¹⁾, что иллюстрируются рис. 6.3.

В качестве другого примера рассмотрим трехкомпонентную систему $Fe+Si+Cr$, представляющую не только теоретический, но и практический интерес в связи с силицированием хромистых сталей. Теоретические расчеты подобных систем, образующих растворы замещения, особенно сложны, поэтому возможность находить "недиагональные" коэффициенты диффузии в законах (6.3.7) из условий стационарности имеет немаловажное значение. Исследовались диффузионные пары $(Fe+Si)-(Fe+Cr)$ с различным содержанием кремния и хрома. Экспериментальное значение f опре-

¹⁾ Нетрудно заметить, что метод уравновешивания активностей исходит из тех же предпосылок, что и термокинетика.

делялось как отношение концентраций кремния соответственно в железе и в сплаве; отношение D_{23}/D_{22} находилось из выражения (6.3.11). Данные экспериментов и расчетов приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3

Расчетные и экспериментальные значения коэффициента распределения кремния в сварных диффузионных парах

Содержание		Отношение D_{23}/D_{22}	Параметр χ_{23}	Коэффициент распределения	
Si, %	Cr, %			Расчет	Эксперимент
1,0	6,7	0,03	3,00	1,20	1,30
2,0	6,7	0,07	3,50	1,20	1,2
3,0	6,7	0,11	3,66	1,26	1,33
4,0	6,7	0,15	3,75	1,26	1,33
3,0	1,0	0,10	3,33	1,04	1,15

Данные этой таблицы свидетельствуют о достаточно хорошем совпадении экспериментальных и расчетных значений f . Небольшое систематическое отклонение расчетных значений f от экспериментальных может быть объяснено пренебрежением в расчетах величиной c_3' в выражении (6.3.12). Таким образом, данные экспериментов подтверждают, что термодинамическая форма закона многокомпонентной диффузии намного проще постулированной Онсагером при сохранении в ней всей информации об эффектах наложения. Тем самым подтверждается вывод термокинетики о единственности движущих сил невзаимосвязанных необратимых процессов (Эткин, 1989) и *необходимости замены для таких процессов постулата Л.Онсагера о зависимости каждого из потоков от всех действующих в системе термодинамических сил утверждением о зависимости каждого из потоков от всех компонент результирующей термодинамической силы*. Такое уточнение физического содержания постулата Онсагера заведомо учитывает принцип Кюри, исключающий взаимосвязь явлений различного (нечетного) тензорного ранга, поскольку все слагаемые результирующей термодинамической силы X_i имеют не только один и тот же тензорный ранг,

но и единую физическую размерность. Именно такую (результатирующую) силу и следовало бы назвать *термодинамической*, поскольку сам факт ее существования, а также конкретный вид ее для каждого независимого процесса определяется основным уравнением термокинетики. С другой стороны, применение результирующей силы в известных законах теплопроводности, электропроводности, диффузии, фильтрации, переноса импульса (Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона) и т.п. позволяет сохранить их простую форму при обобщении этих законов на случай наложения разнородных явлений. Наряду с этим нахождение такой формы кинетических уравнений позволяет избежать возможного “переопределения” ряда потоков как функций термодинамических сил и существенно облегчить термодинамический анализ налагающихся процессов, что будет показано ниже.

6.4. Нахождение перекрестных эффектов без применения соотношений взаимности Онсагера-Казимира

Нахождение с помощью условий однозначности независимых (невзаимосвязанных) потоков, для которых термодинамические уравнения переноса имеют диагональную форму (3.5.12), позволяет предложить новый метод исследования эффектов наложения в нелинейных системах, который не нуждается в привлечении соотношений взаимности Онсагера-Казимира и потому свободен от ограничений, связанных с их нарушением (Эткин, 1992). Этот метод основан на установлении условий наступления частичного равновесия, именуемого в ТНП как стационарное состояние соответствующего порядка и характеризующегося прекращением процесса данного рода (исчезновением соответствующего ему потока j_i). При этом стационарные эффекты наложения находятся из условия об-

ращения в нуль результирующей движущей силы данного процесса X_i в уравнении (6.2.12) как следствие взаимной компенсации ее компонент X_{ij} .

Требование независимости одновременно протекающих процессов, лежащее в основе этого метода, накладывает более жесткие ограничения на выбор потоков или сил, чем обычное для квазитермодинамики условие их линейной независимости (Гроот, 1956). Оно предполагает независимость вариаций потоков j_i, j_j в выражении (6.3.2) и означает, что каждый из них вызывает особые, феноменологически отличимые и несводимые к другим изменения состояния (Эткин, 1982, 1991), т.е. такие изменения состояния, которые недостижимы никаким другим путем¹⁾. Вместе с тем требование независимости потоков или сил не выходит за рамки обычной термодинамики, означая лишь необходимость приведения ее основного уравнения (3.1.14) в соответствие с условиями однозначности исследуемых процессов, т.е. к представлению его через переменные, независимость которых гарантирована условиями эксперимента²⁾.

Особенности этого метода исследования эффектов наложения удобно рассмотреть на достаточно общем классе явлений переноса k -го вещества в прерывных неизотермических системах. Такие системы представляют собой пространственно неоднородную среду, разделенную на две или более частей (подсистем) жесткой мембраной (пористой перегородкой), проницаемой для k -го компонента (рис. 6.4). Перегородка имеет в общем случае конечные размеры и рассматривается как одна из подсистем такой “комбинированной” (прерывно - непрерывной) системы, характеризующаяся непрерыв-

¹⁾ Это требование является обобщением известной «аксиомы адиабатической недостижимости» К.Каратеодори (1909), которая лежит в основе математически наиболее строгой и логически последовательной системы построения термостатики (Гельфер, 1981).

²⁾ Как известно, в ТНП всегда используется одна и та же форма классического соотношения Гиббса (1.3.2), в которой удельная внутренняя энергия, удельный объем и концентрации k -х веществ рассматриваются как независимые.

ным распределением в ней температур T , давлений p , концентраций c_k и т.п.

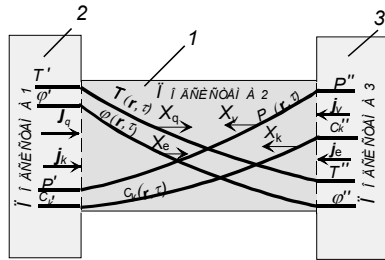


Рис. 6.4. Комбинированная (прерывно - непрерывная) система

1 - i $\dot{\alpha}i$ $\dot{\alpha}i$ $\dot{\alpha}$ ($\dot{\alpha}i$ $\dot{\alpha}i$ $\dot{\alpha}$ $\dot{\alpha}$);
2,3 - $\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}$ $\dot{\alpha}$ $\dot{\alpha}$ $\dot{\alpha}$ $\dot{\alpha}$ $\dot{\alpha}$ $\dot{\alpha}$ $\dot{\alpha}$.

Напротив, состояние подсистем 1 и 2 вне мембраны можно считать однородным (равновесным) с температурами, давлениями и концентрациями соответственно T' , p' , c_k' и T'' , p'' , c_k'' . Если вещество подсистем находится в жидкой фазе, то в рассматриваемой системе наряду с процессом теплопроводности имеет место так называемый осмос - перенос k -го компонента (обычно растворителя) через мембрану вследствие разности его концентраций (Хаазе, 1967). Когда этот процесс рассматривается как независимый от теплообмена и объемной деформации, т.е. протекает в условиях $\delta q = 0$, $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$, то в соответствии с (3.4.2) интегральной движущей силой процесса осмоса является перепад осмотического потенциала k -го компонента $X_k = -\Delta\psi_k^{oc}$, так что диагональная форма кинетического уравнения этого процесса, именуемая в дальнейшем для краткости *термодинамической*, имеет вид:

$$\mathbf{j}_k = -L_k \Delta\psi_k^{oc}. \quad (6.4.1)$$

Раскроем выражение X_k , используя связь осмотического и химического потенциалов $\psi_k^{oc} = \mu_k + T\underline{s}_k$. Учитывая известное соотношение $\mu_k = h_k - Ts_k$, имеем:

$$d\psi_k^{oc} = dh_k + Td(\underline{s}_k - s_k) + (\underline{s}_k - s_k)dT + v_k dp. \quad (6.4.2)$$

Сопоставляя (6.4.1) с выражением полного дифференциала ψ_k^{oc} как функции p, T, c_l

$$d\psi_k^{oc} = \sum_{l=2}^K (\partial\psi_k^{oc} / \partial c_l) dc_l + (\partial\psi_k^{oc} / \partial T) dT + (\partial\psi_k^{oc} / \partial p) dp, \quad (6.4.3)$$

находим, что первые два члена правой части (6.4.2) выражают концентрационную зависимость осмотического потенциала $\partial\psi_k^{oc}/\partial c_l$.

Поскольку $\underline{s}_k = \underline{s}_k(p, T)$, то из выражения $\psi_k^{oc} = \mu_k + T\underline{s}_k$ при $p, T = const$ следует:

$$[d\psi_k^{oc}]_{p,T} = [d\mu_k]_{p,T} = \sum_{l=2}^K \mu_{kl} dc_l, \quad (6.4.4)$$

где μ_{kl} - сокращенное обозначение производной $\partial\mu_k/\partial c_l$.

Таким образом, концентрационная зависимость осмотического потенциала совпадает с аналогичной зависимостью химического потенциала, и вместо (6.4.2) можно написать:

$$d\psi_k^{oc} = (\underline{s}_k - s_k)dT + v_k dp + \sum_{l=2}^K \mu_{kl} dc_l. \quad (6.4.5)$$

Отсюда следует развернутое выражение осмотической силы $X_k = -\Delta\psi_k^{oc}$

$$X_k = - \left[\sum_{l=2}^K \mu_{kl} \Delta c_l + (\underline{s}_k - s_k) \Delta T + v_k \Delta p \right], \quad (6.4.6)$$

Таким образом, диагональная (термодинамическая) форма законов осмоса имеет вид:

$$j_k = - L_k \left[\sum_{l=2}^K \mu_{kl} \Delta c_l + (\underline{s}_k - s_k) \Delta T + v_k \Delta p \right]. \quad (6.4.7)$$

