

# PHYSICS AND MATHEMATICS

## К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ НЕРАВЕНСТВ

Эткин В.А.

Д.т.н., проф.

Тольяттинский государственный университет, Научный центр.

## TO SOLVING THE PROBLEM OF THERMODYNAMIC INEQUALITY

Etkin V.

Prof. Dr.

Togliatti State University, Scientific Center

### Аннотация:

На основе закона сохранения энергии, выраженного через её потоки, показано, что и объединённое уравнение 1-го и 2-го начал классической термодинамики не переходит в неравенство в случае необратимых процессов, если учесть наличие у неоднородных систем дополнительных степеней свободы и существование внутренних источников не только у энтропии, но и у других энергоносителей. Тем самым показано, что термодинамические неравенства порождены попытками учесть необратимость процессов, не учитывая её причины – неоднородности исследуемых систем.

На этой основе получены точные выражения теплоты и работы в открытых неравновесных системах и их диссипативной функции. Вскрыт физический смысл энтропии как термоимпульса и недоказуемость принципа её возрастания в рамках концепции равновесия. Предложены неэнтропийные критерии эволюцией и показана её несовместимость не только с принципом возрастания энтропии, но и с законами сохранения энергоносителей.

### Abstract

Based on the law of conservation of energy, expressed through its flows, it is shown that the combined equation of the 1st and 2nd principles of classical thermodynamics does not go into inequality in the case of irreversible processes, if we take into account the presence of additional degrees of freedom in inhomogeneous systems and the existence of internal sources only at entropy, but also at other energy carriers. Thus, it was shown that thermodynamic inequalities are generated by attempts to take into account the irreversibility of processes, not taking into account its causes - the heterogeneity of the systems under study.

On this basis, exact expressions of heat and work in open nonequilibrium systems and their dissipative functions are obtained. The physical meaning of entropy as a thermal pulse and the unprovability of the principle of its increase in the framework of the concept of equilibrium are revealed. Non-entropic criteria are proposed by evolution and its incompatibility is shown not only with the principle of increasing entropy, but also with the laws of conservation of energy carriers.

**Ключевые слова:** термодинамика; неравенства; необратимость; принцип возрастания энтропии; критерии эволюции; законы сохранения.

**Keywords:** thermodynamics; inequalities; irreversibility; principle of increasing entropy; evolution criteria; conservation laws.

### 1. Введение.

К настоящему времени в естествознании накопилось достаточно фактов, свидетельствующих о том, что природе присуща не только разрушительная, но и созидательная тенденция. Однако как классическая термодинамика [1,2], так и термодинамика необратимых процессов (ТНП) [3,4] по-прежнему приписывает техническим и биологическим системам стремление к «хаосу», а Вселенной – «тепловую смерть». Многочисленные дискуссии о границах применимости второго закона термодинамики, не прекращающиеся до сих пор, так и не дали ответа на причины его неприменимости. Утверждение о «вопиющем противоречии термодинамики с теорией биологической эволюции» [5] сохраняет свою актуальность. В современном естествознании возникла даже новая концепция, утверждающая существование двух диаметрально противоположных физических принципов, управляющих процессами в объектах живой и неживой

природы. Если следовать ей, науке придётся отказаться от представлений о существовании универсальных законов природы, справедливых для любых материальных систем.

Начало возникших трудностей положило, по нашему мнению, деление основоположником классической термодинамики Р. Клаузиусом всех форм энергообмена системы с окружающей средой на теплоту  $Q$  и работу  $W$ , что привело к формулировке закона сохранения энергии в форме [6]:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1)$$

где  $\delta Q$ ,  $\delta W$  – элементарные количества теплоты, подведённой к системе, и работы, совершённой ею.

