

[Введите текст]

УСТРАНЕНИЕ ПАРАЛОГИЗМОВ ТЕРМОДИНАМИКИ, СВЯЗАННЫХ С ЭНТРОПИЕЙ

Д.т.н., проф. В. Эткин

Аннотация

На ряде конкретных примеров показано, что подмена энергоносителя тепловой формы движения энтропией как координатой теплообмена приводит к ряду паралогизмов, число которых растёт по мере расширения сферы приложения термодинамики. Вскрыты гносеологические корни этих паралогизмов и предложена более общая мера количества хаотического движения, названная для краткости термоимпульсом. Показано, как его применение вместо энтропии устраняет практически все известные и обнаруженные автором паралогизмы, включая предсказание тепловой смерти Вселенной и деградации биологических систем. Сделан вывод, что замена энтропии термоимпульсом открывает путь к расширению возможностей термодинамического метода при исследовании неравновесных систем и нестатических процессов, к синтезу термодинамики с другими фундаментальными дисциплинами и к более глубокому пониманию мироустройства.

Ключевые слова: энергия и энтропия, теплообмен и работа, диссипация и необратимость, биологическая и космологическая эволюция, парадоксы и паралогизмы.

1. Введение.

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

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

Цель этой статьи – показать, насколько полезной может быть замена энтропии термоимпульсом как более адекватной экстенсивной мерой теплового движения.

[Введите текст]

2. Необходимость исключения энтропии из термодинамики

Понятие энтропии в термодинамике Р. Клаузиуса [1] неразрывно связано с его представлением о теплоте Q и работе W как о двух единственно возможных способах энергообмена системы с окружающей средой. Это следует из его записи её основного закона (1-го начала термодинамики) в виде:

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

где U – внутренняя энергия системы; δQ , δW – элементарные количества тепла, поглощённого системой, и работы, совершённой ею; T , S – абсолютная температура и энтропия; p , V – абсолютное давление и объём системы.

Между тем до Клаузиуса существовало другое представление о теплоте как о невесомом и неуничтожимом флюиде, именуемым теплородом. При этом теплота рассматривалась в одном ряду с такими явлениями, как свет, электричество, магнетизм и т. п., т. е. как функция состояния, а не процесса. Такое понимание теплоты до сих пор сохранилось в классической термодинамике в понятии теплоёмкости системы [9] и в теории теплообмена, который определяется как процесс обмена между телами внутренней тепловой энергией [10]. Более того, такое понимание оказалось единственно приемлемым и для термодинамики необратимых процессов (ТНП), оперирующей понятием внутренних источников тепла [11-14]. Да и сам Р. Клаузиус первоначально оперировал понятием «полной теплоты тела» как суммы теплоты, подведённой извне и выделившейся внутри тела в результате совершения «работы дисгрегации» диссипативного характера [1]. Однако такая подмена понятия теплоты стала более заметной с переходом к изучению открытых систем, где наряду с теплообменом и работой существует по крайней мере ещё два вида энергообмена: массообмен, характеризующийся изменением массы системы при неизменности её состава, и диффузия k -го вещества через границы системы, характеризующаяся изменением состава системы при неизменности её массы. При этом на границе, где имеет место массообмен или диффузия, «классические понятия теплоты и работы теряют свой смысл» [15]. Ещё более проблемным стало деление энергообмена на теплообмен и работу в сложных (поливариантных) системах, совершающих помимо работы расширения $\delta W_p = pdV$ другие виды внешней работы W^e (механических, электрических и т. п. сил). Элементарные количества этих видов внешней работы dW^e измерялось произведением вектора результирующей силы \mathbf{F} на вызванное ею перемещение $d\mathbf{r}$ объекта её приложения, а сама работа $dW^e = dE = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i$ представляла собой количественную меру процесса превращения внешней энергии E из одной (i -й) её формы E_i в другую (j -ю) E_j . Такая работа не зависела от пути процесса, а её элементарное количество dW^e являлось полным дифференциалом. К ней относилась и работа газа в потоке – Vdp [16]. Эти виды работы принципиально отличались от работы всестороннего расширения pdV прежде всего направленностью процесса перемещения (векторной природой своих координат \mathbf{r}_i), а также зависимостью от пути (характера) процесса (последнее подчёркивается обозначением её элементарного количества через δW). Такого вида работа совершается не только при расширении, но и при вводе в систему вещества, заряда, импульса и любого другого энергоносителя. К их числу следует отнести и теплообмен, поскольку он также связан с изменением импульса хаотического движения частиц, составляющих систему.

Чтобы различать две эти независимые категории работ, целесообразно называть их соответственно «техническими» W^T и «нетехническими» W^H . Непонимание того, что «работа работе рознь», до сих пор мешает осознать, что истинная «линия водораздела» проходит не между теплотой Q и работой W , а между упорядоченными W_i^T и неупорядоченными W_i^H видами работ как количественными мерами принципиально различных процессов «*энергопревращения*» и «*энергопереноса*» [17]. Следует заметить, что для сложных систем, в которых протекают и те, и другие процессы, доказательств

[Введите текст]

существования энтропии как координаты теплообмена до настоящего времени не существует [18].

Имеется ещё одно обстоятельство, вынуждающее возвратиться к поиску более общей экстенсивной меры теплоты (её энергоносителя), нежели энтропия. Оно заключается в том, что в механике, на основе которой возникла термодинамика, все процессы считались обратимыми (идущими как в прямом, так и в обратном направлении без каких-либо остаточных изменений в окружающей среде). Таковой была и теория тепловых машин С. Карно [19], базирующаяся на предложенном им методе циклов. Само понятие цикла предполагало возможность возвращения рабочего тела тепловой машины в исходное состояние, т. е. обратимость происходящих с ним процессов, что вполне соответствовало представлению о теплороде как носителе тепловой формы энергии. По-видимому, лишь полное крушение представлений о неуничтожимых и невесомых флюидах помешало Клаузиусу увидеть это и перейти к трактовке теплоты лишь как количественной меры процесса теплообмена. Возможно, этому способствовало и свойство теплоты перетекать «самопроизвольно» лишь в направлении понижения температуры, которое было положено им в основание его формулировки 2-го начала термодинамики [1]. В любом случае понимание теплоты как «энергии в состоянии перехода», т. е. как функции процесса, потребовало отыскания координаты этого процесса, т. е. параметра, с необходимостью изменяющегося при его протекании и остающегося неизменным в его отсутствие (в адиабатических системах). Эту координату Р. Клаузиус нашёл путём рассмотрения того же самого цикла идеальной (обратимой) тепловой машины, однако он назвал её «энтропией», подчёркивая тем самым противоположное теплороду свойство этого энергоносителя возрастать в результате появления внутренних источников тепла. Нагляднее всего это проявилось в записи уравнения баланса энтропии [11]:

$$dS = d_e S + d_u S, \quad (2)$$

где совершенствования методов анализа, $d_e S = \delta_e Q^e / T$ и $d_u S = \delta Q^e / T$ – части изменения энтропии, обусловленные соответственно внешним теплообменом Q^e и внутренними источниками тепла Q^d .

Согласно этому выражению, любые необратимые процессы, вызывают изменение одного и того же параметра – энтропии S . Так энтропия превратилась в «козла отпущения» за «любую и всякую необратимость», хотя изначально предназначалась для описания теплообмена. Не изменился статус энтропии и после того, как обнаружили внутренние источники или стоки и у других параметров, в частности, у чисел молей k -х веществ N_k , возникающих или исчезающих в ходе химических реакций. С расширением термодинамики на сложные (поливариантные) и неравновесные (в том числе открытые, биологические и химически реагирующие) системы, а также на нетепловые и нециклические машины, связанные с энтропией паралогизмы стали возникать практически в каждой области приложения термодинамики [20]. Энтропия стала «раковой опухолью и «ахиллесовой пятой» термодинамики [21]. Однако понимание того, что все эти неудачи объясняются попытками изучать необратимые процессы средствами равновесной термодинамики, оставалось достоянием лишь немногих учёных-одиночек [22]. Этим, по-видимому, и объясняется живучесть этого понятия и отсутствие попыток построения термодинамики на безэнтропийной основе.

