

О ПРЕИМУЩЕСТВАХ БЕСПОСТУЛАТИВНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В. А. Эткин¹

Аннотация

В статье предложен принципиально новый подход к изложению современной термодинамики, свободный от гипотез, постулатов и модельных представлений молекулярно-кинетического и статистико-механического характера, и опирающийся лишь на общефизические принципы. Показано, что при дедуктивном построении термодинамики как частного случая единой теории мощности процессов переноса и преобразования любых форм энергии можно избежать многочисленных парадоксов и паралогизмов, накопившихся при расширении термостатики за пределы справедливости её исходных концепций равновесия и обратимости, а связь термодинамики с другими фундаментальными дисциплинами становится более прозрачной и тесной вплоть до возможности их синтеза. Показано, что изначальная ориентация термодинамики на неравновесные системы и нестатические процессы приводит к следствиям, согласующимся с новейшими экспериментальными и наблюдательными фактами и позволяет сохранить основное достоинство классического термодинамического метода потенциалов – непреложную справедливость его следствий.

Ключевые слова: термодинамика равновесная и неравновесная, энергия и энтропия, парадоксы и паралогизмы, законы и постулаты.

1. Введение.

Растущее понимание основополагающей роли скорости и производительности реальных процессов как одного из основных показателей их эффективности привело к возникновению в XX столетии наряду с теорией относительности (ТО) и квантовой механикой (КМ) ещё одной, не менее революционной теории, получившей название термодинамики необратимых процессов (ТНП). Её создатели (Л. Онсагер, 1931; И. Пригожин, 1947, 1955; Г. Казимир, 1945; К. Денбиг, 1951; Де Гроот С., 1952, 1962; Ж. Майкснер, 1954; И. Дьярмати, 1960, 1970; Р. Хаазе, 1962 и др. [1]) обогатили теоретическую мысль XX столетия рядом новых принципов общефизического характера, возникнув первоначально как как теория скорости релаксационных процессов, названная будущим лауреатом Нобелевской премии Л. Онсагером «квазитермодинамикой», эта теория превратилась в весьма общий метод изучения взаимосвязанных необратимых процессов на стыках различных фундаментальных дисциплин. 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 скорость, направление и конечный результат. Многие из таких процессов противоречили термодинамике, поскольку протекали в направлении, противоположном равновесию. Общеизвестными примерами такого рода являются «активный транспорт» вещества в биологических системах, т. е. перенос вещества в направлении возрастания его концентрации, циклические реакции типа Белоусова-Жаботинского («химические часы»), «сопряжённые» химические реакции, протекающие в направлении возрастания химического сродства, «восходящая диффузия» в сплавах (перенос вещества в сторону возрастания его концентрации, и вообще все процессы эволюции в живой и неживой природе. Тем самым ТНП привела к результатам, прямо противоположным принципу возрастания энтропии, на котором она базировалась. Это вынуждает сделать предметом

¹ Тольяттинский государственный университет (РФ)

исследования саму эту теорию: ее исходные предпосылки, логическую структуру и математический аппарат.

Острота этой проблемы усиливается тем обстоятельством, что ТНП, базирующаяся на принципе возрастания энтропии, заведомо исключает из рассмотрения процессы полезного (обратимого) преобразования энергии, не дающие вклада в «производство энтропии», и ограничивается исследованием *процессов рассеяния* типа теплопроводности, электропроводности, диффузии и эффектов их наложения. В результате эта теория оказалась, и не затрагивает вопросы *производительности процессов полезного преобразования энергии*, являющихся главным объектом классической теории тепловых машин. Отсюда возникает потребность создания раздела термодинамики, дополняющего классическую теорию тепловых машин *анализом взаимосвязи термодинамической эффективности и производительности (полезной мощности) различного рода преобразователей энергии (циклических и нециклических, тепловых и нетепловых)*. Кинетика таких процессов интересует не только энергетику и энерготехнологию, для которых эти процессы являются основными. Термодинамическое исследование биологических систем также невозможно без учета работы, поддерживающей неравновесное состояние таких систем и обеспечивающей их жизнедеятельность. Приложение термодинамики к космологическим объектам, развивающимся по современным представлениям минуя состояние равновесия, также было бы неполным без учета работы как упорядоченной формы энергообмена. Однако преодолеть эту ограниченность ТНП оказалось возможным лишь путём основательной коррекции равновесной и неравновесной термодинамики. Такого рода единая теория реальных процессов переноса и преобразования тепла была разработана в нашей докторской диссертации [] и названа для краткости «термокинетикой» [].

2. Методологические особенности «термокинетики»

То обстоятельство, что существующая ТНП не достигает полноты и строгости классического термодинамического метода потенциалов, поскольку базируется на принципе возрастания энтропии, «вопрос о физических основаниях которого...остаётся открытым» [], и на ряде гипотез и постулатов, вынуждает строить термокинетiku на собственной понятийной и концептуальной основе. Такой основой является «*принцип противонаправленности неравновесных процессов*», который несложно доказать, представив любой экстенсивный параметр системы Θ_i (его массу M , числа молей k -х веществ N_k , энтропию S , электрический заряд Θ_e , импульс $\mathbf{P} = M\mathbf{v}$, его момент \mathbf{L} и т. п.) интегралом от его локальной $\rho_i = d\Theta_i/dV$ и средней $\bar{\rho}_i = \Theta_i/V$ плотности $\Theta_i = \int \rho_i dV = \int \bar{\rho}_i dV$. Отсюда непосредственно следует, что

$$\int (\rho_i - \bar{\rho}_i) dV \equiv 0. \quad (1)$$

Согласно этому тождеству, в элементах континуума, где существует локальное равновесие ($\rho_i - \bar{\rho}_i = 0$), никакие внутренние процессы $d(\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt \neq 0$ невозможны. Это положение может быть сформулировано также как «*принцип неравновесности*» реальных процессов. Он отрицает возможность протекания каких-либо внутренних процессов в однородных (внутренне равновесных) системах. Из тождества (1) с необходимостью следует также неизбежность протекания в неоднородных системах процессов противоположном знаке скорости $d(\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt$ в различных их частях (областях, фазах или компонентах), что эквивалентно гегелевскому принципу «единства и борьбы противоположностей».