Это выражение содержит единственный неизвестный кинетический коэффициент L_k , который может быть назван коэффициентом осмотической фильтрации или просто осмотическим коэффициентом. Его величина зависит в общем случае как от свойств самой мембраны, так и от полей термостатических переменных p, T ,

c_l в ней. Такая зависимость делает законы (6.4.7) нелинейными, поскольку эти поля изменяются с изменением термодинамической силы X_k (при этом коэффициенты L_k становятся неявными функциями сил X_k). Однако это не препятствует нахождению стационарных эффектов наложения, поскольку при представлении законов осмоса в форме (6.4.7) все они вытекают как результат обращения в нуль результирующей силы X_k независимо от характера функции $L_k = L_k(X_k)$. Одна из этих компонент, $X_{ok} = \sum_l \mu_{kl} \Delta c_l$, ответственна за обычный осмос (перенос вещества через полупроницаемую мембрану за счет разности его концентраций); другая, $X_{tk} = (\underline{s}_k - s_k) \Delta T$ - за термоосмос (перенос вещества за счет разности температур); третья составляющая, $X_{pk} = \nu_k \Delta p$ - за "обратный осмос" (разделение раствора или смеси за счет разности давлений). Рассмотрение этих эффектов удобнее начать с простейшего случая однокомпонентной среды ($c_k' = c_k'' = 1$, $\nu_k = \nu$), имеющей изначально одинаковое давление по обе стороны пористой перегородки ($p' = p''$). Если в такой системе создается перепад температур ($\Delta T \neq 0$), то возникает поток газа или жидкости через перегородку, приводящий к возникновению перепада давлений. Это явление впервые описал Феддерсен (1873), наблюдавший поток воздуха через гипсовую стенку в направлении более высокой температуры и назвавший его термодиффузией. В настоящее время это явление называют термоосмосом. Термоосмос прекращается, когда обе компоненты осмотической силы, $X_{tk} = (\underline{s}_k - s_k) \Delta T$ и $X_{pk} = \nu_k \Delta p$, взаимно уравновешиваются. Отсюда с учетом соотношения $(\underline{s}_k - s_k) = s_k^* = q_k^*/T$ непосредственно следует известное выражение так называемого стационарного эффекта Феддерсена (Гроот, 1956):

$$(\Delta p / \Delta T)_{ст} = -q_k^* / T \nu_k . \quad (6.4.8)$$

Известно и обратное явление - возникновение разности температур по обе стороны перегородки при продавливании через нее воздуха или другого газа. Оба эти эффекта имеют единую природу с эффектом Кнудсена (1910) - возникновением разности давлений в сосудах, наполненных газом различной температуры и соединенных капилляром или узкой щелью, а также с эффектом Аллена и Джонса

(1938) в жидком гелии II, именуемом также фонтанным эффектом и состоящем в истечении гелия из сосуда, закрытого пористой пробкой, при его незначительном нагреве (Хаазе, 1967). Обратное явление - возникновение перепада температур при создании разности давлений по обе стороны перегородки - получило название механокалорического эффекта (Даунта-Мендельсона). Все эти эффекты объясняются с позиций термокинетики отличием энтропии \underline{s}_k , находящейся в порах или капиллярах, от ее значения в подсистемах s_k . С особой отчетливостью проявляется это в эффекте Кнудсена (1910), когда разность давлений Δp исчезает по мере увеличения диаметра капилляра или ширины щели, соединяющих сосуда с газом различной температуры (Хаазе, 1967). При этом неизменно отрицательная величина теплоты переноса q_k^* в эффекте Кнудсена и фонтанном эффекте свидетельствует о том, что энтропия газа \underline{s}_k , переносимого через систему капилляров, меньше энтропии того же газа в подсистемах s_k . Это естественно, поскольку переносимый через капилляры газ лишен части степеней свободы механического движения молекул. В частности, если предположить (London, 1938), что “конденсированная” фаза гелия II, проходящая через пористую пробку или капилляр, обладает нулевой энтропией ($\underline{s}_k = 0$), выражение (6.4.8) примет вид

$$(\Delta p / \Delta T)_{ст} = s_k / v_k, \quad (6.4.9)$$

что соответствует результату, полученному ранее Х.Лондоном псевдотермостатическим путем.

Перейдем теперь к более сложному случаю мембранных процессов в бинарной системе, когда мембрана проницаема для одного (k -го) компонента. В такой системе помимо потока тепла возникает поток k -го компонента j_k , термодинамический закон переноса которого (6.4.7) при $l = k$ имеет вид:

$$j_k = -L_k [\mu_{kk} \Delta C_k + (\underline{s}_k - s_k) \Delta T + v_k \Delta p]. \quad (6.4.10)$$

Отсюда в условиях $j_k = 0$; $\Delta p = 0$ следует выражение стационарного термоосмотического эффекта

$$(\Delta c_k / \Delta T)_{\text{ст}} = - q_k^* / T v_k \mu_{kk} . \quad (6.4.11)$$

Аналогичное этому явление разделения смеси имеет место и в непрерывных средах (в отсутствие мембраны), где оно носит название эффекта Соре (1881). Известно и обратное явление - возникновение градиентов температуры при диффузионном перемешивании компонентов, открытое Дюфуrom (1872) и носящее его имя. В прерывных средах это явление проявляется в возникновении осмотической разности температур (осмотической температуры) ΔT при переносе k -го компонента через мембрану.

В изотермических системах ($\Delta T = 0$) при создании на мембране перепада давления Δp возникает явление обратного осмоса - разделение бинарного раствора с выделением из него k -го компонента (обычно растворителя). Это явление находит все более широкое применение в установках для очистки воды. Возникающая при этом стационарная разность концентраций k -го компонента описывается выражением:

$$(\Delta c_k / \Delta p)_{\text{ст}} = - v_k / \mu_{kk} . \quad (6.4.12)$$

Известно и обратное явление - возникновение осмотической разности давлений (осмотического давления) Δp при перераспределении k -го компонента, играющее важную роль в биологических системах. Оба эти эффекта не включают в себя теплоту переноса и являются обратимыми.

Рассмотрим теперь еще более сложный случай, когда мембрана проницаема (хотя и в различной степени) для обоих компонентов. В такой системе возникают потоки 1-го и 2-го компонентов j_1 и j_2 , термодинамические законы переноса которых (6.4.8) приобретают ввиду $\Delta c_2 = - \Delta c_1$ форму:

$$j_1 = - L_1 \left[\sum_{l=2}^K \mu_{1l} \Delta c_l + (\underline{s}_1 - s_1) \Delta T + v_1 \Delta p \right] . \quad (6.4.13)$$

$$j_2 = -L_2 \left[\sum_{l=2}^K \mu_{2l} \Delta c_l + (\underline{s}_2 - s_2) \Delta T + v_2 \Delta p \right]. \quad (6.4.14)$$

Разделение в таких системах смеси на компоненты за счет поддержания разности температур иногда называют термоэффузией, чтобы отличить это явление от термодиффузии (перераспределения компонентов в отсутствие мембран и конвективного потока жидкости или газа (Гроот, 1956)). Принимая во внимание взаимосвязь производных химического потенциала $\mu_{2l} = -(c_1/c_2)\mu_{1l}$, вытекающую из соотношения Гиббса-Дюгема при $p, T = const$, и разрешая систему уравнений (6.4.13) - (6.4.14) относительно Δc_l и ΔT , найдем выражение для стационарного термоэффузионного эффекта:

$$(\Delta c_l / \Delta T)_{ст} = (v_1 q_2^* - v_2 q_1^*) / T v \mu_{1l}. \quad (6.4.15)$$

Аналогичным образом, разрешая ту же систему уравнений относительно Δp и ΔT , найдем с учетом $(\underline{s}_1 - s_1) = q_1^*$; $(\underline{s}_2 - s_2) = q_2^*$ выражение стационарного термомеханического эффекта (Хаазе, 1967):

$$(\Delta p / \Delta T)_{ст} = -(c_1 q_1^* + c_2 q_2^*) / v, \quad (6.4.16)$$

где $v = c_1 v_1 + c_2 v_2$.

Все эти результаты соответствуют полученным в рамках линейной теории необратимых процессов. Однако для этого не пришлось прибегать к соотношениям взаимности Онсагера-Казимира и предполагать линейность феноменологических законов, а также постоянство феноменологических коэффициентов (их независимость от термостатических параметров). Такой подход обнаруживает, что аналитические выражения эффектов наложения не зависят от того, линейны или нелинейны феноменологические законы (1.2.5), соблюдаются или не соблюдаются в них соотношения взаимности Онсагера-Казимира. Это означает, что указанные эффекты носят более фундаментальный характер, не зависящий от принципа линейности, и могут быть найдены без привлечения соотношений взаимности, нарушающихся в нелинейных системах. Это обстоятельство суще-

ственно расширяет границы применимости теории необратимых процессов к явлениям на стыке различных научных дисциплин.

Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что все вышеупомянутые эффекты достигают максимального значения в стационарных состояниях, когда один из потоков (чаще всего поток k -го компонента) исчезает и потому попросту не может налагаться на оставшиеся потоки. Кроме того, эти эффекты имеют место и для независимых (невзаимосвязанных) потоков. Это свидетельствует о несостоятельности данной в ТНП трактовки этих эффектов как следствия наложения (взаимодействия) необратимых процессов, одновременно протекающих в одних и тех же точках пространства. Предложенные примеры показывают, что эти эффекты возникают вследствие наложения компонент результирующей силы, являющихся функцией состояния, а не процесса¹⁾.

6.5. Дальнейшее сокращение числа феноменологических коэффициентов в уравнениях переноса

Еще одним преимуществом предлагаемого термодинамики метода исследования необратимых процессов является возможность дальнейшего уменьшения числа содержащихся в феноменологических законах эмпирических коэффициентов. Наиболее убедительно можно показать это на примере явлений анизотропной теплопроводности и электропроводности тел в магнитном поле. Искусственная анизотропия - искривление линий тока и потока тепла в проводниках, находящихся в магнитном поле - порождает целый ряд эффектов, которые относят обычно к группе “термогальваномагнитных” и подразделяют на “термоэлектрические” (обусловленные взаимосвязью тепловых и электрических явле-

¹⁾ Характерно, что прообразом феноменологических законов Л.Онсагера послужили феноменологические законы анизотропной теплопроводности и электропроводности, в которых взаимосвязь компонент векторов потока тепла и электрического заряда обусловлены именно наложением компонент векторов градиента температуры или электрического потенциала [1].

ний), “гальваномагнитные” (обусловленные взаимосвязью электрического тока с магнитным полем) и “термомагнитные” (обусловленные влиянием магнитного поля на поток тепла), а в зависимости от направления магнитного поля (вдоль или поперек проводника с током) - также на продольные и поперечные.

При эмпирическом подходе к описанию явлений, возникающих при наложении явлений теплопроводности и электропроводности в магнитных полях, обычно ограничиваются случаем двухмерной задачи (потоки тепла и заряда лежат в плоскости x - y) и вводят тензоры теплопроводности и электропроводности, получая систему из 6 взаимосвязанных уравнений (равному суммарному числу компонент векторов электрического тока и теплового потока) с 36 эмпирическими коэффициентами (Гроот, 1956). В силу изотропности системы в плоскости x - y независимыми из них остаются лишь 12 коэффициентов. Линейная теория необратимых процессов благодаря применению соотношений взаимности устанавливает взаимосвязь между некоторыми из названных выше явлений и сокращает число независимых эмпирических коэффициентов до 9, что соответствует трем независимым от условий симметрии соотношениям взаимности Онсагера-Казимира (Хаазе, 1967). Термокинетика же позволяет пойти еще дальше и за счет нахождения термодинамической формы уравнений теплопроводности и электропроводности сократить число названных коэффициентов до четырех. Она исходит из того, что работа, затрачиваемая на поддержание неравновесного состояния исследуемой системы, выражается произведением силы на вызванное ею перемещение объекта ее приложения, так что в случае несовпадения направления действия этой силы с направлением перемещения, как это имеет место в анизотропных телах, диссипативную функцию (мощность процессов рассеяния) следует представить в виде:

$$N_d = \sum_{i=1}^n |X_i| \cdot |j_i| \cos \gamma_i, \quad (6.5.1)$$

где γ - угол между векторами X_i и j_i .