Для поиска более адекватной меры количества хаотического движения, играющей по отношению к внутренней энергии U_q роль энергоносителя, целесообразно обратиться к понятиям «количества движения» Mv и «живой силы» Mv^2 , введённых ещё в XVII столетии Р. Декартом [23] и Г. Лейбницем [24]. Обе эти меры относились к внутреннему колебательному движению. Именно «живая сила» была переименована по предложению Т. Юнга (1807) в «энергию», а после введения потенциальной энергии – во внутреннюю энергию U . Именно она послужила основой для определения энергии эфира $U = Mc^2$

[Введите текст]

Г. Шрамму (1871); Н. Н. Умов у (1873); Дж. Томсону (1881); О. Хэвисайду (1890), А. Пуанкаре (1898) и Ф. Хазенорлю (1904). Эта энергия вдвое больше кинетической энергии направленного движения $Mv^2/2$ при том же значении средней скорости $v = |\mathbf{v}|$, которое возникает в системе в результате коллективного (макроскопического) движения при вращении, диффузии и т. п. [14]). Тогда может возникнуть его результирующий импульс $\mathbf{J} = M\mathbf{v}$, энергия которого становится внешней $E_{\text{кин}}$. По мере же затухания колебаний ($v \rightarrow 0$) и возникновения устойчивых структур часть «живой силы» переходит во внутреннюю потенциальную энергию $U_{\text{пот}}$. Эта энергия также становится внешней $E_{\text{пот}}$, если центр массы системы изменяет своё положение относительно окружающей среды. Таким образом, внутренняя энергия U – отнюдь не всегда является рассеянной частью внешней энергии, каковой её представляет закон сохранения энергии в механике неконсервативных систем:

$$(E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U)_{\text{из}} = \text{const.} \quad (3)$$

То, что внутренняя энергия является целым, а не частью, становится особенно очевидным, если учесть, что для изолированных систем понятие внешней энергии утрачивает всякий смысл. Таким образом, именно внутренняя энергия U является величиной, сохраняющейся в изолированных системах, и лишь её часть за вычетом упорядоченных составляющих $U_{\text{кин}}$ и $U_{\text{пот}}$ целесообразно назвать внутренней тепловой энергией U_q . Это соответствует закону сохранения вида:

$$(U_q + U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}})_{\text{из}} = \text{const.} \quad (4)$$

Такой подход способствует устранению создавшейся ситуации, когда «современная физика не знает, что такое энергия» [25]. Если к тому же под абсолютной температурой T (К) понимать меру интенсивности хаотического движения, то внутреннюю тепловую энергию U_q можно представить по аналогии со «связанной энергией» Гельмгольца TS в виде произведения $U_q = T\Theta_q$, понимая под Θ_q экстенсивную меру количества этого движения [26]:

$$\Theta_q = U_q / T, \text{ (Дж } K^{-1}\text{)} \quad (5)$$

назвав её для краткости «термоимпульсом» (т. е. импульсом, утратившим векторную природу вследствие хаотичности движения). Этот термоимпульс включает в себя поступательную, вращательную и колебательную составляющую скорости v , что делает его зависящим, подобно теплоёмкости, от числа степеней свободы частиц системы. Правомерность представления U_q в виде произведения $\Theta_q T$ (Дж) подтверждается тем, что в этом случае её дифференциал

$$dU_q = Td\Theta_q + \Theta_q dT \quad (6)$$

корректно отражает изменение внутренней тепловой энергии как вследствие внешнего теплообмена $Td\Theta_q$, так и при возникновении внутренних источников тепла $\Theta_q dT$ вследствие диссипации. Такое представление dU_q , справедливость которого будет подтверждена ниже, полностью укладывается в рамки правил дифференциального исчисления, чего не скажешь о слагаемых $d_e S$ и $d_i S$ в уравнении (2). Отличие внутренней тепловой энергии U_q от связанной энергии TS , которую также можно интерпретировать как энергию, связанную с тепловым движением, связано с членом $\Theta_q dT$, который обращается в нуль в изотермических процессах, например, в химических реакциях, где $\delta Q = Td\Theta_q = TdS$. В таких случаях понятия свободной энергии Гельмгольца $U - TS$ и энергии Гиббса $U + pV - TS$ сохраняют свой смысл. Однако в других случаях это различие проявляется весьма наглядно, что и будет показано ниже.

3. Устранение паралогизмов, связанных с энтропией

Как было показано выше, подмена Р. Клаузиусом понятия «теплоты тела» как количественной меры его внутренней тепловой энергии U_q более узким понятием «теплоты процесса» Q как количественной мерой процесса теплообмена и введение энтропии как координаты этого процесса ограничила термодинамику рассмотрением равновесных систем и обратимых процессов, у которых отсутствуют внутренние источники тепла. Это превратило классическую термодинамику Клаузиуса в термостатику, ограничивающуюся изучением равновесных систем и бесконечно медленных процессов. Поскольку с появлением упомянутых внутренних источников тепла энтропия могла только возрастать, был сделан ошибочный вывод об односторонней направленности всех процессов во Вселенной и навязало ей не свойственную природе вещей «стрелу времени». В этом отношении несомненным преимуществом термоимпульса Θ_q перед энтропией является его способность как возрастать в процессах перехода упорядоченных форм энергии в тепловую, так и убывать в процессах эволюции, сопровождающихся возникновением «порядка» их «хаоса» [27]. Именно таковы процессы формирования всех (микроскопических и макроскопических) форм вещества Вселенной.

Существование термоимпульса обладает той степенью очевидности, которая удовлетворяет понятию феноменологической теории. Он заведомо существует в системах с максвелл-больцмановским распределением скорости и импульса частиц, что освобождает от необходимости поиска путей обоснования существования энтропии в неравновесных системах и её применимости к реальным процессам. Его интерпретации не требует привлечения молекулярно-кинетической и статистико-механической теорий, что делает термодинамику вполне самодостаточной теорией. Остаётся показать, что использование термоимпульса вместо энтропии устраняет практически все упомянутые выше паралогизмы термодинамики.

3.1. Исключение неравенств из математического аппарата термодинамики

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

$$TdS > dU + pdV. \quad (6)$$

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 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 R_i от его положения в равновесном (однородном) состоянии R_{i0} . Последние определяются известным образом [28]:

[Введите текст]

$$\mathbf{R}_i = \Theta_i^{-1} \int \rho_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} dV; \quad \mathbf{R}_{i0} = \Theta_i^{-1} \int \rho_{i0}(t) \mathbf{r} dV, \quad (7)$$

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:

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}) = \int [\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(t)] \mathbf{r} dV \quad (8)$$

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

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

$$dU \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i, \quad (9)$$

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 общезначимом понимании.

Члены 1-й суммы этого тождества описывают процессы приобретения или утраты парциальной энергии U_i независимо от того, чем они вызваны: переносом энергоносителя Θ_i через границы системы или появлением его внутренних источников. Члены же 2-й суммы описывают внутреннюю работу, совершаемую при превращении в i -ю энергию U_i других её форм, т. е. её внутренние источники. В однородных системах ($d\mathbf{R}_i = 0$) это выражение переходит в объединённое уравнение 1-го и 2-го начал классической термодинамики поливариантных систем $dU \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i$ [9].