Принцип неравновесности вскрывает несостоятельность гипотезы локального равновесия И. Пригожина [23], которая предполагает наличие в элементах континуума равновесия (несмотря на протекание в них процессов релаксации); возможность их

описания тем же набором переменных, что и в однородном состоянии (несмотря на наличие градиентов потенциалов), и справедливость для них всех уравнений равновесной термодинамики (несмотря на неизбежный переход их в неравенства). Это обстоятельство вынуждает признать несостоятельность построения ТНП путём экстраполяции классической термодинамики с её концепцией «равновесных процессов», которая совместила в себе два взаимоисключающих понятия «равновесие» и «процесс», а также на основе гипотезы локального равновесия (ГЛР). Становится очевидной также существование в неравновесных системах специфического класса внутренних процессов перераспределения плотности $\rho_i = d\Theta_i/dV$ любой экстенсивной величины Θ_i по объёму V , занимаемому системой. Такие процессы всегда неравновесны, даже если они квазистатичны, т. е. протекают бесконечно медленно. В таких системах $\rho_i = \rho_i(\mathbf{r}, t)$, т. е. является функцией пространственных координат (радиус-вектора \mathbf{r}) и времени t . Поэтому её полная производная по времени $d\rho_i/dt$ включает в себя конвективную $(\partial\rho_i/\partial\mathbf{r})(d\mathbf{r}/dt) = (\mathbf{v}\cdot\nabla)\rho_i$ и локальную $(\partial\rho_i/\partial t)_r$ составляющую:

$$d\rho_i/dt = (\partial\rho_i/\partial t)_r + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\rho_i. \quad (2)$$

Это выражение описывает стоячую волну плотности ρ_i материального носителя Θ_i какой-либо i -й формы U_i внутренней энергии системы $U = \sum_i U_i$, возникающую в системе вследствие неустойчивости её неоднородного состояния. С позиции теории волн оно представляет собой «кинематическое» уравнение волны 1-го порядка в её так называемом «одноволновом» приближении, в котором $d\rho_i/dt$ играет роль функции её затухания [18]. Первое слагаемое правой части этого выражения характеризует изменение его локальной плотности, обусловленное «стеканием» энергоносителя из смежных областей континуума с характерной для него скоростью распространения возмущений \mathbf{v} . В этом выражении $\nabla\rho_i$ представляет собой плотность $\mathbf{f}_i = d\mathbf{F}_i/dV$ силы $\mathbf{F}_i = \partial U_i/\partial\mathbf{r}$ в её обычном понимании, которая связана с понятием термодинамической силы \mathbf{X}_i в ТНП простым соотношением $\mathbf{X}_i = \mathbf{f}_i/\rho_i = \mathbf{F}_i/\Theta_i$. Таким образом, и в отношении числа степеней свободы неравновесной системы ГЛР оказывается ошибочной, тем более что в них неизбежно возникают и колебательные процессы, требующие учёта колебательной составляющей внутренней энергии U_i .

Остаётся показать, что и сам принцип возрастания энтропии, на котором базируется квазитермодинамика Онзагера и локально равновесная ТНП, недоказуем в рамках равновесной термодинамики. Рассмотрим с этой целью произвольную систему, обладающую двумя степенями свободы: термической (обусловленной способностью к нагреву) и механической (обусловленной способностью к упругой деформации). Внутренняя энергия такой системы U как величина экстенсивная является функцией двух также экстенсивных аргументов: энтропии S и объёма V , т. е. $U = U(S, V)$. Тогда, рассматривая энтропию S как обратную функцию $S = S(U, V)$, найдем, что в изолированных системах (где $U, V = \text{const}$) энтропия в принципе не может возрастать, поскольку неизменными остаются все аргументы этой функции []. Физически это вполне понятно, поскольку термодинамическое равновесие определяется именно как прекращение любых макропроцессов. Т

Более того, при построении локально неравновесной термодинамики мы не можем опираться не только на принцип возрастания энтропии, но и на само понятие энтропии, поскольку все известные доказательства её существования как параметра состояния основаны на концепции равновесия и обратимости или ориентированы на так называемые «простые среды []. Всё это, вместе взятое, делает термокинетику как локально неравновесную термодинамику по существу независимой дисциплиной, построенной на основе принципов общезначимого значения.

Вторым из них является «принцип детерминированности состояния», согласно которому «число независимых аргументов энергии как наиболее общей функции состояния произвольной системы равно числу независимых (качественно различных и несводимых к другим) процессов, протекающих в ней». Этот принцип, легко

доказываемый «от противного», устанавливает *необходимое* и *достаточное* число координат состояния исследуемой системы, что позволяет избежать как «недоопределения», так и «переопределения» системы (т. е. часто встречаемых попыток описать её состояние недостающим или избыточным числом переменных) []. Двух этих принципов оказывается достаточным для построения термокинетики как единой теории процессов переноса и преобразования внутренней энергии [], способной послужить «пробным камнем» не только ТНП, но и классической термодинамике.

3. Исключение неравенств из математического аппарата термодинамики

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

$$TdS > dU + pdV. \quad (3)$$

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

Между тем возможен иной подход к выводу основного уравнения термодинамики, изначально ориентированный на исследование внутренне неравновесных (неоднородных) систем с протекающими в них нестатическими процессами. Этот метод основан на представлении внутренней энергии U_i каждой i -й степени свободы системы неизменного объёма V в параметрах неравновесности системы как целого \mathbf{Z}_i . Эти параметры можно найти по известному распределению плотности $\rho_i = d\Theta_i/dV$ их энергоносителей Θ_i (массы M , числа молей k -х веществ, термоимпульса Θ_q , заряда Z , импульса $\mathbf{J} = M\mathbf{v}$, его момента L и т. д.) по объёму системы V . При этом неоднородность их распределения выражается смещением радиус-вектора их центра \mathbf{R}_i от его положения в равновесном (однородном) состоянии \mathbf{R}_{i0} . Последние определяются известным образом [28]:

$$\mathbf{R}_i = \Theta_i^{-1} \int \rho_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} dV; \quad \mathbf{R}_{i0} = \Theta_i^{-1} \int \rho_{i0}(t) \mathbf{r} dV, \quad (4)$$

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

Отсюда следует существование в неоднородных системах некоторого «момента распределения», имеющего смысл вектора поляризации системы в самом общем понимании этого термина:

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}) = \int [\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(t)] \mathbf{r} dV \quad (5)$$

с плечом $\Delta \mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}$, названным нами «вектором смещения» энергоносителя.

Поскольку в равновесии $\mathbf{R}_{i0} = 0$, $d\mathbf{Z}_i = \Theta_i d\mathbf{R}_i$, то внутренняя энергия системы в целом $U = \sum_i U_i(\mathbf{Z}_i)$ как сумма парциальных энергий $U_i = U_i(\mathbf{Z}_i)$ становится функцией независимых переменных Θ_i и \mathbf{R}_i . В таком случае её полный дифференциал можно представить в виде тождества [27]:

$$dU \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i, \quad (6)$$

где $\Psi_i \equiv (\partial U_i / \partial \Theta_i)_{\mathbf{R}}$ – усреднённые значения обобщённых локальных потенциалов ψ_i (абсолютной температуры T и давление p , химического потенциала k -го компонента μ_k , его электрического ϕ и гравитационного потенциала ψ_g и т.п.); $\mathbf{F}_i \equiv -(\partial U_i / \partial \mathbf{R}_i)_{\Theta} = -\nabla U_i$ – силы в их общефизическом понимании как меры неоднородности системы.

