

О НЕКОРРЕКТНОМ ОБОБЩЕНИИ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Д.т.н. проф. Эткин В.А.

Вскрыты методологические ошибки при обобщении основного уравнения равновесной термодинамики на неравновесные системы. Показано, что такое обобщение требует введения дополнительных параметров их пространственной неоднородности

Введение. Известно, что классическая (равновесная) термодинамика рассматривает лишь пространственно однородные системы и базируется на объединенном уравнении 1-го и 2-го начал в форме соотношения Гиббса [1]:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dM_k, \quad (1)$$

где U, S, V, M_k - внутренняя энергия системы, ее энтропия, объем и масса k -го вещества M_k ; T, p, μ_k - абсолютная температура, давление и химический потенциал k -го вещества.

Члены TdS, pdV и $\mu_k dM_k$ выражения (1) характеризуют элементарный обратимый теплообмен системы Q , элементарную обратимую работу расширения W и элементарный перенос энергии k -м веществом (энергомассообмен) U_k , что соответствует закону сохранения энергии в форме:

$$\Delta U = Q - W + \sum_k U_k \quad (2)$$

Желая обобщить эти соотношения на сложные (поливариантные) системы, совершающие помимо работы расширения pdV другие виды работ, уравнение (1) часто записывают в виде суммы из произведений некоторой интенсивной термостатической величины ψ_i (которую называют обобщенным потенциалом) на изменение сопряженной с ней экстенсивной величины θ_i (называемой обобщенной координатой) [2]:

$$dU = \sum_i \psi_i d\theta_i, \quad (3)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$ - число степеней свободы рассматриваемой системы.

Такое обобщение соотношения Гиббса с использованием введенных еще Лагранжем понятий обобщенной силы и обобщенной координаты кажется многим исследователям настолько естественным, что его часто применяют без какого-либо обоснования. При этом ускользает от внимания, что дополнительные члены чаще всего относятся к неравновесным системам, исследование которых выходит за рамки компетенции равновесной термодинамики. В частности, уравнение (3) часто распространяют на поляризованные среды, вводя в качестве параметров ψ_i векторы напряженности электрического или магнитного поля \mathbf{E} и \mathbf{H} , а в качестве сопряженных с ними координат θ_i - векторы поляризации и намагничивания диэлектрика или магнетика \mathbf{P} и \mathbf{M} . Между тем поляризованные или намагниченные тела - типично неравновесные системы, в чем несложно убедиться, наблюдая процессы релаксации в диэлектриках и парамагнетиках после их изоляции от внешних силовых полей. Пространственная неоднородность диэлектриков и магнетиков проявляется в различии их свойств в различных точках системы, в данном случае - в противоположном знаке смещения разноименных зарядов или полюсов при образовании электрических и магнитных диполей.

Нередко уравнение (3) применяется также к анализу поверхностных явлений, где роль ψ_i отводится поверхностному натяжению, а роль координаты θ_i – поверхности тела [3], или к анализу упруго деформированных тел, где под ψ_i понимается растягивающая сила, а под θ_i – длина стержня [4]. В пространственной неоднородности упомянутых систем несложно убедиться, учитывая, что поверхностное натяжение выражается через перепад давлений на границе раздела фаз, а смещение точек стержня в системе центра его массы имеет противоположный знак.

Дело доходит до того, что уравнение (1) применяют к изучению систем, находящихся в поле тяжести, понимая под ψ_i силу тяжести, а под θ_i – удаление тела от «источника поля» [4]. Между тем работа перемещения тела в поле тяжести не влияет на его внутреннее состояние и изменяет не внутреннюю, а внешнюю энергию. Поэтому, как справедливо отмечается в [4], эти параметры никоим образом не могут входить в уравнение (1).

Игнорирование этой специфики неоднородных систем путем отнесения всех упомянутых процессов просто к «другим видам работы, совершаемым системой помимо работы расширения» нельзя оценить иначе, чем «подгонку под классику». Однако последствия такой «экстраполяции» не всегда очевидны и потому осознаны далеко не всеми исследователями.

