

[Введите текст]

УСТРАНЕНИЕ ПАРАЛОГИЗМОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

В. А. Эткин¹,

Аннотация

На ряде конкретных примеров показано, что подмена энергоносителя тепловой формы движения энтропией как координатой теплообмена приводит к паралогизмам, 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, и открывает путь к расширению сферы применимости термодинамического метода, 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 научное сообщество потрясла крылатая фраза Р. Клаузиуса «Энергия Вселенной неизменна, энтропия Вселенной возрастает» [1]. Однако до сих пор не утихают споры о сокровенном смысле этих понятий и причинах сохранения энергии и возрастания энтропии. В обширной научной и околонаучной литературе им посвящены тысячи книг и миллионы статей, где эти вопросы обсуждены с различных точек зрения. Тем не менее до сих пор не доказаны исчерпывающим образом ни то, ни другое. Тем временем понятие энергии и энтропии перешагнуло границы физики и проникло в самые сокровенные области человеческой мысли. Наряду с физическими формами энергии возникли понятия «тонкой», «скрытой», «духовной» и т. п. энергии. Наряду с термодинамической энтропией Р. Клаузиуса появилась статистическая, информационная, математическая, лингвистическая, интеллектуальная и т. п. энтропии. Это ещё более осложнило интерпретацию этих многоликих и плохо поддающегося интуитивному восприятию понятий. Стало всё труднее находить взаимопонимание даже в среде единомышленников.

Не избежала этой участи и термодинамика, созданная в основном трудами «четырёх К» (Карно, Клапуйрон, Клаузиус, Кельвин). Сходная с теорией тепловой смерти Вселенной и парадоксом Гиббса ситуация стала возникать практически в каждой области приложения термодинамики, включая открытые и сложные системы, излучение, тепловые и нетепловые машины, биологические системы, экстремальные состояния веществ и т. п.

Ещё в 1969 году в США на очередном международном симпозиуме по термодинамике его организаторы симпозиума отмечали, что «в настоящее время постоянно растущее число учёных считает, что сами основания современной термодинамической теории должны быть пересмотрены и по возможности модифицированы. Постоянные поиски лучшей термодинамической теории – не просто логическая необходимость – она является следствием неспособности классической, статистической и релятивистской

¹ Тольяттинский государственный университет (РФ).

[Введите текст]

термодинамики разрешить и устранить существующие проблемы, противоречия и парадоксы в современной термодинамике [2].

Задачей настоящего доклада является анализ причин такого положения дел с позиций наиболее общей на сегодняшний день и беспостулативной термодинамической теории неравновесных процессов переноса и преобразования любых форм энергии, названной нами для краткости «термокинетикой» [3].

2. Паралогизм энтропии Клаузиуса

Задавшись целью отразить одностороннюю направленность «естественных» процессов к равновесию, Р. Клаузиус принял за основу своей термодинамики «аксиому», утверждающую невозможность «самопроизвольного» переноса тепла в сторону возрастающей температуры [1]. Как и «чёрт скрывается в деталях», в этой оговорке «самопроизвольно» и была заложена суть будущих противоречий, поскольку в отсутствие движущих сил невозможен вообще никакой, в том числе и релаксационный процесс. По существу, Р. Клаузиус попытался установить законы мироздания, опираясь лишь на закон теплопроводности Фурье (1822), что напоминает попытку слепого описать слона, ощупывая его ногу.

Между тем уже во времена Клаузиуса было ясно, что все процессы эволюции, протекающие во Вселенной и направленные «против равновесия», протекают также «самопроизвольно», поскольку она в целом также изолирована. Поэтому «аксиома» Клаузиуса является не более чем постулатом, к тому же противоречащим наблюдениям.

