

## THERMODYNAMIC PATH TO UNIFIED PHYSICS

**Etkin V.A.**

*D-r Techn. Sc., prof.*

(Togliatti State University, RF)

ORSD ID 0000-0003-2815-1285

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПУТЬ К ЕДИНОЙ ФИЗИКЕ

**Эткин В. А.**

*Д.т.н., проф.*

(Тольяттинский гос. университет, РФ)

ORSD ID 0000-0003-2815-1285

### **Abstract**

The report contains an analysis of the advantages of the thermodynamic direction in the development of physics of the 20th century, also marked by Nobel Prizes, but alternative to the theory of relativity and quantum mechanics. Such is the thermodynamics of irreversible processes (TIP), which has enriched theoretical thought with a number of new principles of a general physical nature. The specifics of TIP are described, its shortcomings are analyzed, and a non-hypothetical and non-postulate way of substantiating its most important provisions is proposed, which returns the status of indisputable truths to the consequences of thermodynamics. The non-trivial consequences of this kind of theory, called thermokinetics for brevity, and its contribution to the paradigm of the 21st century is discussed.

### **Аннотация**

Доклад содержит анализ преимуществ термодинамического направления развития физики XX столетия, также отмеченного нобелевскими премиями, но альтернативного теории относительности и квантовой механике. Такова термодинамика необратимых процессов (ТНП), обогатившая теоретическую мысль рядом новых принципов общезначимого характера. Излагается специфика ТНП, анализируются её недостатки и предлагается безгипотезный и беспостулативный путь обоснования её важнейших положений, возвращающий следствиям термодинамики статус непреложных истин. Обсуждаются нетривиальные следствия такого рода теории, названной для краткости термокинетикой, и её вклад в парадигму XXI века.

**Keywords:** nonequilibrium thermodynamics, irreversible processes, transfer laws, reciprocity relations, superposition effects.

**Ключевые слова:** неравновесная термодинамика, необратимые процессы, законы переноса, соотношения взаимности, эффекты наложения.

### **1. Введение**

Когда говорят о революции в физике XX столетия, то обычно имеют в виду квантовую механику (КМ) и теорию относительности (СТО и ОТО). Между тем наряду с ними в первой трети того же столетия возникла ещё одна не менее фундаментальная теория – термодинамика необратимых процессов (ТНП). Эта теория возникла на основе пионерских работ будущего лауреата Нобелевской премии датчанина Ларса Онзагера как теория скорости релаксационных процессов, названная им «квазитермодинамикой» [1]. Предмет её исследования (релаксационные процессы) входил в компетенцию и классической термодинамики [2]. Однако последняя рассматривала только равновесные (однородные) системы и квазистатические (бесконечно медленные) процессы, т. е. была фактически

*термостатикой*. Квазитермодинамика, напротив, предложила метод описания кинетики необратимых процессов, т. е. относилась к ней как *динамика к статике*.

ТНП вернула в термодинамику понятие силы, утраченное со времён С. Карно, и тем самым придала термодинамике способность объяснять причины возникновения того или иного процесса, его направление, скорость протекания, конечный результат и т. д. Это было весьма кстати в связи с накопленным багажом эффектов, возникающих при одновременном протекании нескольких разнородных необратимых процессов. Многие из них казались весьма странными с позиций классической термодинамики, поскольку возникали самопроизвольно, но протекали в направлении, удаляющем систему от состояния равновесия. Общеизвестными примерами такого рода являются «активный транспорт» вещества в биологических системах, т. е. перенос вещества в направлении возрастания его концентрации, «сопряжённые» циклические реакции Белоусова-Жаботинского, приводящие к непрерывному изменению состава и цвета гетерогенной реагирующей смеси, «восходящая диффузия» в металлах, приводящая к усилению неоднородности распределения примесей в сплавах, и т. п.

ТНП обогатила физическую мысль XX столетия установлением количественных и качественных критериев взаимосвязи разнородных процессов, и установила принципиальную возможность самоорганизации в системах, далёких от равновесия. Тем самым она вызвала широкий интерес исследователей многих стран [3-12], что привело к заметному усилению роли термодинамических концепций в теоретической физике XX столетия. Это вполне соответствовало ожиданиям А. Эйнштейна, который считал классическую термодинамику «единственной теорией общего содержания, следствия которой никогда и никем не будут опровергнуты» [13]. Вклад ТНП в парадигму XX столетия был оценён присуждением двух Нобелевских премий (Л. Онзагер, 1968, И. Пригожин, 1977).

Таким образом, к середине XX столетия на авансцену вышли уже три новых теории, которые стали развиваться независимо, не имея практически никаких точек соприкосновения. Каждая из этих теорий имела свою понятийную систему, свой



математический аппарат и свои модельные представления о «механизме» протекающих процессов и строении вещества. Каждая из них базировалась на ряде дополнительных гипотез и постулатов, часть которых в принципе не могла быть подтверждена опытом при существующем уровне технических средств. Эти теории развивались независимо, не имея практически никаких точек соприкосновения и не дополняя друг друга. Скорее наоборот, они напоминали лебедя, рака и щуку из известной басни Крылова. Разногласия между ними были настолько велики, что синтез хотя бы двух первых из них – КМ и ОТО – воспринималось бы современниками как «Великое объединение» (А. Эйнштейн). Однако его 30-летние попытки совместить их друг с другом не имели, как известно, успеха. Наступил

застой, который лишь некоторые особо консервативные исследователи называют «кризисом непонимания», большинство же учёных считает кризисом *теоретической физики*.

В этих условиях представляет интерес другой путь преодоления существующих трудностей. Он состоит в поиске причин, вынудивших исследователей отказаться от некогда единой (классической) физики, и в поиске способа их устранения с позиций сегодняшнего дня с сохранением и приумножением тех завоеваний, которых добились эти теории. Такая постановка вопроса вполне закономерна, поскольку классическая физика накануне квантово-релятивистской революции практически не имела проблем. Известно высказывание на этот счёт выдающегося физика В. Томсона (лорда Кельвина), который в одном из докладов назвал лишь «два облачка» на физическом небосклоне накануне XX столетия. Не менее любопытно воспоминание М. Планка, обратившегося в молодости за

советом к одному из крупных физиков того времени по поводу своего намерения посвятить себя физике. Профессор тогда заявил ему, что «в физике больше делать нечего».