Особенности пространственно неоднородных систем. Главной особенностью неравновесных систем является протекание в них (до или после их изоляции) самопроизвольных процессов релаксации, которые приближают систему к равновесию (состоянию, где прекращаются какие бы то ни было макропроцессы). Пространственно неоднородные системы, где процессы релаксации носят векторный характер, называются *внутренне неравновесными*. После изоляции таких систем от внешних силовых полей в них наблюдаются процессы выравнивания температур, давлений, концентраций k -х веществ, электрических, химических и др. потенциалов. При этом экстенсивные термостатические параметры θ_i (энтропия S , объем V , массы k -х веществ M_k и т.д.) перераспределяются по объему системы таким образом, что их плотности выравниваются. Эти процессы перераспределения напоминают перекачку жидкости или сыпучих материалов из одной области системы в другую, сопровождающуюся повышением их уровня в одних частях системы, и понижением – в других. Обратные процессы наблюдаются, когда над системой совершается внешняя работа i – го рода W_i , выводящая систему из внутренне равновесного (однородного) состояния. При этом возможно так называемое стационарное состояние, когда скорости прямого и обратного процесса уравниваются, и система удерживается в неоднородном состоянии как угодно долго. Самопроизвольное изменение параметров θ_i (энтропии S , масс k -х веществ M_k , объема V) вследствие трения, химических превращений, расширения в пустоту и других релаксационных процессов исключает возможность выражения теплоты Q и работы W через параметры состояния θ_i , вследствие чего уравнение (1) переходит в неравенство. Это уже само по себе делает некорректным применение уравнения (3) к неоднородным системам. Другая некорректность состоит в том, что температура, давление, химические и другие потенциалы в неоднородных системах меняются от точки к точке, так что понятие обобщенной силы Ψ_i для системы в целом утрачивает свою определенность. Еще одна некорректность состоит в том, что уравнение (1) молчаливо дополняется членами, изменяющими не внутреннюю, а внешнюю энергию системы.

Для термодинамического описания состояния пространственно неоднородной системы необходимо, очевидно, ввести дополнительные параметры неоднородности, характеризующие отклонение системы от внутренне равновесного состояния. Чтобы найти такие параметры, обратим внимание на положение радиус-вектора \mathbf{R}_i центра какой-либо экстенсивной величины θ_i , определяемое известным выражением:

$$\mathbf{R}_i = (\int \rho_i \mathbf{r} dV) / \theta_i, \quad (5)$$

где \mathbf{r} - радиус-вектор элемента объема системы dV с массой $dM = \rho dV$ в неподвижной (эйлеровой) системе координат; $\rho_i = d\theta_i/dV$ - локальная плотность величины θ_i . Аналогичным образом можно определить положение центра этой величины в состоянии равновесия \mathbf{R}_{i0} , где величина θ_i распределена равномерно.

Таким образом, в процессе отклонения от состояния равновесия происходит смещение центра параметра θ_i на величину $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}$. Если \mathbf{R}_{i0} принять за начало отсчета, *векторы смещения* \mathbf{R}_i будут представлять собой независимые координаты процессов перераспределения. Также удобно ввести экстенсивные параметры

$$\mathbf{Z}_i = \theta_i \mathbf{R}_i, \quad (6)$$

имеющие смысл *моментов распределения* величины θ_i . Они также характеризуют состояние неоднородной системы [2]. Применительно к процессам поляризации и намагничивания такие параметры имеют смысл векторов поляризации и намагничивания системы в целом, а для единицы объема диэлектрика и магнетика - смысл векторов электрической \mathbf{D} или магнитной \mathbf{B} индукции.