Чтобы избежать их применения, будем опираться лишь на те результаты трудов выдающихся мыслителей прошлого Р. Декарта и Г. Лейбница, которые после двухсотлетнего спора их последователей приняты «научной общественностью» как незыблемые истины. Как известно, в основе мировоззрения Р. Декарта лежало понятие «количества движения» $J = Mv$, в то время как Г. Лейбниц, считал более общей его мерой «живую силу» Mv^2 . Именно она была переименована по предложению Т. Юнга (1807) в «энергию», а после введения понятия внешней потенциальной энергии – во внутреннюю энергию U . Стало ясным, что наряду с экстенсивной мерой количества движения какого-либо i -го рода Θ_i как носителя этой формы энергии U_i , существует его качественная мера $\Psi_i = U_i/\Theta_i$, характеризующая его интенсивность и названная впоследствии потенциалом, Это означает, что все «парциальные» энергии U_i как составляющие внутренней энергии $U = \sum_i U_i = Jv$ следует выражать в виде произведения Θ_i и Ψ_i [4]:

$$U_i = \Theta_i \Psi_i . \quad (1)$$

Для тепловой формы движения параметр Ψ_i был найден опытным путём и назван абсолютной температурой. Следовательно, количественной мерой тепловой формы энергии следовало считать величину $\Theta_q = U_q/T$, имеющую смысл «термоимпульса» (т. е. импульса $J = Mv$, утратившего векторную природу вследствие хаотичности теплового движения и его энергии U_q).

Однако Р. Клаузиус ради достижения своей цели пошёл иным, более сложным путём. Он отошёл от своего же определения «полной теплоты тела» Q как суммы тепла Q^e , полученного извне в процессе теплообмена, и тепла Q^d , выделившегося в системе вследствие совершения в ней работы «дисгрегации» W^d (диссипативного характера), и ограничил это понятие «энергией в состоянии перехода» Q^e . При этом он доказал, что в отсутствие Q^d , т. е. в равновесных системах, эта теплота может быть представлена в виде:

$$Q^e = \int \delta Q^e = \int T dS, \text{ или } dS = \delta Q^e / T, \quad (2)$$

где S – параметр, названный им «энтропией» (что означает «поворот внутрь»).

[Введите текст]

Различие их состоит в том, что «полная теплота» $Q = Q^e + Q^d$ является функцией состояния, для которой В. Томсон предложил термин «внутренняя тепловая энергия», при прекращении теплообмена остаётся неизменной, а вторая – функцией процесса, и при его прекращении обращается в нуль. Это различие двух определений одной и той же величины U_q легче увидеть, сопоставляя её определение через термоимпульс Θ_q и энтропию S :

$$dU_q = Td\Theta_q + \Theta_q dT, \quad (3)$$

$$dU_q = TdS + \delta Q^d. \quad (4)$$

Сопоставляя (4) с (3), находим, что энтропия Клаузиуса S не может служить мерой количества теплового движения Θ_q даже в отсутствие внутренних источников тепла ($Q^d=0$) ввиду рассеяния самой тепловой энергии термически неоднородной среды, выражаемого членом $\Theta_q dT$. Чтобы убедиться в этом, учтём, что поток \mathbf{J}_s тепла Q^e при теплообмене определяется выражением $\mathbf{J}_s = \Theta_q \mathbf{v}_q$, т.е. произведением Θ_q на скорость его переноса \mathbf{v}_q . Поэтому в установившемся режиме $dT/dt = (\mathbf{v}_q \cdot \nabla)T$ и член $\Theta_q dT/dt = -\mathbf{X}_s \cdot \mathbf{J}_s$ характеризует мощность процесса рассеяния упорядоченной составляющей тепловой энергии «термодвижущими» силами Фурье $\mathbf{X}_s = -\nabla T$.

Т.о., если в механике под рассеянием энергии понимали прекращение внешней энергии E во внутреннюю U , то в неравновесной термодинамике следует учитывать рассеяние и самой внутренней энергии. О реальности этого рассеяния тепла свидетельствует серия экспериментов к.т.н. Л.Бровкина (1960, 1964) [5]. В этих экспериментах в зазор плотно упакованного рулона бумаги, картона, резиновой ленты и других листовых материалов по всей их длине закладывался чувствительный элемент термометра сопротивления. Затем рулон подвергался неравномерному нагреву от внешнего источника тепла, после чего на них накладывалась теплоизоляция и регистрировалось изменение сопротивления такого «рассредоточенного» термометра в ходе самопроизвольного процесса термической релаксации. Удивительным в этих экспериментах оказался значительный (до 17%) подъем среднеинтегральной температуры тела. Он продолжался десятки минут, пока не начинало преобладать понижение температуры вследствие остывания недостаточно теплоизолированного рулона. Это явление, названное автором за неимением лучшего «эффектом роста измеряемого теплосодержания», не получило в то время удовлетворительно объяснения. Между тем оно непосредственно следует из соотношения (3) как результат перехода упорядоченной части тепловой энергии в неупорядоченную в адиабатически изолированной системе ($dU_q=0$).