Отсюда следует, что термодинамическая форма законов Ома и Фурье для тел с искусственной анизотропией требует учета угла γ_e между движущей силой анизотропной электропроводности X_e^a и вектором тока j_e , а также угла γ_q между движущей силой анизотропной теплопроводности X_q^a и потоком энтропии j_s :

$$j_e = \sigma_e X_e^a \cos\gamma_e = L_e(X_e^a) X_e^a, \quad (6.5.2)$$

$$j_s = (\lambda/T) X_q^a \cos\gamma_q = L_q(X_q^a) X_q^a, \quad (6.5.3)$$

где λ , σ_e - коэффициенты теплопроводности и электропроводности в отсутствие магнитного поля; $L_q(X_q^a) = \lambda \cos\gamma_q/T$; $L_e(X_e^a) = \sigma_e \cos\gamma_e$ - феноменологические коэффициенты, являющиеся некоторыми функциями термодинамических сил X_s^a и X_e^a в связи с зависимостью от них углов γ_q и γ_e .

Прежде чем найти развернутую форму этих уравнений, найдем их термодинамическую форму в отсутствие анизотропии. Будем рассматривать явление электропроводности в металлах как частный случай процесса диффузии в многокомпонентной системе, когда единственным подвижным компонентом являются свободные электроны (Гроот, мазур, 1964). Как известно, для многокомпонентной системы с компонентами, несущими электрический заряд ϑ_{ek} на единицу массы, химический потенциал μ_k уступает место электрохимическому потенциалу $\mu_k^* = \mu_k + \vartheta_{ek}\varphi$, где φ - электрический потенциал данной области системы. Поэтому, принимая “электронный газ”, как обычно, за один из компонентов системы “свободные электроны + ионы”, а условия однозначности процесса диффузии свободных электронов такими же, как и при диффузии k -го компонента, найдем, что в выражении термодинамической силы этого процесса $X_k = -\nabla\psi_k$ появится дополнительный член $\vartheta_{ek}\nabla\varphi$:

$$X_k = - \left[\sum_{l=2}^R \mu_{kl} \nabla c_l + (\underline{s}_k - s_k) \nabla T - (\underline{v}_k - v_k) \nabla p + \vartheta_{ek} \nabla \varphi \right]. \quad (6.5.4)$$

Поскольку в рассматриваемой системе имеет место механическое равновесие ($\nabla p = 0$) и отсутствует градиент концентрации ионов (второй компонент), т.е. $\nabla c_l = 0$, то выражение для диффузионного потока k -го компонента в электролитах примет вид:

$$j_k = -L_{kk} [\vartheta_{ek} \nabla \varphi + (\underline{s}_k - s_k) \nabla T]. \quad (6.5.5)$$

Чтобы придать этому уравнению форму обобщенного закона Ома, необходимо перейти к потоку электрического заряда с k -м компонентом $j_e = \vartheta_{ek} j_k$ и одновременно ввести сопряженную с ним силу X_e , исходя из условия сохранения произведения $\mathbf{j}_k \cdot \mathbf{X}_k$ (инвариантности диссипативной функции). Этому условию соответствует сила $\mathbf{X}_e = \mathbf{X}_k / \vartheta_{ek}$, так что обобщенный закон Ома принимает вид:

$$\mathbf{j}_e = \sigma_e \mathbf{X}_e = \sigma_e [\mathbf{E} + \mathbf{X}_{eq}], \quad (6.5.6)$$

где $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$ — электрическое поле; $X_{eq} = -s_e^* \nabla T$ — термодинамическое представление так называемой “термосилы”; $s_e^* = \underline{s}_e - s_e$ — удельная (отнесенная к единице электрического заряда) энтропия переноса электронов (Хаазе, 1967); $\sigma_e = L_{kk} \vartheta_{ek}^2$.

Таким образом, в проводниках с неоднородным полем температуры наряду с ЭДС появляется дополнительная сила X_{eq} , ответственная за гомогенные термоэлектрические эффекты (Эткин, 1991). В магнитном поле к ней добавляется сила Лоренца $\mathbf{F}_l = \mathbf{v}_e \times \mathbf{B} = v_e \mathbf{j}_e \times \mathbf{B}$ (где \mathbf{v}_e , \mathbf{B} — скорость переноса электронов и магнитная индукция, v_e , \mathbf{j}_e — удельный объем “электронного газа” и плотность тока). Эта сила нормальна направлению тока и потому не совершает никакой (в том числе диссипативной) работы. Однако именно она ответственна за искусственную анизотропию изначально изотропных проводников тепла и заряда, поскольку изменяет направление тока и потока тепла, а тем самым — величину проекции результирующей силы анизотропной электропроводности $\mathbf{X}_e^a = \mathbf{E} + \mathbf{X}_{eq} + \mathbf{F}_l$ на направление переноса электронов. С учетом этой силы получаем развернутую термодинамическую форму закона Ома (6.5.2):

$$\mathbf{j}_e = -\sigma_e \cos\gamma_e [\nabla\varphi + s_e^* \nabla T + v_e \mathbf{j}_e \times \mathbf{B}], \quad (6.5.7)$$

где

$$\cos\gamma_e = |\mathbf{X}_e| / |\mathbf{X}_e^a| = |\nabla\varphi + s_e^* \nabla T| / |X_e^a| = 1 - |F_{\perp}| / |X_e^a|. \quad (6.5.8)$$

Вытекающая отсюда зависимость $\cos\gamma_e$ от силы тока j_e делает закон анизотропной электропроводности (6.5.7), строго говоря, нелинейным.

Для нахождения термодинамической формы закона Фурье для случая анизотропной теплопроводности воспользуемся обобщенными соотношениями взаимности (3.6.4), которые для рассматриваемого случая имеют вид:

$$(\partial j_e / \partial X_q^a) = (\partial j_s / \partial X_e^a). \quad (6.5.9)$$

Принимая во внимание выражение (6.5.8) и учитывая независимость $\nabla\varphi$ от X_q^a , найдем в условиях постоянства X_e^a :

$$(\partial j_e / \partial X_q^a) = X_e^a (\partial L_e / \partial X_q^a) = \sigma_e X_e^a (\partial \cos\gamma_e / \partial X_q^a) = -\sigma_e s_e^*. \quad (6.5.10)$$

Тогда в соответствии с (6.5.9) с учетом постоянства составляющих \mathbf{F}_{\perp} и \mathbf{X}_{eq} силы \mathbf{X}_e^a имеем:

$$(\partial j_s / \partial X_e^a) = (\partial j_s / \partial E) = -\sigma_e s_e^*. \quad (6.5.11)$$

Это означает, что в термодинамической форме закона Фурье (4.5.3), обобщенного на случай анизотропной теплопроводности, появляется дополнительный член $-\sigma_e s_e^* \mathbf{E}$:

$$\mathbf{j}_s = -(\lambda/T) \nabla T - \sigma_e s_e^* \mathbf{E}. \quad (6.5.12)$$

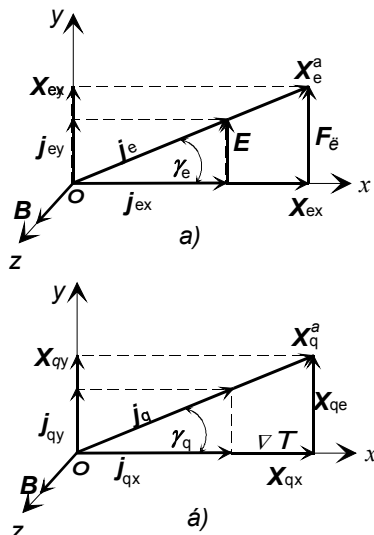


Рис. 6.5. Анизотропия теплопроводности и электропроводности

Применим найденные уравнения анизотропной теплопроводности и электропроводности к нахождению аналитических выражений упомянутых выше эффектов наложения. Начнем с магниторезистивных эффектов, состоящих в изменении сопротивления проводников в присутствии магнитного поля. С позиций термокинетики эти эффекты объясняются отклонением тока от направления электрического поля \mathbf{E} . Если для наглядности (рис.6.5) направление поля \mathbf{E} совместить с осью x , то при $\nabla T = 0$ направление тока составит с этой осью угол γ_e , а составляющая тока вдоль этой оси j_{ex} (\mathbf{B}) в присутствии поперечного магнитного поля изменится по сравнению

с величиной тока в отсутствие поля в $\cos \gamma_e$ раз, что в соответствии с методикой нахождения коэффициента электропроводности $\sigma_e = j_e / E$ приведет к его снижению в поперечном магнитном поле до величины σ_e'' :

$$\sigma_e'' = j_{ex} / \nabla_x \varphi = \sigma_e \cos \gamma_e, \quad (6.5.13)$$

где $\nabla_x \varphi$ - проекция вектора $\nabla \varphi$ на ось x . Магниторезистивный эффект находит применение для измерения магнитного поля (в магнитометрах).

В качестве следующего шага рассмотрим термоэлектрические эффекты в присутствии магнитного поля. Пусть плоскость проводника на рис.6.5 и направление тока в нем ориентированы в направлении магнитного поля, т.е. по оси z ($\mathbf{j}_e = j_{ez}$). Тогда угол между векторами \mathbf{j}_e и \mathbf{B} равен нулю ($\nu_e \mathbf{j}_e \times \mathbf{B} = 0$), так что закон Ома (6.5.7) принимает вид:

$$j_{ez} = -\sigma_e \cos\gamma_e [\nabla_z \varphi + s_e^* \nabla_z T], \quad (6.5.14)$$

где $\nabla_z \varphi$, $\nabla_z T$ - проекции векторов $\nabla\varphi$ и ∇T на направление тока.

Как следует из этого выражения, электрический ток является результатом совместного действия термосилы $s_e^* \nabla_z T$ и электрического поля $\nabla_z \varphi$. Обратное, протекание тока по проводнику порождает в нем неоднородное температурное поле и выделение (или поглощение) поверхностью проводника теплоты Томсона $q_T^* = T s_e^*$, аналогичной теплоте переноса k -го компонента q_k^* . Это явление было впервые предсказано Томсоном в его теории термоэлектричества (1864 г.) и носит название эффекта Томсона. Из выражения удельной теплоты Томсона q_T^* следует, что величина эффекта Томсона пропорциональна плотности тока \mathbf{j}_e , а для проводника в целом - полному току смещения в нем, что находит экспериментальное подтверждение. Представляет интерес стационарное состояние, поддерживаемое процессом теплопроводности и характеризующееся исчезновением тока ($j_{ez} = 0$) за счет взаимной компенсации составляющих термодинамической силы \mathbf{X}_e (6.5.7). Это явление получило название стационарного эффекта Томсона. Величина этого эффекта оценивается отношением градиентов электрического потенциала и температуры в обесточенном проводнике:

$$a_T' = (\nabla_z \varphi / \nabla_z T)_{ст} = s_e^* \quad (j_{ez} = 0), \quad (6.5.15)$$

где a_T' - коэффициент термоэлектродвижущей силы (далее везде в левой части выражения соответствующего эффекта будет стоять коэффициент, вводимый при эмпирическом описании явления).