Выражение $\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i$ легко преобразовать как к виду $\Theta_i d\Psi_i$ как аналогу работы газа в потоке Vdp , так и к выражению $\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i$, если ввести понятия термодинамической силы $\mathbf{X}_i = \mathbf{F}_i/\Theta_i$, каковой оперирует ТНП. В таком случае выражение (6) становится развёрнутой формой выражения $dU = \sum_i dU_i$ как суммы полных дифференциалов парциальной энергии $U_i = \Psi_i \Theta_i$ всех степеней свободы системы в их едином представлении как произведения соответствующего энергоносителя Θ_i и потенциала Ψ_i как его количественной и качественной меры.

Члены 1-й суммы этого тождества описывают процессы накопления или расходования парциальной энергии U_i независимо от того, чем они вызваны: переносом энергоносителя Θ_i через границы системы или появлением его внутренних источников. Точно так же члены же 2-й суммы описывают процессы преобразования энергии, независимо от того, совершается ли при этом внешняя $\delta W_i^e = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i$ или внутренняя работа $\delta W_i^d = \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i$.

В изолированных системах изменение параметров Θ_i обусловлено исключительно возникновением их внутренних источников $d\Theta_i/dt$, так что закон сохранения энергии в них принимает простой вид:

$$dU/dt = \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt - \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i = 0. \quad (8)$$

В отличие от основного уравнения ТНП $dS/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ такая форма закона сохранения допускает наличие источников или стоков энергоносителя $d\Theta_i/dt$ у любой степени свободы системы, а не только у энтропии S . В частности, они имеются у любых компонентов N_k химически реагирующей смеси, изменяющихся в ходе химических реакций, у компонентов импульса $\mathbf{J}_i = d\mathbf{Z}_i/dt$ вследствие взаимопревращения составляющих скорости \mathbf{v} , и даже у объёма системы при расширении в пустоту без совершения работы расширения. Тем самым термокинетика отвергает саму идею Р. Клаузиуса отразить одностороннюю направленность естественных процессов к равновесию одним-единственным параметром, что превратило энтропию в «козла отпущения» за любую и всякую их необратимость. Она допускает возможность исчезновения в изолированных системах старых и появление в них новых свойств, т. е. возможность как их эволюции, так и инволюции, что имеет парадигмальное значение.

Немаловажно и то, что тождество (6) устраняет не только возможность возникновения термодинамических неравенств, но и неопределённость понятия парциальной энергии любой степени свободы неравновесной системы U_i , предлагая единый метод нахождения потенциалов Ψ_i или координат Θ_i процессов переноса, а также термодинамических сил \mathbf{X}_i и координат \mathbf{Z}_i процессов преобразования любых форм энергии. Тем самым оно объединяет основные уравнения равновесной и неравновесной термодинамики, изучающей процессы переноса энергии, и электромеханики, изучающей процессы преобразования энергии:

$$dU = \sum_i \Psi_i d\Theta_i \text{ (термодинамика); } dU = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i \text{ (электромеханика)} \quad (7)$$

Тем самым термокинетика открывает прямой путь к их синтезу.

С другой стороны, выражение (7) дает возможность исследования внутренних процессов в изолированных системах, не расчлняя их на элементарные объёмы dV и не увеличивая тем самым число степеней их свободы до бесконечности. При таком подходе сохраняются все так называемые «системные» свойства объекта исследования, отсутствующие в его отдельных частях. Наконец, уравнения (6) и (7) дают единое определение понятий, которыми оперирует термодинамика, механика, электродинамика и другие дисциплины. Это имеет прямое отношение к понятию энтропии S , которая в термокинетике приобретает простой смысл количественной меры хаотического движения, связанной с внутренней тепловой энергией U_q так же, как «связанная энергия»

Гельмгольца TS и потому определяется как частное от её деления на абсолютную температуру $S = U_q/T$. В таком случае

$$dU_q = TdS + SdT, \quad (9)$$

что соответствует уравнению баланса энтропии в ТНП вида [11]:

$$dS = d_e S + d_u S, \quad (10)$$

где $d_e S = \delta Q/T$ и $d_u S = \delta Q^d/T$ – приращения энтропии, обусловленные соответственно внешним теплообменом Q и внутренними источниками тепла Q^d .

Поскольку Q^d и $d_u S > 0$, то и $TdS > \delta Q$, что и приводит к неравенствам (3)

открывает возможность их дальнейшего синтеза [30].

$$TdS > dU + pdV. \quad (8)$$

Причиной возникновения неравенств является то, что в отсутствие равновесия в системе появляются внутренние источники тепла, в результате чего $TdS > \delta Q^e$. Аналогичные неравенства возникают, вообще говоря, и у других параметров Θ_i , в том числе у чисел молей k -х веществ N_k и даже для объёма системы V , который может увеличиваться при её расширении в пустоту без совершения работы pdV .

Между тем возможен иной подход к выводу основного уравнения термодинамики, изначально ориентированный на исследование внутренне неравновесных (неоднородных) систем с протекающими в них нестатическими процессами. Этот метод основан на представлении внутренней энергии U системы неизменного объёма V как функции независимых экстенсивных параметров их состояния Θ_i (массы M , числа молей k -х веществ, термоимпульса Θ_q , заряда Θ_e и т. п. с учётом их неравномерного распределения по объёму системы. Эта неоднородность может быть выражена отклонением положения центра этих величин \mathbf{R}_i от их однородного (равновесного) положения \mathbf{R}_{i0} , которое определяется известным образом:

$$\mathbf{R}_i = \Theta_i^{-1} \int \rho_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} dV; \quad \mathbf{R}_{i0} = \Theta_i^{-1} \int \rho_{i0}(t) \mathbf{r} dV, \quad (9)$$

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

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

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}) = \int [\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(t)] \mathbf{r} dV \quad (10)$$

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

Появление у любого i -го энергоносителя Θ_i момента распределения \mathbf{Z}_i с плечом $\Delta \mathbf{R}_i$ делает его энергию U_i функцией двух переменных Θ_i и \mathbf{R}_i (при $\mathbf{R}_{i0} = 0$), т. е. $U_i = U_i(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$. В таком случае $U = \sum_i U_i(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$, а её полный дифференциал можно представить в виде тождества [10]:

$$dU \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i, \quad (11)$$

где $\mathbf{F}_i \equiv (\partial U_i / \partial \mathbf{R}_i)$ – силы в их общепринятом понимании.

Согласно (11), скорость изменения энергии системы также может быть представлена в виде тождества

$$dU/dt \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i, \text{ (BT)} \quad (12)$$

Скорость \mathbf{v}_i можно разложить на поступательную \mathbf{w}_i и вращательную составляющую $\boldsymbol{\omega}_i \times \mathcal{R}_i$ (с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}_i$ и мгновенным радиусом \mathbf{F}_i). Тогда применительно к изолированной системе ($dU/dt = 0$) получим окончательно:

$$dU/dt \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{w}_i + \sum_i \mathbf{M}_i \cdot \boldsymbol{\omega}_i = 0, \quad (13)$$

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

Это тождество включает в себя импульсы колебательного, поступательного и вращательного движения i -х энергоносителей и потому является наиболее полным уравнением закона сохранения энергии в его содержательной форме (выраженной через параметры состояния). Главное его достоинство состоит в том, что, подобно классической термодинамике, оно описывает процессы в системе как целое, не дробя её на бесконечное число элементарных объёмов dV или масс dM . Это делает число степеней свободы сплошных сред конечным ($i = 1, 2, \dots, I$), а математический аппарат термодинамики – применимым как к континуальным, так и корпускулярным моделям систем. Кроме того, это позволяет сохранить присущие объекту исследования «системообразующие» свойства, отсутствующие в её отдельных частях, что соответствует системному подходу.