Главное достоинство тождества (9) состоит в том, что оно устраняет неопределённость понятия парциальной энергии любой степени свободы неравновесной системы U_i и даёт единое определение понятия силы \mathbf{F}_i как её градиента. Действительно, выражение $\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i$ легко преобразовать к виду $\Theta_i d\Psi_i$ как аналогу работы газа в потоке Vdp , или к выражению $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i dt$, если ввести понятия термодинамической силы $\mathbf{X}_i = \mathbf{F}_i / \Theta_i$ и потока $\mathbf{J}_i = d\mathbf{Z}_i / dt = \Theta_i \mathbf{v}_i$, каковыми оперирует ТНП. В таком случае выражения (5) и (6) становятся частным случаем общего выражения парциальной энергии $U_i = \Psi_i \Theta_i$ любой степени свободы системы как произведения её количественной и качественной меры, а термодинамические силы \mathbf{X}_i и потоки \mathbf{J}_i приобретают однозначный смысл напряжённости состояния энергоносителя и его импульса.

В изолированных системах изменение параметров Θ_i обусловлено исключительно возникновением их внутренних источников $d\Theta_i / dt$, так что закон сохранения энергии в них $dU / dt = 0$ принимает простой вид:

$$\sum_i \Psi_i d\Theta_i / dt + \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i = 0. \quad (10)$$

Уникальность этого закона состоит в том, что он утверждает наличие источников или стоков энергоносителя $d\Theta_i / dt$ не только у энтропии, но в общем случае у любой степени свободы системы. Это означает не только возможность возникновения в изолированной неравновесной системе её новых свойств и исчезновения старых, т. е. её эволюции и инволюции, и отсутствие в ней законов сохранения любого из энергоносителей [29], чего современная физика не допускает.

С другой стороны, выражение (10) даёт возможность исследования внутренних процессов в изолированных системах, не расчленяя их на элементарные объёмы dV и не увеличивая тем самым число степеней их свободы до бесконечности. При этом сохраняются так называемые «системные» свойства объекта исследования, отсутствующие в его отдельных частях.

[Введите текст]

Наконец, уравнения (9) и (10) даёт единое определение понятий, которыми оперирует термодинамика, механика, электродинамика и другие дисциплины. Это открывает возможность их дальнейшего синтеза [30].

3.2. Устранение неопределённости потенциала компонента

Начало применению равновесной термодинамики к исследованию процессов диффузии, химических и фазовых превращений, связанных с изменением массы и состава исследуемой системы, положили работы Дж. Гиббса [31]. Он преодолел ограниченность классической термодинамики гомогенными системами остроумнейшим способом, представив закрытую в целом систему как совокупность открытых однородных подсистем, т. е. сведя внутренние процессы изменения состава системы в химических реакциях, процессах диффузии и т. п. к процессам внешнего избирательного массообмена через полупроницаемые мембраны, воображаемые вентили и т. п. Однако некоторые процессы в открытых системах оказались настолько своеобразными, что «объяснить и подтвердить их закономерности на основе классических концепций не представляется возможным» [32]. В частности, наряду с теплообменом и работой расширения в таких системах появились ещё два вида энергообмена: обычный массообмен (перенос вещества без изменения состава системы) и избирательный массообмен (диффузия k -х веществ через границы системы, связанная с изменением состава системы без изменения ее массы).

В таком случае внутренняя энергия системы U становится функцией чисел молей N_k всех k -х независимых компонентов и фаз системы $U = U(S, V, N_k)$, а объединённое уравнение 1-го и 2-го начал равновесной термодинамики принимает вид соотношения Гиббса [9]:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (11)$$

где S, V – внутренняя энергия, энтропия и объём открытой системы; $p = -(\partial U / \partial V)_{T, N_k}$, $T = (\partial U / \partial S)_{V, N_k}$ – абсолютные давление и температура; $\mu_k = (\partial U / \partial N_k)_{S, V, N_m}$ – химический потенциал компонента, найденный в условиях постоянства S, V и числа молей N_m всех

Записывая это выражение, Гиббс полагал, что «энергия U , очевидно, будет функцией S, V и M_k » как независимых переменных, а первый и второй члены (11) по-прежнему характеризуют теплообмен и работу расширения равновесной системы. Однако в дальнейшем [20] выяснилось, что это далеко не так. Энтропия $S = sM$ и объём $V = vM$ многокомпонентной системы с необходимостью изменяется как при массообмене ($M \neq \text{const}$), так и при изменении её состава N_k/N : $S = \sum_k s_k N_k$, $V = \sum_k v_k N_k$ при неизменных парциальных молярных энтропиях s_k и объёмах v_k компонентов. Это явным образом нарушают условие постоянства энтропии S и объёма V в уравнении (11), заложенное Дж. Гиббсом при определении понятия химического потенциала μ_k , вследствие чего значение потенциала компонента в процессах массообмена, диффузии и осмоса оказываются различными со всеми вытекающими для термохимии последствиями [20].

Положение меняется, если вместо энтропии как координаты теплообмена используется термоимпульс Θ_q как более общий параметр, изменяющийся не только при теплообмене, но и в процессах диффузии и осмоса. В этом случае постоянство Θ_q гарантирует их отсутствие, так что производная $\mu_k = dU_k / dN_k$ однозначно задаёт удельную величину энергии k -го компонента, вводимого в систему. Это соответствует записи соотношения Гиббса (11) в компактной форме, основанной на гипотезе локального равновесия [14]:

$$dU = \sum_i \psi_i d\Theta_i. \quad (12)$$

[Введите текст]

При этом свободные энергии Гельмгольца F и Гиббса G сохраняют свой смысл и величину, поскольку в этом случае $dU = Td\Theta_q = TdS$.

3.3. Устранение произвола в выборе движущих сил реальных процессов

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, получившая название термодинамики необратимых процессов [12-14], базировалась на пионерских работах будущего нобелевского лауреата Л.Онзагера [33], который в 1931 г. предложил «квазиротермодинамическую» теорию скорости необратимых физико-химических процессов. Эта теория впервые преодолела ограниченность термодинамики квазистатическими процессами [11-14]. Основными величинами, которыми оперирует она, являются скалярные «термодинамические» силы X_i и «потoki» J_i . Эти величины находятся в ней на основе выражения для скорости возникновения энтропии dS/dt как функции неких параметров α_i , характеризующих удаление таких систем от равновесия:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial \alpha_i) d\alpha_i/dt = \sum_i X_i J_i. \quad (13)$$

Однако параметры α_i равновесной термодинамике были заведомо неизвестны. Поэтому его теория оставалась, по существу, пустым формализмом до тех пор, пока другой будущий нобелевский лауреат И. Пригожин не предложил метод нахождения этих величин для «стационарных» необратимых процессов [9]. 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 находить векторные силы X_i и потоки J_i , используя законы сохранения массы, импульса, заряда и энергии, взятые из других дисциплин. Это требовало составления довольно сложных и громоздких уравнений их баланса с целью выделения из dS/dt той их части $d_u S/dt$, которая характеризует «производство» энтропии вследствие диссипации. Однако и в этом случае разложить «производство энтропии» на сомножители X_i и J_i можно множеством способов. Это обусловило известный произвол в их физическом смысле и размерности. Такой произвол совершенно недопустим, когда речь идёт не о рассеянии энергии, а о процессах её преобразования, поскольку искажает их размерность и физический смысл сомножителей [36]. Этот недостаток устраняется, если силы X_i и потоки J_i находить непосредственно из соотношения (10). При этом отпадает необходимость в составлении упомянутых уравнений баланса, что составляет основную трудность приложения ТНП к различным системам [14].

3.4. Устранение «приоритета» теплового равновесия

В уже упомянутой работе [31] Дж. Гиббс, применяя в качестве условия равновесия минимум внутренней энергии U , нашёл условия термического, механического и материального равновесия гетерогенных систем:

$$\begin{aligned} T' &= T''; \text{ (тепловое равновесие);} \\ p' &= p''; \text{ (механическое равновесие)} \\ \mu_k' &= \mu_k''. \text{ (материальное равновесие),} \end{aligned} \quad (14)$$

[Введите текст]

где одним и двумя штрихами обозначены температура T , давление p и химический потенциал μ_k k -го вещества многокомпонентной системы.

