

О НЕДОКАЗУЕМОСТИ ПРИНЦИПА ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

Д.т.н., проф. В.Эткин

В статье в самом общем виде и на ряде примеров доказывается невозможность доказать принцип возрастания энтропии в рамках равновесной термодинамики, не учитывая явным образом неравновесности исследуемых систем. Предложена альтернатива этому принципу, позволяющая устранить противоречие термодинамики характеру эволюции реальных систем

Введение. Известно, что все макроскопические системы, обладающие термической степенью свободы, стремятся к равновесию (где любые макропроцессы прекращаются). Чтобы найти математическое выражение этой закономерности [1], основоположник термодинамики Р.Клаузиус разбивает произвольный цикл тепловой машины рядом изотерм и адиабат на бесконечное число элементарных циклов Карно с температурами подвода и отвода тепла T' и T'' и элементарными количествами подведенного и отведенного тепла $\delta Q'$ и $\delta Q''$. Выражая затем известным образом термический КПД цикла Карно через эти температуры выражением $\eta_i^k = 1 - T''/T'$ и полагая само собой разумеющимся, что термический КПД η_i любой необратимой тепловой машины $\eta_i \equiv 1 - \delta Q''/\delta Q'$ меньше, чем в обратимом цикле Карно η_i^k (при тех же T' и T''), он приходит к неравенству:

$$\eta_i \equiv 1 - \delta Q''/\delta Q' < \eta_i^k = 1 - T''/T' . \quad (1)$$

Отсюда следует, что $\delta Q'/T' < \delta Q''/T''$, т.е. сумма «приведенных теплот» $\delta Q/T$ в цикле необратимой машины меньше, чем в обратимой, где $\int \delta Q/T = \int dS = 0$:

$$\int \delta Q/T < 0. \quad (2)$$

Отсюда он делает вывод, что в необратимых процессах

$$dS > \delta Q/T, \quad (3)$$

т.е. в изолированных системах (где $\delta Q = 0$) энтропия возрастает при протекании в ней любых необратимых процессов:

$$dS_{из} > 0. \quad (4)$$

Так возник принцип возрастания энтропии, без которого, по мнению М.Планка, «падает вся термодинамика» [2]. Не видя ограничений этого принципа, Р. Клаузиус не только возвел его в ранг 2-го закона термодинамики, но и экстраполировал на всю Вселенную. Ярче всего это проявилась в его крылатой фразе: «Энергия Вселенной неизменна. Энтропия Вселенной возрастает».

Современники Клаузиуса немедленно усмотрели в этом выводе далеко идущие последствия, начиная от признания божественного «сотворения Вселенной» и кончая неизбежностью ее «тепловой смерти». Немалому числу исследователей такая экстраполяция принципа возрастания энтропии уже в то время казалась крайне неубедительной. Особенно сомнительными казались рассуждения, основанные на «само собой разумеющемся» утверждении о том, что КПД цикла любой необратимой машины меньше, чем у обратимой. Действительно, если рабочий процесс тепловой машины представляет собой цикл, т.е. процесс, в ходе которого рабочее тело возвращается в исходное состояние, то круговой интеграл от любого параметра состояния, в том числе от энтропии $\int dS$, по определению равен нулю. Поэтому, разбивая этот интеграл на две части 1-2 и 2-1, в пределах которых тепло Q' подводится, а тепло Q'' отводится, и обозначая температуру рабочего тела на

этих участках цикла соответственно одним и двумя штрихами, мы и без рассмотрения цикла Карно получим, что

$$\int dS = \int \delta Q/T = \int \delta Q'/T' + \int \delta Q''/T'' = 0, \quad (5)$$

вопреки неравенству (2), если только понятие температуры рабочего тела сохраняет свой смысл. Следовательно, все необратимые изменения состояния происходят вне цикла, например, тогда, когда под T' и T'' подразумеваются температуры не рабочего тела, а теплоисточника и теплоприемника в воображаемом цикле Карно, что для реальных машин недопустимо. Если же считать неравновесными (необратимыми) процессы, составляющие цикл тепловой машины, то становится невозможным само разбиение произвольного цикла на ряд элементарных циклов Карно, поскольку в этом случае эти адиабаты неэквидистантны. Таким образом, неравенства (2) могут возникнуть только вследствие некорректной постановки задачи.