При этом Р. Клаузиус различал теплоту  $Q$  как количественную меру процесса теплообмена (для краткости «теплоту процесса») и теплоту  $Q^o$ , выделяющуюся в системе вследствие совершения «работы дисгрегации»  $W^o$  (для краткости «теплоту тела»). Их сумму он именовал «полной теплотой», однако после ряда дискуссий её стали называть

«внутренней энергией»  $U$ . Это потребовало нахождения специфической координаты процесса теплообмена  $\delta Q$ , т. е. параметра, с необходимостью изменяющегося в процессе теплообмена и не изменяющегося при протекании процессов иного рода. Такой параметр Р. Клаузиус нашёл, рассматривая цикл обратимой (идеальной) тепловой машины, и назвав его энтропией  $S$ . Однако при этом он обнаружил, что если КПД реальной тепловой машины (включающей источник тепла, его приёмник и рабочее тело) считать меньшим, чем у обратимой, то энтропия такой системы по окончании цикла возрастёт. Таким образом, если в обратимых процессах  $\delta Q = TdS$ , то в необратимых процессах  $\delta Q > TdS$ . В таком случае уравнение (1) должно быть записано в виде:

$$TdS \geq dU + \delta W, \quad (2)$$

где знак « $\geq$ » относится к обратимым процессам, а знак « $>$ » - к необратимым.

С ростом интенсивности процессов неравенства типа (2) усиливаются, и расчёт теплоты  $Q$  и работы  $W$  на основе 1-го и 2-го начал классической термодинамики становится все более неточным. При этом сама эта теория не в состоянии оценить погрешность, связанную с пренебрежением указанными неравенствами, поскольку их точные аналитические выражения остаются неизвестными. Эта проблема усугубляется с переходом к открытым системам и сложным (поливариантным) системам, совершающим помимо работы расширения другие виды работ  $W_k$  (например, работу ввода в систему  $k$ -х веществ и заряда, работу против сил поверхностного натяжения, работу поляризации, намагничивания и т. п.). В этом случае могут изменяться самопроизвольно и массы составляющих систему  $k$ -х веществ  $M_k$  (вследствие внутренних химических превращений), координаты  $\Theta_k$  этих работ (вследствие релаксации системы), а также их импульсы (вследствие действия внешних сил). Это исключает возможность расчёта внешнего энергообмена системы (теплообмена, массообмена и работы) классическими методами, что вынуждает фундаментальные дисциплины ограничиваться изучением обратимых процессов.

В этой связи представляет несомненный интерес показать, что возникновение термодинамических неравенств стало следствием ошибок методологического характера, и предложить способы описания и измерения внешнего энергообмена параметрами не состояния системы, а самого этого процесса. Ниже предлагается решение этой проблемы с позиций термодинамики – локально неравновесной термодинамики процессов переноса и преобразования энергии [7].

## 2. Основное уравнение термодинамики неравновесного континуума

Будем исходить из закона сохранения энергии  $U$  «расширенной системы», включающей объект исследования и окружающую его среду, в форме, предложенной Н. Умовым (1873) [8]:

$$dU/dt + \oint \mathbf{j}_u d\mathbf{f} = 0, \quad (3)$$

где  $U$  – внутренняя энергия объекта исследования (системы) неизменного объёма  $V$ , выделенного из окружающей среды замкнутой поверхностью  $f$ ;  $\mathbf{j}_u$  (Вт м<sup>-2</sup>) – плотность её потока через векторный элемент  $d\mathbf{f}$  её поверхности в направлении внешней нормали  $\mathbf{n}$  (рисунок 1).

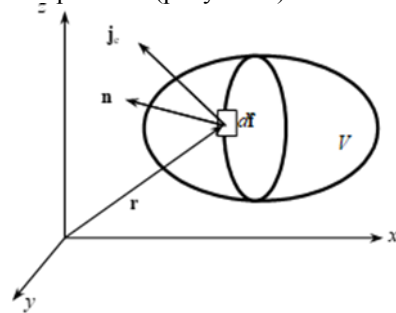


Рис. 1. Поток энергии через границы системы.

Согласно заложенной в это уравнение концепции близкого действия, энергия  $U$  не просто исчезает в одних точках пространства и возникает в других, а переносится какими-либо энергоносителями  $\Theta_k$  ( $k$ -ми веществами в количестве  $N_k$  молей, их массами  $M_k$ , зарядами  $\Theta_e$ , энтропией  $S_k$ , импульсами  $\mathbf{P}_k$  и т. д.) через границы системы. Такая форма закона сохранения энергии учитывает кинетику реальных процессов, не делая при этом никаких предположений относительно механизма переноса энергии и внутренней структуры системы, и потому является наиболее общей.