Отсюда следует, в частности, что общепринятое обобщение понятия энтропии Клаузиуса S на неравновесные системы выражением

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (5)$$

где $d_e S = \delta Q^e/T$ и $d_i S = \delta Q^d/T$ – приращения энтропии, обусловленные соответственно внешним теплообменом Q^e и внутренними источниками тепла Q^d , некорректно, поскольку приводит к выражению $dU_q = TdS$ без учета члена $\Theta_q dT$ (3). Более того, такое представление делает энтропию S единственным параметром, изменяющимся вследствие необратимости, т. е. превращает его в «козла отпущения» за «любую и всякую» необратимость [6]. Между тем таким же свойством возрастать обладают и числа молей N_k продуктов самопроизвольных химических реакций, и даже объём системы V при расширении в пустоту без совершения работы. Более того, при резании металлов количество выделяемого тепла трения Q^d часто оказывается меньше затраченной работы ввиду того, что часть затраченной энергии переходит при этом во внутреннюю энергию стружки. Этот факт подтверждается экспериментально по разности изотермических теплот растворения исходного и деформированного материала. То же самое наблюдается в процессах дробления тел, при которых наряду с тепловой возрастает поверхностная энергия порошка.

[Введите текст]

В технике оба этих эффекта учитываются введением «коэффициента выхода тепла», меньшего единицы. Известен также эффект возрастания температуры в проточной части паровых и газовых турбин вследствие трения, учитываемый «коэффициентом возврата тепла». С этих позиций идея Р. Клаузиуса описать все процессы диссипации параметрами лишь одной (термической) степени свободы выглядит по меньшей мере странной [7]. Не удивительно, что она противоречит основному тождеству энергодинамики, выражающему закон сохранения энергии в неравновесных системах [3]:

$$dU/dt \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i, \quad (6)$$

Согласно (6), в изолированных системах ($dU/dt = 0$), где изменение параметров Θ_i обусловлено исключительно возникновением их внутренних источников, $\sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$, что учитывает наличие источников не только у энтропии, но в общем случае у энергоносителя $d\Theta_i/dt$ 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 [8], чего современная физика не допускает.

В связи с вышеизложенным термоимпульс (3) можно назвать обобщённой «неравновесной энтропией». Её существование как параметра состояния неоднородной системы не вызывает сомнений и не требует поиска доказательств, а смысл количества хаотического движения не требует привлечения статистико-механической теории. Более того, отказ от интерпретации «неравновесной энтропии» как меры «термодинамической вероятности» устраняет паралогизм, связанный с интерпретацией потока энтропии \mathbf{J}_s как «потока вероятности». Далее, термоимпульс может как возрастать, так и убывать в адиабатических условиях вследствие совершения над ней «полезной» (упорядочивающей) работы. В частности, термоимпульс убывает по мере ускорения системы и становится равным нулю при достижении предельной скорости света, когда любые отклонения скорости отдельных частиц от неё исключаются.

Наконец, применение понятия термоимпульса или неравновесной энтропии к реальным процессам не требует выхода за рамки применимости этого понятия и поэтому может устранить ряд паралогизмов, возникших практически в каждой новой области её приложения. Ниже будут рассмотрены основные из них.

