

# СИНТЕЗ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

## Эткин В.А.

Эткин Валерий Абрамович - доктор технических наук, профессор,  
Тольяттинский государственный университет,  
Советник проректора по науке,  
Научно-исследовательский центр, г. Тольятти

**Аннотация:** обоснована возможность синтеза равновесной и неравновесной термодинамики (термостатики и термокинетики) на классических принципах как дедуктивной и феноменологической теории. Это достигается в статье на основе закона сохранения энергии благодаря выражению её через потоки энергоносителя и введению недостающих параметров неравновесного состояния системы. Предложенный путь построения неравновесной термодинамики как следствия эргодинамики позволяет обосновать все положения теории необратимых процессов (ТНП) и классической термодинамики и без привлечения гипотез, постулатов и соображений молекулярно-кинетического и статистико-механического характера. Такой подход предотвращает возникновение термодинамических неравенств и открывает возможность обобщения ТНП на процессы полезного преобразования энергии, в первую очередь интересующие энергетиков, технологов, биофизиков и астрофизиков.

**Ключевые слова:** термодинамика, кинетика, необратимость, законы сохранения, процессы переноса и превращения энергии, соотношения взаимности, эффекты наложения.

### 1. Введение.

Когда говорят о революции в физике XX столетия, то имеют в виду обычно квантовую механику (КМ) и теорию относительности (СТО и ОТО). Между тем наряду с ними в первой трети того же столетия возникла ещё одна не менее революционная теория – термодинамика необратимых процессов (ТНП). Она возникла на основе пионерских работ будущего лауреата Нобелевской премии датчанина Ларса Онзагера как теория скорости релаксационных процессов, названная им «квазитермодинамикой» [1]. Хотя предмет её исследования - релаксационные процессы - входили в компетенцию и классической термодинамики [2], эта теория предложила метод описания кинетики таких процессов. Она

вернула в термодинамику понятия движущей силы и скорости процесса, утратившие смысл для квазистатических процессов, и тем самым придала термодинамике способность определять причины возникновения, направление и скорость их протекания. Эта теория не исключала возможности протекания в неравновесных системах ряда противоречащих классической термодинамике процессов типа «активного транспорта» и «восходящей диффузии» (переноса вещества в направлении возрастания его концентрации, «сопряжённых» циклических реакций Белоусова-Жаботинского и «самоорганизация» далёких от равновесия систем [3]. Это противоречило убеждениям А. Эйнштейна, который считал классическую термодинамику «единственной теорией общего содержания, следствия которой никогда и никем не будут опровергнуты» [4]. Поэтому ТНП можно считать теорией, не менее революционной, чем КМ и ТО.

Таким образом, в первой трети XX столетия на авансцену вышли уже три новых теории. Каждая из этих теорий имела свою понятийную систему, свой математический аппарат и свои модельные представления о структуре материи. Каждая базировалась на ряде дополнительных гипотез и постулатов, часть которых в принципе не могла быть подтверждена опытом при существующем уровне экспериментальных и наблюдательных средств. Поэтому они развивались независимо, не имея практически никаких точек соприкосновения. Разногласия между ними были настолько велики, что синтез хотя бы двух первых из них – КМ и ОТО – оценивалось А. Эйнштейном как «Великое объединение». Наступил застой, который большинство учёных называют *кризисом теоретической физики в целом*, а в лучшем случае «кризисом её непонимания».

Представляет интерес выяснить, какую роль сыграла в этом отношении термодинамика и что послужило причиной столь внезапного отказа физиков от классических представлений? Ведь именно теория теплового излучения явилась одной из основных причин кризиса, приведшего к замене классической механики на квантовую. И именно в ней возникло «вопиющее противоречие» с характером эволюции биологических систем [2], как и теория «тепловой смерти» Вселенной, до сих пор не получившая подтверждения [3]. С другой стороны, именно классическая термодинамика, оперировавшая понятиями абсолютной температуры, давления и энтропии и не нуждавшаяся в инерциальных системах отсчёта (ИСО), должна была воспрепятствовать появлению теории относительности.

Автор этой статьи посвятил выяснению этого вопроса не менее 50 лет своей творческой жизни, докторскую диссертацию [5], ряд монографий [6-9] и множество статей, часть из которых собрана в книге [10]. Его целью было выявить и по возможности устранить те препятствия, которые казались

непреодолимыми в начале XX столетия. В этой статье будут подведены краткие итоги этих исследований, приведших к разработке энергодинамики [8] как единой теории процессов переноса и преобразования тепловой энергии, включающей в себя как частные случаи классическую термодинамику Р. Клаузиуса и «квазитермодинамику» Л. Онзагера.

## 2. Методологические особенности термокинетики

Подобно классической термодинамике, энергодинамика строится как последовательно дедуктивная и феноменологическая дисциплина, которой чуждо использование модельных представлений о микроскопическом «механизме» процессов, а также гипотез и постулатов в основаниях теории<sup>1</sup>. В ней весь материальный мир также делится на систему, являющуюся объектом исследования, и окружающую его среду (ОС). При этом энергия такой («расширенной») системы не просто исчезает в одной её части (системе) и появляется в другой (ОС), а переносится через границы системы различными энергоносителями  $\Theta_j$  (массой  $M$ , зарядами  $\Theta_e$ , молями  $N_k$   $k$ -х веществ в любом их агрегатном состоянии, и импульсами их хаотического  $P_k = M_k v_k$  или упорядоченного  $P_k = M_k v_k$  движения). Для такого случая справедливо «уравнение движения энергии в телах», предложенное ещё в 1874 году российским профессором Н. Умовым [11]:

