

АЛЬТЕРНАТИВА ЭНТРОПИИ

Д.т.н., проф. В. Эткин

Аннотация

Доказана несостоятельность термодинамической энтропии как координаты теплообмена и как критерия необратимости неравновесных процессов. Обоснована необходимость замены энтропии более адекватным носителем внутренней тепловой энергии – термоимпульсом как количеством движения, утратившим векторную природу вследствие его хаотичности. Показано, что в реальных процессах «термоимпульс» изменяется как вследствие теплообмена, так и при наличии внутренних источников тепла, и способен как возрастать, так и убывать при взаимопревращениях упорядоченных и неупорядоченных форм внутренней энергии. Тем самым устраняется вопиющее противоречие термодинамики с эволюцией и опровергается теория «тепловой смерти» Вселенной. Выявлены другие преимущества термоимпульса, облегчающие понимание и усвоение термодинамики квазистатических и нестатических процессов.

Ключевые слова: системы равновесные и неравновесные; процессы квазистатические и нестатические; энергия и энергообмен; теплота и работа; энтропия и термоимпульс; диссипация и необратимость; хаос и упорядоченность; эволюция и деградация.

1. Введение.

Прошло более 150 лет с той поры, как в естествознание вошло понятие энтропии и принцип её возрастания в необратимых процессах [1]. Однако до сих пор не утихают споры о сокровенном смысле этого понятия и о физических основаниях упомянутого принципа [2], приведшего к утрате термодинамикой былой славы теории, «чьи выводы никогда и никем не будут опровергнуты [3]. В обширной научной и околонуучной литературе ей посвящены сотни книг и тысячи статей, где эти вопросы обсуждены с различных точек зрения [4]. Тем не менее до сих пор не доказана исчерпывающим образом несостоятельность теории тепловой смерти Вселенной Р. Клаузиуса [2] и не устранено «вопиющее противоречие термодинамики с эволюцией [5]. Тем временем понятие энтропии перешагнуло границы физики и проникло в самые сокровенные области человеческой мысли. Наряду с термодинамической энтропией Р.Клаузиуса появилась статистическая, информационная, математическая, лингвистическая, интеллектуальная и т. п. энтропии, что ещё более осложнило интерпретацию этого многоликого и плохо поддающегося интуитивному восприятию понятия.

На этом фоне оставались незамеченными попытки доказать несостоятельность понятия энтропии [6]. Напротив, сходная с парадоксом Гиббса и теорией тепловой смерти ситуация возникла практически в каждой области приложения термодинамики, включая излучение, нетепловые и релятивистские машины, биологические системы и системы с отрицательными абсолютными температурами и дискретной энергией, и т. п. [7]. Энтропия стала «ахиллесовой пятой» термодинамики и «колом отпущения» за «любую и всякую» необратимость [8].

Цель настоящей статьи – ещё раз обратить внимание «научной общественности» на неадекватность понятия энтропии существу дела и предложить более «физичные» и информативные критерии необратимости реальных процессов.

2. Неадекватность энтропии как координаты теплообмена

Термодинамика как одна из фундаментальных дисциплин формировалась в то время, когда под напором новых опытных фактов рушилось представление о теплоте как

неуничтожимом флюиде (теплороде), а вместе с ним, как казалось тогда, и основанная на нем теория тепловых машин Карно (1824) [2]. Это и побудило основоположника равновесной термодинамики Р. Клаузиуса пересмотреть понятие теплоты как хаотической формы энергии и определить её как количественную меру процесса теплообмена [1]. Трактовка теплоты как «энергии в состоянии переноса», т. е. функции процесса, сразу ограничивало термодинамику равновесными системами и квазистатическими (бесконечно медленными) процессами. Дело в том, что в неравновесных системах изменение энтропии обусловлено не только теплообменом, но и внутренними источниками тепла трения, электромагнитного нагрева, химических реакций и т. п. Такие источники и обусловили необходимость рассмотрения теплоты в одном ряду с такими явлениями, как свет, звук, электричество и магнетизм [2]. Понимание теплоты как «скрытого» движения особого рода, отличающегося хаотичностью, сохранилось до сих пор как в понятии теплоёмкости системы, так и в теории теплообмена, которая определяет его как процесс обмена между телами внутренней тепловой энергией (по принципу: обмениваться можно только тем, чем располагают обе стороны). Более того, такое понимание оказалось единственно приемлемым и для термодинамики необратимых процессов (ТНП) [9, 10], имеющей дело с упомянутыми выше внутренними источниками тепла.

Подмена изначального понятия теплоты как функции состояния теплотой как функцией процесса породила периодически возникающие дискуссии. Они привели в конце концов к пониманию необходимости различать «теплоту тела» как количественную меру внутренней тепловой энергии, и «теплоту процесса» как количественную меру теплообмена. В наших работах это обстоятельство подчёркивается тем, что теплота тела обозначается через U_q , а теплота процесса – через Q , причём для бесконечно малых приращений первой применяется знак полного дифференциала dU_q , а для элементарных количеств теплоты dQ как функции процесса – знак неполного дифференциала d ввиду её зависимости от характера процесса [10]. Разница между ними состоит в том, что при прекращении процесса первая остаётся неизменной, в то время как вторая обращается в нуль.

Трактовка теплоты Q как количественной меры теплообмена потребовала у основоположников термодинамики отыскания специфической координаты этого процесса, т. е. параметра, с необходимостью изменяющегося при теплообмене и остающегося неизменным в его отсутствие. Для этого Р. Клаузиусу пришлось ограничиться рассмотрением равновесных систем, чтобы исключить упомянутые выше внутренние источники, и предположить существование «равновесных процессов». Это словосочетание включало в себя два несовместимых понятия «равновесие» и «процесс», поскольку под равновесием в термодинамике понимается состояние, характеризующееся прекращением любых макропроцессов [12]. В этой несовместимости можно убедиться, представив любой экстенсивный параметр системы Θ_i (её массу M , внутреннюю энергию U , число молей k -х веществ N_k , энтропию S , электрический заряд Q_e , импульс P , его момент L и т. п.) в сплошной среде интегралом от его локальной $\rho_i = d\Theta_i/dV$ и средней $\bar{\rho}_i = \Theta_i/V$ плотности выражением $\Theta_i = \int \rho_i dV = \int \bar{\rho}_i dV$. В таком случае

$$d\Theta_i/dt = \int [(d\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt] dV \equiv 0. \quad (1)$$