Подобно центру масс, координаты \mathbf{R}_i характеризуют положение системы в целом относительно других тел (окружающей среды). Поэтому их следует отнести к *внешним параметрам*. Естественно, что энергию, зависящую от этих координат, уже нельзя отнести к *внутренней*. Это означает, что при рассмотрении неоднородных систем необходимо использовать закон сохранения полной энергии системы E . В отличие от U , полная энергия E принадлежит, строго говоря, всей совокупности взаимодействующих (взаимно движущихся) объектов, и ее далеко не всегда можно приписать одному из них в качестве его «собственной» энергии. Это касается и всех составляющих полной энергии, в том числе внутренней тепловой энергии, часть которой также зависит от положения центра энтропии. Поэтому при рассмотрении неоднородных систем уже недостаточно заменить в уравнении (2) внутреннюю энергию U на полную E – нужны дополнительные обоснования самой возможности применения закона сохранения энергии в форме (1), принятой в термодинамике. В самом деле, эта форма исходит из предположения, что изменение энергии системы U равно по величине и противоположно по знаку изменению энергии окружающей среды, причем система и окружающая среда обмениваются ею лишь путем теплообмена, массопереноса и совершения внешней работы. Когда же энергия «взаимна», т.е. подобно потенциальной энергии принадлежит все совокупности взаимодействующих тел, убыль ее в одном из них отнюдь не компенсируется увеличением ее в других телах. Это обстоятельство требует большой осторожности в переносе законов термодинамики на механические и электродинамические системы. Здесь уже может оказаться недостаточным ввести понятие «собственной внутренней энергии» диэлектрика и магнетика, определенного разностью между полной энергией E и внешней энергией электрических и магнитных полей в объеме, занимаемом системой [1]. В самом деле, поляризованная система сама является полеобразующим телом, причем образованное ею поле отнюдь не локализовано в объеме, занимаемом системой. Во всяком случае, как справедливо отмечается в [4], работа тех сил, которые вызывают изменение внешних координат \mathbf{R}_i , не должна входить в уравнение баланса внутренней энергии.

Основное уравнение термодинамики неоднородных систем. Ограничимся случаем, когда энергию взаимодействия исследуемой системы с окружающей средой можно приписать самой этой системе, как бы находящейся во внешних силовых полях. Это возможно, когда систему можно рассматривать как «пробное» тело, настолько малое, что оно не вносит искажений в эти поля. Как было показано выше, в неоднородном состоянии ее полная (собственная) энергия E является функцией не только «термостатических»

переменных θ_i , но и пространственных координат \mathbf{R}_i . Частные производные от энергии системы E по переменным θ_i представляют собой, как известно, обобщенные потенциалы ψ_i , а аналогичные производные по пространственным координатам \mathbf{R}_i – силы \mathbf{F}_i в их обычном (ньютоновском) понимании. Поэтому полный дифференциал энергии системы выразится тождеством:

$$dE = \sum_i \psi_i d\theta_i - \sum_i \mathbf{F}_i d\mathbf{R}_i . \quad (7)$$

Члены первой суммы в правой части этого выражения находятся в условиях постоянства \mathbf{R}_i , т.е. в отсутствие процессов перераспределения. Параметры, входящие в эту сумму, являются скалярами. Такого рода изменения состояния напоминает равномерное выпадение осадков на неровную (в общем случае) поверхность. Частным их случаем являются равновесные (обратимые) процессы, изучаемые термостатикой. Наряду с теплообменом и массообменом, члены 1-й суммы характеризуют также работу, однако работу особого рода, не нарушающую внутреннего равновесия в системе. К их числу относится работа всестороннего сжатия или расширения, а также работа ввода свободного заряда или вещества в данную область системы с определенным давлением, химическим, электрическим, гравитационным и т.п. потенциалом. Таким образом, в частном случае однородных систем выражение (7) переходит в основное уравнение классической термодинамики открытых систем. В более же общем случае неоднородных систем величины ψ_i представляют собой среднemasсовое значение локальных обобщенных потенциалов (локальной температуры, давления, химического, электрического и т.п. потенциалов) [5].

