

# АХИЛЛЕСОВА ПЯТА ТЕРМОДИНАМИКИ

Эткин В.А.



Эткин Валерий Абрамович – доктор технических наук, профессор, Советник проректора по науке,  
Научно-исследовательский центр,  
Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти

**Аннотация:** в статье анализируются паралогизмы, возникшие во многих приложениях термодинамики в связи с необоснованной экстраполяцией понятия энтропии и принципа её возрастания.

## 1. Введение.

Прошло более 150 лет с той поры, как в естествознание вошло понятие энтропии и принцип её возрастания в необратимых процессах. Однако до сих пор не утихают споры о физических основаниях этого принципа, приведшего к выводу о неизбежности «тепловой смерти Вселенной» [1] и к «вопиющему противоречию термодинамики с теорией биологической эволюции» [2].

В обширной научной и околонуучной литературе этот вопрос обсуждался с различных точек зрения. Ему посвящены сотни книг и тысячи статей. Однако никому еще не удавалось доказать этот принцип с достаточной строгостью и общностью. С другой стороны, никем еще не поднимался и вопрос о несостоятельности этого принципа и о целесообразности его замены иными критериями эволюции не только для Вселенной, но и для обычных макросистем. Тем временем нарастает число паралогизмов, порожденных этим принципом и разъедающих подобно метастазам некогда безупречный логический строй термодинамики. Мы попытаемся показать это, опираясь на энергодинамику как наиболее общую на сегодняшний день теорию процессов переноса и преобразования любых форм энергии [3].

## 2. Доказан ли принцип возрастания энтропии?

Выясним прежде всего, насколько обоснован сам принцип возрастания энтропии, приведший к упомянутым противоречиям, и допустима ли его экстраполяция на все без исключения необратимые процессы?

Рассмотрим с этой целью достаточно общий случай многокомпонентной термомеханической системы, состояние которой в равновесии характеризуется объемом  $V$ , энтропией  $S$  и числами молей  $k$ -х веществ  $N_k$ . Объединенное уравнение 1-го и 2-го начал термодинамики для такой системы имеет вид соотношения Гиббса [4]:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (1)$$

где  $T$ ,  $p$ ,  $\mu_k$  – абсолютная температура, давление и химический потенциал  $k$ -го вещества.

В отсутствие равновесия, когда в системе протекают необратимые процессы, это выражение переходит в силу закона возрастания энтропии в неравенство:

$$TdS > dU + pdV - \sum_k \mu_k dN_k. \quad (2)$$

Применяя преобразования Лежандра  $TdS = d(TS) - SdT$ ;  $pdV = d(pV) - Vdp$ ;  $\mu_k dN_k = d(\mu_k N_k) - N_k d\mu_k$ , этому выражению можно придать вид:

$$dG < \sum_k d(N_k \mu_k) - (SdT - Vdp + \sum_k N_k d\mu_k), \quad (3)$$

где  $G \equiv U - TS + pV$  – свободная энергия Гиббса.

Последний член этого выражения, заключенный в скобки и известный как соотношение Гиббса–Дюгема, в равновесных системах тождественно обращается в нуль [4]. Тогда

$$d(G - \sum_k \mu_k N_k) < 0. \quad (4)$$

Это выражение свидетельствует о том, что в неравновесных системах энергия Гиббса  $G \neq \sum_k \mu_k N_k$ , т. е. помимо химической энергии компонентов  $\sum_k \mu_k N_k$  имеются еще другие формы внутренней энергии, которые убывают вследствие необратимости. В энергодинамике [3] все такие формы входят в понятие

«упорядоченной энергии» (*инергии*)  $\tilde{U}$  в отличие от другой её части  $\bar{U} = U - \tilde{U}$ , названной «неупорядоченной» или *анергией*. Тем самым деление энергии простейших термомеханических систем Г. Гельмгольцем на «свободную»  $U - TS$  и «связанную»  $TS$ , или более позднее деление энергии «расширенной» системы на «эксергию» и «анергию» [5] распространяется на сплошные среды с любым числом степеней свободы. Как показано в [3], упорядоченная часть внутренней энергии  $\tilde{U}$  обусловлена пространственной неоднородностью системы, делающей необходимым введение специфических параметров её неоднородности векторной природы  $\mathbf{X}_i$  и  $\mathbf{Z}_i$ . Связь этой энергии с параметрами неоднородного состояния системы найдем, учитывая, что в неоднородных средах потенциалы  $\psi_i = T, p, \mu_k$  зависят не только от времени  $t$ , но и от пространственных координат (радиус-вектора  $\mathbf{r}$ ). Поэтому их полная производная по времени имеет вид:

$$d\psi_i/dt = (\partial\psi_i/\partial t)_r + \mathbf{v}_i \cdot \nabla\psi_i, \quad (5)$$

т.е. включает в себя наряду с «локальной» производной по времени  $(\partial\psi_i/\partial t)_r$  так называемую «конвективную» составляющую  $\mathbf{v}_i \cdot \nabla\psi_i$ , обусловленную перераспределением параметров  $\Theta_i \equiv S, V, N_k$  по объему системы (их переносом в поле сил  $\mathbf{X}_i \equiv -\nabla\psi_i$  со скоростью  $\mathbf{v}_i = d\mathbf{r}/dt$ ).

Используя для краткости выкладок обобщенные потенциалы  $\psi_i$  и обобщенные координаты  $\Theta_i$  как качественные и количественные меры материального носителя  $i$ -й формы энергии, а также понятия потока  $\mathbf{J}_i = \Theta_i \mathbf{v}_i$  и термодинамической силы  $\mathbf{X}_i \equiv -\nabla\psi_i$ , которыми оперирует теория необратимых процессов (ТНП), соотношению Гиббса–Дюгема можно придать вид [3]:

$$\sum_i \Theta_i (\partial\psi_i/\partial t)_r - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i = 0. \quad (6)$$

Первая сумма этого выражения обращается в нуль так же, как и в равновесных системах, поскольку в них потенциалы  $\psi_i$  зависят только от времени  $t$ . Что же касается второй суммы, то в неравновесных системах он не равен нулю и характеризует скорость рассеяния энергии в них:

$$d\tilde{U}/dt = -\sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i \text{ (Вт)} \quad (7)$$

Знак произведения  $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$  определяет направление эволюции каждой отдельной степени свободы поливариантной системы ( $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i > 0$  - приближение к равновесию,  $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i < 0$  - удаление от него), а их сумма - направление эволюции неравновесной системы в целом. В изолированных системах ( $U = \tilde{U} + \bar{U} = const$ ), диссипация энергии выражается в переходе её упорядоченной энергии  $\tilde{U}$  в неупорядоченную  $\bar{U}$ , что и составляет сущность 2-го закона термодинамики [6].