Аналогичный эффект возникает и в поперечном магнитном поле, когда ток направлен вдоль оси x . В этом случае в законе Ома (6.5.7) $\mathbf{j}_e = j_{ex}$; $\nabla\varphi = \nabla_x \varphi$; $\nabla T = \nabla_x T$. В стационарных условиях ($j_{ex} = 0$) из (6.5.7) следует выражение для поперечного эффекта Томсона:

$$a_T'' = -(\nabla_x \varphi / \nabla_x T)_{ст} = s_e^*, \quad (j_{ex} = 0). \quad (6.5.16)$$

Перейдем теперь к рассмотрению термомагнитных эффектов. Один из них, эффект Риги-Ледюка, состоит в возникновении градиента температуры в направлении, нормальном тепловому потоку \mathbf{j}_q и полю \mathbf{B} в отсутствие тока ($\mathbf{j}_e = 0$). Этот эффект также обусловлен отмеченной выше анизотропией явления теплопроводности в магнитном поле. Совместив для удобства направление теплового потока с осью x и учитывая, что вектор ∇T образует в этом случае угол γ_q с осью x (рис. 6.6), найдем, что составляющие $\nabla_x T$ и $\nabla_y T$ связаны между собой очевидным соотношением:

$$a_{\text{рл}} \mathbf{B} = (\nabla_y T / \nabla_x T) = \text{tg} \gamma_q \quad (\mathbf{j}_e = 0), \quad (6.5.17)$$

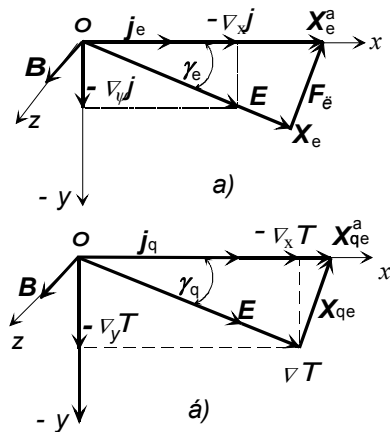


Рис. 6.6. К нахождению термогальваномагнитных эффектов

где $a_{\text{рл}}$ - коэффициент Риги-Ледюка.

Этот эффект был открыт почти одновременно А.Риги и С.Ледюком (1887 г.). Его обычно представляют в виде произведения некоторой константы $a_{\text{рл}}$ и магнитного поля \mathbf{B} , подчеркивая тем самым пропорциональность этого эффекта полю. Заметим, что последнее обстоятельство непосредственно следует из выражения (6.5.14), подтверждая тем самым выводы термокинетики.

Другой термомагнитный эффект состоит в возникновении слабого электрического поля $\nabla_y \varphi$ в

обесточенном проводнике при наличии в нем градиента температуры ∇T , обусловленного потоком тепла \mathbf{j}_q в направлении, нормальном полю \mathbf{B} . Этот эффект открыт В.Нернстом и А.Эттинсхаузенем (1886 г.) и носит их имя. Его удобнее описать, если вектор ∇T ориентировать вдоль оси x (рис.6.6). Тогда $\nabla T = \nabla_x T$, и искомое соотношение можно представить с учетом очевидного соотношения $\nabla_y \varphi / \nabla_x \varphi = \text{tg} \gamma_e$ (рис.6.6) в виде:

$$a_{\text{ЭН}} \mathbf{B} = - (\nabla_y \varphi / \nabla_x T) = - (\nabla_x \varphi / \nabla_x T) (\nabla_y \varphi / \nabla_x \varphi) = s_e^* \operatorname{tg} \gamma_e, \quad (6.5.18)$$

где $a_{\text{ЭН}}$ - постоянная Эттинсхаузена-Нернста. Пропорциональность этого эффекта полю \mathbf{B} также подтверждается экспериментально.

Остановимся теперь на группе гальваномагнитных эффектов. Наиболее известный из них - эффект Холла, открытый им в 1879 г. Он состоит в возникновении электрического поля \mathbf{E} в направлении, нормальном электрическому току \mathbf{j}_e и полю \mathbf{B} . Для получения его аналитического выражения совместим ось x с направлением вектора плотности тока \mathbf{j}_e (рис. 6.6). Тогда $\mathbf{j}_e = j_{ex}, j_{ey} = 0$, а сила \mathbf{X}_e будет составлять с осью x угол γ_e , так что ее составляющая вдоль оси y станет равной $\nabla_y \varphi = \nabla_x \varphi \operatorname{tg} \gamma_e$. Принимая во внимание, что в термически однородном проводнике $\mathbf{j}_e = -\sigma_e \nabla_x \varphi$, имеем:

$$a_X \mathbf{B} = - (\nabla_y \varphi / j_{ex})_{\text{ст}} = \operatorname{tg} \gamma_e / \sigma_e'' \quad (j_{ey} = 0), \quad (6.5.19)$$

где a_X - постоянная Холла.

Из (6.5.19) непосредственно следует, что постоянная Холла есть не что иное как удельный объем, приходящийся на единицу электрического заряда (положительного или отрицательного). Поэтому знак эффекта Холла также зависит от знака носителей тока, а его величина - от их концентрации. Эти обстоятельства делают эффект Холла одним из наиболее продуктивных методов изучения энергетического спектра зарядов в металлах и полупроводниках. Он используется также для измерения напряженности магнитного поля, для умножения токов в аналоговых вычислительных машинах и в некоторых разновидностях магнитогидродинамических генераторов тока.

Другой эффект, открытый в 1887 г. также Нернстом и носящий его имя, состоит в возникновении градиента температуры $\nabla_x T$ по направлению тока $\mathbf{j}_e = j_{ex}$ при наличии поперечного магнитного поля, когда поток тепла \mathbf{j}_q отсутствует. От термоэлектрического эффекта Томсона он отличается тем, что возникает в первоначально термически однородном проводнике. Этот эффект является следствием наступления стационарного состояния, при котором поток

тепла прекращается. Тогда, заменяя в обобщенном законе Фурье (6.4.3) произведение $\sigma_e \mathbf{X}_e$ на j_{ex} , найдем, что в этом состоянии $j_{sx} = -(\lambda''/T)\nabla_x T + s_e^* j_{ex} = 0$. Отсюда непосредственно следует, что

$$a_H = (\nabla_x T/j_{ex})_{ст} = Ts_e^*/\lambda'' \quad (j_{ey} = 0), \quad (6.5.20)$$

где a_H - постоянная Нернста; λ'' - коэффициент теплопроводности в поперечном магнитном поле.

Аналогичен эффекту Нернста и эффект возникновения градиента температуры $\nabla_z T$ в направлении магнитного поля, если ток направлен в ту же сторону $j_e = j_{ez}$, а система в обесточенном состоянии термически однородна. Это явление не имеет специфического названия; Р.Хаазе предложил назвать его эффектом Кельвина. Записывая, подобно предыдущему, закон Фурье для потока тепла вдоль оси z , имеем $j_{sz} = -(\lambda/T)\nabla_z T + s_e^* j_{ez}$, так что с наступлением стационарного состояния

$$a_K = (\nabla_z T/j_{ez})_{ст} = Ts_e^*/\lambda \quad (j_{ex} = 0), \quad (6.5.21)$$

где a_K - величина, которую Р.Хаазе предложил назвать постоянной Кельвина.

Наконец, среди гальваномагнитных эффектов имеется еще один, обнаруженный также Эттинсхаузенем в том же 1887 г. и состоящий в возникновении градиента температуры $\nabla_y T$ в направлении, нормальном току $\mathbf{j}_e = j_{ex}$ и полю \mathbf{B} . Он также обусловлен различной направленностью векторов \mathbf{X}_e и ∇T . Если для ясности совместить ось x с направлением тока \mathbf{j}_e , то составляющие $\nabla_y T$ и $\nabla_x T$ будут соотноситься как $tg\gamma_q$. Тогда, подставляя выражение $\nabla_y T tg\gamma_q$ в (6.5.19) вместо $\nabla_x T$, найдем:

$$a_E \mathbf{B} = (\nabla_y T/j_{ex})_{ст} = Ts_e^* tg\gamma_q/\lambda'' \quad (j_{ey} = 0), \quad (6.5.22)$$

где a_E - постоянная Эттинсхаузена.

Таким образом, всю гамму терморезистивных, термоэлектрических, термомагнитных и гальваномагнитных эффектов в продольном и поперечном магнитном поле можно выразить, используя

всего 4 феноменологических коэффициента (λ , λ'' , σ_e , σ_e''). Это существенно облегчает их теоретический анализ и экспериментальное исследование.

6.6. Установление дополнительных связей между эффектами наложения

Найденные выше термогальваномагнитные эффекты позволяют установить целый ряд соотношений между ними, в том числе и те, что были получены ранее в рамках теории необратимых процессов с помощью соотношений взаимности Онсагера-Казимира. К ним относится прежде всего соотношение Бриджмена (1929 г.), связывающее эффект Эттинсхаузена-Нернста с эффектом Эттинсхаузена:

$$Ta_{ЭН} = \lambda'' a_{Э} . \quad (6.6.1)$$

Это соотношение можно получить и из термокинетики, сопоставляя выражения (6.5.18) и (6.5.22). Другое соотношение связывает эффект Нернста с термоэлектрическим эффектом Томсона в поперечном магнитном поле:

$$a_{Н} = Ta_{Т}''/\lambda'' . \quad (6.6.2)$$

Это соотношение обобщает термоэлектрические эффекты на системы, находящиеся в поперечных магнитных полях. Его также можно получить непосредственным сопоставлением выражений (6.5.16) и (6.5.20). Подобное соотношение имеет место и в продольных магнитных полях :

$$a_{К} = Ta_{Т}'/\lambda . \quad (6.6.3)$$

Это выражение распространяет соотношения Томсона, полученные им для термопар, на отдельные проводники с током. Оно

также может быть получено сопоставлением выражений (6.5.15) и (6.5.21).

Вместе с тем термокинетика позволяет получить 5 дополнительных соотношений между термогальваномагнитными эффектами. Одно из таких соотношений непосредственно вытекает из сопоставления коэффициентов термоэдс в продольном и поперечном магнитном поле (6.5.15) и (6.5.16), что свидетельствует о тождественности продольного и поперечного эффектов Томсона:

$$a_T' = a_T'' = s_e^* . \quad (6.6.4)$$

Это положение, как и представление эффекта Томсона через энтропию переноса, не следовало из линейной теории необратимых процессов. Оно означает, что величина термоэдс не зависит от магнитного поля - изменяется лишь ее направление, причем в той же мере, что и направление создающего ее потока тепла. Отсюда следует физически важный вывод о совпадении углов γ_q и γ_e , т.е. *о единстве механизма воздействия магнитного поля на потоки тепла и электрического заряда*, что позволяет *определять угол $\gamma = \gamma_e = \gamma_q$ путем измерения магниторезистивного эффекта* (6.5.13).

Другое соотношение благодаря $\gamma = \gamma_e = \gamma_q$ связывает эффекты Эттин-схаузена (6.5.22) с эффектом Нернста (6.5.23):

$$a_H \operatorname{tg} \gamma = a_{ЭВ} . \quad (6.6.5)$$

Еще одно соотношение, связывающее эффекты Риги-Ледюка и Холла, можно получить, сопоставляя выражения (6.5.17) и (6.5.19) с учетом равенства $\gamma_e = \gamma_q$:

$$a_{РЛ} = \sigma_e'' a_X . \quad (6.6.6)$$

Это соотношение было установлено ранее в рамках электронной теории металлов и получило многочисленные экспериментальные подтверждения.