Возникает естественный вопрос: что же послужило причиной столь резкого отказа от классических представлений? Я посвятил выяснению этого вопроса в отношении классической термодинамики не менее 50 лет своей жизни, докторскую диссертацию, ряд монографий и множество статей, часть и которых и является объектом сегодняшней презентации. Ведь именно теория теплового излучения послужила одной из основных причин кризиса, приведшего к замене классической механики на квантовую. Именно классическая термодинамика была антиподом теории относительности, поскольку оперировала понятиями абсолютной температуры, давления и энтропии, и не нуждалась в инерциальных системах отсчёта (ИСО), поскольку имела дело с внутренней энергией, по определению не зависящей от движения или положения систем относительно окружающей среды (ОС).

В этом докладе я хочу поделиться результатами своих исследований, приведших меня к выводу о необходимости вернуться к состоянию физики накануне квантово-релятивистской революции и с позиций сегодняшнего дня попытаться устранить те препятствия, которые казались непреодолимыми в начале XX столетия. При этом я ограничусь лишь теми вопросами, которые касаются термодинамики.

## 2. Специфика термодинамики необратимых процессов

Процессы рассеяния энергии рассматривались в термодинамике Р. Клаузиуса с момента её возникновения (середина XIX столетия). Однако расчёт скорости и мощности этих процессов стал возможен только на основе формализма Л. Онзагера [1]. Как и Р. Клаузиус, он рассматривал энтропию как «козла отпущения» за любую и всякую необратимость. Однако в отличие от термостатики он стал рассматривать скорость возрастания энтропии при приближении адиабатически изолированной системы к равновесию  $dS/dt$ . При этом он предположил существование некоторых параметров  $A_i$ , характеризующих отклонение состояния системы от равновесия, и ввёл понятие обобщённой скорости процесса релаксации  $J_i = dA_i/dt$  как производной от этого параметра по времени  $t$ , назвав её не вполне оправданно потоком. Следом он ввёл понятие термодинамической силы  $X_i = dS/dJ_i$  как производной от энтропии  $S$  по этим скоростям, понимая под ней причину возникновения релаксационного процесса. Это позволило представить скорость возрастания энтропии  $dS/dt$  в виде произведения разнородных потоков  $J_i$  и сил  $X_i$  как экстенсивных и интенсивных мер процесса рассеяния энергии. Тем самым термодинамике возвращалась способность объяснять причину возникновения того или иного релаксационного процесса, направление и скорость его протекания, конечное состояние системы и т. п.

Принципиально новым для термодинамики и физической кинетики в этой теории явился «постулат линейности», согласно которому каждый из релаксационных потоков  $J_i$  возникает под действием *всех имеющихся в системе термодинамических сил*  $X_j$ , линейно возрастая с увеличением любой из них [1]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (1)$$

Здесь  $L_{ij}$  – постоянные коэффициенты, названные им феноменологическими и характеризующие проводимость системы по отношению к  $j$ -й приложенной силе  $X_j$ .

Строго говоря, ни линейные законы (1), ни коэффициенты  $L_{ij}$  в них не имели статуса феноменологических (основанных на опыте), поскольку во всех известных к тому времени законах теплопроводности, диффузии, электропроводности, вязкого трения и т. п. фигурировала единственная и одноимённая потоку движущая сила, а коэффициенты пропорциональности не были постоянными величинами. Более того, матричная форма законов Онзагера (1) содержала возведённое в квадрат число таких коэффициентов  $L_{ij}$ . Тем

не менее его теория позволяла объяснить обнаруженные ранее термомеханические, термохимические, термоэлектрические и др. эффекты «наложением» дополнительных составляющих  $J_{ij} = L_{ij}X_j$  потока  $J_i = \sum_j J_{ij}$ , возникающих под действием «инойродных» сил  $X_j$ . Такое объяснение показалось обоснованным и востребованным, поскольку «эффекты наложения» стали к этому времени широко использоваться в ряде технологий и методов измерения. Достаточно сослаться на термоэлектрические эффекты Пельтье и Зеебека, используемые в термопарах и холодильных установках, на явление обратного осмоса, лежащего в основе современной технологии опреснения воды, на термомагнитный эффект Холла, используемый в магнитометрах, и на электромагнитные явления, послужившие основой для большинства технологий XX века. Впоследствии эта идея была распространена и на другие явления, породив представление о «синергетизме» реальных процессов (от греч. *synergia* - содействие) [14].

Однако поскольку параметры  $A_i$  в равновесной термодинамике того времени заведомо отсутствовали, теория Онзагера длительное время оставалась неким формализмом. Положение изменилось, когда И. Пригожин предложил находить потоки  $J_i$  и силы  $X_j$  из других фундаментальных дисциплин (механики, физической химии и кинетики, электродинамики и т. п. [3]. При этом возникли трудности иного рода, поскольку этим дисциплинам было чуждо понятие энтропии и скорости её возрастания. Поэтому И. Пригожину пришлось пойти на ряд допущений. Главным из них явилась гипотеза локального равновесия (ГЛР), согласно которой элементы неравновесного континуума находятся в состоянии локального равновесия (несмотря на протекание в них релаксационных процессов), а их состояние характеризуется тем же набором переменных, что и в равновесии (несмотря на наличие в них градиентов потенциалов), так что для них справедливы основные уравнения равновесной термодинамики (опять-таки несмотря на неизбежный переход их в неравенства). При всей своей противоречивости эта гипотеза позволяла находить параметры, ответственные за «производство энтропии» в системе. Используется она (в неполном объёме) и в других фундаментальных дисциплинах, которые дробят ОИ на бесконечное число элементарных объёмов в оправдание их однородности.