В равновесных системах (где $\mathbf{Z}_i = 0$) тождество (13) переходит в объединённое уравнение 1-го и 2-го начал термодинамики открытых многокомпонентных поливариантных систем, принятое в ТНП на основе гипотезы локального равновесия :

$$dU = \sum_i \Psi_i d\Theta_i, \quad (14)$$

Самым примечательным при таком подходе является то, что при таком подходе (от общего к частному) выражение (14) сохраняет характер равенства, несмотря на явный учёт необратимости. Это стало возможным благодаря замене энтропии S на термоимпульс Θ_q , который учитывает внутренние источники тепла. Это существенно облегчает изложение и освоение ТНП и позволяет распространить её методы и математический аппарат на другие фундаментальные дисциплины.

6. Беспостулативное обоснование всех положений термодинамики необратимых процессов

В физике начала XX столетия наряду с квантовой механикой (КМ) и теорией относительности (ТО). возникла ещё одна не менее революционная теория – термодинамика необратимых процессов (ТНП). Изначально в пионерских работах Л. Онзагера [6] она имела смысл «квазитермодинамической» теории скорости релаксационных процессов. Эта теория внесла в теоретическую мысль XX столетия ряд новых принципов общезначимого содержания. Она предсказывала и объясняла ряд явлений, казавшихся противоречащими классической термодинамике, в том числе явления типа «активного транспорта» веществ в биологических системах или «восходящей диффузии» в металлах (переноса вещества в направлении возрастания его концентрации), химические реакции типа Белоусова-Жаботинского (протекающие в сторону возрастания их «средства»), многочисленные термомеханические, термоэлектрические, термохимические и т. п. эффекты, носящие антидиссипативный характер, «самоорганизацию» открытых неравновесных систем и т. д. Все такого рода явления, возникающие при одновременном

протекании противонаправленных процессов, послужили основой для многих технологий XX века. Поэтому теория Онзагера вызвала живой интерес исследователей многих стран.

Основными величинами, которыми оперирует эта теория («термодинамические» силы X_i как причины возникновения i -го скалярного процесса релаксации, и «потoki» J_i как их обобщённые скорости), находятся на основе выражения «производства» энтропии dS/dt как его производные по параметрам A_i , характеризующих удаление таких систем от равновесия, и, соответственно, как производные от этих параметров по времени:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial A_i) dA_i/dt = \sum_i X_i J_i. \quad (15)$$

Однако такие параметры A_i в равновесной термодинамике заведомо отсутствовали. Поэтому его теория оставалась, по существу, пустым формализмом до тех пор, пока другой будущий нобелевский лауреат И. Пригожин не предложил метод нахождения векторных термодинамических сил X_i и потоков J_i для «стационарных» необратимых процессов [7]. Для этого он выдвинул гипотезу локального равновесия, согласно которой в элементах объёма континуума dV существует равновесие (несмотря на протекание в них нестатических процессов), так что их состояние характеризуется тем же набором переменных Θ_i , что и в равновесии (несмотря на появление дополнительных термодинамических сил X_i), а к ним применимы все соотношения равновесной термодинамик (несмотря на неизбежный переход их в неравенства).

При всей своей внутренней противоречивости эта гипотеза позволяла применить законы сохранения массы, импульса, заряда и энергии, взятые из других дисциплин, для нахождения сил X_i и потоков J_i . Правда, это требовало основательного знания этих дисциплин и значительных усилий, что оказалось не под силу не только бакалаврам, но и магистрам. Вызывало серьёзные осложнения и доказательства основных положений ТНП, требующие применения принципов статистической механики и молекулярно-кинетической теории. Дополнительные осложнения вызывала возможность разложить «производство энтропии» $d_i S/dt$ на сомножители X_i и J_i множеством способов. Это обуславливало известный произвол в их физическом смысле и размерности, что затрудняло однозначную интерпретацию полученных результатов. В результате ТНП так и стала предметом изучения в вузах.

Между тем, как показано в монографии «Термокинетика» (1999) [27], написанной по материалам докторской диссертации [28], все положения ТНП могут быть получены как её следствия термодинамики неравновесных процессов [29] в её приложении к нестатическим процессам. Это касается прежде всего возможности находить термодинамические силы X_i непосредственно из тождества (11) как удельных сил F_i / Θ_i , а потоков $J_i = \Theta_i v_i$ – как производных от параметров неоднородности Z_i по времени. Линейные «феноменологические» законы Онзагера

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (16)$$

отражающие его постулат о зависимости каждого из потоков J_i от всех действующих в системе термодинамических сил X_j ($i, j = 1, 2, n$) может быть обоснован как следствие 3-го закона Ньютона $\sum_i F_i = 0$ для замкнутой системы сил [27].

Важнейшее положение ТНП - соотношения взаимности Онзагера: $L_{ij} = L_{ji}$ - также могут быть доказаны как следствие известной теоремы о независимости смешанной производной от порядка дифференцирования по независимым переменным, которая

приводит к более общим дифференциальным соотношениям взаимности между разнородными потоками $\mathbf{J}_i, \mathbf{J}_j$ и силами $\mathbf{X}_j, \mathbf{X}_i$ [30]:

$$\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{X}_j = \partial \mathbf{J}_j / \partial \mathbf{X}_i, \quad (17)$$

Эти соотношения справедливы независимо от вида кинетических уравнений процессов переноса (феноменологических законов). Приложение их к линейным законам Онзагера непосредственно приводит к условиям симметрии матрицы феноменологических коэффициентов:

$$\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{X}_j = L_{ij} = \partial \mathbf{J}_j / \partial \mathbf{X}_i = L_{ji}. \quad (18)$$

Использование соотношений (17) позволяет расширить сферу применимости ТНП на нелинейные системы (с зависимыми от сил феноменологическими коэффициентами $L_{ij}(\mathbf{X}_j)$). При этом открывается возможность нахождения более простой «диагональной» формы феноменологических законов вида [31];

$$\mathbf{J}_i = L_i \Sigma_j \mathbf{F}_j, \quad (19)$$

содержащей единственную (результатирующую) движущую силу какого-либо независимого процесса $\mathbf{F}_i = \Sigma_{j=1} \mathbf{F}_j$ и меньшее число кинетических (феноменологических) коэффициентов L_i . На этой основе разработан новый метод описания и исследования необратимых процессов, позволяющий находить эффекты наложения в нелинейных системах без использования соотношений взаимности (10) при дальнейшем сокращении числа феноменологических коэффициентов (от $n(n+1)/2$ в ТНП до n) [32].