Учтём теперь, что поток  $\mathbf{j}_u$  складывается из потоков  $\mathbf{j}_{uk}$  энергии  $k$ -го рода  $U_k$ , каждый из которых в свою очередь выражается произведением потока энергоносителя  $\mathbf{j}_k$  на его потенциал  $\psi_k = dU_k/dM$  (удельную энергию), т. е.  $\mathbf{j}_{uk} = \psi_k \mathbf{j}_k = \psi_k \rho_k \mathbf{v}_k$ , где  $\mathbf{v}_k$  – скорость переноса  $k$ -го энергоносителя  $\Theta_k$  через неподвижные границы системы,  $\rho_k = d\Theta_k/dV$  – его плотность. Тогда

$$\mathbf{j}_u = \sum_k \mathbf{j}_{uk} = \sum_k \psi_k \mathbf{j}_k, \quad (k = 1, 2, \dots, K). \quad (4)$$

Воспользовавшись теоремой Гаусса-Остроградского, преобразуем выражение (1) к виду  $dU/dt + \int \nabla \cdot \mathbf{j}_u dV = 0$ . Тогда после разложения  $\nabla \cdot (\psi_k \mathbf{j}_k)$  на независимые составляющие  $\sum_k \psi_k \nabla \cdot \mathbf{j}_k + \sum_k \mathbf{j}_k \cdot \nabla \psi_k$  закон сохранения энергии (1) предстанет в виде:

$$dU/dt + \sum_k \int \psi_k \nabla \cdot \mathbf{j}_k dV + \sum_k \int \mathbf{j}_k \cdot \nabla \psi_k dV = 0, \quad (5)$$

Если вынести за знак интеграла некоторое среднее значение  $\Psi_k$  потенциала  $\psi_k$  и среднее значение  $\mathbf{X}_k$  локальной термодинамической силы  $\mathbf{x}_k = -\nabla \psi_k$ , выражаемой отрицательным градиентом потенциала  $\psi_k$ , то уравнение (3) можно представить через параметры системы в целом, как это принято в классической термодинамике [2]:

$$dU/dt + \sum_k \Psi_k \mathbf{J}_k - \sum_k \mathbf{X}_k \mathbf{J}_k = 0. \quad (\text{Вт}) \quad (6)$$

Здесь  $\mathbf{J}_k = \oint \mathbf{j}_k d\mathbf{f} = \int \nabla \cdot \mathbf{j}_k dV$  – скалярный поток  $k$ -го энергоносителя из системы, соответствующий понятию его «расхода»;  $\mathbf{J}_k = \int \rho_k \mathbf{v}_k dV = \Theta_k \bar{\mathbf{v}}_k$  – векторный поток этого же энергоносителя, соответствующий понятию его импульса.

Выражение (6) делит энергообмен системы с окружающей средой на две принципиально различные части. Первая сумма характеризует количественное изменение энергии  $k$ -го энергоносителя  $U_k = \int \psi_k \rho_k dV$ , вызванное добавлением энергоносителя  $\Theta_k$ , вторая – качественное изменение этой энергии, обусловленное изменением его потенциала  $\psi_k$ . Эти две категории процессов энергообмена именуются в термодинамике *энергопереносом* и *энергопревращением* [7].

В равновесных системах ( $X_k, x_k = 0; \Psi_k = \psi_k$ )  $J_k = \oint \mathbf{j}_k d\mathbf{f} = -d\Theta_k/dt$ , и выражение (6) переходит в объединённое уравнение 1-го и 2-го законов классической термодинамики поливариантных систем в форме обобщённого соотношения Гиббса [4]:

$$dU = \sum_k \psi_k d\Theta_k. \quad (7)$$

Частным случаем этого выражения является классическое соотношение Гиббса для открытых многокомпонентных систем [2]:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (8)$$

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

Как видим, закон сохранения энергии неравновесных систем в форме (6) не переходит в неравенство, несмотря на явный учёт в нём нестатичности (необратимости) рассматриваемых процессов. Это решает важнейшую «проблему термодинамических неравенств», которая до сих пор препятствовала приложению термодинамики к реальным (протекающим с конечной скоростью) процессам и другим фундаментальным дисциплинам. Благодаря нахождению потоков  $\mathbf{J}_k$  и сил  $\mathbf{X}_k$  на более общей основе закона сохранения энергии (6) открывается возможность распространить понятия и методы учёта необратимости ТНП на системы, осуществляющие целенаправленное преобразование энергии [7].