3. Паралогизм термодинамических неравенств

Общеизвестно, что вследствие $TdS > \delta Q^e$ объединённое уравнение 1-го и 2-го законов термодинамики открытых систем в форме соотношения Гиббса в случае реальных (необратимых) процессов принимает вид неравенства [9]:

$$TdS > dU + pdV - \sum_k \mu_k dN_k. \quad (7)$$

Это обстоятельство является основным препятствием для применения термодинамического метода анализа к другим дисциплинам, изучающим реальные (нестатические) процессы. Между тем эти неравенства не возникают, если энергию системы U рассматривать как функцию тех же переменных $U=U(S, V, N_k)$:

$$dU = (\partial U/\partial S)dS + (\partial U/\partial V)dV + \sum_k (\partial U/\partial N_k) dN_k \quad (8)$$

и придать входящим в него частным производным смысл усреднённой абсолютной температуры $T=(\partial U/\partial S)$, усреднённого абсолютного давления $p = (\partial U/\partial V)$ и абсолютного химического потенциала $\mu_k = (\partial U/\partial N_k)$. Именно так и построено основное тождество термокинетики (7). Это лишает энтропию той исключительности, с которой, по словам М.Планка, «стоит или падает вся термодинамика» [10]. Естественно, что в этом случае члены (7) уже характеризуют теплообмен, работу расширения и диффузию, как это было

[Введите текст]

бы в равновесных системах, но зато позволяет связать внутренние источники любых энергоносителей с параметрами неоднородности X_i и J_i , что делает излишним конструирование некоей специфической «термодинамики необратимых процессов» (ТНП), базирующейся на принципе возрастания энтропии [11,12]. Кроме того, это делает термодинамический аппарат пригодным для учёта необратимости в уравнениях других фундаментальных дисциплин [13].

4. Доказательство несостоятельности теории «тепловой смерти Вселенной»

Согласно (15) $TdS > \delta Q^e$, так что возрастание энтропии «вследствие необратимости», строго говоря, уже не требовало никаких других «доказательств». Видимо, сам Р. Клаузиус до конца не понимал этого, поскольку прибёг для это к рассмотрению двух сопряжённых тепловых машин, полагая опять-таки само собой разумеющимся, что термический КПД $\eta_t = 1 - \delta Q_2/\delta Q_1$ необратимой тепловой машины ниже, чем в цикле Карно $\eta_t^K = 1 - T_2/T_1$ при тех же температурах T_1 и T_2 источника тепла и теплоприемника Q_1 и Q_2 . В таком случае $dS_2 = \delta Q_2/T_2 > dS_1 = \delta Q_1/T_1$, т. е. энтропия системы возрастает. Не найдя в этом рассуждении каких-либо противоречий, Р. Клаузиус распространил «принцип возрастания энтропии» на всю Вселенную. Следующий отсюда вывод о неизбежности «тепловой смерти Вселенной», поколебал мировоззренческую концепцию того времени и до сих пор не опровергнут с исчерпывающей полнотой, несмотря на тысячи попыток и тот факт, что упомянутая «тепловая смерть» не наступила и через 13–14 миллиардов лет, отпущенных Вселенной «стандартной космологической моделью».

Между тем в рассуждения Клаузиуса вкралась ошибка, не замеченная ни его современниками, ни последователями. Она станет более очевидной, если выразить КПД тепловой машины через так называемые «среднетермодинамические» температуры подвода и отвода тепла $\bar{T}_1 = \Delta S_1^{-1} \int T_1 dS_1$ и $\bar{T}_2 = \Delta S_2^{-1} \int T_2 dS_2$ [14]:

$$\eta_t = 1 - \bar{T}_2 / \bar{T}_1. \quad (9)$$

В таком случае становится очевидным, что при одних и тех же T_1^{cp} и T_2^{cp} КПД обратимой и необратимой тепловой машины одинаковы. Следовательно, ошибка Клаузиуса состояла в допущении, что сравниваемые машины имели одинаковые температуры горячего и холодного источников.

Столь же несостоятельными оказываются на поверку и другие доказательства этого принципа [15~~37~~]. 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 [16]. Последнее совершенно естественно, поскольку в однородных (внутренне равновесных) системах невозможны никакие, в том числе релаксационные) процессы. Это обстоятельство и является причиной того, что «вопрос о физических основаниях монотонного возрастания энтропии изолированных систем... остается открытым» [17].