Вторая сумма (7), напротив, обязана своим происхождением пространственной неоднородности исследуемых систем. Ее члены характеризуют элементарную полезную работу, определяемую как произведение силы i – го рода \mathbf{F}_i на вызванное ею перемещение $d\mathbf{R}_i$ объекта ее приложения. Однако это работа совершенно иного рода, совершаемая исключительно за счет внутренней неравновесности рассматриваемой системы. Такого рода работа напоминает перекачку жидкости между сообщающимися сосудами и характеризуется противоположным по знаку изменением каких-либо свойств в различных частях системы (например, горячем и холодном источниках тепла). Действительно, когда положение центра какой-либо термостатической величины (энтропии, заряда, вещества и т.п.) \mathbf{R}_i остается неизменным, эта работа равна нулю. Иными словами, такая работа носит векторный (направленный, упорядоченный) характер. Характерно также, что параметры ψ_i – величины интенсивные, в то время как силы \mathbf{F}_i относятся к величинам экстенсивным. Именно поэтому потенциалы ψ_i нельзя относить к категории обобщенных сил, «сваливая» члены обеих сумм «в общую кучу». Подобно силам в механике, гидродинамике и электродинамике [5], векторы \mathbf{F}_i выражаются через градиенты или перепады обобщенных потенциалов ψ_i , т.е. всегда имеют с ними различный тензорный ранг. По смыслу они ближе к понятию термодинамической силы \mathbf{X}_i в термодинамике необратимых процессов, которые при их «энергетическом представлении» [2] представляют собой силы \mathbf{F}_i , отнесенные к единице переносимой ими величины θ_i подобно удельным (массовым, объемным, поверхностным и т.п.) силам.

В математическом плане весьма важным является то обстоятельство, что в уравнении (7) каждый индекс i или j встречается дважды. Это означает, что *пространственно неоднородная система обладает по сравнению с однородной в общем случае удвоенным числом степеней свободы*. Если в основу классификации энергии положить деление ее на превратимую и непревратимую части (*инергию* и *анергию*), то члены первой и второй сумм (7) будут соответствовать изменениям именно этих составляющих энергии. В общем случае нестатических (протекающих с конечной

скоростью) процессов изменяются и та, и другая. Это означает, что если в первую сумму (7) входит член TdS , характеризующий теплообмен, то во 2-й сумме его появится слагаемое $\mathbf{F}_s d\mathbf{R}_s$, характеризующее обратимую работу тепловой машины, где $\mathbf{F}_s = -S \text{grad}T$ - термодвижущая сила, \mathbf{R}_s - вектор смещения энтропии. Аналогичным образом, если в первую сумму (7) входит член $p dV$, характеризующий работу расширения, то во 2-й сумме (7) появится дополнительный член $\mathbf{F}_v d\mathbf{R}_v = -V \text{grad}p$, характеризующий, работу газа в потоке. Точно так же, если в первую сумму (7) входит, член $\mu_k dM_k$, характеризующий энергомассоперенос при вводе в систему k -го вещества массой M_k , то во 2-й сумме его появится слагаемое $\mathbf{F}_k d\mathbf{R}_k = -M_k \text{grad}\mu_k$, характеризующее, например, работу топливного элемента или диализатора.

Подобным же образом должно осуществляться обобщение (1) на системы, совершающие помимо работы расширения другие виды работ. Если в 1-ю сумму (7) включить, например, член $\varphi d\theta_e$, характеризующий работу ввода электрического заряда θ_e в область со средним электрическим потенциалом φ , то во второй сумме (7) появится член $\mathbf{E} d\mathbf{Z}_e = -\theta_e \text{grad}\varphi$, характеризующий элементарную работу поляризации диэлектрика. Аналогичным образом, если в первую сумму (7) добавить член $\psi_g dM$, характеризующий работу ввода элементарной массы dM в область со средним гравитационным потенциалом ψ_g , то во второй сумме (7) появится член $Mg d\mathbf{R}_g$, характеризующий работу перемещения груза с массой M в гравитационном поле с напряженностью $\mathbf{g} = -\text{grad}\psi_g$ на высоту $d\mathbf{R}_g$. Далее, если воспользоваться аналогией электрических и магнитных явлений и включить в первую сумму (7) также член $\psi_m dM_m$, определяющий работу ввода «магнитной массы» θ_m в систему с «магнитным потенциалом» ψ_m [6], то во второй сумме его появится член $\mathbf{H} d\mathbf{M}$, характеризующий работу намагничивания ($\mathbf{H} = -\text{grad}\psi_m$ - напряженность магнитного поля, $d\mathbf{M} = \theta_m d\mathbf{R}_m$ - изменение вектора намагниченности образца единичного объема). В противном случае мы допускаем «недоопределение» системы (ее неполное описание), чреватое далеко не очевидными и не всегда предсказуемыми последствиями.