Благодаря такой общности становится совершенно очевидным, что скорость диссипации в изолированной системе определяется не только «производством энтропии»  $dS/dt$  или диссипативной функцией  $TdS/dt$ , как это принято в термодинамике необратимых процессов [7], а скоростью возрастания всех составляющих  $\psi_i \Theta_i$  неупорядоченной энергии системы  $\bar{U} = \sum_i \psi_i \Theta_i$ . В частности, в процессах резания металлов часть их внутренней энергии переходит в потенциальную энергию стружки, так что работа деструкции металлов оказывается больше выделившейся теплоты. Еще отчетливее это обстоятельство проявляется в процессах дробления материалов, при которых возрастает не только температура, но и поверхностная энергия частиц материала. Даже в том частном случае, когда необратимые процессы не затрагивают никакой другой составляющей неупорядоченной энергии системы, кроме «связанной» (с тепловым движением) энергии  $TS$ , они увеличивают не только энтропию  $S$ , но и при  $S = const$  и температуру  $T$  системы:

$$d(TS)/dt = TdS/dt + SdT/dt. \quad (8)$$

Таким образом, возрастание энтропии отражает лишь часть изменений состояния, связанных с необратимостью. Поэтому не удивительно, что «в классических и позднейших исследованиях по термодинамике мы не находим не подчиненного статистике безупречно строгого доказательства термодинамических неравенств» [8]. Дело в том, что таких доказательств вообще не существует по причине ограниченности принципа возрастания энтропии. Энтропия Клаузиуса - всего лишь экстенсивная мера связанной (с теплотой) энергии Гельмгольца  $TS$ , которую следовало бы назвать *термоимпульсом* (импульсом частиц системы, утратившим свою векторную природу вследствие хаотичности теплового движения). Она возрастает только тогда, когда диссипация энергии сопровождается переходом упорядоченных форм энергии в тепловую. Во времена Клаузиуса это было достаточно, чтобы сделать энтропию термомеханических систем мерой их необратимости. Однако в наше время попытка возложить ответственность за необратимость на один из независимых аргументов энергии выглядит по меньшей мере странной [9], поскольку тепловая энергия является отнюдь не единственной неупорядоченной составляющей внутренней энергии поливариантной системы. Понимание этого указывает на необходимость замены принципа возрастания энтропии более общими энергетическими критериями необратимости типа (6). Необходимость такого шага подтверждается приводимыми ниже паралогизмами, возникающие при некорректном использовании понятия энтропии и принципа её возрастания в различных областях знания.

### 3. Неадекватность энтропии как критерия равновесия термодинамических систем

Теория равновесия впервые была разработана Лагранжем применительно к механическим системам. Она базировалась на принципе виртуальных перемещений, согласно которому механическая система при идеальных связях находится в равновесии, если сумма работ всех сил при любом виртуальном (возможном) перемещении системы равна нулю. Казалось бы, и в термодинамике условие равновесия следовало бы выражать через силы, коль скоро под ним понимается равнодействие сил. С позиций энергодинамики это так и делается [3]. Однако понятие силы чуждо классической термодинамике. Поэтому в ней чаще всего используются свойства экстремума энтропии, хотя в ряде случаев это приводит к неадекватным результатам. Сравним для примера условия равновесия, найденные по критерию максимума внутренней энергии и энтропии. Рассмотрим систему, состоящую для простоты из двух однородных подсистем (фаз, или компонентов), подчиняющейся уравнению (1). Обозначая параметры этих подсистем одним и двумя штрихами, представим вариации  $\delta U'$ ,  $\delta U''$  их энергии в виде:

$$\delta U' = T' \delta S' - p' \delta V' + \sum_k \mu_k' \delta N_k'; \quad \delta U'' = T'' \delta S'' - p'' \delta V'' + \sum_k \mu_k'' \delta N_k''. \quad (9)$$

Если система в целом изолирована, то вариации экстенсивных параметров  $U$ ,  $S$ ,  $V$  и  $N_k$  в подсистемах, вызванные приближением её к равновесию, подчинены ограничениям:

$$\delta U' + \delta U'' = 0; \quad \delta S' + \delta S'' = 0; \quad \delta V' + \delta V'' = 0; \quad \delta N_k' + \delta N_k'' = 0. \quad (10)$$

Совместное рассмотрение соотношений (8) и (9) приводит к условиям равновесия, установленным впервые Дж. Гиббсом:

$$\begin{aligned} T' &= T''; \text{ (тепловое равновесие);} \\ p' &= p''; \text{ (механическое равновесие)} \\ \mu_k' &= \mu_k''. \text{ (материальное равновесие).} \end{aligned} \quad (11)$$

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

$$\delta S = (1/T' - 1/T'') \delta U' + (p'/T' - p''/T'') \delta V' + \sum_k (\mu_k'/T' - \mu_k''/T'') \delta N_k' = 0. \quad (12)$$

Полагая вариации  $\delta U'$ ,  $\delta V'$  и  $\delta N_k'$  независимыми, приходим к следующим условиям равновесия [10]:

$$T' = T''; \quad p'/T' = p''/T''; \quad \mu_k'/T' = \mu_k''/T''. \quad (13)$$

Несложно заметить, что два последних равенства требуют предварительного выполнения условия теплового равновесия  $T' = T''$ . Отсюда обычно делается вывод об *особой роли* теплового равновесия, без которого якобы не могут наступить другие виды равновесия, например, материальное равновесие, характеризующееся прекращением обмена  $k$ -ми веществами [7]. Таким образом, применение энергетических и энтропийных критериев равновесия дает различные результаты. Их отличие состоит в том, что во втором случае равенство давлений  $p$  и химических потенциалов  $\mu_k$  подсистем еще не гарантирует условий механического и материального равновесия, найденных Гиббсом. Далеко идущие последствия этого рассмотрены в [11].