Аналогичным путем находится соотношение между эффектом Риги-Ледюка (6.5.17) и Эттинсхаузена-Нернста (6.5.18):

$$a_{ЭН} = s_e^* a_{рл} . \quad (6.6.7)$$

Рассматривая совместно соотношения (6.6.6) и (6.6.7), приходим к закону Видемана-Франца, утверждающему постоянство отношения теплопроводности и электропроводности металлов:

$$\Lambda = \lambda''/T\sigma_e'' = a_X a_{ЭН}/a_{рл} a_{Э} , \quad (6.6.8)$$

где Λ - так называемая постоянная Лоренца. Таким образом, закон Видемана-Франца, как и соотношение (6.6.6), *приобретают характер следствий термодинамики*. Последнее обстоятельство проявляется, в частности, в том, что все полученные выше выражения термомеханических, термохимических, термоэлектрических и термомагальваномангнитных эффектов оказались выраженными исключительно через термодинамические переменные. Как и возможность установления дополнительных соотношений между эффектами наложения, это явилось следствием учета взаимосвязи между диагональными и недиагональными феноменологическими коэффициентами в феноменологических законах Онсагера. Для того, чтобы раскрыть природу такой взаимосвязи, обратимся к термодинамической форме уравнений переноса (3.2.12), записав его для частного случая переноса любого k -го вещества в виде:

$$\mathbf{j}_k = L_k \mathbf{X}_k = L_k \sum_{j=2}^n \mathbf{X}_{kj} , \quad (6.6.9)$$

где $\mathbf{X}_{kj} = a_{kj} \nabla \psi_j$ - компоненты результирующей силы $\mathbf{X}_k = -\nabla \psi_k$; $a_{kj} \equiv \mu_{kl}, s_k^*, \vartheta_{ek}, v_k$ и т.д. - термодинамические величины, сопряженные с градиентами обобщенных потенциалов $\nabla \psi_j \equiv \nabla c_l, \nabla T, \nabla \varphi, \nabla p$ и т.п.

Чтобы вернуться к матричной форме феноменологических законов, принятой в ТНП, введем новые феноменологические коэффициенты $L_{kj} = L_k a_{kj}$. Тогда

$$\mathbf{j}_k = \sum_{j=1}^{n-1} L_{kj} \mathbf{X}_j, \quad (6.6.10)$$

Нетрудно заметить, что в такой (онсагеровской) форме феноменологических законов недиагональные коэффициенты L_{kj} ($k \neq j$) связаны с диагональными коэффициентами $L_{kk} = L_k a_{kk}$ простым соотношением:

$$L_{kk}/a_{kk} = L_{kj}/a_{kj} = L_k. \quad (6.6.11)$$

Примером такого рода соотношения является найденное выше соотношение между диагональными и недиагональными коэффициентами диффузии (6.3.7). Таким образом, нахождение термодинамической формы феноменологических законов (6.6.10) *равнозначно введению $n - 1$ дополнительных взаимосвязей между диагональными L_{kk} и недиагональными L_{kj} феноменологическими коэффициентами* путем представления их отношения через соотношение соответствующих термодинамических параметров:

$$L_{kj}/L_{kk} = X_{kj}/X_j = a_{kk}/a_{kj}. \quad (6.6.12)$$

Это становится возможным благодаря тому, что кинетические факторы, от которых зависят эти коэффициенты (проницаемость мембран, подвижность компонентов и т.п.), в равной мере входят как в L_{kk} , так и в L_{kj} , не влияя на их отношение. Число таких связей в каждом уравнении типа (6.6.10) равно, очевидно, $n-1$, что при числе n таких уравнений дает $n(n-1)$ связей типа (6.6.12) и позволяет сократить число феноменологических коэффициентов от n^2 при эмпирическом описании до n^1 , в то время как ТНП сокращает число таких коэффициентов лишь до $n(n+1)/2$. В частности, для описания процесса диффузии, термодиффузии и бародиффузии k -го вещества оказывается достаточным одного кинетического коэффициента (наряду с термодинамическими факторами), для описания анизотропной теплопроводности и электропроводности в продольном и поперечном магнитном поле - по одному коэффициенту теплопроводности и электропроводности (λ , λ'' , σ_e , σ_e''). В этом пла-

не термокинетический подход можно рассматривать как заключительную стадию на пути перехода от чисто феноменологического (предтермодинамического) изучения явления к термодинамически-феноменологическому, и от него - к чисто термодинамическому.

6.7. Предсказание величины эффектов наложения на различных режимах

Обращает на себя внимание, что все найденные выше стационарные термомеханические, термодиффузионные, термоэлектрические и термогальваномагнитные эффекты были выражены исключительно через термодинамические параметры состояния. Это позволяет по известной величине стационарных эффектов наложения определять недостающие значения термодинамических параметров или, наоборот, предсказывать величину указанных перекрестных эффектов по известным значениям термодинамических переменных. Последнее представляется особенно важным при проектировании многочисленных технологических установок, основанных на использовании эффектов наложения. Для таких установок стационарный режим, характеризующийся исчезновением сопряженного потока J_j , соответствует нулевой производительности установки (режиму ее “холостого хода”). В этом отношении термокинетика также предоставляет дополнительные возможности, позволяя связать величину эффекта наложения, т.е. термодинамической силы X_j , сопряженной с потоком J_j , с ее стационарным значением (равным величине этой силы в режиме “холостого хода” X_{j0}) и нагрузкой установки $B = 1 - X_j/X_{j0}$ простым соотношением:

$$X_j = X_{j0} (1 - B). \quad (6.7.1)$$

Как следует из этого выражения, величина эффекта наложения в линейных системах монотонно снижается с ростом нагрузки установки, что необходимо учитывать при выборе ее производительности.

В качестве примера, иллюстрирующего возможность предсказания величины эффекта сопряжения рассмотрим, рассмотрим упоминавшуюся выше установку для энергетического разделения газов на основе вихревого эффекта Ранка - Хильша. Исследователи этого эффекта (Hilsch, 1946; Мартыновский, Алексеев, 1956; Меркулов, 1969 и др.) пытались описать и объяснить его, оставаясь в рамках классической термодинамики¹⁾. Поэтому в подавляющем большинстве работ по вихревому эффекту соотношения между параметрами холодного и горячего газа находятся в предположении об изоэнтропийности и внутренней адиабатичности вращающегося потока. Между тем процесс разделения газов в вихревой трубе существенно необратим, а его эксергетический КПД обычно не превышает 20%. Тем больший интерес представляет анализ этого эффекта с позиций термокинетики. С точки зрения неравновесной термодинамики вихревая труба представляет собой открытую систему, разделенную на две (горячую и холодную) подсистемы (зоны) условной границей двух вихрей, положение которой зависит от степени прикрытия дросселя. При этом температуры и давления газа, а также его удельные энтропии s_c, s_x и удельные объемы v_c, v_x непрерывно изменяются в пределах указанных зон. Чтобы найти термодинамическую форму феноменологических законов, описывающих процесс энергетического разделения потока газа в трубе Ранка-Хильша, будем рассматривать поток газа в вихревой трубе как бинарную систему с массовой долей холодного газа c_x . Поскольку движение вращающегося потока является установившимся, условиями однозначности для него является постоянство удельной энтропии s и удельного объема смеси v . В этом случае в соответствии с (3.1.14) потенциал любого компонента смеси μ_k^* , в том числе холодного потока, представляет собой химический потенциал μ_x , дополненный кинетической энергией его вращательного движения $\omega_x^2/2$. Принимая холодный газ за независимый компонент смеси, найдем, что термодинамическая сила X_x , сопряженная с его потоком j_x , выразится отрицательным градиентом его потенциала $X_x = -$

¹⁾ Это объясняется, по-видимому, тем, что энергетическое разделение газа сопровождается совершением определенной полезной работы и потому лежит вне компетенции существующей теории необратимых процессов.

$\nabla_r \mu_x^*$. Поскольку компоненты рассматриваемой смеси одного и того же газа не взаимодействуют, для полного дифференциала химического потенциала холодного газа справедливо выражение $d\mu_x = -s_x dT + v_x dp$, так что термодинамическая форма уравнений переноса имеет вид:

$$\mathbf{j}_x = -L_{rx} \nabla \mu_x^* = -L_x (s_x dT + v_x dp + \mathbf{F}_x), \quad (6.7.2)$$

где $\mathbf{F}_x = \omega_x^2 R_o$ - дополнительная центробежная сила, действующая на частицы холодного газа; R_o - расстояние элемента объема холодного потока от оси его вращения.

Выражение (6.7.2) аналогично уравнению процесса седиментации в центробежном поле, где градиент давления ∇p также создается центробежной силой \mathbf{F}_k (порожденной вращением центрифуги), отличаясь от него, помимо несколько иной природы возникновения центробежной силы, главным образом отсутствием концентрационной составляющей результирующей силы. Для дальнейшего упрощения задачи будем рассматривать движение “холодного” газа в системе отсчета, вращающейся вместе с центральным вихрем с угловой скоростью ω_x . В этом случае задача становится одномерной, поскольку осевой составляющей скорости потока можно пренебречь, и уравнение переноса принимает особенно простую форму:

$$j_{rx} = -L_x (s_x \nabla_r T - s_x dT + v_x \nabla_r p), \quad (6.7.3)$$

где j_{rx} , $\nabla_r T$ и $\nabla_r p$ - радиальные составляющие потока холодного воздуха, а также градиентов температуры и давления.

Согласно этому выражению, стационарное состояние, характеризующееся прекращением движения газа в радиальном направлении, наступает тогда, когда радиальная составляющая термодинамической силы $v_x \nabla_r p$, связанная с градиентом давления, уравновешивается другой составляющей $s_x \nabla_r T$ (“термосилой”). Отсюда при $\mathbf{X}_x = 0$ следует выражение стационарного эффекта Ранка-Хильша:

$$(\nabla T/\nabla p)_{\text{ст}} = s_x dT + v_x/s_x . \quad (6.7.4)$$

Таким образом, эффект Ранка-Хильша принадлежит к числу явлений, которые могут быть предсказаны с позиций термокинетики. Не вдаваясь в механизм этого явления, обусловленного, по видимому, взаимной компенсацией явлений бародиффузии и термодиффузии, перейдем теперь к количественному анализу этого явления. Полагая для газа в центральном (холодном) вихре при невысоких давлениях справедливым уравнение состояния идеального газа $p_x v_x = RT_x$, вместо (6.7.4) можно написать

$$(\nabla T/\nabla p)_{\text{ст}} = RT_x/p_x s_x . \quad (6.7.5)$$

Сопоставляя это соотношение с выражением

$$(\nabla T/\nabla p)_{\text{ст}} = [(n-1)/n]T/p , \quad (6.7.6)$$

основанным на традиционном представлении о политропном расширении газа в вихревой трубе с показателем политропы n (Меркулов, 1969), находим, что при $T=T_x$ и $P=P_x$ величина эффекта Ранка-Хильша, определяемая соотношением (6.7.6), соответствует показателю политропы

$$n = 1/(1 - R/s_x) . \quad (6.7.7)$$

В частном случае воздуха с изохорной теплоемкостью $c_v = 0,713$ кДж/кг·К и газовой постоянной $R=0,287$ кДж/кг·К, который вытекает из диафрагмы при температуре 250К и давлении $p = 10^5$ Па, величину эффекта Ранка-Хильша можно рассчитать, принимая вслед за Гиббсом за начало отсчета энтропии состояние газа при $T=1$ К и $v = 1$ м³/кг. Тогда $s = 3,84$ кДж/кг·К, что соответствует расширению газа с показателем политропы $n = 1,08$. Эта величина весьма близка к значениям $n = 1,065 \div 1,13$, полученным в многочисленных экспериментах с воздухом различными исследователями (Меркулов, 1969), что подтверждает возможность в ряде случаев чисто термодинамической оценки величины эффектов наложения.