Немаловажно и то, что это уравнение возвращает в термодинамику понятие силы, ставшей в ней излишним в связи с квазистатичностью исследуемых процессов. При этом она придаёт силам  $\mathbf{X}_k, \mathbf{x}_k$  и обобщённым скоростям процессов (потокам  $\mathbf{J}_k, \mathbf{j}_k$ ) единый и однозначный смысл средней и локальной напряжённости поля соответствующего энергоносителя  $\Theta_k$  и его импульса. При этом любой из этих импульсов может быть разложен на поступательную, вращательную и колебательную составляющую. Таким образом, общее число степеней свободы поливариантной системы равно  $3K$  и может достигать сколь угодно большим, хотя и конечным. Наряду с исключением какого бы то ни было произвола в выборе потоков  $\mathbf{J}_k$  и сил  $\mathbf{X}_k$  это позволяет создать единую систему физических величин, для всех фундаментальных дисциплин, что открывает перспективу подлинной революции в метрологии.

Однако здесь мы ограничимся лишь теми из следствий устранения неравенств, что затрагивают основы самой термодинамики.

### 3. Нахождение точных выражений теплоты и работы в открытых системах.

Решение проблемы термодинамических неравенств предполагает прежде всего нахождение аналитических выражений для теплообмена, массообмена и работы в условиях одновременного протекания в системе этих процессов. Начнём с определения понятия теплоты процесса  $Q$  в условиях открытых неравновесных систем. В классической термодинамике её нередко определяют как «то, что не работа», т. е. «по обратному балансу». Так поступают и в термодинамике необратимых процессов (ТНП), где поток тепла  $\mathbf{J}_q$  и его плотность  $\mathbf{j}_q$  находят, вычитая из потока внутренней энергии, связанный с диффузией  $k$ -х веществ через границы системы (т. е. с избирательным массообменом) [3,4]. Такое определение соответствует пониманию теплоты в открытых системах как той части энергообмена, которая не связана с переносом вещества через границы системы [1]. Однако в нахождении этой части имеется серьёзная разноречивость. Чаще других в качестве вектора теплового потока принимают величину [9]:

$$\mathbf{J}_q = T(\mathbf{j}_s - \sum_k \mu_k \mathbf{j}_k), \quad (9)$$

где  $\mathbf{j}_s, \mathbf{j}_k$  – плотность потока энтропии и  $k$ -го вещества.

Однако поскольку в открытых системах и конвективный перенос энергии зависит от условий протекания процесса, одни авторы предлагают вычитать из полного изменения энтропии системы  $dS$  член  $\sum_k s_k dN_k$ , другие – член  $\sum_k h_k dN_k$ , третьи – член  $\sum_k u_k dN_k$  (где  $s_k, h_k$  и  $u_k$  – соответственно парциальная молярная энтропия, энтальпия и внутренняя энергия  $k$ -го вещества [9]). Естественно, это приводит к неоднозначному вычислению теплообмена.

Не лучшим образом обстоит дело и с работой расширения в открытых системах, поскольку изменение плотности  $\rho_k$  в них может произойти и в случае неизменного объёма. Это предъявляет к координатам независимых процессов требование неизменности их при одновременном протекании других независимых процессов. Применительно к открытым системам это требование означает, что координаты теплообмена и работы в (1) должны быть представлены через параметры, действительно остающиеся неизменными в условиях ввода  $k$ -х веществ. Очевидно, что полная энтропия  $S$  и объём системы  $V$  не являются такими величинами, поскольку они изменяются и при массообмене. Не являются ими и удельные энтропия  $s$  и объём смеси  $v$ , так как они изменяются и при диффузии  $k$ -х веществ (т. е. с изменением состава системы). Наконец, не могут служить координатами теплообмена и работы в открытых системах также и парциальные молярные энтропии и объём  $k$ -х компонентов  $s_k$  и  $v_k$ , поскольку и они изменяются с изменением состава системы.