Согласно этому тождеству, в однородной среде, где разность $(\rho_i - \bar{\rho}_i)$ обращается в нуль повсеместно, интеграл (1) обращается в нуль так же тождественно, т. е. величина Θ_i остаётся неизменной. Таким образом, *в однородных системах никакие процессы (в том числе и теплообмен) невозможны* [11]. Это означает, что, полагая систему однородной (внутренне равновесной), Р. Клаузиус «выплеснул с водой и ребёнком», заложив в свою теорию неразрешимое внутреннее противоречие. Оно вылилось в фактическое превращение термодинамики в *термостатику*, поскольку вынудило её ограничиться

бесконечно медленными («квазистатическими») процессами. Однако для таких процессов и понятие их движущей силы, фигурирующей в законах теплопроводности, электропроводности, диффузии, вязкого трения (и в том числе «движущей силы тепла» С. Карно) потеряло актуальность ввиду бесконечной малости. Так из термодинамики исчезло и понятие силы, а с нею – и её способность объяснять причину возникновения процессов, вскрывать их «механизм», направление, момент завершения и т. д. Для этого термодинамика была вынуждена привлекать «со стороны» физическую кинетику, молекулярно-кинетическую и статистико-механическую теории. Исчезла и возможность определять равновесие как обращение в нуль равнодействующей силы, что потребовало использования условий экстремума энтропии или ряда термодинамических потенциалов. Это наложило отпечаток на всю систему обоснования термодинамики, в том числе на доказательства принципов существования и возрастания энтропии [13].

Один из основоположников термодинамики, Р. Клаузиус, воспользовался для этого теорией циклических тепловых машин С. Карно (1824) [2]. В ней термический КПД его идеального цикла $\eta^K = 1 - T_2/T_1$ определялся постоянными температурами теплоисточника T_1 и теплоприемника T_2 , а условие его максимальности выражалось в требовании отсутствия любого понижения «движущей силы тепла» $T_1 - T_2$, не связанного с совершением работы. В таком случае, представляя любой цикл в виде бесконечного числа циклов Карно с элементарными количествами подводимого и отводимого тепла dQ_1 и dQ_2 и выражая его КПД $\eta_t = 1 - Q_2/Q_1$ как через температуры T_1 и T_2 , так и через эти теплоты [9], имеем:

$$\eta_t = 1 - dQ_2/dQ_1 = \eta^K = 1 - T_2/T_1 \quad (2)$$

Отсюда с учётом различного знака Q_1 и Q_2 следовало, что круговой интеграл от «приведённой теплоты» $\oint dQ/T$ обращается в нуль независимо от конфигурации цикла тепловой машины. Это означало, что его подынтегральное выражений представляло собой полный дифференциал некоего параметра состояния S , названного им *энтропией* [1].

Такое доказательство, насколько нам известно, до настоящего времени не встречало никаких возражений. Между тем таким же путём можно было доказать существование и другой, более общей экстенсивной меры количества теплового движения, нежели энтропия. Если, например, рассматривать тепловую машину как устройство, преобразующее в работу «живую силу» Г. Лейбница $U_q = Mv^2$, где v – средняя скорость неупорядоченного движения частиц, составляющих систему, (не подменяя U_q теплотой Q в понимании Клаузиуса), и подставить в (2) вместо Q_1 и Q_2 её количество на входе и выходе тепловой машины U_q' и U_q'' , найдём, что $\oint d(U_q/v) = \oint dP_q = 0$, где $P_q = Mv$ – величина, названная Декартом количеством движения, в существовании которой не приходится сомневаться.

3. Несостоятельность деления энергообмена на теплоту и работу

Доказательство Р. Клаузиусом существования энтропии оказалось неразрывно связанным с его представлением о теплоте Q и работе W как двух единственно возможных способах энергообмена системы с окружающей средой. Это отражено в самом уравнении 1-го начала равновесной термодинамики [12]:

$$dQ = dU + dW. \quad (3)$$

Между тем переход к изучению открытых систем, обменивающихся с окружающей средой веществом, привёл к установлению факта существования наряду с теплообменом Q и работой W ещё двух видов энергообмена: массообмена, характеризующегося изменением массы системы M при неизменности её состава, и диффузии k -го вещества через границы системы, характеризующейся изменением

состава системы при неизменности её массы. При этом выяснилось, что «на границе, где имеет место диффузия» «классические понятия теплоты и работы теряют свой смысл» [14].

Деление энергообмена на теплообмен и работы стало ещё более проблемным в сложных (поливариантных) системах, в которых наряду с работой расширения $dW_p = pdV$ совершаются другие виды работ, в том числе особая категория «технических» работ W^T , которая перешла в термодинамику из механики (Л. Карно, 1783; Понселе, 1826) [2]. Такая работа измерялась скалярным произведением вектора результирующей силы F на вызванное ею перемещение dr объекта её приложения $dW^T = F \cdot dr$. Она представляла собой количественную меру процесса превращения внешней энергии E из её i -й формы E_i в j -ю E_j , также являющуюся функцией состояния. Потому такая работа не зависела от пути процесса, и её элементарное количество dW_i^T выражалось полным дифференциалом $dW_i^T = F_i \cdot dr_i = dE_i$. Такая работа принципиально отличалась от той категории работ, которая фигурировала в уравнении (3), прежде всего векторной природой координат r_i . Эта работа совершалась внешними силами и имела смысл количественной меры процесса энергопревращения, а не энергопереноса, как работа ввода заряда, k -го вещества или объёма (работа расширения $dW_p = pdV$). Эти виды работ, совершаемые внутренними силами и зависящие от пути процесса, следовало бы называть «нетехническими» dW_i^H . Непонимание их различия, т. е. того, что «работа работе рознь», до сих пор мешает осознать, что истинная «линия водораздела» проходит не между теплотой Q и работой W , а между техническими W_i^T и нетехническими dW_i^H видами (категориями) работ. К числу последних следовало бы отнести и теплообмен, поскольку он представляет собой работу ввода количества хаотического движения. Для сложных систем, совершающих как технические, так и нетехнические виды работ, доказательство существования энтропии до настоящего времени отсутствует [12, 13]. Мы не говорим уже о неравновесных (пространственно неоднородных) системах, где помимо внешнего теплообмена существуют внутренние источники тепла. Экстраполяция понятия энтропии на такие системы продолжает множить число паралогизмов, превращая её в «раковую опухоль» термодинамики [7].