Заключение

При ознакомлении с новым, не совсем обычным подходом к изучению процессов переноса и преобразования энергии у внимательного читателя неизбежно возникает ряд вопросов. Например, нельзя ли при рассмотрении реальных процессов ограничиться более привычными представлениями и методами классической термодинамики и теории необратимых процессов? Не имеем ли мы в

данном случае дело с логическими построениями, соответствующими лишь особенностям мышления автора? Можно ли при новом подходе получить новые, по-настоящему интересные результаты?

Предвидя эти вопросы, мы вынуждены дать на них отрицательный ответ. Классический термодинамический метод основан на рассмотрении равновесных состояний и квазистатических процессов. Поэтому вопрос о производительности реальных процессов, являющейся одним из важнейших показателей их эффективности, в рамках классической термодинамики не мог даже возникнуть. Что же касается термодинамической эффективности реальных процессов, то в равновесной термодинамике она учитывается системой постоянных (не зависящих от скорости процессов) КПД, и также не в состоянии отразить взаимосвязь мощности и производительности реальных процессов преобразования энергии. Между тем любая неравновесная система как источник полезной работы в связи с протеканием в ней самопроизвольных (релаксационных) процессов подобна дырявому ведру, так что возможность использования его содержимого по назначению во многом зависит от оперативности пользователя, т.е. от соотношения скорости полезных и диссипативных превращений энергии в ней. Поэтому явный учет фактора времени является не только необходимым условием рассмотрения реальных систем, но и одним из важнейших способов достижения их максимальной термодинамической и экономической эффективности. В этом отношении термокинетика дополняет классическую теорию тепловых машин анализом производительности установок различного рода и установлением предельных возможностей необратимых процессов с учетом их нагрузки. Обнаружение в рамках термокинетики режимов с максимальной термодинамической и экономической эффективностью и приведенные в работе многочисленные примеры, подтверждающие справедливость ее положений, позволяют оценить ее как следующий за классической теорией шаг на пути приближения результатов термодинамического анализа к действительности.

Термокинетика учитывает время как физический параметр с помощью специфических кинетических параметров процесса. При этом закон сохранения энергии в сочетании с уравнениями состояния и переноса полностью определяет свойства неравновесных сис-

тем, проявляющиеся в процессах переноса и преобразования энергии в них. Чтобы получить аналогичную информацию с помощью классической термодинамики в сочетании с кинетическими моделями теории теплообмена, гидродинамики, химической кинетики, электродинамики и механики сплошных сред, потребовался бы очень трудоемкий процесс составления математической модели установки с большим числом эмпирических коэффициентов и плохо обозримыми внутренними связями. В противоположность этому анализ систем с позиций термокинетики дает весьма ценную информацию о причинах возникновения тех или иных необратимых процессов, их истинных движущих силах, скоростях и условиях наступления частичного (неполного) равновесия. Экспериментатору этот анализ предсказывает число и характер разнообразных эффектов наложения, возникающих при протекании взаимосвязанных процессов и широко используемых в технике, а в ряде случаев - величину этих эффектов на различных режимах. Теоретики получают из этого анализа информацию о выборе моделей, которые удовлетворяют имеющимся ограничениям. Иногда (как в случае с эффектами наложения) эта информация позволяет выявить взаимосвязи между разнородными явлениями, которые с других точек зрения далеко не очевидны, и может изменять систему сложившихся представлений, побуждая к новым исследованиям. Словом, подход с позиций термокинетики обладает большой эвристической ценностью.

Говоря о новизне предложенного подхода к построению термокинетики, нельзя не отметить его преимущество по отношению к классической термодинамике. Это касается не только положения о числе степеней свободы произвольной системы и количестве параметров и уравнений, требуемых для однозначного описания ее свойств, но и в доказательстве необходимости введения специфических параметров пространственной неоднородности неравновесных систем, сопряженных с термодинамическими силами. Введение таких параметров позволяет построить математический аппарат термокинетики на той же методологической основе, что и классическая термодинамика, и дать последовательно термодинамическое обоснование всех положений теории необратимых процессов, включая нахождение линейных и нелинейных кинетических

уравнений процессов переноса и преобразования энергии, доказательство обобщенных соотношений взаимности в них и приемлемое решение проблемы термодинамических неравенств с получением точных (учитывающих необратимость и наложение процессов) аналитических выражений теплоты и работы в неравновесных системах. При этом существующая теория необратимых процессов и термодинамика конечнореальных процессов получаются из термокинетики как ее следствия в приложении к явлениям переноса и преобразования энергии.

Именно предложенная в книге нетрадиционная система построения термокинетики позволила исключить из ее основ какие - либо гипотезы, постулаты и соображения стохастических теорий, из-за которых существующая теория необратимых процессов не достигала полноты и строгости, свойственных классическому термодинамическому методу. Математический аппарат термокинетики, основанный, как и классическая термодинамика, на свойствах полного дифференциала, диктует ограничительные условия, которые должны выполняться для любых систем. Благодаря этому термокинетика внесла ясность в вопрос о допустимых формах представления нелинейных феноменологических законов и соотношений взаимности в них. Благодаря этому законы термокинетики впечатляюще просты. Термокинетика сделала излишним построение громоздких уравнений баланса энтропии с привлечением для этого со стороны уравнений баланса массы, заряда, импульса, кинетической и потенциальной энергии. Она облегчила нахождение движущих сил процессов массопереноса и обратила внимание на их видоизменение в зависимости от условий однозначности этих процессов. Термокинетика вскрыла единство природы всех термодинамических сил и показала их соответствие силам в их обычном (ньютоновском) понимании, открыв тем самым путь к термодинамическому исследованию сложных механических систем.

В рамках термокинетики удалось поставить и решить ряд новых интересных инженерных задач. Среди них в первую очередь построение основ теории подобия процессов преобразования энергии, позволяющей переносить результаты исследования одних энергетических и технологических установок на другие (малоизученные), а также новый метод исследования процессов переноса,

основанный на нахождении их результирующей движущей силы и позволяющий осуществить дальнейшее сокращение числа эмпирических коэффициентов. К новым результатам относится также изучение эффектов наложения необратимых процессов за пределами линейности их феноменологических законов; упрощение указанных законов путем нахождения их диагональной формы с сохранением при этом всей информации об эффектах наложения; установление дополнительных соотношений между указанными эффектами; новое объяснение происхождения соотношений взаимности и эффектов наложения; доказательство антисимметрии этих соотношений в процессах полезного преобразования энергии; расширение теории необратимых процессов на системы, совершающие такие преобразования; установление единства общих закономерностей преобразования энергии в тепловых и нетепловых, циклических и нециклических, силовых и технологических установках; нахождение недостающих выражений технических и нетехнических видов работы; расширение термодинамики при конечном времени на установки, оптимальные нагрузки которых не соответствуют их максимальной мощности; уточнение условий достижения максимальной мощности некоторых классов технических систем; нахождение экономически наивыгоднейших нагрузок энергетических, транспортных и технологических установок.

Все это показывает, что термокинетика даже на начальном этапе своего развития весьма и весьма конструктивна.

Принятые обозначения

E, e - полная ($Dж$) и удельная ($Dж/кг$) энергии системы.

U, u - внутренняя энергия ($Dж$) и ее удельная величина ($Dж/кг$).

H, h - полная ($Dж$) и удельная ($Dж/кг$) энтальпии.

G, g - полная ($Dж$) и удельная ($Dж/кг$) свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал).

Θ_i, ϑ_i - полное и удельное значение обобщенной координаты i -го скалярного процесса.

$\bar{\Psi}_i, \psi_i$ - усредненное и локальное значение обобщенного потенциала i -го скалярного процесса.

X_i - движущая (термодинамическая) сила i -го векторного процесса.
 \mathbf{j}_i, t - обобщенная скорость i -го векторного процесса (плотность i -го потока) и время, c .
 N - мощность (производительность) процесса, $Вт$.
 W, w - полная (Дж) и удельная (Дж/кг) работа процесса.
 W^t, W^a - техническая и нетехническая работа, Дж.
 W^e, W^d - полезная внешняя и диссипативная работа, Дж.
 Q, q - полная (Дж) и удельная (Дж/кг) теплота процесса.
 $\delta Q, \delta W$ - элементарные количества теплоты и работы, Дж.
 q^*, w^* - удельные теплота и работа переноса k -го вещества, Дж/кг.
 T, T_m - локальная и среднemasовая абсолютные температуры, К.
 \bar{T} - среднетермодинамическая температура процесса, К.
 M, M_k - масса системы и k -го вещества в ней, кг.
 p, P - абсолютное давление и тензор давления, $Н/м^2$.
 V, v - полный ($м^3$) и удельный ($м^3/кг$) объемы системы.
 S, s - полная (Дж/К) и удельная (Дж/кг·К) энтропии системы.
 $\mu V_k, \nu_k$ - парциальный молярный ($м^3/моль$) и парциальный удельный ($м^3/кг$) объемы k -го компонента.
 $\mu S_k, s_k$ - парциальная молярная (Дж/моль·К) и удельная (Дж/кг·К) энтропии компонента.
 c_p, c_v - изобарная и изохорная удельные теплоемкости, Дж/кг·К.
 μ_k - химический потенциал k -го компонента, Дж/кг.
 c_k - массовая концентрация (доля) k -го компонента (кг/кг).
 $\psi_k^{diff}, \psi_k^{oc}$ - диффузионный и осмотический потенциалы k -го вещества, Дж/кг.
 ρ, ϕ - плотность системы ($кг/м^3$) и ее электрический потенциал (В).
 $d_e \Theta_i, d_i \Theta_i$ - элементарные изменения величины Θ_i , обусловленные внешним энергообменом и внутренними источниками.
 Z_i, z_i - полное и удельное значение обобщенной координаты i -го векторных процессов
 P, σ_s - производство энтропии в системе (Вт/К) и плотность ее внутреннего источника (Вт/м³·К).
 R_{ij} - коэффициенты сопротивления i -му потоку со стороны j -х сил.
 L_{ij} - феноменологические коэффициенты, обратные R_{ij}
 A_r - средство (максимальная работа) r -й химической реакции, Дж/кг.
 ν_{kr} - стехиометрические коэффициенты k -х веществ в r -й реакции.