Чтобы преодолеть возникшие трудности, необходимо вычесть из полного приращения  $S$  и  $V$  не только ту их часть  $\sum_k s_{ko} dN_k$  и  $\sum_k v_{ko} dN_k$ , которая обусловлена переносом через границу системы чистых  $k$ -х веществ с удельной энтропией  $s_{ko}$  и объёмом  $v_{ko}$ , но и ту часть  $(s_k - s_{ko})$  и  $(v_k - v_{ko})$ , которая

обусловлена тепловыми и объёмными эффектами, возникающими при диффузии взаимодействующих компонентов в самой системе, т. е. их внутренними источниками [10]. Эта часть выражается разностью между действительным приращением энтропии и объёма смеси при вводе моля  $k$ -го вещества (характеризуемым парциальной молярной энтропией  $s_k$  и парциальным молярным объёмом  $v_k$ ) и соответствующими им значениями  $s_{ko}$  и  $v_{ko}$  для чистых веществ, из которых составлена смесь. Такой подход соответствует выбору в качестве координаты теплообмена и работы энтропии  $s_{ko}$  и объёма  $v_{ko}$  обратимо составленной смеси (компоненты которой не взаимодействуют или отделены друг от друга подвижной теплопроводящей перегородкой). Поскольку эти параметры являются функциями только температуры и давления, это соответствует классическому определению теплоты и работы в закрытых многокомпонентных системах в отсутствие процессов смешения.

Результатом такого определения является следующие выражения для потока тепла  $\mathbf{j}_q$  и импульса объёмной деформации  $\mathbf{j}_v$  [10]:

$$\mathbf{j}_q = T \sum_k \rho_{so} \mathbf{v}_{so} = T \mathbf{j}_{so}; \mathbf{j}_v = \sum_k \rho_{ko} \mathbf{v}_{ko} = p \nabla \square \mathbf{v}_o, \quad (10)$$

где  $T, p$  – локальные значения абсолютной температуры и давления на данном участке границы системы;  $\rho_{ko}, \rho_{so}$  – плотность  $k$ -го компонента и его энтропии;  $\mathbf{v}_s = \sum_k \rho_{so} \mathbf{v}_{so}$ ;  $\mathbf{v}_v = \sum_k \rho_{ko} \mathbf{v}_{ko}$  – локальные скорости переноса энтропии и перемещения границы системы.

#### 4. Несостоятельность гипотезы локального равновесия

Отсутствие в классической термодинамике понятия силы  $\mathbf{X}_k$  и времени  $t$  как физического параметра существенно затруднило нахождение в ней критериев условий равновесия и стационарности, вынудив прибегать для этого к условиям экстремальности энтропии и ряда других термодинамических потенциалов. Этот недостаток был преодолен созданием в XX столетии теории необратимых процессов (ТНП), где обобщённые скорости различных релаксационных процессов в адиабатически изолированных системах (потоки  $\mathbf{J}_i$ ) выражались производными по времени некоторых параметров  $A_i$ , а обобщённые силы  $X_k$  – производными по этим потокам от энтропии системы  $S$  [11]. Однако при этом возникли серьёзные трудности, связанные с отсутствием в термодинамике и других фундаментальных дисциплинах таких параметров  $A_i$ . Прогресса в этом направлении удалось достичь благодаря введению И. Пригожиным гипотезы локального равновесия (ГЛР) [5]. Эта гипотеза предполагала наличие равновесия в элементах пространственно неоднородных систем (несмотря на протекание в них макропроцессов), возможность описания их состояния тем же набором переменных, что и в равновесии (несмотря на появление скалярных  $X_i$  и векторных  $\mathbf{X}_i$  «термодинамических» сил) и справедливость для этих элементов всех уравнений равновесной термодинамики (несмотря на неизбежный переход их в неравенства в случае нестатических процессов). Несмотря на столь глубокую внутреннюю противо-

речивость, эта гипотеза позволяла находить выражения для искоемых термодинамических сил и потоков, и на их основе обосновывать все другие положения ТНП. Правда, для этого пришлось прибегнуть к составлению на основе других фундаментальных дисциплин громоздких уравнений баланса энергии, массы, заряда и импульса, из которых можно было затем составить уравнение баланса энтропии и найти «производство» энтропии его на множители  $X_i$  и  $\mathbf{J}_i$  найти искоемые переменные неравновесного состояния [4].