Не менее спорным является утверждение, что кпд любой необратимой машины меньше, чем у обратимой. Ведь под тепловой машиной понимается все необходимые для ее работы составные части: теплоисточник, рабочее тело и теплоприемник. Представим себе теперь тепловую машину, у которой источником или приемником тепла служат резервуары, содержащие различные идеальные газы при одинаковой температуре. Допустим, что при работе такой машины происходит необратимое смешение этих газов. В таком случае термический кпд рассматриваемой тепловой машины не изменится, поскольку процесс смешения идеальных газов является изотермическим. Точно так же не изменится этот кпд и при дросселировании идеального газа, служащего источником или приемником тепла, поскольку этот процесс также изотермичен. Таким образом, к падению кпд ведет далеко не всякая необратимость, а лишь та, которая, как подчеркивал еще С.Карно, приводит к *понижению температуры рабочего тела* в отсутствие работы. Естественно поэтому, что потери при смешении или дросселировании газов, не влияют на термический кпд такой машины, если они не приводят к понижению температуры.

Мы не имеем здесь возможности останавливаться на анализе имеющихся в литературе многочисленных возражений против вывода неравенств (2), данного Р.Клаузиусом. Приведем лишь заключение на этот счет известного физика-термодинамика К.Путилова [3]: «В классических и позднейших произведениях по термодинамике мы не находим не подчиненного статистике безупречно строгого обоснования термодинамических неравенств... из невозможности «перпетуум мобиле» второго рода или из других достаточно широких формулировок второго начала... За исключением... доказательства Планка, они подчас оказывались настолько нестрогими, что многие авторы склонны были рассматривать в этой части термодинамики неисправимый логический изъян».

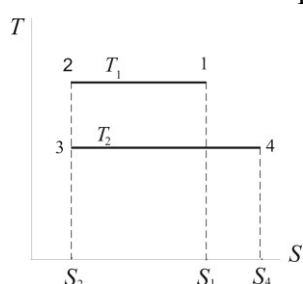


Рис.1. К доказательству принципа возрастания энтропии по Планку

В связи с этой «исключительностью» доказательства М.Планка рассмотрим его более подробно. Представим источник и приемник тепла как термически неоднородную и в целом адиабатически изолированную систему, состоящую из двух однородных подсистем с температурами T_1 и $T_2 < T_1$. Подсистемы обмениваются между собой теплотой Q при неизменных температурах, вследствие чего энтропия источника понижается от S_1 до S_2 (рис.1), а энтропия приемника тепла увеличивается от $S_3 = S_2$ до S_4 . При этом количество отведенного от источника в процессе 1-2 тепла Q' равно количеству тепла Q'' , подведенного к приемнику в процессе 3-4, что выражается в равенстве площадей под линиями 1-2 и 3-4.

Учитывая, что теплоты Q' и Q'' зависят только от разности энтропий в этих процессах, а не от их абсолютных величин, совместим для наглядности точки S_3 и S_2 , как это показано на рисунке. Тогда

$$Q' + Q'' = T_1(S_1 - S_2) + T_2(S_4 - S_2) = 0, \quad (6)$$

так что изменение энтропии системы в целом ΔS в результате необратимого теплообмена всегда окажется положительным:

$$\Delta S = Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = Q_2(1/T_2 - 1/T_1) > 0. \quad (7)$$

На рис.1 это обстоятельство демонстрируется возникновением разности энтропий $S_4 - S_1$. Между тем «доказательство» Планка приводит к явно абсурдному результату. Чтобы убедиться в этом, представим выражение (6) через изменения свободной энергии Гельмгольца $F = U - TS$, которые для источника и приемника тепла определяются выражениями $\Delta F_1 = \Delta U_1 - T_1(S_1 - S_2)$ и $\Delta F_2 = \Delta U_2 - T_2(S_4 - S_3)$. Тогда суммарное изменение свободной энергии системы запишется в виде:

$$\Delta F_1 + \Delta F_2 = \Delta U_1 + \Delta U_2 - [T_1(S_1 - S_2) + T_2(S_4 - S_3)]. \quad (8)$$