Далее, И. Пригожину пришлось ограничиться стационарными необратимыми процессами, при котором неравновесное состояние системы поддерживается внешним принуждением (внешними силами). В таком случае энтропия системы оставалась неизменной вследствие взаимной компенсации «производства энтропии»  $d_iS/dt > 0$  и экспорта тепла из системы ( $d_eS/dt < 0$ ). Это и позволяло в конечном счёте находить источники тепла из уравнений баланса внешней энергии системы. Так родилась теория необратимых процессов, за которую И. Пригожину была присуждена в 1977 году вторая нобелевская премия в этой области знания.

Приложение этой теории к решению конкретной задачи требовало составления громоздких уравнений баланса массы  $M$ , заряда  $\Theta_e$ , импульса  $P$  и его момента  $L$  и энергии  $U$ , с тем, чтобы на их основании найти величину  $d_iS/dt > 0$ , а затем - Все это требовало значительного труда и основательного знания всех упомянутых дисциплин, что практически исключало возможность преподавания ТНП в технических вузах в рамках обычных курсов термодинамики.

Однако главным недостатком ТНП является то, что эта теория базируется на принципе возрастания энтропии и потому исключает из рассмотрения обратимую составляющую реальных процессов, связанную с совершением полезной работы. Между тем именно она интересует в первую очередь инженеров всех специальностей, а также биофизиков и астрофизиков. В связи с этим стала весьма актуальной разработка такой системы обоснования ТНП, которая не исключала бы из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) часть реальных процессов и в то же время была доступна для преподавания этой дисциплины в рамках курсов термодинамики. Таковую возможность и предоставляет разработанная нами в докторской диссертации теория, осуществляющая синтез классической термодинамики и ТНП и названная для краткости термокинетикой [15].

Настоящий доклад представляет собой краткое изложение основ такой теории, изложенных в 1-м томе сборника статей под названием «Синтез термостатики и термокинетики» (2020) [16].

### 3. Обобщённая форма закона сохранения энергии

Принципиальным отличием термокинетики от других фундаментальных дисциплин является то, что она рассматривает *внутренние* процессы в любых, в том числе

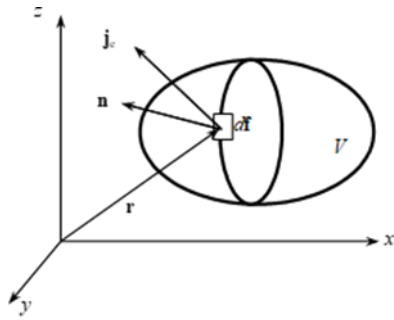


Рис. 1. Поток энергии через границы системы.

изолированных системах типа Вселенной в целом. Именно для таких систем и были сформулированы, как известно, все законы сохранения. Это отличает термокинетику от других фундаментальных дисциплин, которые изучают процессы внешнего энергообмена, и оперируют понятием внешней (кинетической и потенциальной) энергии. Для изолированной системы неизменного объёма  $V$  справедливо выражение закона сохранения энергии в форме, предложенной Н. Умовым еще в 1874 году [17]:

$$dU/dt + \oint \mathbf{j}_u \cdot d\mathbf{f} = 0, \quad (2)$$

где  $\mathbf{j}_u$  (Вт  $\text{м}^{-2}$ ) – плотность потока внутренней энергии через векторный элемент  $d\mathbf{f}$  замкнутой поверхности  $f$  системы неизменного объёма  $V$  в направлении внешней нормали  $\mathbf{n}$  (рис.1).

Такая форма закона сохранения энергии учитывает кинетику реальных процессов, не делая при этом никаких предположений относительно механизма переноса энергии и внутренней структуры системы, т. е. считая её сплошной средой.

Согласно заложенной в это уравнение концепции близкодействия, внутренняя энергия  $U$  не просто исчезает в одних точках пространства и возникает в других, а переносится какими-либо энергоносителями  $\Theta_j$  (молями  $k$ -х веществ  $N_k$ , их импульсами  $\mathbf{P}_k$ , зарядами  $\Theta_e$ , энтропией  $S$  и т. д.) через границы системы. При этом поток энергии  $\mathbf{j}_u$  складывается из потоков  $\mathbf{j}_{uj}$  «парциальной» (частичной) энергии  $j$ -го рода  $U_j$ . Каждый из таких потоков выражается, как известно, произведением потока энергоносителя  $\mathbf{j}_j$  на его потенциал  $\psi_j = dU_j/dM_j$  (удельную энергию), т. е.:

$$\mathbf{j}_u = \sum_j \mathbf{j}_{uj} = \sum_j \psi_j \mathbf{j}_j, \quad (3)$$

Воспользовавшись теоремой Гаусса-Остроградского, преобразуем выражение (2) к виду  $dU/dt + \int \nabla \cdot \mathbf{j}_u dV = 0$ . Тогда после разложения  $\nabla \cdot (\psi_j \mathbf{j}_j)$  на независимые составляющие  $\sum_j \psi_j \nabla \cdot \mathbf{j}_j + \sum_j \mathbf{j}_j \cdot \nabla \psi_j$  закон сохранения энергии (2) предстанет в виде:

$$dU/dt + \sum_j \int \psi_j \nabla \cdot \mathbf{j}_j dV + \sum_j \int \mathbf{j}_j \cdot \nabla \psi_j dV = 0, \quad (4)$$

Это выражение обнаруживает необходимость введения градиентов потенциала  $\nabla \psi_j$  как дополнительных параметров неравновесности, что свидетельствует о несостоятельности гипотезы локального равновесия. Если теперь вынести за знак интеграла некоторое среднее значение  $\Psi_j$  потенциала  $\psi_j$  и среднее значение  $\mathbf{X}_j$  локальных термодинамических сил  $\mathbf{x}_j = \nabla \psi_j$ , то уравнение (5) можно выразить через параметры системы в целом, как это принято в классической термодинамике:

$$dU/dt + \sum_j \Psi_j J_j + \sum_j \mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j = 0. \text{ (Вт)} \quad (5)$$

Здесь  $J_j = \oint \mathbf{j}_j \cdot d\mathbf{f} = -d\Theta_j/dt$  – скалярный поток  $j$ -го энергоносителя через границы системы;  $\mathbf{J}_j = \int \mathbf{j}_j dV = \Theta_j \bar{\mathbf{v}}_j$  – импульс энергоносителя для системы в целом.