Может показаться, что острота этой проблемы может быть сглажена статистической интерпретацией энтропии как меры термодинамической вероятности состояния [2]. Однако и она оказалась несовместимой с понятиями «потока энтропии» и «производства энтропии», которыми оперирует неравновесная термодинамика [9,10]. Более того, никакая интерпретация энтропии не может предотвратить переход объединённого уравнения 1-го и 2-го начал термодинамики (3) в неравенство $TdS > dU + pdV$, которое лишило возможности расчёта энергообмена не его основе как в рамках неравновесной термодинамики, так и в других технических дисциплинах, изучающих реальные процессы.

Всё это вынуждает вернуться к обоснованию существования более общей экстенсивной меры внутренней тепловой энергии системы U_q любых (неравновесных, открытых, поливариантных и изолированных) систем.

4. Истинная экстенсивная мера внутренней тепловой энергии

Стремление построить термодинамическую теорию, справедливую для общего случая открытых, неравновесных, поливариантных и изолированных систем, диктует необходимость её построения на основе дедуктивного метода «от общего к частному» и системного подхода (от целого к части). Именно такова «Термокинетика» [11] как единая теория скорости процессов переноса и преобразования любых форм энергии, предложенная нами в докторской диссертации [15].

Если начать «с чистого листа», следует вернуться к понятию «количества движения» $P=Mv$ и «живой силы» Mv^2 , введённых ещё Р. Декартом и Г. Лейбницем [2].

Несложно показать, что «живая сила» Лейбница представляет собой внутреннюю энергию неупорядоченного колебательного движения частиц, составляющих систему, безотносительно к её структуре, однородности и составу. Действительно, в неоднородной системе её плотность $\rho = dM/dV$ становится функцией пространственных координат (радиус-вектора \mathbf{r}) и времени t , т. е. $\rho = \rho(\mathbf{r}, t)$, так что его полная производная по времени $d\rho/dt$ включает в себя локальную $(\partial\rho/\partial t)_r$ и конвективную $(\partial\rho/\partial\mathbf{r})(d\mathbf{r}/dt) = (\mathbf{v}\cdot\nabla)\rho_0$ составляющую:

$$d\rho/dt = \mathbf{v}\cdot(\partial\rho/\partial\mathbf{r}) + (\partial\rho/\partial t)_r. \quad (4)$$

Это выражение представляет собой «кинематическое» уравнение волны 1-го порядка, в котором $d\rho/dt$ играет роль функции её затухания [16]. Оно описывает волну, распространяющуюся от источника, что иллюстрируется рисунком 1. Согласно этому рисунку, бегущая волна порождена переносом некоторого количества M вещества из положения с радиус-вектором \mathbf{r}' в положение \mathbf{r}'' . Средняя скорость \mathbf{v} этого переноса определяется отношением смещения $\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'$ к периоду волны v^{-1} с частотой ν и равна,

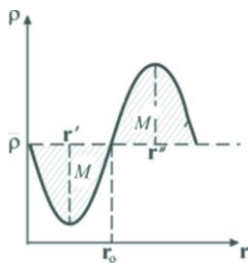


Рис.1. Волнообразование

очевидно, скорости распространения возмущений в данной среде. Модуль этой скорости в каком-либо веществе v связан со скоростью света в пустоте c коэффициентом преломления $n = c/v$, что придаёт «живой силе» смысл энергии внутреннего колебательного движения системы (её внутренней тепловой энергии U_q):

$$U_q = Mv^2 = n^2Mc^2. \quad (5)$$

Это выражение соответствует принципу эквивалентности энергии E_0 и массы M_0 покоя M_0 А. Эйнштейна, если принять скорость света в пустоте максимальной ($n_0 = 1$) и учесть тождественность для неподвижных систем M и M_0 , а также U_0 и E_0 . Согласно ему, внутренняя тепловая энергия вещества U_q выражается произведением экстенсивной и интенсивной мер движения, каковыми являются количество движения $P = Mv$ и усреднённая скорость колебательного движения v . Таким образом, носителем энергии хаотической формы движения в системе U_q является скалярное количество движения $\Theta_q \equiv P_q = Mv$, которое названо нами для краткости *термоимпульсом* (т. е. импульсом $\mathbf{P} = M\mathbf{v}$, утратившим векторную природу вследствие хаотичности движения). Появляется возможность заменить энтропию S этим простым и наглядным параметром. Обоснованию целесообразности этого и будет посвящена последующая часть настоящей статьи.

5. Необходимость замены энтропии термоимпульсом

В обширной литературе, посвящённой энтропии, крайне редко встречаются попытки пересмотра и обобщения базовых концепций термодинамики. Это можно объяснить крайне болезненным восприятием таких попыток со стороны специалистов и лиц, избегающих хотя бы временной утраты общепризнанной опоры. В результате паралогизмы накапливаются, и становится все более затруднительным найти начало длинной цепи казавшихся правдоподобными рассуждений, приведших в конечном счёте к явно абсурдных следствий.

Подход к этой проблеме с позиций термокинетики обнаруживает, что Р. Клаузиус с самого начала пошёл по ложному пути, уводящему в сторону от теории тепловых машин С. Карно. Эта теория явным образом указывала на перепад температур ΔT между теплоисточником и теплоприёмником как на условие возникновения «движущей силы тепла», а любое его снижение, не связанное с совершением работы – как на причину понижения КПД тепловой машины [2]. Она впервые выявила независимость КПД идеального цикла от природы рабочего тела и указала пути его повышения, полностью подтверждённые и реализованные в дальнейшем в теплоэнергетике. Достаточно было только расстаться с представлением о теплороде как о невесомой и неуничтожимой

жидкости, и рассматривать его как носитель энергии (энергоноситель) особого рода, отличающейся хаотичностью.

Однако Р. Клаузиус пошёл иным путём, подменив теплоту тела U_q как форму энергии (рассматриваемую в одном ряду с упругостью, электричеством, магнетизмом и т. п.), теплотой процесса Q как количественной мерой теплообмена, что и сделало энтропию S как координату обратимого теплообмена «козлом отпущения» за «любую и всякую» необратимость.

Нагляднее всего это проявилось в уравнения баланса энтропии, записанном И. Пригожиным в виде [5]:

$$dS = d_e S + d_u S, \quad (6)$$

где $d_e S = \dot{d}_e Q/T$ и $d_u S = \dot{d}_u Q/T$ – части изменения энтропии, обусловленные соответственно теплообменом $\dot{d}_e Q$ и внутренними источниками тепла $\dot{d}_u Q$.