Иной результат получается при использовании в качестве критерия равновесия принципа максимум энтропии $S = S(U, V, N_k) = \max$, вариация которой δS по энергии U , объёму V и числам молей N_k приводит к условиям равновесия [13]:

$$T' = T'' ; p'/T' = p''/T'' ; \mu_k'/T' = \mu_k''/T'' . \quad (15)$$

Несложно заметить, что два последних равенства требуют предварительного выполнения условия теплового равновесия $T' = T''$. Отсюда обычно делается вывод об особой роли теплового равновесия, без которого якобы не может наступить ни механическое, ни материальное равновесие. Несоответствие этого результата экспериментам, при которых наблюдалось прекращением обмена k -ми веществами в условиях нарушения теплового равновесия, общеизвестно [13]. Между тем стремление ТНП удовлетворить условиям (13) приводит к тому, что термодинамические силы $X_i = \Delta\psi_i/T$ в ТНП в обязательном порядке содержат температуру, что делает разнородные силы взаимосвязанными. Последнее и послужило основой Л. Онзагера для постулирования зависимости скорости любого релаксационного процесса J_i от всех действующих в системе сил X_i , ошибочность которого будет показана ниже. Таким образом, замена энергетических критериев равновесия энтропийными не просто искажает условия механического и материального равновесия, найденные Гиббсом, но и меняет результаты термодинамического анализа.

3. 5. Устранение конфликта ТНП с понятием результирующей силы

ТНП обогатила физическую мысль XX столетия рядом принципов общезначимого характера и установила принципиальную возможность самоорганизации в системах, далёких от равновесия. Она вернула в термодинамику понятие силы, утраченное со времён С. Карно, и объяснила множество эффектов, возникающих при одновременном протекании в одних и тех же областях пространства нескольких разнородных необратимых процессов. Вклад ТНП в парадигму XX столетия был оценён присуждением двух Нобелевских премий (Л. Онзагер, 1968, И. Пригожин, 1977).

Однако ТНП до сих пор базируется на принципе возрастания энтропии и ряде гипотез и постулатов, что лишает её необходимой полноты и строгости. Один из таких постулатов – принцип линейности Л. Онзагера, согласно которому любой независимый поток J_i (тепла, вещества, заряда, импульса и т. п.) линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил X_j [33]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (16)$$

где L_{ij} – коэффициенты пропорциональности, названные Онзагером «феноменологическими», как и сами эти уравнения.

Главный смысл этих законов заключался в утверждении всеобщей взаимосвязанности реальных (нестатических) процессов. Положительный знак всех членов суммы (16) дал основание идее «синергетизма», т. е. усиления эффекта в результате кооперативного действия. Однако эти уравнения расходились с законами теплопроводности (Фурье), диффузии (Фика), электропроводности (Ома), фильтрации (Дарси), вязкого трения (Ньютона) и т. п., в которых упомянутые потоки имели единственную (результирующую) движущую силу F_i , выражающуюся градиенты температуры, химического и электрического потенциала, давления, скорости и т. п.

$$J_i = - L_i F_i, \quad (17)$$

[Введите текст]

Коэффициенты L_i в этих законах являлись функциями параметров и структуры системы и не были величинами постоянными, так что законы (14) были нелинейными. Поэтому отнесение уравнений (16) к «феноменологическим» (полученным из опыта) не соответствовало, строго говоря, действительности. Это относится и положительному знаку всех членов матричной формы (15), что, как показал Х. Казимир [12-14], справедливо далеко не для всех сил. Кроме того, оставалось совершенно непонятным, каким образом могут быть связаны заведомо независимые потоки.

Причину указанного несоответствия можно понять, если исходить не из идеи «наложения» (суммирования) источников энтропии, вызванных действием разнородных диссипативных сил X_j , а из механики, утверждающей существование результирующей F_i этих сил. В изолированных системах сумма внутренних сил $\sum_i F_i$ ($i = 1, 2 \dots n$) всегда равна нулю. Это означает, что в согласии с третьим законом Ньютона любую из приложенных сил F_i можно выразить суммой $n-1$ сил реакции F_j иного, j -го рода: $F_i = - \sum_{n-1} F_j$. Поскольку $X_i = F_i/\Theta_i$, законы (16) можно представить в матричной форме, подобной (15):

$$J_i = L_i \sum_{n-1} (\Theta_j/\Theta_i) X_j = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (18)$$

Коэффициенты $L_{ij} = L_i \Theta_j/\Theta_i$ в этом выражении объединяют в себе кинетические и термодинамические факторы, что и объясняет, почему их аналоги L_{ij} в (14) не имеют смысла ни тех, ни других [12]. Таким образом, появляется возможность обосновать матричную форму законов переноса, не прибегая к их постулированию, и в то же время упростить их путем нахождения результирующей движущей силы любого независимого процесса и приведения законов (16) к их «диагональной» форме (18) [35].

3.6. Устранение «дискриминации» тепловых машин

Принято считать как нечто само собой разумеющееся, что максимальный КПД любой нетепловой машины (механической, гидравлической, электрической и т. п.) близок к единице, тогда как для тепловых машин-двигателей, энергия к которым подводится в форме тепла Q_1 , он ограничен температурами подвода и отвода тепла и на практике редко превышает 40%.

Такая «дискриминация» тепловых машин основана на убеждении, что энергия, подведённая к машине в упорядоченной форме, может быть целиком превращена в любой другой её вид [9]. Отсюда – деление всех форм энергии на *энтропийные* и *безэнтропийные* [36]. Отголоски такого деления звучат в утверждениях о неприменимости 2-го закона термодинамики (принципа исключённого вечного двигателя 2-го рода) к нетепловым машинам, а также в необоснованных упреках в адрес тепловых электрических станций (ТЭС) в «расточительстве» ими большей части теплоты сгорания топлива. При этом в научной и околонаучной литературе редко слышатся голоса тех, кто понимает причину такой разногласицы мнений. Между тем она лежит в применении одного и того же термина КПД к двум принципиально различным типам преобразователей энергии различными критериями их эффективности.

Понятие КПД было введено в науку и технику в конце XIX века, когда уже существовали не только механические и электрические, но и тепловые машины. Однако их КПД определялся различным образом. У механических и подобных им машинах, для которых была известна не только совершаемая ими работа W , но и мощность $N = dW/dt$, КПД η определялся отношением их выходной мощности N'' к мощности на входе N' или же отношением совершаемой машиной полезной работы W^e к теоретически возможной W^t . В термодинамике такого рода КПД называются *относительными*. Иначе определяется «термический» КПД тепловой машины η_t , относящийся к разряду *абсолютных*. В циклических тепловых машинах, где наряду с источником тепла Q_1 необходим теплоприемнике Q_2 , он определяется отношением полезной работы W^e к

[Введите текст]