#### 4. Паралогизм «парадокса Гиббса»

Среди парадоксов физики едва ли найдется еще один столь же известный и столь же загадочный, как «парадокс Гиббса» – утверждение о скачкообразном возрастании энтропии при смешении не взаимодействующих идеальных газов в отсутствие каких-либо тепловых или объемных эффектов [10]. В своей знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1876) Дж. Гиббс нашел, что разность между энтропией смеси двух масс идеальных газов  $M_1$  и  $M_2$ , каждый из которых занимал вначале половину полного объема, больше суммы энтропий тех же газов до смешения составляет постоянную величину:

$$S - [M_1 R_1 \ln(V/2) + M_2 R_2 \ln(V/2)] = R_c \ln 2, \quad (14)$$

где  $R_c = M_1 R_1 + M_2 R_2$  – газовая постоянная смеси.

Характерно, что сам Гиббс, придерживавшийся статистической интерпретации энтропии, не усматривал в этом результате ничего парадоксального, считая, что он «всецело определяется числом смешиваемых молекул». Однако по мере изучения этого вопроса исследователи наталкивались на все большие и большие трудности, что и обусловило появление словосочетания «парадокс Гиббса» [12].

В течение полутора столетия этот результат не раз становился объектом исследования как физиков, так и философов. Многим его исследователям казалось, что они сумели, наконец, объяснить странную независимость скачка энтропии от степени и характера различия смешиваемых газов, и в то же время неприменимость выражения (14) к тождественным газам. Однако подобно легендарному сфинксу этот парадокс вновь и вновь возникал на страницах научных книг и журналов и не сошел с них вплоть до настоящего времени. В итоге большинство исследователей этого парадокса склонилось к мнению, что он «не разрешим в плоскости классической термодинамики» [12].

Имеются, однако, веские аргументы, свидетельствующие о том, что парадокс Гиббса является в действительности паралогизмом – ошибочным утверждением, выглядящим правдоподобным благодаря убежденности в неизбежном возрастании энтропии в любом необратимом процессе. В частности, в системе с двумя степенями свободы (термической и механической) устранение перегородки между двумя подсистемами, которые еще до смешения находились в полном (термическом и механическом)

равновесии, не связан с диссипацией энергии. В таком случае скачок испытывает лишь начало отсчета энтропии, которое зависит от состава системы так же, как и сама энтропия [11]. Но тогда этот скачок противоречит 3-му началу термодинамики, согласно которому «энтропия всякой равновесной системы по мере приближения к абсолютному нулю температур перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе  $T = 0$  принимает одну и ту же для всех систем постоянную величину, которую можно положить равной нулю» [4]. В таком случае парадокс Гиббса предстает уже как паралогизм, обусловленный произволом в выборе начала отсчета энтропии открытых систем, т. е. нарушением третьего начала термодинамики. Иными словами, в термодинамике парадокс Гиббса не имеет права на существование, какое бы содержание мы в него ни вкладывали. Это не относится к статистической или информационной энтропии, с точки зрения которых этот скачок не является чем-то даже парадоксальным, поскольку число возможных перестановок частиц при подсчете термодинамической вероятности состояния зависит лишь от того, считаем ли мы газы различимыми, или нет.

### 5. Неоднозначный выбор потоков и сил

В 1931 г. будущий нобелевский лауреат Л. Онсагер предложил теорию скорости необратимых физико-химических процессов, названную им «квазитермодинамикой» [13]. Основными величинами, которыми оперирует эта теория, являются термодинамические силы  $X_i$  как причины возникновения  $i$ -го скалярного процесса релаксации, и потоки  $J_i$  как их обобщенные скорости. Эти величины определяются на основе выражения для скорости возникновения («производства») энтропии:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial \alpha_i) d\alpha_i / dt = \sum_i X_i J_i \quad (15)$$

В отличие от «псевдотермостатического» метода В. Томсона, исключавшего из рассмотрения необратимую часть изучаемого явления, «квазитермодинамика» Онсагера, базирующаяся на этом уравнении, исключала из рассмотрения обратимую часть реальных процессов, поскольку она не дает вклада в «производство» энтропии  $dS/dt$ . Поэтому она ограничивалась рассмотрением чисто диссипативных процессов типа теплопроводности, электропроводности, диффузии, вязкого трения и была не применима к исследованию процессов полезного преобразования одних форм энергии в другие, в первую очередь интересующих большинство фундаментальных дисциплин.

Помимо ограниченности, это выхолащивало саму суть реальных процессов, степень диссипативности которых колеблется в очень широких пределах. Именно это обстоятельство и потребовало разработки энергодинамического метода исследования, который не исключал бы из рассмотрения какую-либо (необратимую или обратимую) часть реальных явлений [3].

Другим принципиальным недостатком теории, построенной на выражении (16), является неоднозначность выбора потоков  $J_i$  и движущих сил  $X_i$  процессов разной природы. Действительно, разложить «производство энтропии» в выражении (16) на множители  $X_i$  и  $J_i$  можно множеством способов. В частности, только для процессов диффузии  $k$ -го вещества в многокомпонентных системах, разделенных мембраной или вентилем, ТНП допускает выбор в качестве движущих сил перепады концентрации этого вещества  $c_k$ , его энтальпии  $h_k$ , химического потенциала  $\mu_k$  и их функции:  $-\Delta c_k$ ;  $-\Delta(c_k/T)$ ;  $-\Delta c_k/T$ ;  $-\Delta h_k$ ;  $-\Delta(h_k/T)$ ;  $-\Delta h_k/T$ ;  $-\Delta \mu_k$ ;  $-\Delta \mu_k/T$ ;  $-\Delta(\mu_k/T)$  и т.д. Такой произвол затрудняет не только понимание физического смысла потоков и сил, но и нарушает их соотношение в разнородных реальных процессах, исключая возможность однозначного определения их кпд. Этого не произойдет, если термодинамические силы  $X_i$  находить как производные от энергии системы, при котором они выражаются однозначно через градиенты или перепады потенциалов  $T, p, \mu_k$  и т.п. [3, 11].