В равновесных системах ( $\Psi_j = \psi_j$ ;  $\mathbf{X}_j = 0$ ) это выражение переходит в основное уравнение 1-го и 2-го начал классической термодинамики и ТНП:

$$dU = \sum_j \psi_j d\Theta_j. \quad (6)$$

При  $J_j = 0$  оно переходит в закон сохранения энергии консервативных систем:

$$dU/dt + \sum_j \mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j = 0. \quad (\text{Вт}) \quad (7)$$

Такое (комбинированное) выражение закона сохранения энергии не встречается ни в одной из фундаментальных дисциплин, оперирующих понятием силы. Между тем оно охватывает как процессы переноса энергии (первая сумма), так и процессы её превращения (совершения работы  $dW_j^e/dt = \mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j$ ). Это открывает широкие возможности объединения их понятийной системы и математического аппарата. Действительно, уже в форме (4) оно содержит в себе однозначное определение входящих в него потоков и сил и придаёт первым однозначный смысл плотности импульса энергоносителя  $\mathbf{j}_j = \rho_j \mathbf{v}_j$ , а вторым – локальной напряжённости соответствующего поля, выраженной отрицательным градиентом их потенциала  $\mathbf{x}_j = -\nabla\psi_j$ . Благодаря этому отпадает необходимость в наиболее трудоёмкой части исследования - составлении упомянутых выше уравнений баланса массы, заряда, импульса, энергии и энтропии. Исключался и произвол в разбиении выражения  $d_i S/dt$  на сомножители  $\mathbf{J}_i$  и  $\mathbf{X}_i$ , делающий смысл и размерность потоков и сил неоднозначным. Это кардинально облегчает освоение термокинетики и её приложение к решению конкретных задач, делая целесообразным построение фундаментальных дисциплин на базе термокинетики.

#### 4. Нетривиальные следствия термокинетики

Эвристическая ценность термокинетики отнюдь не исчерпывается перспективой синтеза фундаментальных дисциплин. Ещё важнее те следствия, которые она позволяет получить уже сегодня. Остановимся кратко на этом.

##### 4.1. Доказательство противонаправленности неравновесных процессов

Все известные законы сохранения (энергии, массы, заряда, импульса и его момента), на которые опираются фундаментальные теории, были сформулированы для изолированных (замкнутых) систем, которых в принципе не существует ввиду всепроникающего характера гравитационных сил и потоков нейтрино. Поэтому чрезвычайно важно найти условия, адекватные изоляции систем от внешнего воздействия. С этой целью обратим внимание на то, что изменение плотности  $\rho_j = d\Theta_j/dV$  какого-либо параметра  $\Theta_j$  может быть вызвано как переносом её через границы системы

Исключение может составлять лишь Вселенная в целом как совокупность всех мыслимых материальных (объективно существующих) объектов. мультивселенных, т. е. законы сохранения массы, заряда, импульса, его момента и энергии. Для неё все процессы и вся энергия являются внутренними. Для таких систем  $dU/dt = 0$ ,  $\mathbf{J}_j$ ,  $\mathbf{J}_j = 0$ , и закон сохранения (4,5) принимает вид:

$$\sum_j \mathbf{x}_j \cdot \mathbf{j}_j dV = 0. \quad (8)$$

Согласно этому соотношению, суммарная мощность внутренних процессов, взаимопревращения энергии (как обратимого, так и диссипативного характера) в изолированных системах всегда равна нулю. Это соответствует закону сохранения внутренней энергии в изолированных системах. Кроме того, из (8) следует, что в неравновесных системах, где  $\mathbf{x}_j$  и  $\mathbf{j}_j \neq 0$ , суммарная мощность процессов обращается в нуль только в том случае, когда хотя бы часть процессов имеет противоположный знак произведения  $\mathbf{x}_j \cdot \mathbf{j}_j$ , т. е. протекает в направлении, удаляющем систему от равновесия. Это положение выражает общезначимый принцип противонаправленности процессов. В соответствии с ним, мощность любого  $j$ -го процесса энергопревращения  $dU_j/dt$  может быть либо положительной (что соответствует увеличению парциальной энергии  $j$ -го рода  $U_j$ ),

либо отрицательной, т. е. носящей либо *эволюционный*, либо *инволюционный* характер. Это означает, что в неравновесных системах каждому релаксационному процессу  $x_i; j_i < 0$ , протекающему в любой области системы, соответствует хотя бы один противоположный ему (антидиссипативный) процесс ( $x_j; j_j > 0$ ), который возникает и исчезает одновременно с ним. Этот принцип может служить математическим выражением диалектического закона *единства и борьбы противоположностей*. В нём – ключ к пониманию явлений окружающего нас мира, и из него же в свою очередь следуют выводы первостепенной важности [18]. Ввиду ограниченности времени остановимся кратко лишь на тех из них, которые касаются самой термодинамики.

#### 4.2. Устранение термодинамических неравенств

Известно, что при протекании в системе необратимых процессов объединённое уравнение 1-го и 2-го начал классической термодинамики, в том числе соотношение Гиббса в термодинамике открытых многокомпонентных систем переходит в неравенство [2]:

$$dU \neq TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k. \quad (9)$$

Дело в том, что в неравновесных системах параметры  $S$ ,  $V$  и  $N_k$  могут изменяться и самопроизвольно: энтропия  $S$  – вследствие диссипации, объём  $V$  – при расширении в пустоту без совершения работы  $W_p$ , числа молей  $k$ -х веществ  $N_k$  – вследствие химических реакций. Вследствие этого возникают неравенства:

$$dQ \neq TdS; dW_p \neq pdV; dW_k \neq \mu_k dN_k, \quad (10)$$

вследствие чего  $TdS$ ,  $pdV$  и  $\mu_k dN_k$  не характеризуют более теплообмен  $dQ$ , работу расширения  $dW_p$  и диффузию  $k$ -го вещества через границы системы. Возникает так называемая проблема термодинамических неравенств, в результате которой математический аппарат равновесной термодинамики оказывается не применимым для любых процессов, сопровождающихся диссипацией. Это обстоятельство до сих пор препятствует учёту необратимости в уравнениях фундаментальных дисциплин, вынуждая их ограничиваться не существующими в природе «консервативными» системами (с сохраняющейся суммой кинетической и потенциальной энергии).