7. Установление единства законов преобразования любых форм энергии и разработка теории подобия преобразователей энергии

Несмотря на революционный характер ТНП в технологии XX столетия, её крупным недостатком было то, что она исключала из рассмотрения процессы полезного преобразования энергии в тепловых машинах, служившие основным объектом исследования термодинамики. Причина в том, что ТНП основывалась на принципе возрастания энтропии, не которую полезная (обратимая) работа, как известно, не влияет. Между тем кинетика процессов полезного преобразования энергии, анализ взаимосвязи производительности (мощности) и термодинамической эффективности теплоэнергетических и технологических установок в первую очередь интересует энергетику и теплотехнику. Важен такой анализ и для биофизики, поскольку работоспособность биосистем является основным показателем их жизнедеятельности. Не в меньшей степени она и космологию, ибо именно энергетические процессы составляют сущность наблюдаемых во Вселенной явлений. Поэтому наряду с классической теорией тепловых машин, в термодинамике XX столетия возникло ещё одно направление – так называемая «термодинамика при конечном времени» [33]. Хотя эта теория изучает в основном условия достижения максимальной мощности циклических тепловых машин, т. е. предельные возможности процессов преобразования энергии, она значительно ближе к реальности и находится в таком же отношении к классической теории тепловых машин, как динамика к статике.

В связи с этим возникла естественная задача разработки теории, которая не исключала бы из рассмотрения ни обратимую, ни необратимую составляющую реальных процессов. Такая теория была предложена нами в [10] и названа для краткости «термокинетикой». С её позиций Р. Клаузиус с самого начала пошёл по ложному пути, уводящему в сторону от теории тепловых машин С. Карно (1824). Хотя последняя опиралась на представление о теплороде как о неуничтожимом и невесомом флюиде, само использование им метода циклов предполагало возможность возвращения рабочего тела машины в исходное состояние, т. е. обратимость процесса и сохранение энергоносителя. Замена теплорода энтропией не давала в этом отношении ничего нового, поскольку и для энтропии $\oint dS = 0$. В то же время теория Карно указывала на необходимость создания

«движущей силы тепла», в виде перепада температур между теплоисточником и теплоприёмником. В теории Клаузиуса это понятие отсутствовало. Далее, теория Карно указывала на причину понижения КПД тепловой машины - любое понижение этого перепада, не связанное с совершением работы [2]. Теория же Клаузиуса считала причиной этого рост энтропии. Наконец, теория Карно предложила идеальный цикл, обладающий наивысшим термическим КПД, и доказала независимость КПД этого цикла от природы рабочего тела. Тем самым она указала пути его повышения, полностью подтверждённые и реализованные в дальнейшем в теплоэнергетике. Клаузиус же предпочёл ввести теплорода энтропию, которая остаётся неизменной в процессах совершения обратимой работы, но возрастает в изолированных системах, «вопрос о физических причинах которого... до сих пор остаётся открытым» [34]. В результате тепловые машины приобрели особый статус преобразователей энергии, термический КПД которых (т. е. отношение произведённой в цикле работы $W_{ц}$ к подведённой от источника теплоте Q_1) даже в идеале не может достичь 100%. Это породило даже деление различных форм энергии на «энтропийные» и «безэнтропийные» [35].

Совсем иное дело, когда эти же вопросы рассматриваются с позиций неравновесной термодинамики, когда в качестве источника энергии рассматривается неоднородная среда в целом, части которой противоположным образом изменяют своё состояние в процессе преобразования энергии. В таком случае необходимость постулирования 2-го начала просто отпадает, поскольку теплоисточниками и теплоприёмниками становятся различными частями одной и той же окружающей среды, между которыми возникают потоки энергоносителя как преобразуемой J_i , так и преобразованной энергии J_j . Феноменологические законы ТНП для них приобретают вид [36]:

$$J_i = L_{ij} X_i - L_{ij} X_j \quad (20)$$

$$J_j = L_{ji} X_i - L_{jj} X_j \quad (21)$$

Такой характер кинетических уравнений лучше всего проиллюстрировать на примере трансформатора, в котором X_i и X_j представляют собой напряжения в его первичной и вторичной цепи, а коэффициенты L_{ij} и L_j – их проводимости. Взаимное влияние этих цепей учитывается в этих уравнениях коэффициентами L_{ij} и L_{ji} . Благодаря такому виду законы (20, 21) отражают известный факт уменьшения тока J_i в первичной цепи по мере возрастания напряжения X_j на нагрузке по мере приближения к режиму «холостого хода» трансформатора ($J_j = 0$), или, напротив, падение напряжения в первичной

цепи X_i по мере возрастания тока J_j с приближением к режиму «короткого замыкания» ($X_j=0$).

При постоянстве упомянутых коэффициентов законы (20, 21) можно представить в безразмерной форме, не содержащей этих коэффициентов:

$$X_j/X_{j0} + J_j/J_{jk} = 1. \quad (22)$$

Это позволяет ввести ряд критериев подобия процессов преобразования энергии, один из которых, $\Phi=L_{ii}L_{jj}/L_{ij}L_{ji}$, составлен из упомянутых коэффициентов и аналогичен по смыслу соотношению реактивных и активных сопротивлений цепи. Он изменяется от 0 до ∞ и с точностью до температурного множителя совпадает с «коэффициентом добротности» Φ , введённым А. Иоффе в качестве обобщающей характеристики термоэлектрических генераторов.

Другой безразмерный критерий можно составить из граничных условий, задаваемых отношением тока в нагрузке в текущем режиме J_j и в режиме «короткого замыкания» J_{jk} . Этот критерий изменяется от 0 в режиме холостого хода ($J_j = 0$) до 1 в режиме «короткого замыкания» ($X_j = 0$) и потому назван нами *критерием нагрузки установки* [37]:

$$B = J_j / J_{jk} = 1 - X_j / X_{j0}. \quad (23)$$

В качестве определяемого критерия подобия нами предложен «мощностной КПД», представляющий собой отношение мощности на выходе X_j и входе N_i преобразующего устройства:

$$\eta_N = N_j / N_i = X_j \cdot J_j / X_i \cdot J_i. \quad (24)$$

Этот показатель относится к категории относительных КПД и изменяется от 0 (в режиме «холостого хода» и «короткого замыкания») до 1 (в отсутствие каких бы то ни было потерь как при переносе энергии от источника к преобразующему устройству, так и при преобразовании энергии в самом этом устройстве). Этот КПД учитывает кинетику процесса преобразования энергии и режим работы установки, что существенно точнее характеризует степень конструктивного и термодинамического совершенства энергопреобразующего устройства.