Заметим, что $d_e S$ и $d_u S$ не являются частными дифференциалами энтропии, что выводит (6) за рамки теории дифференциального исчисления. Однако ещё важнее то, что в нём любые необратимые процессы, вызывают изменение одного и того же параметра – энтропии S . В действительности же внутренние источники или стоки имеются и у других параметров. Таковы, в частности, числа молей k -х веществ N_k , которые также изменяются как вследствие химических реакций, так и при диффузии k -х веществ через границы системы.

Далее, согласно (6) энтропия S возрастает только вследствие превращения упорядоченных форм движения в хаотическую. Однако в действительности диссипация сопровождается переходом энергии и в потенциальную. В частности, в процессах резания металлов обнаружилось, отношение количества выделившегося тепла диссипации Q^1 к затраченной работе W^r , именуемое «коэффициентом выхода тепла», как правило, меньше единицы. Это означает, что часть работы деструкции металлов переходит в потенциальную энергию стружки, а не в теплоту. Ещё отчётливее это обстоятельство проявляется в процессах дробления материалов, при которых возрастает не только температура, но и поверхностная энергия частиц материала. Таким образом, опыт подтверждает, что возрастание энтропии является отнюдь не единственным следствием превращения упорядоченных форм в неупорядоченные.

Более того, выяснилось, что рассеиваться может и тепловая энергия, и без того считающаяся хаотической. Непосредственным экспериментальным подтверждением этого обстоятельства явилась серия экспериментов Л. Бровкина (1960, 1964) [18]. В них в зазор плотно упакованного рулона бумаги, картона, резиновой ленты и других листовых материалов по всей их длине закладывался чувствительный элемент термометра сопротивления. Затем рулон подвергался неравномерному нагреву от внешнего источника тепла, и в последующем процессе его остывания регистрировалось изменение сопротивления такого «рассредоточенного» термометра, характеризующего среднеинтегральную температуру такой системы \bar{T} .

Самым удивительным результатом этих экспериментов оказался довольно значительный (до 17%) подъём температуры \bar{T} в начальный период процесса релаксации рулона вместо ожидаемого его понижения. Он продолжался десятки минут, пока не начинало преобладать остывание образца. Это явление, названное автором «эффектом роста измеряемого теплосодержания», до сих пор не получило удовлетворительно объяснения. Оно становится понятным лишь с позиций неравновесной термодинамики, признающей существование упорядоченной (потенциальной) составляющей внутренней энергии термически неоднородной системы. За счёт этой упорядоченной части внутренней тепловой энергии окружающей среды и совершают работу тепловые двигатели, а в данном случае – возрастает его кинетическая составляющая.

В том, что такие процессы релаксации не противоречат принципам сохранения и превращения энергии, можно убедиться, представив «живую силу» как результат «рассеяния» упорядоченных упорядоченных форм кинетической и потенциальной энергии:

$$dU_q \equiv dMv^2 = d(Mv^2/2) + \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = dE^v + dE^r, \quad (7)$$

где $E^v = Mv^2/2$, $E^r = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \int \mathbf{v} \cdot d\mathbf{P}$ – кинетическая и потенциальная энергия системы.

Согласно этому выражению, упорядоченные формы энергии E^v и E^r изолированной системы типа Вселенной в целом в сумме эквивалентны по величине её внутренней колебательной энергии U^q и при диссипации могут переходить в неё в той же мере, что и она при переходе в упорядоченные формы в результате самоорганизации или по мере затухания колебаний. Иными словами, закон сохранения энергии сам по себе не исключает кругооборота форм энергии вследствие взаимопревращения вещественной и полевой формы материи Вселенной. Напротив, переход части потенциальной энергии полевой формы материи неоднородной Вселенной в кинетическую энергию упорядоченного E^v и неупорядоченного U^q движения, а последней – в потенциальную энергию «заторможенного» движения, является проявлением законов диалектики. Он позволяет придать энергии смысл *общей меры всех форм движения*.

В таком случае представление «живой силы» в виде произведения термоимпульса $P = Mv$ на модуль его усреднённой скорости v позволяет придать им смысл соответственно экстенсивной и интенсивной меры внутренней тепловой энергии U_q . При этом термоимпульс P_q предстанет количественной мерой носителя данной формы энергии (кратко: энергоносителя), а его потенциал $\psi_q \equiv v$ – мерой интенсивности движения. Если при этом не прибегать к молекулярно-кинетической теории, базирующейся на отличных от термодинамики принципах, а опираться только на опыт, то вполне естественно считать ψ_q функцией температуры T , а импульс одной частицы (молекулы) $p = P/N$ – функцией давления газа. В соответствии с таким представлением абсолютную температуру T следовало бы измерять не в Кельвинах, а в м/с, чтобы колебательная энергия $U_q = Pv$ выражалась в Дж. Важнейшим преимуществом такого подхода было бы придание носителям всех форм энергии смысла и размерности импульса P_i , а всем потенциалам ψ_i – смысла и размерности скорости соответствующей формы движения. Это означало бы подлинную революцию системы физических величин, кардинально сокращающую число понятий и облегчающую не только переход от одной дисциплины к другой, но и понимание физической сущности таких энергоносителей, как электрический заряд.

Другим преимуществом термоимпульса является его способность как возрастать в процессах теплообмена, массообмена и диффузии или при диссипации энергии, так и убывать при затухании колебаний или при превращении неупорядоченных форм движения в упорядоченные. Примером таких процессов является самопроизвольная эволюция, наблюдаемая на всех уровнях мироздания – от нуклеосинтеза до образования звёзд и скоплений галактик.

Замена энтропии термоимпульсом позволяет устранить некорректность выражения (6). Полный дифференциал $dU_q = d(Pv)$ следует представить в виде суммы двух слагаемых:

$$dU_q = v dP + P dv. \quad (8)$$

Сопоставим это выражение с полным дифференциалом плотности внутренней энергии $\rho_q = dU_q/dV$ как функции радиус-вектора \mathbf{r} поля температур и времени t , которое включает в себя конвективную $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \rho_q$ и локальную $(\partial \rho_q / \partial t)_r$ составляющую:

$$d\rho_q/dt = (\mathbf{v} \cdot \nabla) \rho_q + (\partial \rho_q / \partial t)_r. \quad (9)$$

Первое слагаемое правой части (9) определяет поток тепловой энергии U_q через границы системы (что для системы в целом соответствует теплообмену $\dot{d}_e Q/dt$), второе – внутренние источники тепла $\dot{d}_u Q/dt$. Таким образом, и в неравновесных системах

теплообмен может быть выражен через изменение параметров системы $\dot{d}_e Q = v dP$ без возникновения термодинамических неравенств [18].