Термокинетика устраняет эту трудность путём перехода от параметров  $\Theta_j$  к их потокам  $J_k$  через границы системы, в результате чего уравнения (5), остаются справедливыми, несмотря на нестатичность (конечную скорость) реальных процессов [19]. Тем самым отсутствующее в фундаментальных дисциплинах *близкодействующая форма закона сохранения энергии* (5) открывает широчайшие возможности приложения ТНП к другим фундаментальным дисциплинам и учёта в них необратимости процессов без каких-либо усложнения их понятийной системы и математического аппарата.

#### 4.3. Доказательство несостоятельности принципа Онзагера

Постулируя «феноменологические» законы (1), Л. Онзагер исходил из негласного принципа, согласно которому каждый независимый поток  $J_i$  тепла, вещества, заряда, импульса и т. п. зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $X_j$ . Это положение, принимаемое им без каких-либо доказательств, выглядит вполне привлекательно как отражение всеобщей взаимосвязи природных процессов, давшее основание для последовавшей за этим идеи синергетизма, т. е. усиления процессов вследствие кооперативного действия разнородных сил. Л. Онзагера не смутило явное противоречие этого принципа с законами теплопроводности (Фурье), диффузии (Фика), электропроводности (Ома), фильтрации (Дарси), вязкого трения (Ньютона) и т. п., в которых потоки тепла,  $k$ -го вещества, заряда и импульса имели единственную движущую силу:

$$J_i = -L_i X_i, \quad (11)$$

где  $X_i$  – градиенты температуры, химического и электрического потенциала, давления и скорости;  $L_i$  – коэффициенты теплопроводности, диффузии, электропроводности и трения.

Кроме того, Л. Онзагер полагал, что все силы имеют один и тот же знак, поскольку все они в ТНП определялись на основе скорости возрастания энтропии  $dS/dt$  – величины сугубо положительной. Из этих законов неизбежно следовало взаимное усиление потоков при появлении в системе новых сил  $X_j$ . Между тем из принципа противонаправленности процессов (8) следует противоположный знак ряда термодинамических сил. Наглядным примером может служить обычный сварочный трансформатор, у которого с увеличением тока во вторичной цепи (с приближением к режиму короткого замыкания) напряжение падает, а на холостом ходу, напротив, достигает максимума. Это же положение вытекает и из принципа ле-Шателье – Брауна, согласно которому реакция системы на внешнее воздействие всегда направлена на ослабление его последствий. Следовательно, хотя бы некоторые члены суммы в уравнениях Онзагера должны иметь противоположный знак.

Указанное несоответствие законов Онзагера природе вещей устраняется, если учесть, что в изолированных системах сумма внутренних сил  $\sum_i F_i$  ( $i = 1, 2, n$ ) в их общефизическом понимании всегда равна нулю. Это означает, что в согласии с третьим законом Ньютона любую из приложенных сил них  $F_i$  можно выразить суммой  $n-1$  сил реакции  $F_j$  иного,  $j$ -го рода:  $F_i = -\sum_{n-1} F_j$ . Связь этих сил с термодинамическими силами  $X_k$  несложно установить, исходя из выражения мощности  $dW_j/dt = X_j \cdot J_j = F_j \cdot \bar{v}_j$ . Отсюда следует, что  $X_i = F_i/\Theta_i$ , и  $\Theta_i X_i = \sum_{n-1} \Theta_j X_j$  - т. е. термодинамические силы  $X_i$  и  $X_j$  представляет собой удельные силы (напряжения). Благодаря этому законы (14) можно представить в псевдолинейной форме, лишь внешне напоминая законы Онзагера (1):

$$J_i = L_i \sum_j (\Theta_j/\Theta_i) X_j = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (12)$$

Здесь  $L_{ij} = L_i \Theta_j/\Theta_i$  - коэффициенты, объединяющие кинетические и термодинамические факторы. Это и объясняет, почему феноменологические коэффициенты  $L_{ij}$  в ТНП не имеют смысла ни тех, ни других [7].

#### 4.4. Доказательство более общих (дифференциальных) соотношений взаимности для нелинейных систем.

Одним из наиболее важных положений ТНП являются так называемые соотношения взаимности между недиагональными коэффициентами  $L_{ij}$  и  $L_{ji}$  в постулированных Л. Онзагером матричных «феноменологических» законах (1):

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (13)$$

Эти уменьшают число подлежащих экспериментальному определению коэффициентов пропорциональности от  $n^2$  до  $n(n+1)/2$  (напримр, при  $n = 9$  с 81 до 45). Для обоснования этих соотношений Л.Онсагеру понадобились теория флуктуаций, принцип микроскопической обратимости, детального равновесия и дополнительный постулат о линейном характере законов затухания флуктуаций [1]. Все названные положения ограничивали доказательство состояниями вблизи равновесия. Кроме того, они выходили за рамки термодинамики, поэтому свою теорию он справедливо назвал «квазитермодинамикой».

Между тем можно показать, что эти соотношения следуют из закона сохранения энергии (5). Из него на основании независимости смешанной производной от порядка дифференцирования по переменным  $X_i$  и  $X_j$  ( $i, j = 1, 2, n$ ) следует:

$$\partial^2 U / \partial X_i \partial X_j = \partial^2 U / \partial X_j \partial X_i \quad (14)$$

Отсюда непосредственно вытекают соотношения между разноимёнными потоками и силами, названные нами дифференциальными соотношениями взаимности [20]:

$$(\partial J_i / \partial X_j) = (\partial J_j / \partial X_i). \quad (15)$$



Эти соотношения применимы как к линейным, так и нелинейным законам переноса, и допускают любую зависимость коэффициентов  $L_{ij}$  от параметров равновесного состояния  $\psi_i$  и  $\Theta_i$ . Их приложение к линейным законам Онзагера (1) непосредственно приводит к симметрии матрицы феноменологических коэффициентов  $L_{ij} = L_{ji}$ :

$$(\partial J_i / \partial X_j) = L_{ij} = (\partial J_j / \partial X_i) = L_{ji}. \quad (16)$$

Такое их обоснование показывает, что эти соотношения являются следствием более общих причин, чем обратимость микропроцессов. Это объясняет, почему эти соотношения часто оказывались справедливыми далеко за пределами упомянутых выше допущений.