### 6. Паралогизм «тепловой смерти» Вселенной

В поисках математического выражения 2-го начала термодинамики Р. Клаузиус обратил внимание на необычные свойства энтропии как единственной известной на то время величины, которая не подчинялась законам сохранения и самопроизвольно возрастала в теплоизолированной системе (где  $dQ = 0$ ). Р. Клаузиус показал это на частном примере, рассмотрев работу двух «сопряженных» тепловых машин, одна из которых работает по прямому, а другая – по обратному циклу. При этом он принял 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  $T_2$  и количествах подведенного  $Q_1$  и отведенного  $Q_2$  тепла. В таком случае возникало неравенство [9]:

$$dS > dQ/T. \quad (16)$$

Так возник принцип (закон) возрастания энтропии, отражающий одностороннюю направленность самопроизвольных процессов. Не видя ограничений этого принципа, Р. Клаузиус распространил его на всю Вселенную. Такого рода «абсолютизация» принципа возрастания энтропии выразилась ярче всего в его крылатой фразе: «Энергия Вселенной неизменна. Энтропия Вселенной возрастает» [1]. Современники Клаузиуса немедленно усмотрели в этом выводе далеко идущие последствия, начиная от «сотворения мира» и кончая неизбежностью «тепловой смерти Вселенной». Поэтому доказательство, данное Р. Клаузиусом, неоднократно подвергалось справедливой критике и опровержениям. В кратком

обзоре невозможно воспроизвести даже их части. Лучше, основываясь на самых общих математических соображениях, показать, что оставаясь в рамках равновесной термодинамики, вообще невозможно обосновать применимость принципа возрастания энтропии к поливариантным системам, в том числе Вселенной в целом.

Рассмотрим систему, внутренняя энергия которой  $U$  определяется энтропией  $S$ , объемом  $V$ , зарядом  $Z$ , импульсом  $\mathbf{P}$  и его моментом  $\mathbf{L}$ , т.е.  $U=U(S, V, Z, \mathbf{P}, \mathbf{L})$ . Тогда, рассматривая обычным образом энтропию как обратную функцию  $S=S(U, V, Z, \mathbf{P}, \mathbf{L})$ , мы с необходимостью приходим к выводу, что в изолированных системах типа Вселенной в целом, где в силу законов сохранения  $U, V, Z, \mathbf{P}, \mathbf{L} = const$ , энтропия в принципе не может возрастать. Отсюда следует, что для доказательства принципа возрастания энтропии необходимо, чтобы энтропия стала функцией хотя бы одного не сохраняющегося параметра, который мог бы самопроизвольно изменяться в изолированной системе подобно энтропии. В теории необратимых процессов роль таких величин играют параметры  $\alpha_i$ , в энергодинамике – моменты распределения энергоносителей  $\mathbf{Z}_i$ , производные от которых по времени дают векторные потоки  $\mathbf{J}_i$ . Однако в таком случае энтропия  $S$  как критерий эволюции становится уже не нужна, поскольку параметры  $\alpha_i$  и  $\mathbf{Z}_i$  делают это физически более наглядным образом, указывая к тому же на конкретную причину необратимости.

В 1911 г. Л. Больцман, желая «спасти» Вселенную от тепловой смерти, предложил вероятностную трактовку энтропии Клаузиуса, предположив, что зависимость между энтропией  $S$  и термодинамической вероятностью состояния  $\Omega$  имеет вид [14]:

$$S = k \ln \Omega, \quad (17)$$

где  $k$  – константа, названная впоследствии его именем.

Постулируемая этим соотношением связь энтропии с введенной Больцманом мерой «молекулярного хаоса», известная как «принцип Больцмана», соответствовала стремлению природы к более вероятному состоянию и потому была воспринята как нечто само собой разумеющееся. Именно благодаря этому энтропия стала мерой «любой и всякой» необратимости. Как подчеркивал К. Путилов, «неравенства для энтропии... признаны не потому, что они были строго доказаны в рамках макроскопической физики, а потому, что к ним, как к казавшемуся неизбежным выводу, привело статистическое толкование 2-го начала термодинамики» [8]. Это истолкование выглядело поначалу «спасательным кругом» в ожидавшейся трагической судьбе Вселенной. Согласно больцмановской трактовке второго начала, стремление её к тепловому равновесию отражало лишь наиболее вероятное, но вовсе не обязательное направление ее эволюции. В отдельных областях бесконечной Вселенной при этом допускались крупномасштабные флуктуации – спонтанные отклонения от равновесия, сопровождающиеся локальным понижением энтропии. В этом и состоит принципиальное отличие статистической (больцмановской, гиббсовской) энтропии от термодинамической, которая в адиабатически изолированной системе не может убывать даже локально [9]. Тем не менее такое «расширенное» толкование энтропии сохранилось до сих пор, являясь источником многих недоразумений [11]. Если же опираться на опыт, то вся сегодняшняя картина мира не позволяет считать развитие Вселенной ее переходом ко все более вероятным состояниям. Подтверждением этого служит хотя бы то обстоятельство, что для наступления во Вселенной теплового равновесия оказалось недостаточно четырнадцати миллиардов лет её существования.

### 7. Паралогизм отрицательных абсолютных температур.

Понятие отрицательной абсолютной температуры возникло во второй половине XX в после открытия спиновых систем, в которых с помощью обращения знака магнитного поля или высокочастотного импульса удавалось создать «инверсию заселенностей» энергетических уровней обладающих спином элементарных частиц – состояние, в которых большинство элементарных частиц находится на верхнем энергетическом уровне [15]. Основанием для введения этого понятия послужила все та же статистическая трактовка понятия энтропии. Если статистическую энтропию принять тождественной энтропии на том основании, что обе величины аддитивны и достигают максимума в состоянии равновесия (принцип Больцмана), то, сопоставляя выражение производной  $(\partial U/\partial S)$  для статистически определенной внутренней энергии  $U$  и энтропии  $S$  с известным определением термодинамической температуры термомеханической системы

$$T \equiv (\partial U/\partial S)_V, \quad (18)$$

можно прийти к ошибочному заключению, что системе ядерных спинов в состоянии инверсной заселенности следует приписать отрицательное значение абсолютной температуры  $T < 0$ . То обстоятельство, что в более сложных, чем термомеханические системах частная производная (18) требует постоянства координат всех других координат  $\Theta_i$ , а не только объема  $V$ , при этом во внимание почему-то не принималось.