подведённой от горячего источника теплоте Q_1 и зависит от средних температур рабочего тела установки в процессе подвода и отвода тепла T_1^{cp} и T_2^{cp} [37]:

$$\eta_t \equiv W/Q_1 = 1 - T_2^{cp} / T_1^{cp} < 1, \quad (19)$$

Эти КПД характеризуют *степень превратимости* тепловой энергии, подводимой к тепловой машине. Такого рода абсолютные КПД могут быть определены для любой формы энергии, подводимой к преобразователю энергии воздействием, описываемым 1-й суммой тождества (9). При таком подходе естественным образом возникает представление о единстве выражения абсолютного КПД тепловой или нетепловой циклической машины η_i как об отношении совершаемой в цикле полезной работы $W_{ц}$ к поступающей на вход машины энергии U_i . Этот КПД удобно выразить через средние потенциалы энергоносителя Θ_i в процессах его входа и выхода из установки Ψ_1 и Ψ_2 как аналогов средне-термодинамической температуры подвода и отвода тепла $T_1^{cp} = \Delta S_1^{-1} \int T_1 dS_1$ и $T_2^{cp} = \Delta S_2^{-1} \int T_2 dS_2$. При этом выражение абсолютного КПД любой (циклической и нециклической) машины примет вид [38]:

$$\eta_{max} = W_{ц}/E_1 = 1 - \Psi_2/\Psi_1. \quad (20)$$

Таковы, например, расширительные машины (детандеры), осуществляющие расширение потока газа от давления p_1 до $p_2 < p_1$, магнитогидродинамические генераторы, работающие по открытой схеме с энтальпией плазмы на входе и выходе генератора h_1 и $h_2 < h_1$; ветроэнергетические установки со скоростями ветра на входе и выходе v_1 и $v_2 < v_1$; электростатические машины, получающие заряд при потенциале ϕ_1 и отдающие его при потенциале $\phi_2 < \phi_1$ и т.д. Для всех них абсолютные КПД меньше единицы, поскольку абсолютные значения потенциала приёмника энергии Ψ_2 не могут быть равны нулю ни теоретически (поскольку при этом взаимодействие с ним становится невозможным), ни тем более практически. Это обстоятельство свидетельствует о единстве законов преобразования любых форм энергии. При этом различие η_{max} преобразователей различных форм энергии определяются не самой этой формой, а степенью неравновесности источника преобразуемой энергии, т. е. отношением располагаемого перепада обобщённого потенциала $\Delta\Psi_i$ к абсолютной величине этого потенциала. В качестве примера рассмотрим абсолютный КПД гидроэлектростанции с перепадом уровней воды между её, верхним и нижним бьефом $\Delta H = 30$ м, если гравитационный потенциал массы M падающей воды определять выражением $\Psi_g = MgH$, а его абсолютную величину H_1 отсчитывать от центра Земли с радиусом $R \cong 6 \cdot 10^6$ м. Тогда её «абсолютный» КПД составит величину $\eta_g = \Delta H / H_1 \cong 5 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, мы очень далеки от возможности использовать «всю гравитационную энергию», так что тепловые машины - отнюдь не самые «расточительные» в отношении использования потенциала Ψ_1 преобразуемой формы энергии.

Единство выражения КПД тепловых и нетепловых циклических машин, выражаемое соотношением (20), позволяет обосновать принципы исключённого вечного двигателя 1-го и 2-го рода, не прибегая к постулатам. Если энергия E_1 , подводимая к машине, равна нулю, то согласно (20) будет равна нулю и работа такой машины $W_{ц}$ (1-е начало термодинамики). Если среда, являющаяся источником энергии E , однородна, т. е. $\Psi_1 = \Psi_2$, то КПД такой машины $\eta = 0$, как и её работа $W_{ц}$. Это положение может быть обобщено и на нециклические машины [39].

3.7. Опровержение теории «тепловой смерти Вселенной»

При обосновании принципа возрастания энтропии Р. Клаузиус основывался на казавшемся очевидным постулате о том, что термический КПД любой необратимой тепловой машины $\eta_t = 1 - Q_2/Q_1$ меньше, чем в обратимом цикле Карно $\eta_t^K = 1 - T_2/T_1$ при тех же температурах теплоисточника T_1 и теплоприемника T_2 и количествах подведённого Q_1 и отведённого Q_2 тепла. В таком случае $dS_2 = \delta Q_2/T_2 > dS_1 = \delta Q_1/T_1$, т. е. энтропия

[Введите текст]

системы, включающей источник тепла, циклически действующую тепловую машину и теплоприёмник, возрастает.

Не найдя в этом рассуждении каких-либо противоречий, Р. Клаузиус придал этому выводу статус общезначимого «принципа возрастания энтропии» и положил его в основу «теории тепловой смерти Вселенной». Эта теория предсказывала прекращение во Вселенной в целом каких-либо макропроцессов вследствие наступления в ней термодинамического равновесия, что было равносильно утверждению о её «сотворимости». Эта теория до сих пор не опровергнута несмотря на то, что упомянутая «тепловая смерть» не наступила и через 13–14 миллиардов лет, отпущенных ей этой моделью.

Между тем в рассуждения Клаузиуса вкралась ошибка, не замеченная ни его современниками, ни последователями. Она станет более очевидной, если использовать выражение (11), согласно которому при одних и тех же T_1^{cp} и T_2^{cp} КПД обратимой и необратимой тепловой машины одинаковы. Следовательно, ошибка Клаузиуса состояла в утверждении, что сравниваемые машины имели одинаковые температуры горячего и холодного источников.

Столь же несостоятельными оказываются на поверку и другие доказательства этого принципа [40]. Более того, можно показать, что, оставаясь в рамках равновесной термодинамики, доказать принцип возрастания энтропии вообще невозможно. Для этого достаточно рассмотреть систему, внутренняя энергия которой U определяется энтропией S и объёмом V , т. е. $U = U(S, V)$. Тогда, рассматривая обычным образом энтропию как обратную функцию $S = S(U, V)$, мы с необходимостью придём к выводу, что в изолированных системах, где в силу законов сохранения U и $V = \text{const}$, энтропия также должна оставаться неизменной [41]:

$$S_{из} = S(U, V)_{из} = \text{const.} \quad (21)$$

Кардинальное решение этого вопроса даёт введение термоимпульса Θ_q как истинной меры внутренней тепловой энергии $U_q = T\Theta_q$. Согласно этому выражению, термоимпульс системы может убывать не только при затухании колебаний и превращении тепловой энергии U_q во внутреннюю потенциальную энергию той же системы E^f , но и при её превращении в кинетическую энергию упорядоченного движения E^w . Действительно, по мере приближения скорости системы к предельной скорости распространения возмущений, когда её превышение в колебательном процессе становится невозможным, этот процесс прекращается, т. е. тепловое (неупорядоченное) движение вырождается. Именно по этой причине температура T излучения или физического вакуума, в которых скорость света максимальна, равна нулю. Следовательно, термоимпульс вырождается и при взрыве «сверхновых», сопровождающимся превращением вещества в излучение. Этот процесс может служить примером возникновения «порядка» из «хаоса», возможность которого обосновал И. Пригожин [27]. Тем самым замена энтропии термоимпульсом устраняет навязанную термодинамикой Клаузиуса одностороннюю направленность процессов во Вселенной, допуская возможность её неограниченного во времени и пространстве функционирования, минуя состояние равновесия.

3.8. Устранение парадокса Гиббса

Среди парадоксов физики едва ли найдётся ещё один столь же известный и столь же загадочный, как «парадокс Гиббса» – утверждение о скачкообразном возрастании энтропии при смешении невзаимодействующих идеальных газов в отсутствие каких-либо тепловых или объёмных эффектов. В своей знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ» [42] Дж. Гиббс распространил методы термодинамики закрытых систем, представив их как совокупность открытых систем, разделённых условными полупроницаемыми перегородками. Тем самым он заменил внутренние процессы изменения состава системы процессами внешнего избирательного массообмена (диффузии

[Введите текст]

через границы подсистем). При этом он обнаружил, что разность между энтропией смеси двух масс идеальных газов M_1 и M_2 , каждый из которых занимал вначале половину полного объёма смеси V , больше суммы энтропий тех же газов до смешения на постоянную величину

$$\Delta S_{\text{см}} = R_c \ln 2, \quad (22)$$

определяемую исключительно газовой постоянной смеси R_c .