#### 4.5. Нахождение «эффектов наложения» без применения соотношений взаимности

Диагональная форма законов переноса (11) позволяет предложить новый метод нахождения так называемых «эффектов наложения», согласно которому эти эффекты могут быть найдены как следствие наступления неполного равновесия ( $J_i = 0$ ) [21]. Специфику этого метода проще понять на примере диффузии  $k$ -го вещества в сплошных неоднородных по составу (концентрациям компонентов  $c_j$ , температуре  $T$  и давлению  $p$ ). Этот поток, согласно законам (11), имеет вид:

$$J_k = -D_k \nabla \mu_k, \quad (17)$$

где  $D_k$  – коэффициент диффузии  $k$ -го вещества;  $\mu_k$  – его химический потенциал.

Это выражение отличается от закона диффузии, предложенного самим Онзагером, отсутствием дополнительной суммы  $\sum_j D_{kj} \nabla \mu_{kj}$ . Если теперь представить  $\nabla \mu_k$  через его производные по концентрациям  $c_j$  независимых компонентов, их температуре и давлению, то уравнению (16) можно примет вид:

$$J_k = -D_k (\sum_j \mu_{kj}^* \nabla c_j + s_k^* \nabla T + v_k^* \nabla p). \quad (18)$$

где  $\mu_{kj}^* \equiv (\partial \mu_k / \partial c_j)$ ,  $s_k^* \equiv (\partial \mu_k / \partial T)$ ,  $v_k^* \equiv (\partial \mu_k / \partial p)$ .

Три составляющие результирующей силы  $F_k$  в правой части этого выражения ответственны за обычную (концентрационную) диффузию  $F_{kc} = \sum_j \mu_{kj}^* \nabla c_j$ , термодиффузию  $F_{kT} = -s_k^* \nabla T$  и бародиффузию  $F_{kp} = v_k^* \nabla p$ . Это позволяет разделить термодинамические  $\mu_{kj}$ ,  $s_k^*$ ,  $v_k^*$  и кинетические  $D_k$  факторы многокомпонентной диффузии и установить ряд соотношений между ними, подтверждаемые экспериментально [22]. Получить такие результаты, опираясь на уравнение диффузии Онзагера  $J_k = -\sum_j D_{kj} \nabla \mu_{kj}$ , при существующих экспериментальных средствах оказалось математически некорректной задачей.

В качестве другого примера рассмотрим неоднородную систему, разделённую на две части пористой перегородкой. Если в ней создать перепад температур ( $\Delta T \neq 0$ ), то возникает поток газа или жидкости через перегородку  $J_k = D_k (s_k^* \nabla T - v_k^* \nabla p)$ , приводящий в условиях неполного равновесия ( $J_k = 0$ ) к возникновению перепада давлений по обе стороны перегородки (эффект Феддерсена, 1873):

$$(\Delta p / \Delta T)_{ст} = -q_k^* / T v_k^*, \quad (19)$$

где  $q_k^* = T s_k^*$  – так называемая теплота переноса  $k$ -го вещества.

В настоящее время это явление называют термоосмосом. Известно и обратное явление – возникновение разности температур по обе стороны перегородки при продавливании через неё воздуха или другого газа. Оба эти эффекта имеют единую природу с эффектом Кнудсена (1910) – возникновением разности давлений в сосудах, соединённых капилляром или узкой щелью и наполненных газом различной температуры, а также с фонтанным эффектом Аллена и Джонса (1938) в жидком гелии II, состоящем в истечении гелия из сосуда, закрытого пористой пробкой, при его малейшем нагреве. Обратное явление

- возникновение перепада температур при создании разности давлений по обе стороны перегородки - получило название механокалорического эффекта (Даунта-Мендельсона).

В случае систем, имеющих изначально одинаковое давление по обе стороны пористой перегородки ( $\Delta p = 0$ ) и изначально одинаковую концентрацию  $k$ -го вещества ( $\Delta c_k = 0$ ), при создании перепада температур  $\Delta T$  возникает перепад концентрации по обе её стороны (эффект Сорэ, 1881):

$$(\Delta c_k / \Delta T)_{ст} = - q_k^* / T \mu_{kk} . \quad (20)$$

Известно и обратное явление - возникновение градиентов температуры при диффузионном перемешивании компонентов, открытое Дюфуrom в 1872 году и носящее его имя. В изотермических системах ( $\Delta T = 0$ ) при создании на мембране перепада давления  $\Delta p$  возникает явление обратного осмоса - разделение бинарного раствора с выделением из него  $k$ -го компонента (обычно растворителя). Это явление находит широкое применение в установках для очистки воды. Возникающая при этом разность концентраций  $k$ -го компонента описывается выражением:

$$(\Delta c_k / \Delta p)_{ст} = - v_k / \mu_{kk} . \quad (21)$$

Эти результаты соответствуют полученным в рамках ТНП [7,9]. Однако теперь они явились следствием наложения не потоков, а сил, как это и следовало из механики Ньютона, и не «синергетизма», а потивонаправленности сил, т.е. того же диалектического закона «единства и борьбы противоположностей». При этом не пришлось предполагать линейности феноменологических законов, постулировать постоянство феноменологических коэффициентов  $L_i$  в них и прибегать к соотношениям взаимности Онзагера. Всё это расширяет сферу применимости ТНП на нелинейные системы и состояния, далёкие от равновесия.