Между тем этой наиболее трудоёмкой процедуры можно было избежать, заведомо признав необходимость введения дополнительных параметров для задания состояния неоднородного континуума. Действительно, в общем случае неравновесных систем координаты независимых процессов  $\Theta_k$  могут изменяться как в результате переноса соответствующего им энергоносителя через границы системы  $d_e \Theta_k / dt = -\square \mathbf{J}_k = -\int \nabla \cdot \mathbf{j}_k dV$ , так и вследствие наличия их источника внутри самой системы  $d_i \Theta_k / dt = \int \sigma_k dV$  с плотностью  $\sigma_k$ :

$$d \Theta_k / dt = d_e \Theta_k / dt + d_i \Theta_k / dt = -\int \nabla \cdot \mathbf{j}_k dV + \int \sigma_k dV \quad (11)$$

В частности, числа молей  $k$ -х химических элементов или их соединений  $N_k$  изменяются в ходе химических реакций, импульсы  $\mathbf{P}_k = M_k \mathbf{v}_k$  любых  $k$ -х веществ – под влиянием далекодействующих сил, объём  $V$  – при расширении в пустоту без совершения работы, и т. д. Если подставить уравнения баланса (11) в (6), получим:

$$dU/dt = \sum_k \Psi_k d \Theta_k / dt - \sum_k \int \Psi_k \sigma_k dV + \sum_k \mathbf{X}_k \mathbf{J}_k. \quad (\text{Вт}) \quad (12)$$

Отсюда непосредственно следует основополагающее для ТНП уравнение связи источников различных энергоносителей  $\Theta_k$  с термодинамическими силами  $\mathbf{X}_k$  и потоками  $\mathbf{J}_k$  в условиях стационарных необратимых процессов ( $dU/dt = 0$ ;  $d \Theta_k / dt = 0$ ):

$$\sum_k \int \Psi_k \sigma_k dV = \sum_k \int \mathbf{X}_k \mathbf{j}_k dV \text{ или } \sum_k d_i \Theta_k / dt = \sum_k \mathbf{X}_k \mathbf{J}_k. \quad (13)$$

Согласно этому соотношению, возникающие в неравновесных системах силы  $\mathbf{X}_k$  и потоки  $\mathbf{J}_k$  изменяют не только энтропию системы, но и другие формы движения в системе. При этом знак произведения  $\mathbf{X}_k \mathbf{J}_k$  может быть различным: для релаксационных процессов он положителен ( $\mathbf{X}_k \mathbf{J}_k > 0$ ), для работы, совершаемой «против равновесия» в системе – отрицателен ( $\mathbf{X}_k \mathbf{J}_k < 0$ ). Это вскрывает ограниченность ТНП, оперирующей понятием «производства» энтропии ( $\Psi_k \equiv T$ ;  $\int \sigma_s dV = d_i S / dt$ ) и потому учитывающей лишь релаксационную составляющую реальных процессов.

#### 5. Недопустимость превращения энтропии в «козла отпущения» за любую и всякую необратимость.

Частным случаем выражения (13) в условиях, когда все другие энергоносители  $\Theta_k$  подчиняются законам сохранения ( $\sigma_k = 0$  при  $k \neq s$ ) является уравнение баланса энтропии

$$dS/dt = d_e S/dt + d_i S/dt = -\int \nabla \cdot \mathbf{j}_s dV + \int \sigma_s dV \quad (14)$$

где  $d_e S, d_i S$  – изменения энтропии  $dS$ , обусловленные соответственно теплообменом системы и её «производством» вследствие необратимости [9]. При этом (13) принимает вид диссипативной функции

$$Td_i S/dt = \sum_k X_k J_k > 0. \quad (15)$$

Этот ореол «исключительности» до сих пор привлекает к энтропии как специалистов, так и дилетантов. Между тем можно показать, что энтропия – это просто импульс колебательного движения частиц вещества  $P = Mv$ , утративший свою векторную природу вследствие хаотичности теплового движения [7]. Это количество движения существует у любого из энергоносителей  $\Theta_k$  в любом их агрегатном состоянии, переходя в импульс упорядоченного поступательного и вращательного движения при приложении внешних сил. Поэтому у него также имеются и источники, и стоки в зависимости от знака произведения  $X_k J_k$ . Это вполне согласуется как с молекулярно-кинетической трактовкой температуры как усреднённой скорости неупорядоченного движения частиц, так и со статистико-механической трактовкой энтропии как меры количества хаотического движения, которое может убывать не только при конвективном переносе количества движения через границы системы (т. е. при теплообмене), но и при его переходе в упорядоченное движение (в импульс  $P = Mv$ ). Что же касается локально равновесных систем ( $x_k = 0$ ) то в них согласно (13) не могут возникнуть ни источники, ни стоки каких-либо параметров.