Характерно, что сам Гиббс, основываясь на статистической интерпретации энтропии, не усматривал в этом результате ничего парадоксального, считая, что он «всцело определяется числом смешиваемых молекул» и зависит лишь от того, считаем ли мы их тождественными или различимыми. Однако по мере изучения этого вопроса исследователи наталкивались на все большие и большие трудности, что и обусловило появление словосочетания «парадокс Гиббса».

В течение полутора столетия этот результат не раз становился объектом исследования как физиков, так и философов. Многим его исследователям казалось, что они сумели, наконец, объяснить странную независимость скачка энтропии от степени и характера различия смешиваемых газов наряду с недопустимостью упомянутого скачка при смешении тождественных газов. Однако подобно легендарному сфинксу этот парадокс вновь и вновь возникал на страницах научных книг и журналов и не сошёл с них вплоть до настоящего времени. В итоге большинство исследователей этого парадокса склонилось к мнению, что он «не разрешим в плоскости классической термодинамики» [45].

Иначе обстоит дело, если вместо энтропии, имеющей конфигурационную составляющую, использовать термоимпульс Θ_q , обладающий простым физическим смыслом. Тогда становится очевидным, что при смешивании невзаимодействующих газов с одинаковой температурой и давлением термоимпульс не меняется хотя бы в силу закона сохранения импульса системы в целом. Это тем более очевидно, что оба газа ещё до смешения находились в термическом и барическом равновесии, являющемся для системы с двумя степенями свободы полным.

3.9. Устранение противоречия термодинамики с теорией эволюции

Известно «вопиющее противоречие термодинамики с теорией биологической эволюции» [27], обусловленное тем, что принцип возрастания энтропии предписывает природе лишь её деградацию. Вероятностная трактовка энтропии Больцманом не разрешала это противоречие, поскольку давала Вселенной лишь ничтожный шанс избежать «тепловой смерти».

Между тем несложно доказать, что какие-либо реальные процессы $dp_i/dt \neq 0$ могут возникнуть только в неравновесных системах (где $\rho_i \neq \bar{\rho}_i$), а их скорости в разных частях системы элементах объёма dV имеют противоположный знак. В этом легко убедиться, представив любой экстенсивный параметр неоднородной системы Θ_i (её массу M , число молей k -х веществ N_k , энтропию S , электрический заряд Z , импульс P , его момент L и т. п.) интегралом от его локальной $\rho_i = d\Theta_i/dV$ и средней $\bar{\rho}_i = \Theta_i/V$ плотности выражением $\Theta_i = \int \rho_i dV = \int \bar{\rho}_i dV$. Тогда

$$\int [(d(\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt)] dV \equiv 0. \quad (22)$$

Легко видеть, что это тождество выполняется только в том случае, когда процессы $d(\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt$ противонаправлены. Это положение, названное нами «*принципом противонаправленности процессов*», может рассматриваться как математическое выражение диалектического закона «единства и борьбы противоположностей». Эвристическая ценность этого принципа как одного из наиболее общих законов естествознания состоит в обнаружении специфического класса процессов «*поляризации*» системы в самом общем

[Введите текст]

понимании этого термина как появления в ней частей (областей, фаз, компонентов) с противоположными свойствами.

Этот принцип устраняет навязанную термодинамикой Клаузиуса одностороннюю направленность процессов во Вселенной. К такому же выводу мы приходим, базирясь на законе сохранения энергии в изолированной системе $(dU/dt)_{из} = 0$ и тождестве (10), если представим $F_i \cdot v_i$ в виде произведения сил и потоков $X_i \cdot J_i$, как это принято в неравновесной термодинамике [11-14]. Поскольку же в изолированных системах изменение параметров Θ_j обусловлено исключительно наличием у них внутренних источников, то противоположный знак имеют и мощности $X_j \cdot J_j$ разноимённых процессов превращения энергии. Это означает, что наряду с процессами диссипации, в которых $X_i \cdot J_i > 0$, в изолированных системах неизбежны и процессы «самоорганизации» некоторых j -х степеней свободы, в которых произведение $X_j \cdot J_j < 0$. Таковы, в частности, процессы «восходящей диффузии» (переноса вещества в сторону возрастания его концентрации), явления «сопряжения» химических реакций (протекания реакций в направлении возрастания её сродства), «активного транспорта» (накопления в органах веществ с большей энергией Гиббса) и т. п. Таким образом в неравновесных системах с необходимостью возникают противонаправленные процессы эволюции и инволюции (деградации), когда одна степень свободы системы приближается к равновесию, в то время как другая – удаляется от него. Это и устраняет отмеченное выше противоречие термодинамики с эволюцией.

Более того, тождество (10) содержит термодинамические силы, выражаемые градиентами потенциала $X_i = \nabla\psi_i$, изменение которых отражает без дополнительных расчётов не только приближение или удаление системы от состояния равновесия по любой i -й степени её свободы в отдельности, но и условие равновесия данного рода:

$$dX_i > 0 \text{ (эволюция); } dX_i = 0 \text{ (равновесие); } dX_i < 0 \text{ (инволюция)}. \quad (23)$$

Это даёт в руки исследователей более наглядный, более «физичный» и более информативный инструмент анализа проблем эволюции, нежели не поддающийся вычислению максимум энтропии [44, 45]. При этом выясняется, что до тех пор, пока в системе протекают какие-либо процессы, среди них обязательно будут имеющие эволюционный характер. Тем самым утверждается, что природе свойственны не только разрушительные, но и созидательные тенденции. Это и наблюдается в живой и неживой природе на всех уровнях мироздания.

3.10. Устранение парадокса отрицательных абсолютных температур.

Понятие отрицательной абсолютной (спиновой) температуры возникло во второй половине XX в после открытия спиновых систем, в которых с помощью обращения знака магнитного поля или высокочастотного импульса удавалось создать «инверсию заселённости» энергетических уровней обладающих спином элементарных частиц – состояние, в которых большинство элементарных частиц находится на верхнем энергетическом уровне [46].

Основанием для введения этого понятия послужила все та же статистическая трактовка понятия энтропии. Если статистическую энтропию принять тождественной термодинамической на том основании, что обе величины аддитивны и достигают максимума в состоянии равновесия (принцип Больцмана), то, сопоставляя выражение производной $(\partial U/\partial S)$ для статистически определённой внутренней энергии U и энтропии S с известным определением термодинамической температуры термомеханической системы

$$T \equiv (\partial U/\partial S)_\Theta, \quad (24)$$

можно прийти к заключению, что системе ядерных спинов в состоянии инверсной заселённости следует приписать отрицательное значение абсолютной температуры $T < 0$.

[Введите текст]

Характерно, что при такой «подгонке под классику» пришлось допустить, что состояния спиновых систем с отрицательной абсолютной температурой в них лежат ... выше бесконечно высоких температур $T = \infty$!

Следует отметить, что существование систем с инверсной заселённостью уровней является в настоящее время твёрдо установленным фактом. Первой подсистемой, удовлетворившей этим требованиям, явилась упомянутая выше система ядерных спинов ионов лития в кристаллах фторида лития (LiF). Если кристаллы LiF поместить в магнитное поле, а затем быстро изменить направление внешнего поля (как это было в опытах Е. Парсела и Р. Паунда, 1951), то ядерные магниты оказываются неспособными последовать за ним, и большая их часть окажется в верхнем энергетическом состоянии – произойдёт инверсия заселённости. В таких установках, как лазеры, она создаётся «подкачкой» их энергией микроволнового излучения, благодаря чему создаётся стационарное неравновесное состояние системы.