Однако не менее важным оказывается и то, что упомянутые выше «эффекты наложения» получают совсем иное объяснение. Они оказываются следствием наступления состояний частичного (неполного) равновесия, что характеризуется прекращением одного за другим всех процессов по мере установления в системе полного равновесия.

Преимущества изложенного выше метода нахождения упомянутых эффектов состоят не только в его простоте, но и в возможности его применения в нелинейных системах, далёких от равновесия, где соотношения взаимности Онзагера нарушаются [21].

#### 4.6. Дальнейшее сокращения числа эмпирических коэффициентов

Следствием упомянутого выше упрощения законов Онзагера и предложенного метода нахождения «эффектов наложения» является возможность дальнейшего сокращения числа подлежащих экспериментальному нахождению коэффициентов  $L_{ij}$  (от  $n(n+1)/2$  в ТНП до  $n$  [15]). Такое сокращение особенно ощутимо в группе так называемых «термогальвано-магнитных» эффектов, которые обусловлены взаимосвязью температурных, электрических и магнитных полей и их сил, и в особенности в случае анизотропности этих полей (зависимости от направления). Тогда чисто феноменологическое описание требует введения 36 эмпирических коэффициентов [15]. Благодаря применению соотношений взаимности число таких коэффициентов удаётся сократить до 21. Термокинетика же позволяет пойти ещё дальше и за счёт установления дополнительных связей между указанными выше явлениями сократить число названных коэффициентов до 6 [7]. При этом некоторые из экспериментально найденных соотношений между коэффициентами проводимости типа закона Видемана-Франца оказываются прямыми следствиями дифференциальных соотношений взаимности (12).

#### 4.7. Безгипотезное обоснование закона излучения Планка

Одной из главных причин, породивших квантово-релятивистскую революцию, явилось отсутствие удовлетворительно объяснения экспериментально установленного закона распределения спектральной плотности излучения абсолютно чёрных тел (АЧТ) [23]. Для обоснования этого закона М. Планк, как и его предшественники Л. Больцман и Дж. Рэлей, использовал представление об излучении как о некоей субстанции, заполняющей воображаемую полость вокруг АЧТ и обладающей свойствами идеальных газов с определенной температурой  $T$  и энтропией  $S$ , и находящейся в тепловом равновесии с АЧТ [2]. При этом М. Планку пришлось предположить, что атомы вещества как осцилляторы могут находиться только в определенных дискретных энергетических состояниях с энергиями  $\varepsilon_n = nh\nu$ , пропорциональными частоте  $\nu$  и натуральному ряду квантовых чисел  $n = 1, 2, \dots, \infty$ , и могут отдавать или получать энергию только неделимыми порциями  $\varepsilon_\phi = h\nu$ . Согласно этому соотношению, энергия кванта излучения определяется исключительно его частотой и не зависит от амплитуды волны и температуры излучателя, что противоречило теории колебаний и классической физике.

Однако ещё до появления ТНП стало ясно, что излучение тел не прекращается и с наступлением стационарного состояния АЧТ, характеризующегося равенством потоков излучаемой и поглощаемой энергии, что несовместимо с понятием теплового равновесия. В таком случае закон лучистого энергообмена следует записывать через потоки энергии, как и в теории теплообмена или физической кинетике [24]:

$$\mathbf{J}_r = -L_r \mathbf{X}_r, \quad (22)$$

где  $\mathbf{J}_r = \rho_{A\nu} \mathbf{v}c$  – плотность радиационного потока энергии, Дж м<sup>-3</sup>;  $\mathbf{X}_r = \nabla A_\nu \nu$  – градиент потенциала излучения  $\psi_r = A_\nu \nu$ , м с<sup>-1</sup>, названного нами амплитудо-частотным [24];  $L_r$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от прозрачности среды распространения излучения (эфира и его заменителей).

При таком подходе энергия колебаний осциллятора  $\varepsilon_n$  предстанет как сумма энергий  $\varepsilon_\nu$  всех его гармоник  $n = 1, 2, 3$  и т. д.:

$$\varepsilon_n = \sum_n \varepsilon_\nu \text{ (Дж)}, \quad (23)$$

а частота  $\nu$  приобретает смысл числа волн, возбуждаемых в ОС осциллятором в единицу времени.

Для нахождения средней величины энергии осциллятора  $\langle \varepsilon_\nu \rangle$  в ансамбле  $N$  можно воспользоваться тем же статистическим методом, который применил М. Планк. Он заключается в разложении  $\exp(-\varepsilon_\nu/kT)$  в бесконечный ряд по  $n$  с последующей его аппроксимацией выражением

$$\langle \varepsilon_\nu \rangle = \varepsilon_\nu / [\exp(\varepsilon_\nu/kT) - 1]. \quad (24)$$

Если теперь воспользоваться известным выражением спектральной плотности осцилляторов  $n_\nu = dN/d\nu = 8\pi\nu^2/c^3$ , величину  $\mathbf{J}_r$  можно найти интегрированием  $\langle \varepsilon_n \rangle$  по  $N$ :

$$\mathbf{J}_r = (8\pi\nu^2/c^3) \varepsilon_\nu / [\exp(\varepsilon_\nu/kT) - 1] \quad (25)$$

Сопоставляя это выражение с законом Планка, находим, что они тождественны при  $\varepsilon_\nu = h\nu$ , где коэффициент пропорциональности  $h$  можно найти из закона Стефана – Больцмана  $\mathbf{J}_r = \sigma_r T^4$ . Таким образом, закон излучения может быть получен без введения постулатов, противоречащих классической физике, если учесть, что лучистая энергия переносится волнами, дискретными как во времени, так и в пространстве.

#### 4.8. Устранение противоречия термодинамики с биологической эволюцией

Принцип противонаправленности процессов позволяет устранить ещё одну проблему термодинамики – «вопиющее противоречие термодинамики с характером биологической эволюции» [25]. Её принцип возрастания энтропии предписывает деградацию любых неравновесных систем, включая «тепловую смерть» Вселенной. Попытка И. Пригожина устранить это противоречие путём обоснования возможности возникновения «порядка» из «хаоса» противоречат самому этому принципу и в отсутствие доказательств его ошибочности не могут рассматриваться как «оправдание» эволюции.