Остаётся показать, что замена энтропии на термоимпульс позволяет устранить ряд других паралогизмов, возникших в термодинамике при попытках использования энтропии в качестве экстенсивной меры теплового движения [11].

5. Что даёт замена энтропии термоимпульсом?

Термоимпульс как экстенсивная мера теплового движения имеет очевидные преимущества. Этот параметр не требует доказательств его существования и обладает той степенью очевидности, которая удовлетворяет понятию феноменологической теории. Он освобождает от необходимости обоснования применимости понятия энтропии к системам, далёким от равновесия, поскольку существует и в системах с произвольным распределением импульса между частицами. Этот параметр уточняет смысл абсолютной температуры T как меры интенсивности теплового движения, зависящей от средней скорости v неупорядоченного колебательного движения частичек, образующих систему. Понимание термоимпульса как количества колебательной формы движения позволяет вернуть энергии её изначальный смысл наиболее общей меры всех форм движения материи и тем самым покончить с ситуацией, когда «современная физика не знает, что такое энергия» [19]. Наконец, этот параметр не требует привлечения молекулярно-кинетической и статистико-механической теории для интерпретации его физического смысла как одного из термодинамических параметров, что делает термодинамику вполне самодостаточной теорией. Ниже мы рассмотрим наиболее важные следствия такой замены.

5.1. Устранение неравенств в математическом аппарате термодинамики

Известно, что объединённое уравнение 1-го и 2-го законов термодинамики в случае необратимых процессов принимает вид неравенства [2,12]:

$$TdS > dU + pdV. \quad (10)$$

Причиной возникновения неравенств является то, что в отсутствие равновесия в системе появляются внутренние источники тепла, в результате чего $TdS > \dot{d}Q$. Аналогичные неравенства возникают, вообще говоря, и у других параметров Θ_i , в том числе и для её объёма V , который может увеличиваться при расширении системы в пустоту без совершения работы $\dot{d}W_p^H = pdV$. Это обстоятельство является основным препятствием для применения термодинамического метода исследования к другим дисциплинам, изучающим реальные (нестатические) процессы.

Между тем возможен иной подход к выводу основного уравнения термодинамики, основанный на представлении внутренней энергии системы U в функции количеств движения разного рода P_i (включая термоимпульс P_q). В таком случае энергия системы $U = \sum_i U_i(P_i)$, а её полный дифференциал можно представить в виде тождества [11]:

$$dU \equiv \sum_i \Psi_i dP_i, \quad (11)$$

где $\Psi_i \equiv (\partial U / \partial P_i)$ – среднеинтегральная величина обобщённого потенциала ψ_i (абсолютной температуры T и давления p , химического μ_k , электрического ϕ , гравитационного ψ_g и др. потенциалов).

Как видим, неравенства не возникают, если от энтропии S и иных координат процессов энергообмена Θ_i перейти к количествам движения P_i соответствующих степеней свободы системы, учитывающим внутренние источники парциальной энергии U_i . Не менее важным преимуществом такой замены является возможность ввести в термодинамику понятие скалярной (внутренней) термодинамической силы F_i как

производной от количества движения данного рода P_i по времени $F_i = dP_i/dt$. Эти силы приобретают векторный характер при неравномерном распределении плотности $\rho_i(\mathbf{r}, t) = dP_i/dV$ количества движения P_i по объёму системы V , которое сопровождается смещением положения её центра \mathbf{r}_i от изначального \mathbf{r}_{i0} , соответствующего однородному состоянию с плотностью $\rho_{i0}(t) = P_i/V$. Положение этого центра в текущем и однородном состоянии определяется известными выражениями:

$$\mathbf{r}_i = P_i^{-1} \int \rho_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} dV; \mathbf{r}_{i0} = P_i^{-1} \int \rho_{i0}(t) \mathbf{r} dV, \quad (12)$$

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

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

$$\mathbf{Z}_i = P_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i0}) = \int [\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(t)] \mathbf{r} dV \quad (13)$$

с плечом $\Delta\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i0}$, названным нами «вектором смещения» [11].

Параметры \mathbf{Z}_i имеют смысл векторов поляризации системы в самом общем понимании этого термина как создания её пространственной неоднородности. Появление у любого i -го энергоносителя P_i момента распределения \mathbf{Z}_i с плечом $\Delta\mathbf{r}_i$ делает его энергию U_i функцией двух переменных P_i и \mathbf{r}_i (при $\mathbf{r}_{i0}=0$), т. е. $U_i = U_i(P_i, \mathbf{r}_i)$. В таком случае $U = \sum_i U_i(P_i, \mathbf{r}_i)$, а её полный дифференциал можно представить в виде тождества [11]:

$$dU = \sum_i dU_i \equiv \sum_i \Psi_i dP_i + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i, \quad (14)$$

где $\mathbf{F}_i \equiv (\partial U_i / \partial \mathbf{r}_i)$ – силы, характеризующие неоднородность поля P_i .

Отсюда следует, что любые силовые поля $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i)$ возникают вследствие неравномерного распределения энергоносителя $P_i(\mathbf{r}_i)$ в пространстве. При этом силы $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i)$ приобретают вполне однозначный смысл градиентов соответствующей формы энергии U_i . Это кладёт конец длительным дискуссиям о происхождении силовых полей, их материальности, разнообразии их природы, «механизме» взаимодействия (контактном или обменном), его силе или слабости.

Согласно (14), скорость изменения энергии системы также может быть представлена в виде тождества

$$dU/dt = \sum_i \Psi_i dP_i/dt + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i, \text{ (Вт)} \quad (15)$$

Скорость \mathbf{v}_i можно разложить на поступательную \mathbf{w}_i и вращательную составляющую $\boldsymbol{\omega}_i \times \mathcal{R}_i$ (с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}_i$ и мгновенным радиусом \mathcal{R}_i). Тогда получим окончательно:

$$dU/dt = \sum_i \Psi_i dP_i/dt + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{w}_i + \sum_i \mathcal{M}_i \cdot \boldsymbol{\omega}_i, \quad (16)$$

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

Три составляющие правой части этого выражения связаны с изменением соответственно импульса колебательного P_i^v , поступательного P_i^w и вращательного P_i^ω движения. Его главным достоинством является то, что оно описывает процессы в системе как целом, не дробя их на бесконечное число элементарных объёмов dV или частиц массой dM . Это делает число степеней свободы системы конечным ($i = 1, 2, \dots, I$) и равным $I = 3KL$, где K – количество компонентов системы ($k = 1, 2, \dots, K$), L – количество их фаз ($\lambda = 1, 2, \dots, L$). Благодаря этому тождество (16) описывает системы с любым конечным набором свойств, будучи при этом применимым как к континуальным, так и корпускулярным их моделям. Тем самым осуществляется синтез термодинамики с другими фундаментальными дисциплинами.