Однако инверсной заселённости ещё недостаточно, чтобы говорить об отрицательной абсолютной температуре – важно, чтобы система оставалась во внутреннем равновесии при инверсной заселённости. Действительно, согласно (24), отрицательные значения термодинамической температуры могут быть достигнуты только в том случае, когда система путем обратимого теплообмена будет переведена в состояние с большей внутренней энергией U и с меньшей энтропией S . Между тем оба известных способа достижения инверсной заселённости в системе ядерных спинов (инверсия внешнего магнитного поля и воздействие радиочастотным импульсом) не удовлетворяют этим условиям. В первом способе изменение направления внешнего магнитного поля осуществляется, как это подчёркивается Парселом, настолько быстро, что ядерные спины не успевают изменить свою ориентацию. Следовательно, внутреннее состояние системы (в том числе ее энтропия S) оставались при этом неизменными – изменялась лишь внешняя потенциальная (зеэмановская) энергия спинов в магнитном поле, входящая в гамильтониан системы наряду с энергией спин-спинового взаимодействия. Внутренняя же энергия системы U , которая по определению не зависит от положения системы как целого во внешних полях, оставалась при этом неизменной. В противном случае (при изменении U) нарушалось бы условие постоянства в выражении (16) координат всех видов работы, а не только объёма. Это касается и другого способа инверсии заселённости, достигаемого с помощью высокочастотного (180-градусного) импульса. Это воздействие никак нельзя отнести к категории теплообмена, поскольку оно так же имеет направленный характер и соответствует адиабатическому процессу совершения над системой внешней работы.

Интерпретация упомянутых экспериментов изменяется, если вместо энтропии в выражении (16) фигурирует термоимпульс Θ_q , который, как и модуль скорости v , не меняет знака при инверсии магнитного поля. При этом сразу обращает на себя внимание нарушение принципа различимости процессов. Это нарушение состоит в том, что интерпретация обнаруженного в эксперименте особого, качественно отличимого и несводимого к другим процессам спин-решёточной релаксации как теплообмена. То обстоятельство, что между тепловой формой движения и ориентацией спинов существует некоторая связь, ещё не даёт оснований приписывать эту форму спиновой системе. Известно, например, что охлаждение конденсированных сред практически до абсолютного нуля температур не приводит к исчезновению собственного момента вращения ядер. В таком случае оснований для трактовки температуры T как отрицательной, не остаётся.

Эти эксперименты подтвердили (с приемлемой точностью) справедливость закона сохранения момента количества движения при спин-спиновом взаимодействии и показали, что «температура» смеси определяется выражением:

$$T = (\sum_i C_i / T_i) / \sum_i C_i, \quad (25)$$

где T_i – температура какой-либо части спиновой системы; C_i – весовой коэффициент, названный экспериментаторами «спиновой теплоёмкостью». Как следует из выражения (23), в нем со «спиновой теплоёмкостью» C_i сопряжена величина, обратная абсолютной температуре. Таким образом, речь в этих экспериментах идёт вовсе не о термодинамической температуре, а о некоем статистическом параметре распределения, выдаваемом за неё.

3.11. Опровержение «инверсии» 2-го начала термодинамики

Введение понятия отрицательной абсолютной температуры, к сожалению, не ограничились инверсией шкалы температур. Последовал неизбежный вывод об «инверсии» в таких системах и самого принципа исключённого вечного двигателя 2-го рода [46]. Эта «инверсия» состоит в утверждении возможности полного превращения в таких системах теплоты в работу и в невозможности, напротив, полного превращения работы в теплоту. Действительно, по Рамсею, горячим в области $T < 0$ следует считать тело с бóльшей температурой (т. е. с меньшей по абсолютной величине отрицательной температурой). Если теперь представить себе цикл Карно, осуществляемый при отрицательных температурах горячего и холодного тел T_1 и T_2 , то термический КПД обратимой машины Карно $\eta_t^K = 1 - T_2/T_1$ станет отрицательным, поскольку горячим в области $T < 0$ следует считать тело с меньшей по абсолютной величине отрицательной температурой ($T_2/T_1 > 1$) [9]. Этот более чем «удивительный» результат означает, что совершаемая в этой области температур работа цикла Карно будет положительной, если тепло Q_2 отбирается от «холодного» источника, а теплоприемником является более горячее тело. Поскольку же с помощью теплового контакта между теплоисточником и теплоприемником все тепло Q_1 , переданное «горячему» источнику, может быть путем теплообмена возвращено «холодному», то в непрерывной последовательности циклов работа будет производиться за счёт теплоты только одного «холодного» тела без каких-либо остаточных изменений в других телах в нарушение 2-го начала термодинамики. Тем самым претерпели «инверсию» не только понятие термодинамической температуры как величины сугубо положительной, но и принцип исключённого вечного двигателя 2-го рода. Характерно, что такой вывод был сделан на основании...того же второго начала! В самом деле, возможность полного превращения тепла в работу означает, что обычное выражение КПД (η) не применимо в области $T < 0$. Но тогда, очевидно, утрачивают силу и все выводы, основанные на нем! Налицо «порочный круг»! Тем не менее, утверждение об «инверсии» принципа исключённого вечного двигателя 2-го рода проникло на страницы учебников и стало воспроизводиться даже в лучших из них. Это лишь один из множества примеров того, как отождествление термодинамической и статистической энтропии подрывает былую уверенность в непогрешимости термодинамики и непреложной справедливости её следствий.

3.12. Устранение парадокса релятивистских тепловых машин

В годы, последовавшие за появлением фундаментальной работы А. Эйнштейна (1905), содержавшей формулировку специальной теории относительности (СТО), физики стремились придать классическим законам такой вид, который был бы инвариантен во всех инерциальных системах отсчёта. В области термодинамики это осуществил впервые М. Планк в 1907 г. [47]. Он пришёл к выводу, что энтропия S должна оставаться лоренц-инвариантной, поскольку ускорение системы осуществляется адиабатически, в то время как внутреннюю энергию U , теплоту Q и температуру T следует преобразовывать в соответствии с выражениями:

$$U' = U_0/\gamma; \quad Q' = Q\gamma; \quad T' = T\gamma, \quad (26)$$

где Q' , T' – теплота и температура в системе отсчёта, движущейся относительно наблюдателя со скоростью v ; $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ – множитель Лоренца; c – скорость света в вакууме.

В результате он пришёл к выводу, что КПД релятивистского цикла Кано определяется выражением:

$$\eta_t^K \equiv W_{\text{ц}}'/Q'_r = 1 - T_2/T_1\gamma. \quad (27)$$

[Введите текст]

Найденные Планком соотношения получили одобрение А. Эйнштейна и ни у кого не вызывали сомнения, пока в 1963 г. Х. Отт [48] не обнаружил абсурдность этого результата с точки зрения термодинамики. Действительно, по Планку температура движущегося источника всегда ниже измеренной в неподвижной системе отсчёта, и в соответствии с (19) преобразованиями η_r^K всегда меньше, чем у классического, а при определённых γ может оказаться даже отрицательным. По Отту, напротив, температура движущегося источника всегда выше, и его машина Карно имеет более высокий КПД, чем классическая:

$$\eta_r^K(\text{Отт}) = 1 - T_2\gamma/T_1. \quad (20)$$

Вскоре к такому же выводу независимо от Х. Отта пришёл Х. Арзельс [49]. Однако в отличие от Отта, он счёл неправильными и формулы преобразования энергии и импульса. На этот раз работа была замечена, и последовала лавина публикаций, приведших к оживлённой дискуссии на международных симпозиумах в Брюсселе (1968) и Питтсбурге (1969). Эти дискуссии обнаружили такой хаос в области определения базовых понятий и концепций термодинамики, что Х. Арзельс заявил о «современном кризисе термодинамики». И дело здесь не только в отсутствии единства в релятивистских преобразованиях энергии, теплоты и работы, а в нежелании исследователей возвращаться к основаниям термодинамики всякий раз, когда возникает необходимость обобщения её методов на более общий класс систем. Вместо этого авторы многочисленных работ пытались «примирить» различные преобразования. Договаривались даже до того, что применение той или иной формулы преобразования зависит от положения термометра в пространстве. В результате проблема релятивистских преобразований термодинамических величин была «замечена под ковёр».