Таким образом, одностороннее возрастание энтропии, т. е. отсутствие у неё стока  $\sigma_s < 0$ , никоим образом не следовало из соотношения (13). Это обстоятельство обнаруживает ошибочность данного Клаузиусом обоснования принципа возрастания энтропии. Наиболее общим и кратчайшим путём это можно показать, опираясь на свойства энергии  $U$  и энтропии  $S$  как функции состояния. Согласно (6), любая  $k$ -я форма энергии  $U_k = U_k(\Theta_k)$ , т. е. является функцией количества движения данного рода, характеризуемого энергоносителем  $\Theta_k$  (массой  $M$ , энтропией  $S$ , зарядом  $Z$ , импульсом  $P$  и т. п.). Следовательно, энергия поливариантной системы  $U = \sum_k U_k$  как функция её состояния имеет вид  $U_k = U(M, S, V, Z, P)$ . В таком случае, рассматривая энтропию  $S$  как обратную функцию

$$S = S(U, M, V, Z, P) = const. \quad (16)$$

в силу законов сохранения энергии  $U$ , массы  $M$ , объёма  $V$  и заряда  $Z$  и импульса  $P$  изолированной системы непосредственно убеждается в том, что и её энтропия  $S$  также остаётся неизменной. Таким образом, оставаясь в рамках равновесной термодинамики, обосновать принцип возрастания энтропии невозможно [12].

Иное дело, если в число переменных состояния исследуемой системы входят не сохраняющиеся параметры, например, термодинамические силы  $X_k$ , т. е.  $U = \sum_k U_k(\Theta_k, X_k)$ . Тогда и принцип возрастания энтропии легко докажем, поскольку он непосредственно вытекает из соотношения (14). Однако в таком доказательстве уже не будет никакой необходимости, поскольку сами эти дополнительные параметры  $X_k$  являются более информативными, простыми и наглядными критериями эволюции, чем энтропия. Изменение их абсолютной величины непосредственно отражает как инволюцию (деградацию) систем, так и их эволюцию:

$$d|X_k| > 0 \text{ (эволюция); } d|X_k| < 0 \text{ (инволюция),} \quad (17)$$

причём для каждой  $k$ -й степени свободы поливариантной системы в отдельности, что недоступно энтропии [12]. Таким образом, мы ещё раз убеждаемся в том, что причиной несостоятельности предложенного Р. Клаузиусом и его многочисленными последователями «доказательств» принципа возрастания энтропии явилась их попытка учесть необратимость, не учитывая её причины – неоднородности исследуемых систем.

### 6. Несовместимость принципа возрастания энтропии с эволюцией

Под эволюцией системы традиционно понимается её развитие, усложнение, приобретение новых степеней свободы и способности приспособляться к изменяющимся условиям окружающей среды. В таком случае предписываемая выражением (15) деградация «расширенной» системы, включающей окружающую среду, действительно вступает в «вопиющее противоречие» с эволюцией. Согласно (13), природе присущи как разрушительные, так и созидательные тенденции. Иными словами, любая  $k$ -я степень свободы поливариантной системы может как возникать в процессе эволюции, так и исчезать в процессе инволюции. Иначе и быть не может, поскольку само понятие эволюции предполагает наличие источников  $\sigma_k$  у любых энергоносителей  $\Theta_k$ , а их перенос из окружающей среды заведомо исключён отсутствием в ней тех свойств, что зарождаются в системе благодаря структурным изменениям в ней.