5.2. Устранение неоднозначности смысла движущих сил и скоростей разнообразных процессов

В 1931 г. будущий нобелевский лауреат Л. Онзагер предложил «кваситермодинамическую» теорию скорости необратимых физико-химических процессов [9, 10]. Основными величинами, которыми оперирует эта теория, были скалярные («термодинамические») силы X_i как причины возникновения i -го скалярного процесса релаксации, и «потоки» J_i как их обобщённые скорости. Эти величины находились на основе выражения для скорости возникновения энтропии dS/dt как функции неких параметров α_i , характеризующих удаление таких систем от равновесия:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial \alpha_i) d\alpha_i/dt = \sum_i X_i J_i. \quad (17)$$

Отыскание движущих сил $X_i = \partial S / \partial \alpha_i$ и обобщённых скоростей $J_i = d\alpha_i/dt$ разнообразных диссипативных процессов позволяет в принципе изучать методами термодинамики кинетику релаксационных процессов. Последнее означало бы переход от термостатики, каковой в действительности являлась классическая термодинамика [12], к термокинетике как теории скорости реальных процессов [11]. Однако параметры α_i заведомо отсутствовали в равновесной термодинамике. Поэтому его теория оставалась по существу пустым формализмом до тех пор, пока другой будущий нобелевский лауреат И. Пригожин не предложил метод нахождения векторных термодинамических сил X_i и потоков J_i для «стационарных» необратимых процессов [17]. Для этого он выдвинул гипотезу локального равновесия, согласно которой в элементах объёма континуума dV существует равновесие (несмотря на протекание в них нестатических процессов), так что их состояние характеризуется тем же набором переменных Θ_i , что и в равновесии (несмотря на появление дополнительных термодинамических сил X_i), а к ним применимы все соотношения равновесной термодинамики (несмотря на неизбежный переход их в неравенства).

При всей своей внутренней противоречивости эта гипотеза позволяла применить законы сохранения массы, импульса, заряда и энергии, взятые из других дисциплин, для нахождения сил X_i и потоков J_i . Это требовало составления довольно громоздких уравнений их баланса с целью выделения из dS/dt той их части $d_u S/dt$, которая характеризует «производство» энтропии вследствие диссипации. Однако разложить «производство энтропии» $d_u S/dt$ подобно выражению (17) на сомножители X_i и J_i можно множеством способов. Это обусловило известный произвол в их смысле и размерности.

Ещё более серьёзным недостатком теории необратимых процессов (ТНП), основанной на принципе возрастания энтропии, явилось то, что она исключила из рассмотрения обратимую часть реальных процессов, которая не даёт вклада в «производство» энтропии dS/dt . Это обусловило ограниченность ТНП чисто диссипативными процессами типа теплопроводности, электропроводности, диффузии, и вязкого трения, в то время как термодинамика была создана как теория преобразования различных форм энергии с минимальными потерями от необратимости.

Тождество (16) освобождает от этих недостатков. Будучи записанным в виде

$$dU/dt \equiv \sum_i \Psi_i dP_i/dt + \sum_i X_i \cdot J_i, \quad (18)$$

где термодинамические силы $X_i \equiv (dU_i/dZ_i) = \Theta_i^{-1}(\partial U / \partial r_i) = F_i/P_i$ имеют вполне определённый смысл удельных сил F_i в их общефизическом понимании, оно освобождает от необходимости привлечения для их нахождения других дисциплин и составления на их основе довольно громоздких уравнений баланса энтропии [9, 10]. Тем самым она позволяет обобщить понятийную систему и математический аппарат ряда инженерных дисциплин, кардинально облегчая переход от одной из них к другим [20].

5.3. Опровержение теории «тепловой смерти Вселенной»

Р.Клаузиус при обосновании принципа возрастания энтропии на основе знаменитого рассуждения о работе двух сопряжённых тепловых машин принимает как само собой разумеющееся, что термический КПД $\eta_t = 1 - Q_2/Q_1$ любой необратимой тепловой машины меньше, чем в обратимом цикле Карно $\eta_t^K = 1 - T_2/T_1$ при тех же температурах теплоисточника T_1 и теплоприемника T_2 [13]. В таком случае $dS_2 = dQ_2/T_2 > dS_1 = dQ_1/T_1$, т. е. энтропия системы, включающей источник тепла, циклически действующую тепловую машину и теплоприёмник, возрастает.

Не найдя в этом рассуждении каких-либо противоречий, Р. Клаузиус придал этому выводу статус общезначимого «принципа возрастания энтропии» и положил его в основу «теории тепловой смерти Вселенной». Эта теория предсказывала прекращение во Вселенной в целом каких-либо макропроцессов вследствие наступления в ней термодинамического равновесия, что было равносильно утверждению о её «сотворимости». Тем самым эта теория до сих пор служит основанием для стандартной космологической модели происхождения Вселенной путём «Большого взрыва», несмотря на то, что упомянутая «тепловая смерть» не наступила и через 14 миллиардов лет её существования в соответствии с этой моделью [2].

Между тем в рассуждения Клаузиуса вкралась ошибка, которая станет более очевидной, если представить термический КПД любого цикла тепловой машины, в том числе цикла Карно, через так называемые «среднеинтегральные» температуры подвода и отвода тепла $\bar{T}_1 = Q_1/\Delta S_1$ и $\bar{T}_2 = Q_2/\Delta S_2$ [20]:

$$\eta_t = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - \bar{T}_2/\bar{T}_1. \quad (19)$$

Согласно этому выражению, понижением термического КПД неизбежно связано с изменением средних температур подвода и отвода тепла \bar{T}_1 и \bar{T}_2 , т. е. с уменьшением «движущей силы тепла» $\bar{T}_1 - \bar{T}_2$, как это и следовало из теории С. Карно. Это означает несостоятельность самого изначального предположения Р. Клаузиуса о том, что необратимый цикл при тех же температурах T_1 и T_2 , что и в обратимом цикле Карно, будет иметь меньший КПД $\eta_t < \eta_t^K$.