Между тем, как было показано нами [20], релятивистская машина Карно представляет собой комбинацию тепловой и механической машины, получающей наряду с теплотой Q'_T кинетическую энергию $\Delta E_{\text{кин}} = Q'_T (1/\gamma_T - 1)$, необходимую для поддержания его скорости. КПД такой машины должен определяться отношением суммарной работы к суммарному же количеству подведённой к нему тепловой Q' и механической $E_{\text{кин}}$ энергии. Этот КПД принимает промежуточное значение между чисто тепловой и чисто механической машины и переходит в классические выражения их абсолютных КПД по мере изменения их доли в производительности комбинированной машины. Однако само по себе это не решает проблемы релятивистских преобразований термодинамических величин. Здесь на помощь вновь приходит понятие термоимпульса как функции количества движения. В отличие от энтропии, он изменяется со скоростью, в то время как внутренняя тепловая энергия U_q , напротив, остаётся неизменной по определению. Тогда и их КПД остаётся инвариантным по отношению к любым преобразованиям энтропии и абсолютной температуры [20].

4. Заключение.

Утрата термодинамикой статуса теории, чьи следствия носили характер непреложных истин, обусловлен использованием энтропии в несвойственной ей роли носителя тепловой формы энергии. Будучи ошибочно введённой Р. Клузиусом в качестве координаты теплообмена, энтропия породила ряд неочевидных противоречий, число которых множилось по мере расширения области её приложения. Как показано в статье, устранить эти паралогизмы из термодинамики можно лишь путём замены энтропии более адекватным, общим и физически прозрачным понятием термоимпульса. Это позволяет не только устранить известные и вновь обнаруженные паралогизмы термодинамики и вернуть ей былой статус безгипотезной теории, но и отрывает возможность объединения равновесной и неравновесной термодинамики и их синтеза с другими фундаментальными

[Введите текст]

дисциплинами на единой понятийной и концептуальной основе с учётом необратимости реальных процессов. При этом устраняется «вопиющее противоречие» термодинамики с теорией биологической и космологической эволюции и существенно упрощается преподавание этой дисциплины путём совершенствования методов анализа, устранения термодинамических неравенств, строго доказательства всех её положений, отказа от изложения термодинамики на основе постулируемых «начал» и т. п. [50].

5. Литература

1. Clausius R. Die mechanische Warmethorie. Braunschweig, 1876. Bd.1,2.
2. Гельфер, ЯМ. История и методология термодинамики и статистической физики. Изд. 2-е. – М.: Высшая школа, 1981. – 536 с.
3. Эйнштейн А. Творческая биография. //Физика и реальность, М. Наука,1985.-С.131-166.
4. Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967; *Chambadal P. Évolution et Applications du Concept D' Entropie* – Paris,1963.
5. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой.- М.: Прогресс, 1986; *Prigogine I. Order and Haos, Man's new dialog with Nature.* London, 1984.
6. Вейник АИ. Термодинамика. Изд. 3-е. Минск, 1968.
7. Эткин ВА. Паралогизмы термодинамики. – Saarbrücken, Palmarium Ac. Publ., 2015.
8. Эткин ВА. Ахиллесова пята термодинамики. // Проблемы науки, 10(34) 2018. 5–18.
9. Базаров ИП. Термодинамика. Изд. 4-е, М.: Высшая школа, 1991. 375с.
10. Лыков А. В. Теория теплопроводности. -М.: Высшая школа,1967.
11. Пригожин И. Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит.,1960; *Prigogine I. Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles.* – Liege, 1947.
12. Де Гроот С.Р., Мазур Р. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964, 456 с
13. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967, 544с.
14. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1974, 304 с.
15. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. – М.: Энергия, 1970.
16. Эткин В. А. Теплота и работа в необратимых процессах. //Изв. вузов. Энергетика, 4(1988). 118...122.
17. Эткин В. Энергоперенос и энергопревращение как две формы энергообмена. /В кн. «Синтез термостатики и термокинетики», Хайфа, 2020, с. 67–78.
18. Эткин В. А. Многоликая энтропия. //Вестник Дома Учёных Хайфы, 2007
19. Карно С. Размышления о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу // Второе начало термодинамики. //М.: Гостехиздат, 1934. – С. 17...62.
20. Эткин В. А. Паралогизмы термодинамики. – Saarbrücken, Palmarium Ac. Publ., 2015.
21. Эткин В. А. Ахиллесова пята термодинамики. //Проблемы науки, 10(34) 2018.5–18.
22. Вейник А.И. Термодинамика реальных процессов. Минск, Наука и техника,1991.
23. . Декарт Р. Сочинения в двух томах. — М.: Мысль, 1989.
24. Лейбниц Г. В. Сочинения. Т.3 Теория познания, методология, логика и общая теория науки. М.: Мысль, 1984. 734 с.
25. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 5. М.: URSS, 2016.
26. Etkin VA. Thermoimpulse as a True Extensive Measure of Heat. //Global Journal of Research in Engineering Volume XxXIII Issue I Version I 21Year 2023.

[Введите текст]

27. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986.
28. 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.
29. Эткин В. А. О несовместимости законов сохранения энергии и импульса. // *Annali d'Italia* 3(2020). 41–47.
30. Эткин В. А. Синтез основ инженерных дисциплин (Энергодинамический подход к интеграции знаний). – Saarbrücken, Lambert Academic Publishing, 2011.-290 с.
31. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика.- М.: Наука, 1982.
32. Мамонтов М. А. Основы термодинамики тел переменной массы. – Тула, 1970.
33. Onsager L. Reciprocal relations in irréversibles processes, // *Phys. Rev.* 1931. 237(14). 405–426 ; 238(12). 2265–2279.
34. Эткин В. А. О единственности движущих сил необратимых процессов. // *Журнал 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.
35. Эткин В.А. Альтернативная форма обобщённых законов переноса. //Инженерно-физический журнал ИФЖ), 72(4).1999.775-782.
36. Эксергетические расчёты технических систем. (справочное пособие под ред. А.А. Долинского и В.М. Бродянского, Киев, «Наукова думка»,1991.
37. Андриющенко А. И. Основы термодинамики циклов теплоэнергетических установок. М.: Высшая школа, 1985.
38. Эткин В. А. О максимальном КПД нетепловых двигателей. //Теплотехника. – М.: Высшая шк., 3(1980). 43–51.
39. Эткин В. А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб, Наука, 2008, 409 с.
40. Путилов К.А. Термодинамика. – М.: «Наука», 1971.
41. Etkin V.A. Alternative to the entropy increase principle. // *The Papers of independent Authors*. 49(2020). 130–145.
42. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Ч.3. О равновесии гетерогенных веществ.: Пер. с англ. – М. –Л.: Гостехиздат, 1950.
43. Кедров Б.М. Парадокс Гиббса. // М.: Наука,1969
44. Etkin V.A. Elimination of the Contradiction between Thermodynamics and Evolution. // *GJSFR-A*, 22(6).2022.45-56.
45. Эткин В. А. Энергодинамическая теория биологической эволюции. //Вестник Дома учёных Хайфы,54(2023).74-82.
46. Ramsey N.F. Thermodynamics and Statistical mechanics by Negative Absolute Temperature. // *Phys. Rev.* 1956. – V.103. – №1. – P. 279.
47. Планк М. Термодинамика. – М. –Л.: ГИЗ, 1925.
48. Ott H. //*Zeitschr. Phys.*, 1963. – V.70. – S.75.
49. Arzelies H. La crise actuelle de la thermodynamique theorie // *Nuovo Cimento*, 41B(1966). 61-71.
50. Эткин В.А. Термодинамический путь к единой физике. // II Internationsl Scientific Cnferencd, Shain, Vadrid, 14-15.03.2023.331.