Поскольку в силу закона сохранения энергии $\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$, а выражение в квадратных скобках согласно (6), также равно нулю, «доказательство» М.Планка приводит к абсурдному заключению о сохранении свободной энергии Гельмгольца изолированной системы в процессе ее термической релаксации:

$$\Delta F_1 + \Delta F_2 = 0. \quad (9)$$

Этот результат явился следствием молчаливого допущения о сохранении в системе при внутреннем теплообмене связанной (с теплотой) энергии Гельмгольца TS , что выразилось в равенстве нулю суммы $Q' + Q''$. Между тем именно такое «сохранение теплоты» и послужило в свое время причиной крушения теории теплорода. Таким образом, и «наиболее строгое» доказательство принципа возрастания энтропии оказалось на поверку ложным.

Мы привели лишь часть объяснения того, почему «в ряде солидных руководств отрицается возможность чисто термодинамического, не основанного на статистике, обоснования теоремы о возрастании энтропии» (К.Путилов). Более убедительным будет вывод, если к нему прийти, не прибегая вообще к рассмотрению каких-либо конкретных процессов и устройств. Рассмотрим с этой целью произвольную термомеханическую систему, обладающую двумя степенями свободы: термической (обусловленной способностью к нагреву) и механической (обусловленной способностью к упругой деформации). Внутренняя энергия такой системы U как величина экстенсивная является функцией двух также экстенсивных аргументов: энтропии S и объема V , т.е. $U = U(S, V)$. Тогда, рассматривая энтропию S как обратную функцию $S = S(U, V)$, найдем, что в изолированных системах ($U, V = \text{const}$) энтропия в принципе не может изменяться, поскольку неизменными остаются все аргументы этой функции:

$$S_{\text{из}} = S(U, V) = \text{const} \quad (10)$$

Таким образом, *общих доказательств принципа возрастания энтропии в рамках равновесной термодинамики не может быть по самому существу дела*. Физически это довольно очевидно: в равновесной термомеханической системе не могут возникнуть процессы релаксации, приводящие к рассеянию энергии.

Что же касается упомянутых К.Путиловым статистических «доказательств» принципа возрастания энтропии, то следует заметить, то все они относятся не к термодинамически, а к статистически определенной энтропии, что отнюдь не одно и то же [5]. Далее, подавляющее большинство их сводилось лишь к отрицанию неравенства $dS < 0$, т.е. касались доказательства невозможности убывания энтропии. Наконец, до сих пор не решена проблема того, «как можно примирить обратимость микроскопических уравнений движения с кажущейся необратимостью кинетического уравнения» [6], без чего «вопрос о физических основаниях закона монотонного возрастания энтропии остается... открытым» [7].

2. Альтернатива принципу возрастания энтропии. Поразителен тот факт, что универсальная функция состояния, характеризующая упорядочивание и разупорядочивание систем, была известна еще во времена Р.Клаузиуса. Это внешняя энергия системы E (кинетическая E^k и потенциальная $E^п$), которая в соответствии с законом сохранения энергии изолированной системы

$$(E^k + E^п + U)_{из} = \text{const} \quad (11)$$

переходит во внутреннюю энергию U при любых диссипативных процессах в ней. Внешняя энергия системы определяла максимальную полезную внешнюю работу, которая могла быть совершена системой при обратимом характере процессов и отличалась от внутренней энергии $U = U(\Theta_i)$ тем, что зависела от положения в пространстве центра (радиус-вектора \mathbf{r}_i) любого внутреннего параметра системы Θ_i (массы M , заряда Z , числа молей k -х веществ N_k , импульса относительного движения частей системы \mathbf{P} , его момента \mathbf{L} и т.д.), т.е. $E = E(\mathbf{r}_i)$. Следовательно, ее убыль в изолированной системе наиболее полно отражала потери работоспособности вследствие диссипации. Оставалось только учесть, что понятие внешней энергии применительно к изолированной системе, вся энергия которой является внутренней (собственной), лишено смысла, и поделить полную энергию не на внешнюю и внутреннюю, а на упорядоченную $E = E(\mathbf{r}_i)$ и неупорядоченную $U = U(\Theta_i)$ как это было сделано в [8].