ξ_r , w_r - степень полноты и скорость r -й химической реакции.
H, **E** - напряженность электрического и магнитного поля.
P, **D** - векторы поляризации и электрического смещения единицы объема диэлектрика, Кл/м².

ЛИТЕРАТУРА

Алемасов В.Е. Теория ракетных двигателей. М.: Оборонгиз, 1962, 476 с.

Андрющенко А.И. Основы технической термодинамики реальных процессов. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1975, 290 с.

Андрющенко А.И. Термодинамические расчеты оптимальных параметров тепловых электростанций.-М.:Высшая школа, 1963, 230 с.

Афанасьева-Эренфест Т.А. //Журн. прикл. физ., 1928.-Т.5. Вып.3-4. С.3-29.

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

- Базаров И.П.* Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991, 375 с.
- Бахарева И.Ф.* Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд.-во Саратов. ун.-та, 1967, 140 с.
- Бирюк В.В.* Вихревой эффект энергетического разделения газов в авиационной технике и технологии. //Изв. вузов. Авиационная техника. Казань: КАИ, 1993.-N2.-С.20-23.
- Борн М.* Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики. // Развитие современной физики. - М.: Наука, 1921.- С.223-256.
- Бошнякович Ф.* Техническая термодинамика: В 2-х томах. М.:Л.: Госэнергоиздат, 1966.- Т.1.-327 с.;-Т.2.-294 с.
- Бродянский В.М., Фратшер В., Михалек К.* Эксергетический метод и его приложения. М.: Энергоатомиздат, 1988.-288 с.
- 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 И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики.- Ч.І.М.: ОНТИ, 1936, 536 с.
- Вейник А.И.* Термодинамика. Минск: Высш. шк., 1968.
- Вейник А.И.* Термодинамика необратимых процессов. Минск: Высшая школа, 1966, 359 с.
- Вукалович М.П., Новиков И.И.* Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1968
- Гельфер Я.М.* История и методология термодинамики и статистической физики. Изд. 2-е. М.: Высш. шк., 1981, 536 с.
- 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.
- Гуров К.П.* Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978, 128 с.
- Гухман А.А.* Об основаниях термодинамики. Изд.2-е. М., Энергоатомиздат, 1986, 324 с.
- Даниэльс Ф., Альберти Р.* Физическая химия. М.:Высшая школа, 1967.

- 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.: Металлургия, 1984, 134 с.
- Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974, 304 с.
- Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971, 415 с.
- Калафати Д.Д.* Термодинамические циклы АЭС. М.: Госэнергоиздат, 1963, 280 с.
- Карно С.* Размышления о движущей силе огня.../Второе начало термодинамики. М.: Гостехтеориздат, 1934. -С. 6-68.
- Каратеодори К.* "Об основаниях термодинамики. /Развитие современной физики. М.: Наука, 1964.-С.188-200.)
- Клаузиус Р.* Механическая теория теплоты./Второе начало термодинамики. М.: Гостехтеоретиздат, 1934. -С.138-151.
- Кедров Б.М.* Парадокс Гиббса. М.: Наука, 1969.
- Кеплен С.Р., Эссиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1968, 458 с.
- Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая теория неравновесных систем. М.: Изд.-во МГУ, 1987, 559 с.
- Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е.* Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1974.
- Криштал М.А.* Механизм диффузии в металлах и сплавах. М.: Мир, 1972.
- Криштал М.А., Волков А.И.* Многокомпонентная диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1985.
- Кюри П.* //Тр. инст. ист. естествозн. и техн. М.: Изд.-во АН СССР, 1947.-Т.19.-С.90-118.
- Кричевский Р.И.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970.- 440 с.

- Ландау Л., Лифшиц И.* Статистическая физика. М.-Л.: ГИТТЛ, 1951.
- Леонова В.Ф.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1968.
- Лоренц Г.А.* Лекции по термодинамике.-М.-Л.: Гостехтеориздат, 1941.-155 с.
- Меркулов А.П.* Вихревой эффект и его применение в технике. М.: Машиностроение, 1969, 183 с.
- Мёллер Х.* Релятивистская термодинамика (странный случай из истории физики)//Эйнштейновский сборник, 1969-1970 г.г.-М.: Наука, 1970.-С.11-18.
- Нестеров Б.П., Коровин Н.В., Бродянский В.М.* Термодинамический анализ комбинированной электрохимической энергоустановки. //Электрохимия, 1980.-16.-Вып.6.-С.814-820.
- Новиков И.И.* Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984.-592с.
- Планк М.* Термодинамика. М.: Госиздат, 1925.
- Поливанов К.М.* Электродинамика движущихся тел. М.: Энергия, 1982.
- 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., Стенгерс И.* Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986.
- Путилов К.А.* Термодинамика. М.: Наука, 1971, 376 с.
- Розоноэр Л.И., Цирлин А.М.* Оптимальное управление термодинамическими процессами.//Автоматика и телемеханика, 1983.- №1.- С.70-79; №2.-С.88--101; №3.-С.50-64.
- Рубин А.Б.* Термодинамика биологических процессов. М.: МГУ, 1984.
- Руденко А.В., Орлов В.Н.* //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, 479 с.

- Сычев В.В.* Сложные термодинамические системы. М.: Энергия, 1970.
- Термодинамика. Терминология./*Отв. ред. И.И. Новиков.* М.: Наука, 1973.- Вып. 85, 56 с.
- Толмен Р.* Относительность, термодинамика и космология. М.: Наука, 1974
- Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970, 501с.
- Трусделл К.* Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. - М.: Мир, 1975, 592 с.
- Умов А.И.* Избранные сочинения. М.-Л., 1950, с.203.
- Фаворский О.Н., Фишгойт В.В., Янтовский Е.И.* Основы теории космических электрореактивных двигательных установок. М.: Высшая школа, 1970, 486 с.
- Фейнман Р.* Характер физических законов. М.: Мир, 1968, 86.
- Фейнман З., Лейтон З., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. Т.5. Электричество и магнетизм. М.: Мир. -1977.-302 с.
- Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967, 544с.
- Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1985.- 419 с.
- Шамбадаль П.* Развитие и приложение понятия энтропии. М.: Наука, 1967.
- Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.- 280 с.
- Эйнштейн А.* Сборник трудов. М.: Наука, 1966.-Т.1.- С.65-71.
- Эткин В.А.* О недостатках изложения и трудностях понимания термодинамики. /М.: ВНИИЦ, 1976. № гос. рег. Б525538.- 45 с.
- Эткин В.А.* Об основаниях термодинамики необратимых процессов. /М.: ВНИИЦ, 1977.-№ гос.рег.Б607100 - 30с.
- Эткин В.А.* О методологически едином изложении термодинамики обратимых и необратимых процессов. /Сборник науч.- метод. статей. Теплотехника. М.: Высш. шк., 1977.- Вып. 2.-С. 56-60.
- Эткин В.А.* Проблемы аксиоматики в современной термодинамике. /М.: ВНИИЦ, 1978. № гос. рег. Б707798- 106 с.
- Эткин В.А.* Парадоксы термодинамики./М.:ВНИИЦ, 1979.-№ гос.рег.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 современном состоянии теоретической термодинамики. /М.: ВНИИЦ, 1980.-№ гос.рег.883098. - 112 с.

Эткин В.А. О максимальном КПД нетепловых двигателей. /Сб. науч. - метод. статей. Теплотехника. М.: Высш. шк., 1980.- Вып. 3.- С. 43-45.

Эткин В.А. О расширении области применимости термодинамики необратимых процессов. / М.: ВНИИЦ, 1981. - № гос. рег. 991123.-170 с.

Эткин В.А. Актуальные вопросы термодинамики. /М.: ВНИИЦ, 1982. - № гос. рег. 7073776.- 58 с.

Эткин В.А. Проверка дифференциальных соотношений взаимности термодинамики необратимых процессов в нелинейных системах. //Журн. физ. хим., 1982.-Т.56.- Т5.-С.1257-1259.

Эткин В.А. Обобщение аксиоматики Каратеодори. /Сб. науч.-метод. статей. Теплотехника. М.: Высш. шк., 1982.- Вып. 4.-С. 26-32.

Эткин В.А. К термодинамической теории необратимых процессов. /М.:ВИНИТИ, 1984.- №6195-84-Деп.,16 с.

Эткин В.А. Проверка дифференциальных соотношений взаимности в нелинейных процессах диффузии. //Теплопроводность и диффузия. Рига, 1983.-Вып. 12.-С. 67 -71.

Эткин В.А. Соотношения взаимности нелинейных систем./Термодинамика необратимых процессов и ее применение. Черновцы: Изд.-во ЧГУ, 1984. Т.2. С.304-305.

Эткин В.А. К термодинамической теории нелинейных необратимых процессов.//Журн. физ. хим.,1985.- Т.59.-Т3.-С. 560-567.

Эткин В.А. О существовании потенциала неравновесных систем. /М.: ВИНИТИ, 1985. – №2098 - Деп., 10 с.

Эткин В.А. Метод нахождения координат технических работ. /Изв. вузов. Энергетика, 1985. - №8939 -В (Деп.), 16 с.

Эткин В.А. О термодинамической недопустимости парадокса Гиббса. /М.: ВИНИТИ, 1985. - №2089 - Деп., 14 с.

Эткин В.А. К решению проблемы термодинамических неравенств. //Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1988. - N 15. - Вып. 4.- С. 34 - 39.

Эткин В.А. Об основном уравнении неравновесной термодинамики. //Журн. физ. хим., 1988. - Т. 62.- №8.- С. 2246 -2249.

Эткин В.А. Теплота и работа в неравновесных процессах. //Изв. вузов. Энергетика, 1988.- № 4. -С. 118 -122.

Эткин В.А. О единственности движущих сил необратимых процессов. //Журн. физ. хим., 1989. -Т. 63.- №6.- С. 1660-1662.

Эткин В.А. О происхождении соотношений взаимности Онсагера. //Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1989.-Вып.4.-С. 52-57.

Эткин В.А. К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем.//Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1990.- Вып.6.-С.120-125.

Эткин В.А. Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Саратов: Изд.-во СГУ, 1991, 168с.

Эткин В.А. Техническая работоспособность неравновесных систем.//Сиб. физ.- техн. журн., 1991.- Вып.6.- С.72-77.

Эткин В.А. От классической - к неравновесной термодинамике. //Сб. науч.-метод. статей. - Теплотехника. М., 1992.-Вып.5.- С.20 -27.

Эткин В.А. Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов. //Журн. физ. хим., 1992.-Т.65.-N3.- С.642-651.

Эткин В.А. Основы энергодинамики. Тольятти, 1992, 120с.

Эткин В.А. Эксергия как критерий эволюции, равновесия и устойчивости неравновесных систем. //Журн. физ. хим., 1992. Т.66.№5.С.

Эткин В.А. Соотношения взаимности обратимых процессов. //Сиб. физ.-техн. журн., 1993.- Вып.1. С.2117-2121.

Эткин В.А. О термодинамической форме законов многокомпонентной диффузии. //Журн. физ. хим., 1994. - Т.68. №12. С.2117-2121.

Эткин В.А. Общая мера упорядоченности биологических систем. //Биофизика, 1994.-Т.39.- Вып.4.-С.751.-Деп.6 18 с.