Столь же несостоятельными оказываются на поверку и другие доказательства этого принципа [21]. Именно поэтому «вопрос о физических основаниях закона монотонного возрастания энтропии остается ... открытым» [22]. Кардинальное решение этого вопроса приходит с нахождением термоимпульса P_q как истинной меры внутренней тепловой энергии $U_q = TP_q$. Согласно этому выражению, термоимпульс системы может как возрастать, так и убывать в соответствии с величиной внутренней тепловой энергии U_q . При этом термоимпульс вырождается не только при затухании колебаний и превращении U_q во внутреннюю (собственную) потенциальную энергию той же системы E^r , но и при её превращении в кинетическую энергию упорядоченного движения E^v . Действительно, по мере приближения скорости системы к предельной скорости света, когда отклонение скорости v в большую или меньшую сторону от неё обращаются в нуль, колебательное движение в веществе также вырождается. Именно по этой причине температура T физического вакуума, как и любых других сред, свободных от вещества, равна нулю. Отсюда следует, что термоимпульс вырождается, в частности, при взрыве «сверхновых», сопровождающимся так называемым «большим разрывом», т. е. превращением вещества в излучение. Этот процесс может служить примером возникновения «порядка» из «хаоса», возможность которого обосновал И. Пригожин [5]. Тем самым замена энтропии термоимпульсом устраняет навязанную термодинамикой Клаузиуса одностороннюю направленность процессов во Вселенной, допуская возможность её неограниченного во времени и пространстве функционирования, минуя состояние равновесия.

5.4. Устранение противоречия термодинамики с теорией эволюции

Покажем теперь, что термоимпульс устраняет «вопиющее противоречие термодинамики с теорией биологической эволюции», обусловленное тем, что принцип возрастания энтропии предписывает природе лишь её деградацию [22]. Вероятностная трактовка энтропии Больцманом не разрешала это противоречие, поскольку давала Вселенной лишь ничтожный шанс избежать «тепловой смерти». Между тем тождество (16), как и (1), утверждает детерминистский характер процессов в неравновесных системах. Из (1) следует, что в системах, где протекают какие-либо процессы, т. е. $d(\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt \neq 0$, интеграл (1) обращается в нуль только в том случае, когда его слагаемые имеют противоположный знак и взаимно компенсируются. Это означает, что в любой неравновесной системе всегда имеются подсистемы, процессы в которых протекают в противоположном направлении. Это положение, названное нами «принципом противонаправленности» процессов, имеет общезначимый статус и может считаться математическим выражением диалектического закона «единства и борьбы противоположностей» [24]. Он устраняет навязанную термодинамикой Клаузиуса одностороннюю направленность процессов во Вселенной. К такому же выводу мы приходим, базирясь на законе сохранения энергии в изолированной системе $(dU/dt)_{\text{из}} = 0$ и тождестве (15), если представим $\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i$ в виде произведения $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$, как это принято в неравновесной термодинамике [9, 10]:

$$(dU/dt)_{\text{из}} = \sum_i dU_i/dt = \sum_i (\Psi_i dP_i/dt + \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i) = 0, \quad (20)$$

где $\mathbf{X}_i \equiv (dU_i/d\mathbf{Z}_i) = \Theta_i^{-1}(\partial U/\partial \mathbf{r}_i) = \mathbf{F}_i/P_i$; $\mathbf{J}_i = P_i \mathbf{v}_i$.

Обращение в нуль суммы $\sum_i dU_i/dt$ означает, что отдельные слагаемые этой суммы имеют противоположный знак и взаимно компенсируются. Поскольку же в изолированных системах ускорение движения dP_i/dt обусловлено исключительно наличием у P_i внутренних источников, то противоположный знак имеют и мощности $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ разноимённых процессов превращения энергии. Это означает, что наряду с процессами диссипации, в которых $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i > 0$, в изолированных системах неизбежны и процессы «самоорганизации» некоторых j -х степеней свободы, в которых произведение $\mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j < 0$. Таковы, в частности, процессы «восходящей диффузии» (переноса вещества в сторону возрастания его концентрации), явления «сопряжения» химических реакций (протекания реакций в направлении возрастания её сродства), «активного транспорта» (накопления в органах веществ с большей энергией Гиббса) и т.п. Таким образом в неравновесных системах с необходимостью возникают противонаправленные процессы эволюции и инволюции (деградации), когда одна степень свободы системы приближается к равновесию, в то время как другая – удаляется от него. Это и устраняет отмеченное выше противоречие термодинамики с эволюцией [5].

Более того, тождество (15) содержит также параметры \mathbf{Z}_i , отражающие не только приближение или удаление системы от состояния равновесия по любой i -й степени её свободы в отдельности, но и условие равновесия данного рода [25]:

$$d\mathbf{Z}_i > 0 \text{ (эволюция); } d\mathbf{Z}_i = 0 \text{ (равновесие); } d\mathbf{Z}_i < 0 \text{ (инволюция)}. \quad (21)$$

Таким образом, сами векторы поляризации становятся более наглядными и более информативными критериями, нежели энтропия, которая способна отразить лишь поведение системы в целом, и притом только её деградацию. Не менее удобными в этом качестве могут оказаться и термодинамические силы, выражаемые градиентами потенциала ($\mathbf{X}_i = \nabla \Psi_i$):

$$d\mathbf{X}_i > 0 \text{ (эволюция); } d\mathbf{X}_i = 0 \text{ (равновесие); } d\mathbf{X}_i < 0 \text{ (инволюция)}. \quad (22)$$

Тем самым термокинетика возвращает понятию равновесия его изначальный смысл равенства противодействующих сил (отсутствия у них результирующей силы), каким он

был в механике. Это даёт в руки исследователей более наглядный, более «физичный» и более информативный инструмент анализа проблем эволюции, нежели не поддающийся вычислению максимум энтропии [25]. Неэнтропийные критерии подтверждают, что природе свойственны не только разрушительные, но и созидательные тенденции, что наглядно проявляются в протекающих на всех уровнях мироздания процессах эволюции живой и неживой природы.