Характерно, что при такой «подгонке под классику» пришлось допустить, что состояния спиновых систем с отрицательной абсолютной температурой в них лежат ... выше бесконечно высоких температур  $T = \infty$ ! Однако неприятности с физикой этим не ограничились, и последовал неизбежный вывод об

«инверсии» в таких системах и принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода [15]. Эта «инверсия» состоит в утверждении возможности полного превращения в таких системах теплоты в работу и в невозможности, напротив, полного превращения работы в теплоту. Если представить себе цикл Карно, осуществляемый при отрицательных температурах горячего и холодного тел  $T_1$  и  $T_2$ , то термический КПД обратимой машины Карно

$$\eta_i^K = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1 \quad (19)$$

станет отрицательным, поскольку в области  $T < 0$  горячим следует считать тело с меньшей по абсолютной величине отрицательной температурой ( $T_2/T_1 > 1$ ) [4]. Этот более чем «удивительный» результат означает, что совершаемая в этой области температур работа цикла Карно будет положительной, если тепло  $Q_2$  отбирается от «холодного» источника, а теплоприемником является более горячее тело. Поскольку же с помощью теплового контакта между теплоисточником и теплоприемником все тепло  $Q_1$ , переданное «горячему» источнику, может быть путем теплообмена возвращено «холодному», то в непрерывной последовательности циклов работа будет производиться за счет теплоты только одного «холодного» тела без каких-либо остаточных изменений в других телах в нарушение 2-го начала термодинамики. Тем самым претерпели «инверсию» не только понятие термодинамической температуры как величины сугубо положительной, но и принцип исключенного вечного двигателя 2-го рода. Характерно, что такой вывод был сделан...на основании того же второго начала! В самом деле, возможность полного превращения тепла в работу означает, что выражение (19) не применимо в области  $T < 0$ . Но тогда утрачивают силу и все выводы, основанные на нем! Несмотря на очевидность этого «порочного круга», утверждение об «инверсии» принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода проникло на страницы учебников и стало воспроизводиться даже в лучших из них [4]. Это лишь один из множества примеров, когда отождествление термодинамической и статистической энтропии подорвало былую уверенность в непогрешимости термодинамики и непреложной справедливости её следствий [11].

#### 8. Паралогизм релятивистских тепловых машин

В годы, последовавшие за появлением фундаментальной работы А. Эйнштейна (1905), содержавшей формулировку специальной теории относительности (СТО), физики стремились придать классическим законам такой вид, который был бы инвариантен во всех инерциальных системах отсчета. В области термодинамики это осуществил впервые М. Планк в 1907 г. [16], и А. Эйнштейн согласился с его преобразованиями. А затем произошел редкий случай, когда спустя полстолетия физики обнаружили, что преобразования Планка ведут к абсурдному результату [17, 18]. Последовавшие за этим бурные дискуссии выявили такой разноречивой в определениях и трактовках основополагающих понятий термодинамики (энергии, теплоты, работы, энтропии и т.п.), что их участники усмотрели в этом признак кризиса термодинамики. Возникшие разногласия касались важнейших следствий теории тепловых машин и принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. Преобразования Планка не оставляли инвариантным выражение КПД релятивистского цикла Карно  $\eta_i^K$  (с быстро движущимся источником тепла). По Планку, КПД релятивистского цикла Карно оказывался меньшим, чем у классического. Более того, при определенных значениях множителя Лоренца этот КПД оказывался даже отрицательным. Между тем его выражение через температуры являлось одной из математических формулировок второго закона термодинамики и на него, следовательно, распространялось требование инвариантности. Детальный анализ этого обстоятельства показывает, что причиной разногласий является всё та же статистическая интерпретация энтропии, которая послужила основанием М. Планку считать её инвариантной величиной [11]. Парадокс исчезает, если релятивистскую машину Карно представить как комбинацию чисто тепловой машины с неподвижными относительно друг друга источником и приемником тепла, и чисто механической системы, ускоряемой и замедляемой в релятивистском диапазоне скоростей. Тогда термический КПД такой комбинированной машины принимает промежуточное значение между КПД чисто тепловой и чисто механической машины и потому инвариантен по отношению к любым преобразованиям энтропии и абсолютной температуры [11].

#### 9. Несостоятельность принципа линейности Онсагера

Развивая формальную теорию необратимых процессов на основе принципа возрастания энтропии (13), Л. Онсагер постулировал, что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия любой из потоков  $J_i$  линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $X_j$  [13]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (20)$$

Это положение получило название «принципа линейности». Кинетические уравнения процессов релаксации Онсагер назвал «феноменологическими законами», хотя они принципиально отличались от найденных экспериментально законов Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т. п. наличием дополнительных (недиагональных) членов с номерами  $j \neq i$  и дополнительных коэффициентов пропорциональности  $L_{ij}$ . Такая (матричная) форма кинетических уравнений отражала заманчивую идею всеобщей взаимосвязи явлений окружающего мира, позволяя описать многочисленные термомеханические, термоэлектрические, термодиффузионные и т. п. эффекты, возникающие, как предполагалось, вследствие «наложения» (взаимного увлечения) разнородных потоков  $J_i$ .

Более полувека упомянутый постулат не вызывал каких-либо возражений и воспроизводился во всех руководствах по термодинамике необратимых процессов с той лишь оговоркой, что в соответствии с принципом симметрии Кюри взаимосвязанными могут быть только процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга [7]. Вопрос о том, каким образом могут быть взаимосвязаны потоки  $J_i$  и  $J_j$ , найденные в соответствии с (14) как производные по времени от независимых параметров состояния системы  $\alpha_i, \alpha_j$ , при этом почему-то не возник. Не смутило исследователей и то, что этот постулат расходился с многовековыми устоями механики, согласно которым каждому независимому процессу (перемещения, ускорения, установления механического равновесия и т. п.) соответствует единственная (результатирующая) сила, с исчезновением которой этот процесс прекращается [19]. Между тем о существовании такой силы свидетельствовали те самые уравнения анизотропной теплопроводности и электропроводности, которые, послужили прообразом феноменологических законов Онсагера (21). В самом деле, для этих явлений движущие силы  $X_j$  являлись компонентами единственной силы  $\mathbf{X}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) – соответственно вектора отрицательного градиента температуры  $-\nabla T$  и напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$ .