Используя эти критерии, выражению (22) можно придать вид *критериального уравнения процесса энергопревращения*:

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

Согласно этому выражению, в подобных условиях ($B, \Phi = \text{idem}$) *мощностной кпд любого линейного преобразователя энергии одинаков и дважды обращается в нуль* (при $B = 0$ и 1) независимо от конструктивных особенностей установки. Это

позволяет построить универсальную нагрузочную характеристику энергопреобразующих систем (рис. 1), которая отражает зависимость кпд установки η_N при различных значениях критерия добротности Φ (сплошные кривые), и её выходной мощности N_j , от относительной нагрузки B (штрихпунктирная линия). Как следует из неё, по мере возрастания нагрузок и удаления от режима «холостого хода» КПД возрастает, достигая

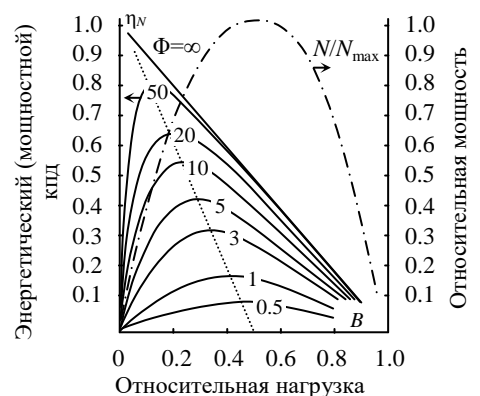


Рис. 1. Универсальные нагрузочные характеристики тепловых машин

максимума при вполне определённой нагрузке. Это существенно дополняет результаты термодинамического анализа эффективности энергоустановок различного типа и приближает их к реальности.

9. Заключение

Рассмотренный выше системно-энергодинамический подход к доказательству важнейших положений термодинамики не требует никаких гипотез и постулатов. Вместе с тем он обнажает преимущества построения современной термодинамики «с чистого листа» как равноправного раздела единой теории мощности процессов переноса и преобразования любых форм энергии, названной нами для краткости «термокинетикой». Эти преимущества состоят в следующем:

1. Устранены причины возникновения многочисленных *паралогизмов термодинамики*, вызванных неадекватностью энтропии Клаузиуса существу дела и необоснованной экстраполяции методов равновесной термодинамики за пределы справедливости её исходных положений.

2. Обоснована необходимость вернуть понятию внутренней энергии её изначальный смысл «живой силы» и возможность представления её различных форм в виде произведения количества движения (энергонасителя) на его среднюю скорость (потенциал). На этой основе предложено заменить энтропию «термоимпульсом».

3. Доказан диалектический принцип «*противонаправленности*» неравновесных процессов, делающий необходимым существование антипода вещественной форме материи и их перманентного кругооборота во Вселенной.

4. Доказана необходимость введения *дополнительных* параметров неоднородности («моментов распределения энергонасителя» Z_i и сопряжённых с ними «термодинамических сил» X_i) и на их основе выведено универсальное уравнение баланса энергии неравновесных систем, не переходящее в неравенство для необратимых процессов.

5. Дано беспостулативное обоснование основных положений теории необратимых процессов, позволяющее осуществить синтез равновесной и неравновесной термодинамики в рамках классической физики.

6. Доказано *единства* законов преобразования любых форм энергии и предложен универсальный показатель эффективности прямых и обратных, циклических и нециклических, тепловых и нетепловых машин, учитывающий кинетику процесса преобразования энергии и режимы работы энергоустановок.

7. Предложена *теория подобия* преобразователей энергии, устраняющая дискриминацию тепловых машин, и на её основе построены универсальные нагрузочные характеристики, отражающие связь их КПД с обобщёнными критериями нагрузки и конструктивного совершенства энергоустановок.

Всё это возвращает следствиям термодинамики статус непреложных истин и открывает возможность распространения методов термодинамики на другие дисциплины с учётом необратимости исследуемых ими реальных процессов.

Литература

1. Гельфер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики. Изд. 2-е. – М.: Высшая школа, 1981.
2. Карно С. Размышления о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу // Второе начало термодинамики. //М.: Гостехиздат, 1934. – С. 17...62.
3. Клаузиус Р. Механическая теория теплоты. // Второе начало термодинамики. – М.: Гостехиздат, 1934. – С.63...99.
4. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. Ч.3. О равновесии гетерогенных веществ.: Пер. с англ. – М. –Л.: Гостехиздат, 1950.
5. Базаров И. П. Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991.
6. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes.//Phys. Rev., 1931.- **237**(14).-P.405-426; **238**(12).- P.2265–2279.
7. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: ИИЛ., 1960, 128 с.
8. Де Гроот С.Р., Мазур Р. Неравновесная термодинамика. – М.:Мир, 1964.
9. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1974, 304 с.
10. Эткин В. А. Термокинетика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб, Наука, 2008; Etkin V. Energodynamics (Thermodynamic Fundamentals of Synergetics).- New York, 2011.
11. Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии: Пер с франц. – М.: Наука, 1967.
12. Эткин В. А. Ахиллесова пята термодинамики. //Проблемы науки, 10(34) 2018.5–18.
13. Вейник А. И. Термодинамика. Минск.: Вышш. школа, 1968.
14. Лейбниц Г. В. [Сочинения](#). Т.3 Теория познания, методология, логика и общая теория науки. М.: Мысль, [1984](#). 734 с.
15. Декарт Р. Сочинения в двух томах. — М.: Мысль, 1989.
16. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 5. М.: URSS, 2016.
17. Нётер Э. Инвариантные вариационные задачи // Вариационные принципы механики / под ред. Полак Л. С. М., Физматлит, 1959. 613–614.
18. Крауфорд Ф. Берклеевский курс физики. Т.3: Волны. М.: Мир, 1965.
19. Планк М. Термодинамика. – М. –Л.: ГИЗ, 1925.
20. Эткин В.А. Альтернатива термодинамической энтропии. //Annali d’Italia, 35(2022).47-56.
21. Etkin V.A. Thermoimpulse as a True Extensive Measure of Heat. //Global Journal of Researches in Engineering: G Industrial Engineering, 23(1)2023.21-31.
22. Эткин В. А. Роковая ошибка Клаузиуса. // Вестник Международной академии системных исследований, 25(1).2023.55-76.
23. Etkin V.A. On the inconsistency of the equilibrium thermodynamics of Clausius. // IV International Scientific Conference Paris. France. 02-03.05.2023. p.47-61.
24. Etkin V.A. Entropy or thermoimpulse? // Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference “Scientific advances and innovative approaches” Токио, Japan, 19-20.01.2023. DOI 10.5281/zenodo.7560026