Однако существование таких источников до настоящего времени исключается «законами» сохранения массы, импульса, заряда, которые принимаются современной физикой за фундаментальные и имеющие такой же статус, что и закон сохранения энергии. Наиболее общим основанием для такого рода утверждений служит теорема Нётер, согласно которой эти законы являются следствием однородности и изотропности пространства и времени [13]. Однако сама эта исходная посылка имеет постулативный характер и относится, вообще говоря, к пространству, а не к заполняющей его материи. Плотность последней, согласно современным данным, колеблется от  $\sim 10^{-27}$  г см<sup>-3</sup> в областях, Вселенной, свободных от обычного (барионного) вещества, до  $\sim 10^{18}$  г см<sup>-3</sup> в «белых карликах» [14]. В таких условиях не может быть речи и об однородности пространства, поскольку его «кривизна» определяется согласно ОТО именно наличием в нём массы. В механике о несовместимости законов сохранения энергии и импульса свидетельствует сам закон силы  $F = dP/dt$ , в котором роль источника импульса  $P$  (т. е. той части его изменения, которая не связана с переносом через границы системы) в выражении (13) являются внутренние силы  $X_k$  [15].

О том, что несовместимость эволюции с законами сохранения энергоносителей  $\Theta_k$  касается и массы  $M$  обычного (барионного) вещества, свидетельствуют недавние открытия в области астрономии. Они привели к однозначному выводу, что не менее 95% массы Вселенной является «скрытой»,

поскольку она не участвует в тепловом и электромагнитном излучении и не наблюдаема. Это та самая материя, которую три столетия именовали эфиром, а после его изгнания из физики подменили ещё более неопределёнными понятиями «физического вакуума», «поля материи», «тёмной», материи энергии, «квинтэссенцией» и т. п. О ней достоверно известно только то, что она имеет отличную от нуля плотность  $\rho_0$ , и что именно из неё образовались все известные формы обычного (наблюдаемого) вещества Вселенной. Это означает, что и его масса  $M$  имеет источники  $dP/dt$ , обусловленные конденсацией небарионной части материи Вселенной (изоляция от которой не существует).

Таким образом, любые энергоносители  $\Theta_k$ , включая энтропию  $S$ , подчиняются соотношению (13) и в соответствии со знаком произведения  $X_k J_k$  имеют как источники, так и стоки. Это означает, что и энтропия как экстенсивная мера хаотического движения возникает и исчезает вместе с барионной формой материи в процессе её кругооборота во Вселенной. Тем самым «вопрос о физических основаниях закона монотонного возрастания энтропии» [16] можно считать снятым.

#### Список литературы:

1. Ястржембский А. С. Термодинамика и история ее развития. М.: Энергия, 1966. 673 с.
2. Базаров И.П. Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991, 375 с.
3. Де Гроот С.Р., Мазур Р. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964, 456 с.
4. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1974, 304 с.
5. Пригожин И. Время, структура и флуктуации (нобелевская лекция по химии 1977 года) // Успехи физических наук. 1980. Т. 131. С.185–207.
6. Клаузиус Р. Механическая теория теплоты // Второе начало термодинамики. М.: Гостехиздат, 1934. С. 63–99.
7. Эткин В.А. Термокинетика (Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии). Тольятти, 1999; Etkin V. Thermokinetics (Synthesis of Heat Engineering Theoretical Grounds).- Haifa, 2010.
8. Умов А. И. Избранные сочинения. М. Л., 1950; Umov A. I. Selected Works. M.L., 1950. p. 203.( С. 203).
9. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
10. Эткин В.А. // Известия Сиб. Отд. АН СССР. Серия техн. Наук. 4(15).1988.34-38.
11. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. //Phys. Rev., 1931. – **237**(14). – P.405...426; **238**(12). – P.2265...2279.
12. V.A. Etkin. New Criteria of Evolution and Involvement of the Isolated Systems. // International Journal of Thermodynamics (IJOT) 2018, 21(2), pp. 120-126, doi: 10.5541/ijot.341037
13. Нётер Э. Инвариантные вариационные задачи // Вариационные принципы механики / под ред. Полак Л. С. М., Физматлит, 1959. 613-614.
14. Bahcall, Neta A. Large-scale structure in the universe indicated by galaxy clusters. // Annual review of astronomy and astrophysics. 26(1988). 631—686.
15. Эткин В. О несовместимости законов сохранения энергии и импульса. //Annali d'Italia, 3(2020).41-47.
16. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика.-М.: Наука, 1964. 567 с.