В таком случае уже давно стало бы ясным, что рост энтропии – всего лишь часть изменений состояния, обусловленных диссипацией энергии, поскольку она может затрагивать все формы E_i внешней энергии $E = \sum_i E_i$. Более того, стало бы ясным, что рассеиваться может и связанная (с тепловым движением) энергия Гельмгольца $U_T = TS$ в термически неоднородной системе. Весьма убедительным образом это было показано в экспериментах Л. Бровкина с рулонными материалами (бумагой, картоном, резиной), в ходе которых было обнаружено увеличение среднеинтегральной температуры в процессе релаксации термически неоднородной среды [9]. С этой целью перед свертыванием материала в рулон по всей его длине закладывался термометр сопротивления. После неравномерного нагрева плотно упакованного рулона внешним источником тепла система теплоизолировалась, и регистрировалось изменение сопротивления такого «рассредоточенного» термометра в процессе релаксации рулона. Эти эксперименты выявили значительный подъем температуры тела в начальный период релаксации, когда еще не начало преобладать остывание рулона как целого вследствие его недостаточной теплоизоляции. Для бумаги повышение температуры достигало 17,2%, для резины - 36,4% в зависимости от степени неравномерности нагрева рулона. Это обстоятельство однозначно свидетельствовало о том, что и тело с единственной (термической) степенью свободы ($U = U_T = TS$) также обладает некоторой упорядоченной энергией, которая в процессе термической релаксации превращается в неупорядоченную энергию:

$$\Delta U_T = \int TdS + \int SdT. \quad (12)$$

Согласно этому выражению, термическая релаксация сопровождается не только внутренним теплообменом $\int TdS$, но и совершением работы диссипативного характера $W^д = \int SdT$, что и вызывает соответствующее повышение среднеинтегральной температуры. Этот результат показывает также, что связанная энергия $U_T = TS$ по своему физическому смыслу соответствует тому, что Р.Клаузиус называл «полной теплотой тела». Уменьшить ее можно не только путем отвода тепла $Q = \int TdS$, но и при совершении внутри системы работы «дисгрегации» диссипативного характера. Это хорошо понимал С.Карно, утверждая, что «повсюду, где имеется разность температур, возможно и возникновение

«живой силы», т.е. способности совершать полезную работу [10]. Однако этого как раз и не учел М. Планк в вышеприведенном примере.

Оглядываясь назад, заметим попутно, что понимание полной теплоты тела Р.Клаузиуса как связанной с тепловым движением энергии U_T , т.е. функции его состояния, намного облегчила бы обоснование существования наряду с ее интенсивной мерой (абсолютной температурой T) иной, экстенсивной меры Θ_T , эквивалентной понятию энтропии S и определяемой простым делением одного параметра состояния (U_T) на другой (T):

$$\Theta_T = U_T/T = S. \quad (13)$$

Этот параметр Θ_T играл бы по отношению к связанной энергии такую же роль, как и импульс – по отношению к кинетической энергии, что позволило бы избежать многих осложнений с доказательством существования энтропии как координаты теплообмена. Вместе с тем стал бы понятен смысл энтропии как своего рода «термоимпульса», т.е. импульса, утратившего векторную природу вследствие хаотичности теплового движения. Стало бы очевидным, что и изменять этот импульс можно не только путем теплообмена, но и вследствие превращения в теплоту упорядоченных форм энергии, однако было бы противоестественным ожидать роста энтропии, когда упорядоченная энергия превращается не в тепловую, а в другие формы неупорядоченной энергии. Известно, например, что при резании металлов количество выделяемого тепла диссипации Q^d часто оказывается меньше затраченной работы за счет того, что при этом часть упорядоченной энергии источника переходит во внутреннюю энергию стружки. В технике это учитывается введением «коэффициента выхода тепла», меньшего единицы. То же самое наблюдается в процессах дробления тел с кристаллической структурой, когда часть затраченной энергии переходит в поверхностную энергию порошка. Этот факт, как известно, подтверждается экспериментально по разности изотермических теплот растворения исходного и деформированного материала¹. С этих позиций сама идея Р.Клаузиуса и его последователей описать все процессы диссипации параметром лишь одной (термической) степени свободы выглядела бы по меньшей мере странной. Однако история не знает сослагательного наклонения.