Эткин В.А. О максимальном КПД нетепловых двигателей. //Сб. науч.- метод. статей. Теплотехника. М.: Высш. шк., 1980.- Вып. 3.- С. 43-45.

Эткин В.А. К неравновесной термодинамике биологических систем. //Биофизика, 1995.- Т.40.-Вып.3.-С.668-676.

Эткин В.А. К оптимизации удельной тяги электрореактивных двигательных установок. //Деп. журн. "Изв. вузов. Авиационная техника" 16.12.1996 № 3648-В96.

Эткин В.А. К теории подобия энергоустановок //Материалы межвузовского семинара по проблемам теплоэнергетики: Тез.докл.- Саратов, 1996.-С.9-11.

Эткин В.А. Учет режимного фактора при оптимизации энергоустановок //Вопросы повышения эффективности теплоэнергетических установок и систем /Под ред. А.И.Андрющенко.- Саратов, 1997.-С.117-121.

Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. М.: Мир, 1966, 135 с.

Abraham A., Proctor W. //Phys. Rev., 1958.- V.109.- P.1441

Adler C.G., Byrd J.W., Coulter B.L. The 2-nd law efficiency of solar heating. //Solar Energy, 1981.-**226**.-№6.-P.553-558.

Andresen B., Salamon P., Berry R.S. Thermodynamics in finite time: extremals for imperfect heat engines.//J. Chem. Phys., 1977.- **266**.- №4.-P.1571-1577.

Andresen B., Berry R.S., Nitzan A., Salamon P. Thermodynamics in finite time. I. The Step -Carnot cycle. //Phys. Rev. A., 1977.- **215**.- №5.-P.2086-2093.

Arzelies H. // Nuovo Cimento, 1965.-**35**.-P.792.

Band Y.B., Kafri O., Salamon P. Optimisation of a model external combustion engine. // J. Appl. Phys., 1982.-**253**.- №1.-P. 8-28; 29-33; 197-202.

Barrer M. Le role du temps dans l'optimisation des cycles thermodynamiques. - Revue General de Thermique.//J.Appl.Phys.,1982.-**253**.-№1, P.197-202.

Baur H. Einfuhrung in die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Darmstadt: Wiss. Buchgess, 1984, 231 s.

- Brown L.C., Kirkaldy J.S.*//Trans. AIME, 1969.-**230**.-P.223-228..
- Caratheodory C.* Untersuchungen uber die Grundlagen der Thermodynamik. //Math. Ann., XVII, 1909.- 3.-S.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., 17,343 (1945).
- Chipman J., Bruch E.F.* //Trans. AIME, 1968.-**242**.-P.35-41.
- Clausius R.* Die mechanische Warmethorie. Braunschweig, 1876. Bd.1,2.
- Curson F.L., Ahlborn B.* Efficency of a Carnot engine at maximum power output. //Amer.J.Phys.,1975.- **43**.-P.22-24.
- Dung M.H., Kozak J.J.* Efficiency of light energy conversion in photogalvanic cells and water cleavage systems. //J. Chem. Phys., 1982.-**277**.-№6.-P.3246-3257.
- Etkin V.A.* To the similarity theory of power plants./ Atti del 49° Congresso Nazionale ATI - Perugia , 26-30 settembre 1994.-V.4.-p.433-443.
- Ewans R.B., Watson G.M., Truitt J.* //Journ. Appl. Phys., 1963.-**233**(9). -P.2682-2688; **234**(7).-P.2020-2026.
- Fick A.* Uber Diffusion. Berlin (1855).
- Geskin E., Spakovsky M.R.* Towards the development of a generalized energy equation. //Ecos'95, July 11-15, ISTANBUL, A1-156.-P.75-79
- 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, 182 p.
- Gutkowicz D., Procaccia I., Ross J.* Efficiency of rate processes. // Phys., 1978.-**269**.-№ 9.-P.3898-3906.
- Faier V., Ross J.* On the efficiency of termal engines with power output. //J. Chem. Phys., 1981.-**275**.-P.5485-5496.
- Fairen V., Hatlee M.D., Ross J.* Thermodynamic processes, times, scale, and entropy production. //J.Phys. Chem., 1982.-**286**.-№1.- 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, 87 p.
- Hilsch R.* Die Expansion von gasen im Zentrifugalfeld als Kalt-enprocess. //Z.Naturforsch., 1946.-V.1.-S.206.
- Katchalsky A., Curran P.F.* Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics. Harvard Univ. Press., Cambridge, 1967.
- Kafri O., Band Y.B., Levine R.D.* Is work output optiized in a reversible operation. //Chem. Phys. Lett., 1981.-**277**.-№3.-P.441-443.
- Keren E., Kafri O., Band Y.B.* Optimisation of the energy output in pulsed lasers. //J. Appl. Phys., 1982.-**253**.- №3.- P.1373-1380.
- Kirkaldy J.S., Purdy G.R.*//Canad. J. Phys, 1962.-**40**(2).- P.208-216
- Lavenda B.H.* Thermodynamics of irreversible processes. London, 1978, 182 p.
- Lebon G., Jou D.* //J.Cont.Phys.- **33**.-N1.-P.41-51.
- Li J.C.M.*//Journ.Chem. Phys., 1958.-**28**.-P.747-750.
- Linden C. at al.* A new developments of the thermodynamics in finite times. //Nature J., 1992.-**215**.- №4.- P.249-253.
- London H.* //Nature. Vol.142. P.612 (1938); Proc.Roy. Soc. London A 171.P.484 (1939).
- 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.
- Meixner J.* //Ann. Phys. 35 (5). P.333 (1941); Zs. Phys. Chem. Abt. B. 53 .S.235 (1943).
- 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**.- №7.- P.3651-36617.
- Navier L.M.A.*// Mem. Acad. Sciences, V1, 389 (1822)
- Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes.//Phys. Rev., 1931.- **237**(14).- P.405-426; **238**(12).- P.2265-2279.
- Onsager L.* //Ann. N.I. Acad. Sci., 1945-1946.- **247**.-P.241-249.

- Prigogine I.* Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles, Liege, 1947, 143 p.
- 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.-**278**.-№7.-P.4721-4727.
- Ott H.* //Zeitschr. Phys., 1963.-V.70.-S.75.
- Pitzer K.* // Pure Appl. Chem., 1961.-**2**.-P.207-210.
- Ramsey N.F.* //Phys. Rev., 1956.-V.103.-№1.- P.1256.
- Risselberghe P.* // Journ. Chem. Phys., 1962.- **36**.-P.1329-1332.
- Rysselberghe P.* Thermodynamics of irreversible Processes. Paris - New York - Toronto - London, 1963, 112 p.
- Rubin M.H.* Optimal configuration of a class of irreversible heat engines. //Phys. Rev. A., 1979.-**219**.-№3.-P.1272-1276.
- Rubin M.H.* Optimal configuration of a class of irreversible heat engine with fixed compression ratio. //Phys. Rev. A., 1980.-**222**. - №4.- P. 1741-1752.
- Salamon P., Nitzan A., Andressen B., Berry R.S.* Minimum entropy production and the optimization of heat engines. //Phys. Rev.A., 1980.-**221**.-№6.-P.2115-2129.
- Salamon P., Nitzan A.* Finite time optimizations of a Newton law Carnot cycle.//J. Chem. Phys., 1981.-**274**.- №5.-P. 3546-3560.
- Salamon P, Berry R.* Thermodynamics in Finite Time. //Phys. Today, 1984.-№9.- P.62-70.
- Shenk H., Kaiser H.*//Arc. Eisenhutten, 1960.-**31**(4).- S.227-234.
- Tomson W.* Mathematical and physical papers. Cambridge, V.1, 1882.
- Tribus M., Evans R.B., Crellin G.L.* Thermoeconomic consideration of sea water demineralization. //Principles of desalination.- Vol.22.- New York: Acad. Press, 1966.-P.21-76.
- Tribus M., Evans R.B., Crellin G.L.* Thermoeconomics.//Principles of desalination.-Vol.23.- New York: Acad. Press, 1966.- P.77-101.
- Turrel H.J.* Diffusion and Heat flow in Liquids. London: Willey, 1961.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к первому изданию.....	3
Введение.....	6
1. АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	11
1.1. Переход к изучению неоднородных систем как целого.....	13
1.2. Синтез теорий переноса и преобразования энергии.....	18
1.3. Поиск решения проблемы термодинамических неравенств.....	26
1.4. Распространение методов неравновесной термодинамики на процессы преобразования энергии.....	29
1.5. Последовательно термодинамическое построение теории	37
2. ОТ ТЕРМОСТАТИКИ - К ТЕРМОКИНЕТИКЕ.....	43
2.1. Обобщение исходных понятий термодинамики.....	44
2.2. Введение в рассмотрение векторных процессов переноса.....	48
2.3. Расширение пространства переменных состояния с введением параметров пространственной неоднородности.....	52
2.4. Расширение формулировки принципа эквивалентности теплоты и работы.....	56
2.5. Отказ от гипотезы локального равновесия.....	63

2.6. Обобщение соотношения Гиббса на неоднородные системы.....	68
3. ОБОСНОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ТЕРМОКИНЕТИКИ.....	73
3.1. Вывод основного уравнения термокинетики.....	73
3.2. Включение производительности процессов в уравнения термодинамики.....	78
3.3. Нахождение точных аналитических выражений теплоты и работы в необратимых процессах.....	84
3.4. Отыскание движущих сил процессов переноса и преобразования энергии.....	89
3.5. Нахождение общего вида кинетических уравнений.....	94
3.6. Доказательство обобщенных соотношений взаимности.....	99
4. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ.....	102
4.1. Единство процессов переноса и преобразования энергии.....	104
4.2. Антисимметрия соотношений взаимности в процессах полезного энергопревращения.....	111
4.3. Основы теории подобия процессов преобразования энергии...	119
4.4. Взаимосвязь мощности и экономичности энергопреобразующих систем, их универсальные нагрузочные характеристики.....	121
4.5. Подобие индивидуальных нагрузочных характеристик силовых и технологических установок.....	126
5. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ СИЛОВЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК.....	135
5.1. Зависимость оптимальных нагрузок силовых и технологических установок от термодинамических и экономических факторов..	135
5.2. Минимизация отклонения нагрузок энергоустановок от номинальных.....	139
5.3. Нахождение оптимальной степени перегрузки силовых и технологических установок	142
	219

5.4. Нахождение режимов «крейсерской скорости» транспортных установок.....	146
5.5. Условия достижения максимальной мощности циклов.....	150
6. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОКИНЕТИКИ В ПРИЛОЖЕНИИ К ПРОЦЕССАМ ПЕРЕНОСА.....	158
6.1. Выход за рамки линейных процессов.....	158
6.2. Исследование систем, далеких от равновесия.....	162
6.3. Упрощение феноменологических законов переноса.....	169
6.4. Нахождение перекрестных эффектов без применения соотношений взаимности Онсагера-Казимира.....	179
6.5. Дальнейшее сокращение числа феноменологических коэффициентов в уравнениях переноса.....	187
6.6. Установление дополнительных связей между эффектами наложения.....	197
6.7. Предсказание величины эффектов наложения на различных режимах.....	201
Заключение.....	205
Принятые обозначения.....	210
Литература.....	212
Оглавление.....	223