25. *Etkin V.A.* Thermoimpulse as a True Extensive Measure of Heat. //Global Journal of Researches in Engineering: G Industrial Engineering, 23(1)2023.21-31.
26. *Эткин В.А.* Паралогизмы термодинамики. – Saarbrücken, Palmarium Ac. Publ., 2015.
27. *Эткин В. А.* Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Тольятти, Акад. бизнеса,1999; *Etkin V.* Thermokinetics (Synthesis of Heat Engineering Theoretical Grounds).- Haifa, 2010. – 334 p.
28. *Эткин В.А.* Синтез и новые приложения теорий переноса и преобразования энергии: Дисс. ... доктор технических наук: 05.14.05 - Теоретические основы теплотехники. М., МЭИ, 1998.
29. *Эткин В. А.* Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. – Саратов: Изд. –во СГУ, 1991.
30. *Эткин В. А.* Соотношения взаимности обратимых процессов. //Сиб. физ. – техн. журн., 1(1993). 2117-2121; *Etkin V.A.* Reciprocal relations of irreversible processes. // Soviet Journal of Appl. Physics, 1(1993).62-64.
31. *Эткин В. А.* Альтернативная форма обобщённых законов переноса. //Инженерно-физический журнал ИФЖ), 72(4).1999.775-782.
32. *Эткин В. А.* Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов. // Журн. физ. химии, 65(3).1991. 642-651; *Etkin V.A.* Method of studying linear and non-linear irreversible processes. //Russian Journal of Physical Chemistry, 1991, **65**(3), pp. 339-343.
33. *Sienintyez S., Salamon P.* Finite-Time Thermodynamics and Thermoeconomics, 1990.
34. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т.1. Механика. М.: Наука, 1973.
35. Эксергетические расчёты технических систем. (справочное пособие под ред. А.А. Долинского и В.М. Бродянского, Киев, «Наукова думка»,1991.
36. *Эткин В. А.* К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 6(1990).120...125; *Etkin V.A.* To the non-equilibrium thermodynamics of energy transformation systems. // Soviet. Journal of Appl. Physics, 6(1990).720-725.
37. *Эткин В.* Теория подобия энергетических установок. /В кн. В.А.Эткин «От термо – к термокинетике», Хайфа, 2020. с. 171–185; *Etkin V.A.* To the similarity theory of power plants. //Atti del 49° Congresso Nat. ATI.-Perugia, 4(1994).433-443.
38. Эйнштейн А. Творческая биография // В кн. «Физика и реальность». – М.: «Наука», 1985. – С. 131–166.
39. *Афанасьева-Эренфест Т. А.* Необратимость, односторонность и 2-е начало термодинамики. // Журн. прикл. физ. 1928. Т.5. Вып. 3–4. С. 3–30.
40. *Гухман А. А.* Об основаниях термодинамики. М.: Энергоатомиздат, 1986.
41. *Эткин В. А.* Паралогизмы термодинамики. – Saarbrücken, Palmarium Ac. Publ., 2015.
42. *Мамонтов М. А.* Основы термодинамики тел переменной массы. Тула, 1970.
43. *Пригожин И.* Время, структура и флуктуации (нобелевская лекция по химии 1977 года). // Успехи физических наук. 1980. Т. 131. С.185–207.
44. *Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970.
45. *Трусделл К.* Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. М.: Мир, 1975.

2. Термокинетика. Несмотря на довольно широкий круг вопросов, затрагиваемых существующей теорией необратимых процессов (ТНП), имеются лишь отдельные попытки применения этой теории к процессам взаимного преобразования тепловой и других форм энергии, что в первую очередь интересует термодинамику. Имеются лишь отдельные попытки приложения теории необратимых процессов к системам, совершающим полезную работу [17-19]. Эти попытки базируются на формальном переносе ее методов и математического аппарата на процессы, включающие обратимую составляющую без какого-либо обоснования правомерности такого подхода. Прежде всего это замечание касается возможности нахождения движущих сил полезных работ на основе выражения для скорости возникновения энтропии. Известно, что энтропия адиабатически изолированной системы не изменяется, если приближение ее к внутреннему равновесию (или удаление от него) обусловлено совершением полезной работы, а не диссипацией (Андрющенко, 1975; Кириллин, Сычѳв и Шейндлин, 1979). Отсутствие вклада полезной работы в производство энтропии приводит к тому, что последнее не может быть основой для нахождения полезной составляющей термодинамических сил. Более того, ТНП не в состоянии определить даже знак полезной составляющей термодинамической силы. Действительно, во всех случаях, когда работа W_e совершается над системой (т.е. отрицательна), произведение $X_i J_i < 0$, поскольку потоки и силы направлены встречно. Поэтому в процессе преобразования энергии какой-либо поток J_i (например, скорость химической реакции в топливном элементе) уменьшается с увеличением "чужеродной" силы X_i (например, напряжения на нагрузке топливного элемента). Это находит отражение в различном знаке слагаемых (2) в феноменологических законах процессов энергопревращения (Эткин, 1990). Это обстоятельство никоим образом не следует из выражения (2), слагаемые правой части которого всегда положительны независимо от знака параметра α_i , поскольку при отрицательном их знаке производная $\partial S/\partial \alpha_i$ также отрицательна. Указанная особенность феноменологических законов процессов энергопревращения приводит, как мы увидим далее, к неизменно антисимметричному характеру соотношений взаимности (4), независимо от принадлежности сил X_i и X_j к четным или нечетным функциям времени (Эткин, 1993). Однако выражение для производства энтропии (2) не может дать никакой информации об антисимметричной части матрицы феноменологических коэффициентов L_{ij} . Более того, применение феноменологических законов Онсагера (3) с положительным знаком всех слагаемых приводит к дополнительным ограничениям на величину КПД, который в этом случае не может превысить 17-18% [20].

Следующее замечание касается существующего в теории необратимых процессов произвола в выборе потоков и сил. Если для чисто диссипативных процессов неоднозначное разбиение выражения (2) на отдельные слагаемые не изменяет производства энтропии, то при наличии слагаемых, обусловленных совершением полезной работы, это приводит к неоднозначной оценке КПД преобразователей энергии [21].

Далее, теория необратимых процессов не в состоянии удовлетворительно объяснить факт сопряжения (взаимосвязи) химических реакций с процессами метаболизма, играющими решающую роль в биологии, ввиду противоречия скалярно-векторного сопряжения принципу Кюри (1947). Словом, при ближайшем рассмотрении попыток формального обобщения «квазитермодинамики» на процессы полезного преобразования энергии мы обнаруживаем, что практически ни одно из ее положений не может быть перенесено без существенной корректировки. Вместе с тем эти попытки свидетельствуют о растущем понимании необходимости совместного изучения кинетики процессов переноса и преобразования энергии. К этому понуждает прежде всего неразрывное единство процессов переноса и превращения энергии, т.е. невозможность протекания процессов переноса в отсутствие энергопревращений (пусть даже и диссипативного характера). Особенно очевидно последнее для стационарных процессов,

в которых явления переноса (тепла, вещества, заряда и т.п.) поддерживаются исключительно за счет совершения над системой полезной работы при полном балансе подводимой и рассеиваемой мощности. Более того, поскольку релаксационные явления в неравновесных системах имеют место и в отсутствие полезных преобразований энергии, именно соотношение мощности процессов полезного преобразования энергии и мощности диссипативных процессов является тем фактором, который определяет эффективность и оптимальные режимы эксплуатации любых преобразователей энергии.