Иное дело, когда среди аргументов внутренней энергии появляются параметры неравновесности Z_i или X_i , способные самопроизвольно убывать в изолированных системах, т. е. $U = U(S, V, Z_i)$ и $S_{из} = S(U, V, Z_i)_{из}$ или $S_{из} = S(U, V, X_i)_{из}$. Тогда и энтропия изолированной системы $S_{из}$ приобретёт способность убывать в процессах их релаксации:

[Введите текст]

$$S_{\text{из}} = S(U, V, \mathbf{Z}_i)_{\text{из}} < 0. \quad (10)$$

Это и происходит при превращении вещества в какой-либо части пространства Вселенной в эфир (космический вакуум)из, которую следует считать изолированной системой хотя бы потому, что обмениваться энергией ей по определению не с кем. Тем не менее этот процесс нельзя считать деградацией Вселенной в целом, поскольку одновременно в ней протекают обратные процессы конденсации эфира с превращением его в вещество и его эволюцией, что придаёт её внутренним процессам характер кругооборота материи и её энергии [18].

5. Устранение несовместимости 2-го начала с эволюцией

Известно «вопиющее противоречие термодинамики с теорией биологической эволюции» [19], 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».

Кардинальное решение этого вопроса даёт термокинетика, своим принципом противонаправленности неравновесных процессов, согласно которому наряду с процессами диссипации в изолированных системах неизбежны и процессы «самоорганизации» некоторых J-х степеней свободы. К такому же выводу приводит и тождество (7), согласно которому в изолированных системах ($dU/dt = 0$) имеет место баланс его 1-й и 2-й суммы:

$$\sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i, \quad (11)$$

Этот баланс указывает на наличие взаимосвязей между источниками или стоками энергоносителей $d\Theta_i/dt$ и внутренними силами \mathbf{F}_i , порождёнными неоднородностью системы. Эта связь становится более отчётливой, если ввести понятие потока \mathbf{J}_J как обобщённой скорости процесса перераспределения энергоносителя, определяемого производной от момента его распределения \mathbf{Z}_J по времени:

$$\mathbf{J}_J = d\mathbf{Z}_J/dt = \Theta_i \mathbf{v}_i, \quad (12)$$

а также термодинамической силы $\mathbf{X}_J = \mathbf{F}_i/\Theta_i$ как удельной величины силы \mathbf{F}_i в её общефизическом понимании. Тогда $\sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i = \mathbf{X}_J \cdot \mathbf{J}_J$, и мы приходим к более общему, нежели в ТНП и РНТ выражению диссипативной функции:

$$\sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt = \sum_i \mathbf{X}_J \cdot \mathbf{J}_J, \quad (13)$$

которое не исключает возникновения в изолированной системе новых степеней свободы в отсутствие их в окружающей систему среде, т. е. эволюцию системы. Согласно этому выражению, наряду с процессами диссипации, в которых $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i > 0$, в изолированных системах неизбежны и процессы «самоорганизации» некоторых J-х степеней свободы, в которых произведение $\mathbf{X}_J \cdot \mathbf{J}_J < 0$. 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.

Вместе с тем тождество (7) вводит параметры неоднородности \mathbf{X}_J и \mathbf{Z}_J , которые позволяют, в отличие от энтропии, проследить за эволюцией или инволюцией

[Введите текст]

(деградацией) каждой степени свободы системы в отдельности. Особенно удобны в этом отношении термодинамические силы, выражаемые градиентами потенциала $X_i = \nabla\psi_i$ и поддающиеся непосредственному измерению и способные отразить не только приближение или удаление системы от состояния равновесия по любой i -й степени её свободы в отдельности, но и равновесие данного рода [20]:

$$dX_i > 0 \text{ (эволюция); } dX_i = 0 \text{ (равновесие); } dX_i < 0 \text{ (инволюция)}. \quad (1414)$$

Это даёт в руки исследователей более наглядный, более «физичный» и более информативный инструмент анализа проблем эволюции, нежели не поддающийся вычислению максимум энтропии [3840]. 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.

6. 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» [4131] 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 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

$$\Delta S_{см} = R_c \ln 2, \quad (1515)$$

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 последний «всецело 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» [4232].

Между тем при рассмотрении этого парадокса с позиций термокинетики обнаруживается, что скачок энтропий при смешении идеальных газов обусловлен точно таким же смещением начала отсчёта энтропий компонентов с переходом от чистых газов к смеси, что связано с нарушением 3-го начала термодинамики (теоремы Нернста), согласно которой энтропия любого газа при абсолютном нуле температур также равна нулю. В таком случае парадокс Гиббса становится уже паралогизмом, требующим устранения. Это достигается учётом этого смещения, в результате чего этот скачок исчезает. Это верно ещё

[Введите текст]

и потому, что оба смешиваемых газа ещё до смешения находились в термическом и барическом, т. е. полном равновесии [2].