Поэтому представляет интерес показать, что необратимость нельзя учесть, не учитывая явным образом (с помощью параметров) ее причины – неравновесности [8]. Начнем с химически реагирующих сред, где такими «параметрами неравновесности» являются степени полноты r -х химических реакций ξ_r . В таком случае внутренняя энергия системы U становится функцией не только энтропии S и объема V , но и параметров ξ_r , т.е. $U = U(S, V, \xi_r)$, а энтропия как обратная функция состояния системы принимает вид $S = S(U, V, \xi_r)$. В этом случае изменение энтропии системы S при протекании в ней химических реакций ($\xi_r \neq \text{const}$) в условиях постоянства U и V становится очевидным. Перейдем теперь к пространственно неоднородным средам, у которых обобщенные потенциалы $\psi_i = \psi_i(\mathbf{r})$, т.е. являются функцией пространственных координат. Релаксация таких систем сопровождается приближением радиус-вектора \mathbf{r}_i центра величины Θ_i к его равновесному положению \mathbf{r}_{i0} . В таком случае энтропия такой системы $S = S(U, V, \xi_r, \mathbf{r}_i)$, т.е. также изменяется в процессе релаксации системы [8]. Таким образом, необходимым условием для доказательства принципа возрастания энтропии является наличие среди аргументов функции $S = S(U, V, \xi_r, \mathbf{r}_i)$ параметров ξ_r и \mathbf{r}_i , самопроизвольно изменяющихся при протекании в системе необратимых процессов. Однако тогда отпадает необходимость самого доказательства принципа возрастания энтропии, поскольку параметры ξ_r и \mathbf{r}_i справляются с этой задачей более эффективно. Они в отличие от энтропии непосредственно указывают на конкретную причину необратимости и к тому же могут отразить не только приближение системы по каждой присущей ей r -й или i -й степени свободы, но и удаление ее от равновесия, что особенно важно для понимания причин эволюции биологических систем.

¹ Таким путем обнаруживается, например, разность теплоемкостей сжатой и недеформированной пружины.

В связи с этим возникает естественный вопрос: что же сделало энтропию «козлом отпущения» за «любые и всякие» потери работоспособности? Ведь энтропия как аргумент функции $U = U(\Theta_i)$ заведомо не являлась единственным параметром, способным отразить самопроизвольное изменение состояния системы. Таким же образом ведут себя, в частности, числа молей N_k k -х продуктов самопроизвольных химических реакций и фазовых переходов, импульсы $\mathbf{P}_k = M_k \mathbf{v}_k$ k -х компонентов в процессе диффузии или затухании турбулентного движения, объем V системы при расширении системы в пустоту, параметры, характеризующие дефекты структуры материалов при их старении, а также все без исключения параметры пространственной неоднородности системы \mathbf{r}_i . Анализируя этот вопрос, мы вслед за А. А. Гухманом [11] приходим к выводу, что это случилось не столько в силу исторических, сколько субъективных причин.

Достойно сожаления, что это обстоятельство не было осознано и основоположниками теории необратимых процессов (ТНП) [12...14], которые подменили возрастание в необратимых процессах внутренней энергии диссипативной функцией Td_iS . Эта функция некорректно учитывает возрастание даже связанной энергии системы TS , подменяя в (12) ее полный дифференциал выражением [12]:

$$TdS = Td_eS + Td_iS, \quad (14)$$

где $d_eS = \delta Q/T \ll 0$ – так называемая «обратимая» часть изменения энтропии, обусловленная внешним теплообменом δQ ; $d_iS = \delta Q^d/T > 0$ – необратимая часть изменения энтропии (источник энтропии). В этом выражении энтропия возрастает только вследствие выделения в системе тепла диссипации Q^d , т.е. не учитывает других способов рассеяния энергии. К тому же такой подход расходится с вековыми устоями термодинамики, математический аппарат которой базируется на свойствах полного дифференциала (каковыми d_eS и d_iS не являются). Это приводит к тому, что основополагающие понятия ТНП – термодинамические силы X_i и потоки J_i – находятся из выражения «производства энтропии»

$$d_iS/dt = \sum_i X_i J_i > 0. \quad (15)$$

и не являются производными от каких-либо термодинамических параметров [13,14].