Наконец, все без исключения антидиссипативные явления, начиная от восходящей диффузии и других эффектов наложения, изучаемых теорией необратимых процессов, до явлений "самоорганизации" и структурообразования, изучаемых биофизикой и синергетикой, связаны с затратой определенной работы. Игнорирование этого обстоятельства чревато выхолащиванием самой сути многих явлений.

Это делает целесообразным построение термокинетики на более общей концептуальной основе при максимально бережном отношении к классическому термодинамическому наследию [22].

Литература

1. *Гельфер Я.М.* История и методология термодинамики и статистической физики. Изд. 2-е. М.: Высш. шк., 1981, 536 с.
2. *Карно С.* Размышления о движущей силе огня.../Второе начало термодинамики. М.: Гостехтеориздат, 1934. - С. 6-68.
3. *Gibbs J.W.* //Trans. Connecticut Academy, 1875.-V.3.-P.108-248.
4. *Шамбадаль П.* Развитие и приложения понятия энтропии: Пер с франц. – М.: Наука, 1967.
5. *Кедров Б.М.* Парадокс Гиббса. М.: Наука, 1969.
6. *Базаров И.П.* Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991, 375 с.
7. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960, 128 с.
8. *Де Гроот С.Р., Мазур Р.* Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964, 456 с.
9. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967, 544с.
10. *Fourier J.B.* Theorie analytique de la chaleur. Paris, 1822.
11. *Карно С.* Размышления о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу // Второе начало термодинамики. //М.: Гостехиздат, 1934. – С. 17...62.
12. *Tomson W.* Mathematical and physical papers. Cambridge, 1882. –V.1.
13. *Умов А.И.* Избранные сочинения. М. – Л., 1950. – С.203.
14. *De Donde Th, van Risselberg P.* L’Affinité. – Paris,1936.
15. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes. //Phys. Rev., 1931. – **237**(14). – P.405...426; **238**(12). – P.2265...2279.
16. *Клаузиус Р.* Механическая теория теплоты. // Второе начало термодинамики. – М.: Гостехиздат, 1934. – С.63...99.
17. *Кеплен С.Р., Эсиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1968.
18. *Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. – М.: Энергия, 1970.
19. *Рубин А.Б.* Термодинамика биологических процессов. – М.: МГУ, 1984.
20. *Etkin V.* To the similarity theory of power plants. //Atti del 49o Congresso Nat. ATI.-Perugia, 1994. –V.4. –P.433...443.
21. *Эткин В.А.* К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1990. –Вып.6. –С.120...125.
22. *Эткин В.А.* Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Тольятти, 1999, 228 с.

Литература

1. Гельффер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики. Изд. 2-е. - М.: Высш. школа, 1986.
- 2. Tomson W. Mathematical and physical papers. Cambridge, 1882. V.1.
3. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes // Phys. Rev. 1931. 237(14). 405–426; 238(12). 2265–2279.
4. Миллер Д. К. /Доклады в Кейсовской школе прикладной науки, 1933).
5. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, 128 с.
6. Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 119 с.
7. Де Гроот С. Р., Мазур Р. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
8. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
9. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974.
10. Жоу Д., Касяе-Баекее Х., Лебон Дж. Расширенная необратимая термодинамика. - Москва-Ижевск, 2006. D. Jou J. Casas-Vazquez G. Lebon. Extended Irreversible Thermodynamics. 3 Ed. – Berlin: Springer, 2001.
11. Андрющенко А.И. Основы технической термодинамики реальных процессов. – М. : Высш. школа, 1975.
12. Кеплен С. Р., Эссиг Э. Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1968.
13. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988.
14. Эткин В.А. Синтез и новые приложения теорий переноса и преобразования энергии: Дисс. ... доктор технических наук: 05.14.05 - Теоретические основы теплотехники. М., МЭИ, 1998.
15. Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Тольятти: Акад бизнеса, 1999; Etkin V. Thermokinetics (Synthesis of Heat Engineering Theoretical Grounds).- Haifa, 2010.
16. Базаров И. П. Термодинамика. Изд. 4-е. -М.: Высшая школа, 1991.
17. Эткин В.А. Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов. // Журн. физ. химии, 65(3).1991. 642-651; Etkin V.A. Method of studying linear and non-linear irreversible processes. //Russian Journal of Physical Chemistry, 1991, 65(3), pp. 339-343 (translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 65(1991). 642-651.
18. Эткин В.А. Термокинетика как метод исследования неравновесных процессов. //Доклады независимых авторов. 45(2019).155-167.
19. Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии) – СПб.: «Наука», 2008; Etkin V. Energodynamics (Thermodynamic Fundamentals of Synergetics).- New York, 2011.
20. Эткин В.А. Синтез основ инженерных дисциплин (Энергодинамический подход к интеграции знаний). – Lambert Academic Publishing, 2011.-290 с.
21. Умов А. И. Избранные сочинения. М. Л., 1950; Umov A. I. Selected Works. M.L., 1950. p. 203.(С. 203).
22. Эткин В.А. Об основном уравнении неравновесной термодинамики. //Журн. физ. Химии, 62(8).1988.2246...2249; Etkin V.A. The fundamental equation of non-

- equilibrium thermodynamics.// Russian Journal of Physical Chemistry, **62**(8). 1988.1157-1159 (*translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 62(1988).2246-2249).
23. Эткин В.А. О методологически едином изложении термодинамики обратимых и необратимых процессов. //Сб. Науч. – метод. статей. Теплотехника. – М.: Высш. шк., 2(1977).56-60.
24. Эткин В.А. Альтернативная форма обобщенных законов переноса. //Инженерно-физический журнал, 72(4).1999.775-782.
25. Эткин В.А. О происхождении соотношений взаимности Онсагера. //Известия СО АН СССР. Серия технических наук. 4(1989).52-57; *Etkin V.A.Origin of Onsager's reciprocal relations. // Soviet. Journal of Appl. Physics*, 4(1989), 288-293 (*translated from Bulletin of Russian Acad. of Science, Siberian Branch.- Engineering*, 4(1989), 52-57).
26. Эткин В.А. Феноменологический вывод соотношений взаимности термодинамики необратимых процессов. //Химическая термодинамика и термохимия. – М.: Наука, 1979.8-13.
27. Эткин В.А. О единственности движущих сил необратимых процессов. // Журн. физ. химии, 63(1989).1660-1662; *Etkin V.A. Uniqueness of driving forces of irreversible processes. // Russian Journal of Physical Chemistry*, 63(6). 1989. 918-919 (*translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 63(1989). 1660-1662).
28. Криштал М. А., Волков А. И. Многокомпонентная диффузия в металлах. - М.:Металлургия, 1985.
29. Эткин В.А. О форме законов многокомпонентной диффузии. // Журн. физ. химии, 48(12).1994. 2115-2119; *Etkin V.A. The form of law of the many-component diffusion. / Russian Journal of Physical Chemistry*, 68(12).1994.518-522 (*translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1994, **68**(12),2115-2119). 30.