78. 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 [4321].

Основанием для введения этого понятия послужила все та же статистическая трактовка понятия энтропии [4322]. 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 $(\partial U/\partial S)$ с известным определением термодинамической температуры термомеханической системы

$$T \equiv (\partial U/\partial S)_\Theta, \quad (4616)$$

можно прийти к заключению, что системе ядерных спинов в состоянии инверсной заселённости следует приписать отрицательное значение абсолютной температуры $T < 0$. 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 (16), 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) изменяют не внутреннюю, а внешнюю энергию, что не удовлетворяет условиям (16). 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 (зеemanовская) 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,

[Введите текст]

поскольку оно так же имеет направленный характер и соответствует адиабатическому процессу совершения над системой внешней работы.

Интерпретация упомянутых экспериментов изменяется, если обратить внимание на нарушение принципа различимости процессов. Это нарушение состоит в интерпретации обнаруженного в эксперименте особого, качественно отличимого и несводимого к другим процесса 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. Описанные выше эксперименты подтвердили лишь справедливость закона сохранения момента количества движения при спин-спиновом взаимодействии и показали, что «температура» смеси определяется выражением:

$$T = (\sum_i C_i / T_i) / \sum_i C_i, \quad (1717)$$

где T_i – температура какой-либо части спиновой системы; C_i – весовой коэффициент, названный экспериментаторами «спиновой теплоёмкостью». Как следует из выражения (1717), 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. Поэтому отказ от статистико-механической интерпретации энтропии исключает и необходимость «игры в спиновую температуру», как называют это многие физики.

98. Исключение «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 [4321]. 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 большей 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, 23]. 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 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

[Введите текст]

и статистической энтропии подрывает былую уверенность в непогрешимости термодинамики и непреложной справедливости её следствий. Это относится, в частности, к Больцмановской трактовке энтропии как меры термодинамической вероятности состояния системы. Если придерживаться этой трактовки, утрачивает смысл понятие потока энтропии, которым широко пользуются в ТНП.

109. 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. [4410]. 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:

$$U' = U_0/\gamma; \quad Q' = Q\gamma; \quad T' = T\gamma, \quad (18)$$

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 Карно определяется выражением:

$$\eta_r^K \equiv W_{\text{ц}}'/Q'_T = 1 - T_2/T_1\gamma. \quad (19)$$

Найденные Планком соотношения получили одобрение А. Эйнштейна и ни у кого не вызывали сомнения, пока в 1963 г. Х. Отт [4524] 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 [4625]. 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 следует из термокинетики, релятивистская машина Карно получает наряду с теплотой Q'_T внешнюю кинетическую энергию $\Delta E_{\text{кин}} = Q'(1/\gamma - 1)$, необходимую для поддержания его скорости, т. е. представляет собой комбинацию тепловой и механической машины. КПД такой машины должен определяться отношением суммарной работы к суммарному же количеству, подведённой к нему тепловой Q' и механической $E_{\text{кин}}$

[Введите текст]

энергии. В таком случае КПД принимает промежуточное значение между чисто тепловой и чисто механической машины и переходит в классические выражения их абсолютных КПД по мере изменения доли той или другой в работе комбинированной машины.

Однако само по себе это не решает проблемы релятивистских преобразований термодинамических величин. Здесь уместно было бы вспомнить об утверждении СТО об инвариантности всех физических законов в любой инерциальной системе отсчёта, а тем самым и об инвариантности выражения КПД как математического выражения 2-го закона термодинамики. Это относится и к внутренней энергии U , которая по определению не зависит от положения или движения системы относительно окружающей среды. Следовательно, термодинамика не является релятивистской теорией, так что сама постановка вопроса о релятивистских преобразованиях термодинамических величин была лишена смысла [3].