Между тем согласно «принципу противонаправленности» в поливариантной системе (со многими степенями свободы) часть действующих сил имеет знак, противоположный знаку диссипативных сил. Возникновение таких сил является вовсе не случайным, как это трактуется в теории хаоса, а вполне закономерным. Эти «антирелаксионные» силы и вызывают процессы «активного транспорта» в биосистемах, обеспечивающие само их существование. Естественно, что такие силы замедляют приближение биосистемы к состоянию равновесия (биологической смерти). Благодаря этому «выживают» и имеют больше возможностей к репродукции те системы, которые более продвинуты в плане эволюции, т. е. имеют больше степеней свободы. Таким образом, термокинетика согласует термодинамику с дарвиновской теорией эволюции благодаря учёту фактора скорости релаксации без противоречия с её 2-м началом.

Что же касается «тепловой смерти Вселенной», то не следует забывать, что сам принцип возрастания энтропии приложим только к так называемой «барионному» веществу, составляющему не более 5% массы Вселенной. Поскольку же это барионное вещество, согласно существующим представлениям, претерпевает после «Большого взрыва» ещё и «Большой разрыв» при его обратном превращении в небарионную материю, то «тепловая смерть» не грозит Вселенной по той простой причине, что небарионная материя не обладает тепловой формой энергии и энтропией.

#### 5. Вместо заключения: вклад термокинетики в парадигму XXI столетия

Теория считается фундаментальной, если она внесла заметный вклад в научную парадигму. В отношении ТНП это можно сказать со всей определённостью, если иметь в виду решение проблемы термодинамических неравенств, доказательство принципа противонаправленности процессов, искусственности введения понятия квантов, устранение противоречия термодинамики с теорией эволюции и угрозы «тепловой смерти» Вселенной.

В этом отношении непротиворечивое объединение классической термодинамики (термостатики) с теорией необратимых процессов (термокинетикой) становится важнейшим шагом на пути интеграции фундаментальных наук. Эвристический потенциал термокинетики проявится также при создании единой системы физических величин, основанной на понятии энергии, чему была посвящена монография нашего коллеги Иосифа Когана ([www.iri-as.org](http://www.iri-as.org)) [26]. Термокинетика содержит достаточный набор «первичных» (общефизических) понятий, что позволяет объединить понятийную систему всех «динамик», и сблизить их математический аппарат, что сулит непереоценимые возможности в изучении и освоении фундаментальных дисциплин.

Изложению того нового, что привносит термокинетика в сокровищницу знаний, посвящены мои последующие книги, также изданные в 2020 году. Это книги «От термо - к энергодинамике» [27] и «Нетривиальные следствия энергодинамики» [28]. Принятая в них форма представления результатов исследования в виде сборников опубликованных статей обладает тем преимуществом, что позволяет в рамках одной статьи проследить весь путь от принятых за исходные положений (как правило – экспериментальных данных и их обобщений) до их следствий. Отзывы читателей на эти работы вы можете найти в статье, содержащей презентацию 1-го тома на сайте ([www.iri-as.org](http://www.iri-as.org)), а изложение содержащихся в

них идей, как надеется автор, станет возможным в последующих докладах из цикла «Синтез фундаментальных дисциплин».

### Литература

1. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes // *Phys. Rev.* 1931. 237(14). 405–426; 238(12). 2265–2279.
2. *Bazarov I.P.* Thermodynamics. Edn 4. М.: Vysshaya shkola, 1991. (In Russian).
3. *Prigogine I.* Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles. Liege, 1947.
4. *Cazimir H. B. G.* // *Rev. Mod. Rhys.* 1945. N17 p. 343,
5. *Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
6. *Meixner I.* Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Aachen. 1954.
7. *De Groot, S. R.; Mazur, P.* Nonequilibrium Thermodynamics. Amsterdam, 1962.
8. *Gyarmati I.* Introduction to Irreversible Thermodynamics. Budapest, 1960,
9. *Haase R.* Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse. – Darmstadt, 1963.
10. *Бахарева И. Ф.* Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1967.
11. *Jou D, Casas-Vázquez J, Lebon G* (2010), *Extended Irreversible Thermodynamics*. Edn 4, 2010.
12. *Demirel Y.* Nonequilibrium Thermodynamics. Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, 2014. 792 с.
13. *Эйнштейн А.* Творческая биография. // *Физика реальность*. – М.: Наука, 1985. С.131-166.
14. *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980.
15. *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.
16. *Эткин В.А.* Синтез термостатики и термокинетики. – Lulu Inc. (USA). 296 с.
17. *Утов А. И.* Selected Works. M.L., 1950. (In Russian).
18. *Etkin V.* Principle of non-equilibrium processes counter directivity. // *The Papers of independent Authors.* 37(2016).86–92.
19. *Etkin V.* К решению проблемы термодинамических неравенств. // *Österreichisches Multiscience Journal*, 29 (1).2020. 49–54.
20. *Эткин В. А.* Соотношения взаимности процессов энергопревращения. // *Доклады независимых авторов.* 41(2018).166-188.
21. *Эткин В. А.* Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов. // *Журн. физ. химии*, 65(3).1991.642-651.
22. *Krishtal M.A., Volkov A.I.* Multicomponent diffusion in metals. М.: Metallurgy, 1985.
23. *Эткин В. А.* О законе излучения Планка. // *Вестник Дома ученых Хайфы*, 16(2008).12-17.
24. *Эткин В. А.* О потенциале и движущей силе лучистого теплообмена. // *Вестник Дома ученых Хайфы*, 20(2010).2-6.
25. *Эткин В.* О диалектическом единстве эволюции и инволюции. // *Annali d'Italia*, 10 (2020).19-26.
26. *Коган И. Ш.* Обобщение и систематизация физических величин и понятий. – Хайфа, 2006
27. *Эткин В. А.* От термо-к энергодинамике. – Lulu Inc. (USA), 324 с.
28. *Эткин В. А.* Нетривиальные следствия энергодинамики. – Lulu Inc. (USA), 439 с.