Обсуждение результатов. Введение в основное уравнение равновесной термодинамики членов второй суммы (7), относящихся к внутренне неравновесным (неоднородным) системам, имеет множество негативных последствий. Во-первых, это приводит к ошибочному выводу, будто однородные системы могут совершать полезную работу. Например, работа в изобарно-изотермических химических реакциях определяется убылью энергии Гиббса $G = U + pV - TS$, выражаемой исключительно через термостатические переменные. В действительности полезная работа в химических реакциях может совершаться лишь при наличии градиентов или перепадов химического потенциала, т.е. в устройствах типа гальванических или топливных элементов, где реагенты пространственно разделены. В однородных системах химические реакции, как известно, неизбежно приобретают необратимый характер, что и учитывается в неравновесной термодинамике теплотой диссипации [4].

Другая ошибка состоит во введении в уравнения термодинамики членов типа $\mathbf{F}_i d\mathbf{R}_i$, характеризующих полезную работу, без учета в первой сумме членов $\psi_i d\theta_i$, т.е. равновесных степеней свободы, которым они обязаны своим происхождением. Действительно, в отсутствие этих членов в выражении (7) игнорируется и требование постоянства не только температуры, но и других потенциалов, что необходимо для вычисления работы по убыли обобщенного потенциала Гиббса.

Еще один вывод, следующий из уравнения (7), состоит в необходимости различать работу, описываемую соответственно членами его 1-й и 2-й сумм. Первая из них определяет работу как количественную меру процесса переноса энергии через ее границы в какой-либо ее i -й форме (т.е. переноса энергии в той же форме, без ее превращения в другие формы, подобно тому как это происходит при теплообмене или массообмене). Напротив, работа, определяемая членами 2-й суммы (7), является количественной мерой

процесса превращения энергии из одной, i -й формы, в другую, j -ю [5]. Оба вида работ связаны с преодолением каких-либо сил, однако результирующую $\mathbf{F}_i = -\text{grad}\psi_i$ имеет только неоднородная система. Непонимание этого обстоятельства приводит к еще одному ошибочному выводу, когда рассматривается степень превратимости различных форм энергии. Принято, например, считать, что механическая, электрическая и ядерная энергия могут быть полностью преобразованы в любой другой вид энергии, в то время как степень преобразования тепловой и химической энергии ограничены [7]. Между тем, как следует из (7), любая i -я форма энергии (тепловая, механическая, химическая, электрическая и т.п.) имеет неравновесную и равновесную составляющую (инергию и анергию). Первая может быть в идеале целиком преобразована в любой другой вид энергии, а вторая – лишь частично, и то лишь после того, как она будет рассматриваться как часть энергии более общей неоднородной системы, включающей окружающую среду. Это означает, что если не путать *инергию* и *анергию*, законы преобразования энергии окажутся *едиными для всех форм энергии*, т.е. для всех составляющих ее инергии и анергии [5].

Еще один важный вывод из предпринятого рассмотрения – понимание единства сил любой природы. Заменяя в выражении (11) потенциальную энергию полной, термокинетика предлагает универсальный метод нахождения движущих сил разнообразных физико-химических процессов и их классификации в зависимости от физической природы. При этом благодаря введению координат \mathbf{R}_i процессов перераспределения любых форм энергии появляется возможность находить единым образом не только дальнедействующие силы, обязанные своим происхождением наличию потенциальной энергии взаимодействия тел, но и короткодействующие силы, обусловленные неоднородностью полей температуры, давления и химического потенциала. Таким путем удастся установить, например, существование *термодвижущей силы* $\mathbf{F}_s = -S \text{ grad}T$, играющей важную роль в термодиффузионных, термоэлектрических и термомагнитных явлениях [5].

Таким образом, введение параметров неоднородности \mathbf{F}_i и \mathbf{R}_i для учета специфики неоднородных систем полезно во многих отношениях.

Источники информации

1. Базаров И.П. Термодинамика. Изд.-е 4-е, М.:Высшая школа, 1986.
2. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.
3. Сычев В. В. Сложные термодинамические системы. М.: Энергоатомиздат, 1986.
4. Хазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1963.
5. Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии), Тольятти: ТГУ, 1999.
6. Поливанов К.М. Электродинамика движущихся тел. М.:Энергоиздат,1982.
7. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М.: Энергия, 1968.

11.11.2004