10. Паралогизм исключительности 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* [26]. 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 околонуучной 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 подведённой от горячего источника теплоте Q_1 и зависит от средних температур рабочего тела установки в процессе подвода и отвода тепла $\eta_t \equiv 1 - \bar{T}_2 / \bar{T}_1$ [9]. 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_t 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

[Введите текст]

Θ_i в процессах его входа и выхода из установки Ψ_1 и Ψ_2 как аналогов среднетермодинамической температуры подвода и отвода тепла $\bar{T}_1 = \Delta S_1^{-1} \int T_1 dS_1$ и $\bar{T}_2 = \Delta S_2^{-1} \int T_2 dS_2$. При этом выражение абсолютного КПД любой (циклической и нециклической) машины примет вид [38]:

$$\eta_{\max} = W_{\text{ц}}/E_1 = 1 - \Psi_2/\Psi_1. \quad (21)$$

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 $W_{\text{ц}}$ (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 $W_{\text{ц}}$. Это положение может быть обобщено и на нециклические машины [39].

5. Литература

1. *Clausius R.* Die mechanische Warmethorie. Braunschweig, 1876. Bd.1,2.
2. *Эткин В.А.* Паралогизмы термодинамики. – Saarbrücken, Palmarium Ac. Publ., 2015.
3. *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.
4. *Etkin VA.* Thermoimpulse as a True Extensive Measure of Heat. //Global Journal of Research in Engineering Volume XxXIII Issue I Version I 21Year 2023.
5. *Бровкин Л. А.* Об эффекте роста измеряемого теплосодержания твёрдых материалов // Инж.-физ. журнал. 5(1960), 6(1962).
6. *Эткин В. А.* Ахиллесова пята термодинамики. //Проблемы науки, 10(34) 2018.5–18.
7. *Эткин В. А.* Роковая ошибка Клаузиуса. // Вестник Международной академии системных исследований, 25(1).2023.55-76.
8. *Эткин В. А.* О несовместимости законов сохранения энергии и импульса. // Annali d'Italia 3(2020). 41–47.
9. *Базаров И. П.* Термодинамика. Изд. 4-е. - М. Высшая школа, 1991.

[Введите текст]

10. Планк М. Термодинамика. М. Л.: ГИЗ, 1925.
11. Де Гроот С.Р., Мазур Р. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964, 456 с
12. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967, 544с.
13. Эткин В. А. Синтез основ инженерных дисциплин (Энергодинамический подход к интеграции знаний). – Saarbrücken, Lambert Academic Publishing, 2011.-290 с.
14. Андриющенко А. И. Основы термодинамики циклов теплоэнергетических установок. М.: Высшая школа, 1985.
15. Путилов К. А. Термодинамика. – М.: «Наука», 1971.
16. Etkin V A. . Alternative to the entropy increase principle // The Papers of independent Authors 49(2020).130-145.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т.1. Механика. М.: Наука, 1973.
18. Etkin V. Local cycles of the universe. // International Journal of Frontiers in Engineering and Technology Research (IJFETR), 5(2023).71-79 (<https://doi.org/10.53294/ijfetr.2023.5.1.0019>)
19. Пригожин И. Время, структура и флуктуации (нобелевская лекция по химии 1977 года). // Успехи физических наук. 1980. Т. 131. С.185–207.
20. Эткин В. А. К энергодинамической теории биологической эволюции. //Danish Scientific Journal (DSJ), 21(1),2019. 45-50.
21. Ramsey N.F. Thermodynamics and Statistical mechanics by Negative Absolute Temperature. // Phys. Rev. 1956. – V.103. – №1. – P. 279.
22. Больцман Л. О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии //Избр. труды. М.: Наука, 1984. С. 190–235; Boltzmann L. The second law of thermodynamics (1886). //Theoretical Physics and Philosophical Problems, ed. McGinness, (1974).
23. Вукалович М.П., Новиков И.И. Техническая термодинамика. – М.Энергия, 1968.
24. Ott H. //Zeitshr. Phys., 1963. – V.70. – S.75.
25. Arzelies H. La crise actuelle de la thermodynamique theorie // Nuovo Cimento, 41B(1966). 61-71.
26. Эксергетические расчёты технических систем. (справочное пособие под ред. А.А. Долинского и В.М. Бродянского, Киев, «Наукова думка»,1991.
27. Эткин В. А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб, Наука, 2008, 409 с.