Имелись и другие основания усомниться в адекватности постулата Онсагера существу дела. Так, было известно, что упомянутые эффекты достигают максимума в так называемых «стационарных» состояниях, когда незафиксированные внешним принуждением потоки исчезают и потому не могут «налагаться» на оставшиеся. Например, в растворах электролитов, в которых имеют место явления диффузии и электропроводности, эффект Квинке (разность электрических потенциалов) максимальна тогда, когда ток прекращается [7]. Точно так же обстоит дело с эффектом Сорэ – возникновением градиента концентрации  $k$ -го вещества в первоначально гомогенной системе при создании в ней градиента температуры, который достигает максимума при исчезновении диффузионных потоков [7]. Следовательно, причину возникновения подобных эффектов наложения следовало с самого начала искать не во «взаимодействии» потоков, а в суперпозиции сил подобно тому, как это имеет место в механике и электродинамике. Здесь сыграли роковую всё те же условия равновесия (14), согласно которым равенство химических потенциалов в различных частях гетерогенной системы в отсутствие теплового равновесия не обеспечивает прекращения процессов переноса  $k$ -х веществ [11].

Лишь с переходом к неэнтропийным критериям равновесия стало ясно, что и в поливариантных системах (со многими степенями свободы) законы переноса имеют тот же вид, что и законы Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п. с тем лишь отличием, что вместо градиентов температуры, электрического, химического и т.п. потенциалов в них фигурирует равнодействующая  $\mathbf{X}_i$  всех действующих в системе сил  $\mathbf{X}_{ij}$  [3, 19]:

$$\mathbf{J}_i = L_{ii} \mathbf{X}_i = L_{ii} \sum_j \mathbf{X}_{ij}, \quad (21)$$

где  $\mathbf{X}_{ij}$  – компоненты результирующей силы  $\mathbf{X}_i = \sum_j \mathbf{X}_{ij}$ ;  $L_{ii}$  – кинетические коэффициенты, рассматриваемые как некоторые функции термодинамических сил  $L_{ii} = L_{ii}(\mathbf{X}_{ij})$  и термостатических параметров (температуры  $T$ , давления  $p$ , концентраций  $k$ -х веществ и т.д.).

В отличие от матричных законов Онсагера (16), «диагональные» уравнения переноса (21) не требуют постоянства коэффициентов  $L_{ii}$  и потому оказываются справедливыми для более общего случая нелинейных процессов. Нахождение результирующей силы  $\mathbf{X}_i$  на основе условий равновесия (9) позволило предложить новый метод исследования необратимых процессов [19], который не требует составления громоздких уравнений баланса энтропии и не нуждается в применении соотношений взаимности Онсагера  $L_{ij} = L_{ji}$ , нарушающихся в нелинейных системах. Этот метод обобщает ТНП на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия, позволяя в то же время сократить число кинетических коэффициентов  $L_{ij}$  от  $n(n+1)/2$  в ТНП до  $n$ . Его справедливость была проверена на всех классах необратимых процессов, рассматриваемых обычно в этой теории [20].

#### 10. Паралогизм концепции возникновения «порядка» из «хаоса»

Наличие в кинетических уравнениях Онсагера (20) дополнительных коэффициентов  $L_{ij}$  побудило И. Пригожина, впоследствии нобелевского лауреата, ввести вместо понятия частичного (термического, механического, материального и т.п.) равновесия понятие стационарного состояния различного порядка [21]. От равновесия это понятие отличается тем, что в условиях стационарности

$$L_{ij} X_j = -L_{ii} X_i. \quad (22)$$

фигурируют коэффициенты  $L_{ij}$  и  $L_{ii}$ , которые в отличие от условий термодинамического равновесия не являются ни параметрами состояния, ни чисто кинетическими величинами. Тем самым идея Гиббса о нахождении условий неполного (текущего) равновесия, характеризующегося прекращением части протекающих в системе независимых процессов, была заменена представлением о стационарных состояниях различного «порядка». Этот «порядок» определялся числом сил  $X_i$ , искусственно поддерживаемых «внешним принуждением» ( $i < j$ ). Этому неравновесному состоянию И. Пригожин дал название «диссипативной структуры». При этом Пригожин показал, что если внешнее принуждение (искусственное поддержание некоторых движущих сил  $X_i$ ) не позволяет системе достичь равновесия, то она останавливается в стационарных состояниях, характеризующихся исчезновением

«незафиксированных» потоков  $J_j$  (прекращением  $j$ -х процессов) и снижением до некоторого минимума «производства энтропии»  $dS/dt$ . Это положение получило название «принципа минимального производства энтропии», который послужил основой для его теории эволюции неизолированных систем [2].

Из этой теории следовало, что чем интенсивнее диссипация, воспринимаемая после Больцмана как результат стремления системы к «хаосу», тем выше «порядок» стационарного состояния. Иными словами, структура оказывалась тем более упорядоченной, чем интенсивнее была диссипация энергии в ней! В этом смысле все существующие в неживой природе структуры, сохраняющиеся длительное время в отсутствие какой бы то ни было диссипации, следовало бы отнести к... бесструктурным!

Паралогизм этой ситуации заключается также в том, что по Пригожину «порядок» возникает из «хаоса», в то время как 2-й закон термодинамики утверждал обратное. Разрешить этот парадокс удалось, отказавшись от нахождения сил на основе выражения для производства энтропии и перейдя к определению сил как производных от энергии системы [3, 19]. При этом все без исключения аналитические выражения так называемых стационарных эффектов, объясняемые в термодинамике необратимых процессов [7] «наложением» или «взаимным увлечением» разнородных потоков  $\mathbf{J}_i$  и  $\mathbf{J}_j$ , были найдены из условий частичного равновесия. Такое «промежуточное» равновесие является следствием равновесия какой-либо пары сил ( $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$ ), т. е. характеризует определенный «порядок» в ней. При этом степень упорядоченности системы уменьшается по мере исчезновения одного за другим потоков  $\mathbf{J}_i$  и  $\mathbf{J}_j$ , т. е. с приближением её к полному равновесию в согласии с классической термодинамикой. Тот факт, что упорядоченная энергия  $\tilde{U}$  при этом уменьшается, неопровержимо доказывает, что относительный «порядок» в отдельных степенях свободы системы возникает не из «хаоса», а исключительно за счет «разупорядочивания» других степеней свободы.