6. Заключение

1. Необходимость поиска альтернативы понятию энтропии обусловлена вопиющим противоречием её следствий наблюдаемому характеру процессов во Вселенной и факту эволюции биологических систем. Это лишило термодинамику статуса теории, основанной на опыте, а при дальнейшем её обобщении на открытые, поливариантные и неоднородные системы привело к целому ряду паралогизмов, сделавших энтропию «раковой опухолью» термодинамики.

2. Причиной несоответствия понятия энтропии существу дела является ошибочное деление Р. Клаузиусом энергообмена системы с окружающей средой на теплоту и работу, что стало очевидным только с переходом к исследованию открытых и поливариантных систем. Тогда и обнаружилось, что которых истинная «линия водораздела» проходит между техническими и нетехническими видами работы как количественными мерами принципиально различных процессов энергопревращения и энергопереноса.

3. Подмена Р. Клаузиусом понятия «теплоты тела» как количественной меры его внутренней тепловой энергии U_q понятием «теплоты процесса» Q как количественной меры процесса теплообмена ограничила термодинамику рассмотрением равновесных систем и обратимых процессов, у которых нет внутренних источников тепла. Тем самым термодинамика, едва родившись, превратилась в термостатику, изучающую только квазистатические процессы.

4. Подмена эмпирических принципов исключённого вечного двигателя законом возрастания энтропии, и привела к ошибочным выводам о переходе уравнений термодинамики для реальных процессов в неравенства, о неизбежной «тепловой смерти» Вселенной и к вопиющему противоречию термодинамики с теорией биологической эволюции.

5. Доказательство Р. Клаузиусом принципа возрастания энтропии оказывается противоречащим не только теории тепловых машин С. Карно, но и его собственному выводу о равенстве изменений энтропии в циклических процессах подвода и отвода тепла. Использование этого ошибочного принципа, до сих пор не имеющего строгого доказательства, сделало энтропию «козлом отпущения» за «любую и всякую» необратимость.

6. Замена энтропии «термоимпульсом» как импульсом, утратившим векторную природу вследствие хаотичности теплового движения, снимает связанные с ней ограничения сферы применимости термодинамики, устраняет ряд порождённых ею паралогизмов и позволяет предложить более наглядные и информативные критерии эволюции и равновесия живых и неживых систем.

7. Использование импульсов поступательного, вращательного и колебательного движения системы в качестве универсальных носителей энергии какого-либо вещества в любом из его фазовых состояниях позволяет вернуть энергии её простой и ясный смысл общей меры всех (упорядоченных и неупорядоченных, поступательных, вращательных и колебательных) форм движения и кардинальным образом упрощает систему физических величин, облегчая переход от одной из них к другой.

8. Введение недостающих параметров пространственной неоднородности снимает ограничение сферы применимости ТНП диссипативными процессами и системами вблизи

равновесия и позволяет придать закону сохранения энергии форму тождества, справедливую и для необратимых процессов.

9. Термодинамическое тождество устраняет произвол в выборе термодинамических сил и потоков и предсказывает возникновение в неравновесных системах процессов, направленных «против равновесия», что обуславливает одновременное протекание в них процессов эволюции и инволюции (деградации).

10. Термокинетика как безэнтропийная теория скорости реальных процессов переноса и преобразования энергии устраняет упомянутые выше противоречия классической термодинамики и обосновывает возможность неограниченного временем и пространством функционирования Вселенной, минуя состояние равновесия.

Литература

1. *Clausius R.* Die mechanische Warmethorie. Braunschweig, 1876. Bd.1,2.
2. *Гельфер, ЯМ.* История и методология термодинамики и статистической физики. Изд. 2-е. – М.: Высшая школа, 1981. – 536 с.
3. *Эйнштейн А.* Творческая биография. //Физика и реальность, М. Наука,1985.-С.131-166.
4. *Шамбадаль П.* Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967; *Chambadal P.* Évolution et Applications du Concept D' Entropie – Paris,1963.
5. *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой.- М.: Прогресс, 1986; *Prigogine I.* Order and Haos, Man's new dialog with Nature. London, 1984.
6. *Вейник АИ.* Термодинамика. Изд. 3-е. Минск, 1968.
7. *Эткин ВА.* Паралогизмы термодинамики. – Saarbrücken, Palmarium Ac. Publ., 2015.
8. *Эткин ВА.* Ахиллесова пята термодинамики. // Проблемы науки, 10(34) 2018. 5-18.
9. *Де Гроот С. Р., Мазур Р.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964; *De Groot S.R., Mazur R.* Non-Equilibrium Thermodynamics:– Amsterdam, 1962.
10. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1974, 304 с.
11. *Эткин В.А.* Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. –Тольятти, 1999, 228 с. *Etkin V.* Thermokinetics (Synthesis of Heat Engineering Theoretical Grounds).- Haifa, 2010. – 334 p.
12. *Базаров ИП.* Термодинамика. Изд. 4-е, М.: Высшая школа, 1991. 375с.
13. *Гухман АА.* Об основаниях термодинамики. Изд. 2-е. - М.: Энергоатомиздат, 1986.
14. *Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970.
15. *Эткин В.А.* Синтез и новые приложения теории переноса и преобразования энергии (тезисы дисс. д-ра техн. наук) – Москва, МЭИ, 1998.
16. *Крауфорд Ф.* Берклеевский курс физики. Т.3: Волны. М.: Мир, 1965, 529 с.
17. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит.,1960; *Prigogine I.* Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles. – Liege, 1947,
18. *Etkin V.* К решению проблемы термодинамических неравенств. // Österreichisches Multiscience Journal, 29 (1).2020. 49-54.
19. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. Т.5., М.: Наука, 1977.
20. *Эткин ВА.* Синтез основ инженерных дисциплин (Энергодинамический подход к интеграции знаний). – Saarbrücken, Lambert Academic Publishing, 2011.
21. *Etkin VA.* Alternative to the entropy increase principle. // The Papers of independent Authors 49(2020).130-145.
22. *Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика.-М.: Наука, 1964.
23. *Etkin V.* Principle of non-equilibrium processes counter directivity. // Reports of independent authors, 37(2016). 86 –92.

24. *Эткин В.* О диалектическом единстве эволюции и инволюции. //Annali d'Italia, 10 (2020).19-26; *Etkin V.* On the Dialectic Unity of Evolution and Involution. //Global Journal of Science Frontier Research: A Physics and Space Science. 20(10)2020.9-16.
25. *Etkin V.A.* New Criteria of Evolution and Involution of the Isolated Systems. //International Journal of Thermodynamics (IJOT) 2018, 21(2), pp. 120-126, doi: 10.5541/ijot.341037.