Нетрудно видеть, что ввиду положительной определенности выражения (15) термодинамика необратимых процессов (ТНП) исключает возможность протекания процессов «самоорганизации», в которых произведение $X_i J_i$ отрицательно. Таковы, в частности, процессы «восходящей диффузии» (переноса вещества в сторону возрастания его концентрации), явления «сопряжения» химических реакций (протекания реакций в направлении возрастания ее сродства), «активного транспорта» (накопления в органах веществ с большей энергией Гиббса) и т.п. Между тем именно эти процессы и обуславливают кругооборот вещества и энергии в природе. Не способна ТНП отразить и колебательные процессы в природных и технических системах, при которых произведение $X_i J_i$ периодически изменяет свой знак. С ее позиций изолированная система, сохраняющая неизменной энергию, массу, объем, заряд, импульс и его момент, может быть только стационарной. Тем самым ТНП не применима и исследованию нестационарных процессов во Вселенной, когда одна их область или степень свободы приближается к равновесию, в то время как другая – удаляется от него. Для биологических систем ТНП, основанная на принципе возрастания энтропии, предписывает неизбежную деградацию живой и неживой природы, что приводит к «вопиющему противоречию термодинамики с теорией биологической эволюции» [15].

Понимание этого обстоятельства побуждает к нахождению термодинамических сил и потоков на более общей основе [16]:

$$dE/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i. \quad (16)$$

При таком подходе термодинамические силы векторной природы \mathbf{X}_i приобретают единый смысл отрицательных градиентов потенциала ψ_i любых (скалярных и векторных, короткодействующих и далекодействующих) полей ($\mathbf{X}_i = -\nabla\psi_i$), а векторные потоки \mathbf{J}_i –

общепринятый смысл произведения переносимой величины Θ_i (массы вещества M , его заряда Z , энтропии S , импульса Mv и т.п.) на скорость ее переноса v_i . Такие потоки отражают обобщенную скорость i -го процесса не зависимо от того, чем он обусловлен (релаксацией или совершением полезной работы). Это позволяет исследовать реальные процессы, не исключая из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) их часть. Благодаря этому появляется возможность отразить эволюцию как системы в целом, так и каждой ее степени свободы в отдельности, причем не только приближение их к равновесию i -го рода

$$\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i > 0, \quad (17)$$

так и удаление от него

$$\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i < 0. \quad (18)$$

В результате удастся показать, что процессы самоорганизации, казавшиеся противоречащими классической термодинамике, являются на самом деле её следствиями [16]. Энтропия такими возможностями не обладает. Поэтому нельзя считать нормальным то обстоятельство, что и спустя более полутора столетий существования закона сохранения энергии (11) исследователи не находят альтернативы энтропийным критериям эволюции.

Литература

1. *Klausius R.* Die mechanische Wärmetheorie. Draundschweig, Bd.I, 1876
2. *Планк М.* Термодинамика. М. Л.: ГИЗ, 1925.
3. *Путилов К.А.* Термодинамика. – М.: «Наука», 1971.
4. *Эткин В. А.* Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Саратов: Изд-во СГУ, 1991. 168с.
5. *Эткин В.А.* Многоликая энтропия. //Вестник Дома Ученых Хайфы, 2007.Т.11, с.15-20.
6. *Кубо Р.* Термодинамика. М., Мир, 1970.
7. *Ландау Л., Лифшиц И.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
8. *Эткин В. А.* Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии). Тольятти, 1999. 228 с.
9. *Бровкин Л. А.* Об эффекте роста измеряемого теплосодержания твердых материалов // Инж.-физ. журнал. 1960. №5; 1962. №6.
10. *Карно С.* Размышления о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу // Второе начало термодинамики. М.: Гостехиздат, 1934. С. 17–62.
11. *Гухман А. А.* Об основаниях термодинамики. Изд. 2-е. - М.: Энергоатомиздат, 1986.
12. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960, 128 с.
13. *Де Гроот С. Р., Мазур Р.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
14. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967, 544с.
15. *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986.
16. *Эткин В.А.* Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб, Наука, 2008, 409 с.
17. *Эткин В.А.* Эксергия как критерий эволюции, равновесия и устойчивости термодинамических систем. // ЖФХ, 1992. – Т.66. –№ 5. – С. 1205...1212.