### 11. Ошибочная оценка эффективности тепловых и нетепловых машин

Осознание тесной взаимосвязи между скоростью процессов переноса энергии и мощностью тепловых и нетепловых машин привело к возникновению в термодинамике XX столетия наряду с теорией необратимых процессов (ТНП) еще одного направления, получившего за рубежом название "термодинамики при конечном времени" (ТКВ) [22]. Это направление выдвигает в качестве одной из важнейших задач выявление предельных возможностей преобразователей различных видов энергии с учетом необратимости реальных процессов. Эта теория, как и ТНП, привлекает извне в термодинамику кинетические уравнения переноса тепла или вещества, поскольку эффективность и мощность тепловых и нетепловых машин зависит от интенсивности энергообмена между рабочим телом и источниками энергии. При наличии в таких машинах потоков как преобразуемой  $J_i$ , так и преобразованной  $J_j$  феноменологические законы процессов преобразования энергии могут быть записаны в виде [3, 23]:

$$X_i = R_{ii} J_i + R_{ij} J_j; \quad (23)$$

$$X_j = R_{ji} J_i + R_{jj} J_j; \quad (24)$$

При этом выполняются соотношения взаимности Онзагера  $R_{ij} = R_{ji}$ . Если законы (23, 24) линейны, т. е. коэффициенты  $R_{ii}$ ,  $R_{ij}$ ,  $R_{ji}$  и  $R_{jj}$  не зависят от сопряженных с ними потоков, эти уравнения можно представить в безразмерной форме, что используется в теории подобия энергетических установок [24]. Для этого рассматривается режим «холостого хода» двигателя, при котором  $J_j = 0$ , а сила  $X_j$  достигает своего предельного значения  $X_{j0}$  (напряжения холостого хода), и режим «короткого замыкания», когда  $X_j = 0$ , а  $J_j$  максимален (равен току короткого замыкания  $J_{jk}$ ). Выражая  $X_{j0}$  и  $J_{jk}$  в соответствии с уравнениями (23) и (24) через феноменологические коэффициенты, и принимая за показатель их эффективности мощностной кпд  $\eta_N = N_j / N_i$  как отношение мощности на выходе  $N_j$  и входе  $N_i$  преобразующего устройства, можно получить критериальное уравнение процесса преобразования энергии вида [3,24]:

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

где  $B = J_j / J_{jk}$ ;  $\Phi = R_{ij} R_{ji} / R_{ii} R_{jj}$  – критерии нагруженности и конструктивности.

При этом в соответствии с требованием положительной определенности матрицы феноменологических коэффициентов, вытекающим из принципа возрастания энтропии, указанные коэффициенты в законах (23) и (24) подчиняются ограничению:

$$(R_{ij} + R_{ji})^2 < 4 R_{ii} R_{jj}. \quad (26)$$

Последнее означает, что коэффициент конструктивности установок, подчиняющихся феноменологическим законам (24,25), не может превышать единицы, что соответствует мощностному кпд установки, равному  $\approx 17.5\%$  [24]. Между тем из опыта известно, что этот кпд для многих установок близок к 80-90%. Причину возникшего противоречия с опытом легко установить, поскольку в обратимых тепловых машинах  $R_{ii}$  и  $R_{jj}$  равны нулю, и  $\Phi = \infty$ . Следовательно, источником ошибки снова стал принцип возрастания энтропии, поскольку ограничение (27) имеет силу только для чисто диссипативных процессов.

### 12. Неприменимость энтропийных критериев к биосистемам

Все реальные процессы в той или иной мере необратимы, поскольку сопровождаются неизбежными потерями (диссипацией энергии). Отсюда – многочисленные попытки приложения теории необратимых процессов (ТНП) к биологическим системам. При этом от внимания исследователей ускользнуло то обстоятельство, что математический аппарат ТНП, основанный на принципе возрастания энтропии, заведомо исключал из рассмотрения обратимую составляющую реальных процессов и потому был в принципе непригоден для этих целей. Негативные последствия таких попыток многообразны [25]. Рассмотрим, например, процессы активного транспорта веществ в биосистемах, т.е. их перенос в сторону повышенной их концентрации (так называемую «восходящую диффузию»). Такие процессы требуют затраты определенной полезной работы, поэтому потоки вещества  $\mathbf{J}_i$  в них всегда направлены против сил диффузии  $\mathbf{X}_i$ , а произведение  $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$  отрицательно. Между тем в выражении для производства энтропии (16) это произведение всегда положительно независимо от знака потока, поскольку

$$dS/dt = \sum_i X_i J_i > 0. \quad (27)$$

Таким образом, ТНП в принципе не может отразить антидиссипативный характер таких явлений, как активный транспорт в биосистемах, процессы структурообразования в них, явления их «самоорганизации» и т.п.

Не менее серьезное противоречие возникает в связи с нарушением в биосистемах одного из важнейших положений ТНП – принципа Кюри, исключающего возможность сопряжения (взаимосвязи) векторных процессов активного транспорта  $k$ -х веществ со скалярными химическими реакциями, использующими эти вещества для получения нужных форм энергии. Основополагающая роль таких процессов для жизнедеятельности биосистем общеизвестна. Между тем убедительных физических аргументов, снимающих это противоречие, ТНП не предлагает.

Выход из положения вновь подсказывает энергодинамика, которая допускает одновременное протекание в системах скалярных и векторных процессов, одни из которых приближают, а другие – удаляют систему от равновесия, и предлагает неэнтропийные критерии их эволюции [6, 25].

### 13. Несовместимость с теорией эволюции

Трудно отыскать более неудачный параметр для анализа процессов эволюции разнообразных живых систем, нежели энтропия Р. Клаузиуса, поскольку она остается неизменной, когда система в целом упорядочивается за счет подвода к ней свободной (упорядоченной) энергии. Иного способа оставаться в стационарном неравновесном состоянии, несмотря на протекание в системе релаксационных процессов, термодинамика не знает. В отсутствие такой «подпитки» термодинамическая система деградирует, а её энтропия  $S$  возрастает, что и составляет существо 2-го закона термодинамики. Иными словами, этот закон отражает только *инволюцию* системы. Именно это дало основание И. Пригожину заявить о «вопиющем противоречии 2-го начала с теорией эволюции биологических систем» [2]. Понимая это, многие исследователи пытаются подменить термодинамическую энтропию её антиподом – неэнтропией или синтропией, или придать понятию энтропии более широкий смысл, вводя статистическую, информационную, математическую, лингвистическую и т. п. энтропию. Однако это отнюдь не снимает отмеченного противоречия.

Означает ли это, что принцип возрастания энтропии неверен? Отнюдь нет. Он просто ограничен и не в состоянии отразить противонаправленности процессов в биосистемах, выражающейся в упорядочивании одних степеней их свободы (или их отдельных частей) и «разупорядочивании» других. Эта особенность эволюции биологических, астрофизических и подобных им систем не могла быть обнаружена 2-м началом термодинамики, выраженным принципом возрастания энтропии, поскольку этот принцип отражает лишь рассеяние энергии в этих процессах – величину сугубо положительную. Между тем протекание таких процессов неизбежно. Чтобы убедиться в этом, выразим полную энергию произвольной изолированной системы  $U$  в виде интеграла  $\int \rho_e dV$  от плотности энергии  $\rho_e$ . Поскольку при любых внутренних процессах, протекающих в такой системе, энергия остается постоянной, её производная по времени  $t$  всегда равна нулю:

$$dU/dt = \int (d\rho_e/dt) dV = 0. \quad (28)$$

Равенство нулю интеграла возможно в двух случаях: когда никаких процессов в системе не происходит ( $d\rho_e/dt = 0$ ), или когда направление энергетических процессов в различных её областях противоположно по знаку. Можно показать, что таким же будет поведение и неизолированных систем, если иметь в виду процессы, не связанные с энергообменом системы. Эту «противонаправленность» не может отразить и теория необратимых процессов, поскольку все составляющие скорости возникновения энтропии в системе – величины положительные. Что же касается принципа «минимума производства энтропии», то и этот критерий при самопроизвольном протекании процессов способен отразить лишь приближение системы к очередному стационарному состоянию меньшего, но не большего «порядка». Таким образом, ни один из существующих критериев не может отразить «самоорганизации» системы, т. е. самопроизвольного упорядочивания каких-либо степеней свободы или областей поливариантной системы. Это позволяет сделать лишь упорядоченная энергия, которая может быть найдена для каждой  $i$ -й степени свободы системы  $\tilde{U}_i = -\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{Z}_i$  по известным параметрам её неоднородности  $\mathbf{X}_i$  и  $\mathbf{Z}_i$ . В таком

случае упорядочивание какой-либо  $i$ -й подсистемы или степени свободы, обусловленное совершением над ними внутренней упорядоченной работы «против равновесия» другими степенями свободы или частями неоднородной системы, подчиняется условию [3, 6]:

$$d\tilde{U}_i = -\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i > 0. \quad (29)$$

Нетрудно видеть, что такие процессы «самоорганизации» протекают тогда, когда поток  $i$ -го энергоносителя  $\mathbf{J}_i = d\mathbf{Z}_i/dt$  направлен навстречу преодолеваемой силе  $\mathbf{X}_i$ , как это имеет место в случае «восходящей» диффузии. Приведенные в [3, 26] примеры такого упорядочивания систем в процессах кристаллизации, взаимной ориентации вращающихся систем, при перераспределении масс во Вселенной и т. п. показывают, что все указанные процессы подчиняются энергетическим критериям эволюции (29). Никаких противоречий с классической термодинамикой при этом не возникает.

Все здесь изложенное свидетельствует о том, что большая часть, если не все паралогизмы термодинамики так или иначе связаны с необоснованной экстраполяцией понятия энтропии и принципа её возрастания [11]. Вопрос заключается в том, как долго ещё мы будем платить эту «дань» нашим заблуждениям.

### Список литературы

1. *Klausius R.* Die mechanische Wärmetheorie. Draundschweig, Bd.I, 1876.
2. *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986.
3. *Эткин В.А.* Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб. Наука, 2008. 409 с.
4. *Базаров И.П.* Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991.
5. *Эткин В.А.* Эксергия как критерий эволюции, равновесия и устойчивости термодинамических систем. // ЖФХ, 1992. Т. 66. № 5. С. 1205...1212.
6. *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.
7. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
8. *Путилов К.А.* Термодинамика. М.: «Наука», 1971.
9. *Эткин В.А.* Многоликая энтропия. // Вестник Дома Ученых Хайфы, 2007. Т.11, с.15-20.
10. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. Ч. 3. О равновесии гетерогенных веществ. : Пер. с англ. М. Л.: Гостехиздат, 1950.
11. *Эткин В.А.* Паралогизмы термодинамики. –Saarbrücken, Palmarium Ac. Publ., 2015.
12. *Кедров Б.М.* Парадокс Гиббса. // М.: Наука, 1969.
13. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes. // Phys. Rev., 1931. 237 (14). P. 405-4 26; 238 (12). P. 2265-2279.
14. *Boltzmann L.* The second law of thermodynamics (1886). // Theoretical Physics and Philosophical Problems, ed. McGinness, 1974.
15. *Ramsey N.F.* Thermodynamics and Statistical mechanics by Negative Absolute Temperature. // Phys. Rev. 1956. V. 103. № 1. P. 279.
16. *Планк М.* Термодинамика. М. Л.: ГИЗ, 1925.
17. *Ott H.* // Zeitschr. Phys., 1963. V. 70. S.75.
18. *Arzelies H.* La crise actuelle de la thermodynamique theorie // Nuovo Cimento, 1966. 41B. P. 61.
19. *Эткин В.А.* О единственности движущих сил необратимых процессов. // Журн. физ. хим., 1989. Т. 63. № 6. С. 1660-1662.
20. *Эткин В.А.* Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов. // Журн. физ. химии, 1991. Т. 65. № 3. С. 642.
21. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 128 с.
22. *Эткин В.А.* К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1990. Вып. 6. С. 120...125.
23. *Эткин В.А.* К термодинамической теории производительности технических систем. // Изв. АН СССР. Энергетика, 2000. № 1. С. 99...106.
24. *Эткин В.А.* Теория подобия энергетических установок. / Сборник научных трудов «Проблемы теплоэнергетики». Саратов, 2012. С. 10-19.
25. *Эткин В.А.* К неравновесной термодинамике биологических систем. // Биофизика, 1995. Т. 40. Вып. 3. С. 668...676.
26. *Эткин В.А.* Эксергия как критерий эволюции, равновесия и устойчивости термодинамических систем. // ЖФХ, 1992. Т.66. № 5. С. 1205...1212.