$$dU/dt + \oint \mathbf{j}_u \cdot d\mathbf{f} = 0, \quad (1)$$

где  $\mathbf{j}_u$  (Вт м<sup>-2</sup>) – плотность потока любой формы энергии через векторный элемент  $d\mathbf{f}$  замкнутой поверхности  $f$  системы с объёмом  $V$  в направлении внешней нормали  $\mathbf{n}$ . Такая форма закона сохранения энергии учитывает кинетику реальных процессов, не делая при этом никаких предположений относительно механизма переноса энергии и внутренней структуры системы. При этом поток  $\mathbf{j}_u$  складывается из потоков  $\mathbf{j}_{uj}$  энергии  $j$ -го рода  $U_j$ , переносимых независимыми энергоносителями. Для простоты будем рассматривать случай неподвижных границ и неизменного объёма  $V$ . Тогда каждый из таких потоков  $\mathbf{j}_{uj}$  выражается произведением потока  $\mathbf{j}_j$  самого энергоносителя  $\Theta_j$  на его потенциал  $\psi_j = dU_j/dM$  (удельную энергию), т. е.  $\mathbf{j}_{uj} = \psi_j \mathbf{j}_j = \psi_j \rho_j \mathbf{v}_j$ , где  $\rho_j$  – плотность переноса  $j$ -го энергоносителя  $\Theta_j$  через неподвижные границы системы, и  $\rho_k(\mathbf{r}, t) = \partial \Theta_k / \partial V$  – его плотность, рассматриваемая как функция точки поля (радиус-вектора  $\mathbf{r}$  и времени  $t$ :

$$\mathbf{j}_u = \sum \mathbf{j}_{uj} = \sum \psi_j \mathbf{j}_j, \quad (2)$$

Воспользовавшись теоремой Гаусса-Остроградского, преобразуем выражение (3) к виду  $dU/dt + \int \nabla \cdot \mathbf{j}_u dV = 0$ . Тогда после разложения  $\nabla(\psi_j \mathbf{j}_j)$  на независимые составляющие  $\psi_j \nabla \cdot \mathbf{j}_j + \mathbf{j}_j \cdot \nabla \psi_j$  закон сохранения энергии (1) предстанет в виде:

$$dU/dt + \sum \int \psi_j \nabla \cdot \mathbf{j}_j dV + \sum \int \mathbf{j}_j \cdot \nabla \psi_j dV = 0 \text{ (Вт)}, \quad (3)$$

Если теперь ввести понятие термодинамической силы  $\mathbf{x}_j = -\nabla \psi_j$  как меры локальной напряжённости поля потенциала  $\psi_j$  и в соответствии с теоремой о среднем вынести за знак интеграла некоторое усреднённое значение этого потенциала  $\Psi_j$  для системы в целом, а также некоторое усреднённое значение  $X_j$  термодинамических сил  $\mathbf{x}_k$ , то уравнение (3) примет вид:

$$dU/dt = \sum \Psi_j J_j - \sum X_j \mathbf{J}_j, \quad (4)$$

где  $J_j = \oint \mathbf{j}_j \cdot d\mathbf{f} = \int \nabla \cdot \mathbf{j}_j dV$  – скалярный поток  $j$ -го энергоносителя  $\Theta_j$  через границы системы, имеющий смысл его расхода;  $\mathbf{J}_j = \int \mathbf{j}_j dV = \Theta_j \bar{\mathbf{v}}_j$  – векторный поток этого энергоносителя для системы как целого, имеющий смысл его импульса.

Такая (близкодействующая) форма закона сохранения энергии содержит дополнительные параметры неоднородного (внутренне неравновесного) состояния  $\mathbf{x}_j$  и неравновесного процесса  $\mathbf{j}_j$ , отсутствовавшие в равновесной термодинамике. Они свидетельствуют о том, что полная энергия системы подразделяется не только на внешнюю  $E$  и внутреннюю  $U$  (соответственно зависящую и не зависящую от движения и положения системы относительно окружающих тел и полей), и не только на кинетическую и потенциальную (зависящую и не зависящую от импульса  $p\mathbf{v}$  элементов  $dV$  её объёма  $V$ ), но и на «парциальные» энергии всех её независимых энергоносителей  $U_j = \int \rho_j \psi_j dV$ , причём  $U = \sum U_j$ . При этом каждая из этих форм энергии может изменяться как вследствие переноса этого энергоносителя  $\Theta_j$  через границы системы ( $d_e \Theta_j$ ), так и в результате превращения в неё других форм энергии, т. е. появления его внутренних источников или стоков ( $d_i \Theta_j$ ). Это обстоятельство удобнее выразить интегральным уравнением баланса произвольной полевой величины  $\Theta_j$  [14]:

$$d\Theta_j/dt = - \int \nabla \cdot \mathbf{j}_j dV + \int \sigma_j dV = d_e \Theta_j/dt + d_i \Theta_j/dt, \quad (5)$$

где  $\int \nabla \cdot \mathbf{j}_j dV = J_j = -d_e \Theta_j/dt$ ;  $\sigma_j$  – плотность источников или стоков энергоносителя  $d_i \Theta_j/dt = \int \sigma_j dV$ .

Подставляя  $\int \nabla \cdot \mathbf{j}_j dV$  из (5) в (3), найдём:

$$dU/dt = \sum \Psi_j d\Theta_j/dt - \sum \int \psi_j \sigma_j dV + \sum \int \mathbf{j}_j \cdot \mathbf{x}_j dV = 0. \quad (6)$$

<sup>1</sup> Их применение допускается лишь на заключительном этапе приложения теории к конкретному объекту в качестве своего рода условий однозначности.

Поскольку с установлением равновесия ( $x_j = 0$ ) внутренние источники или стоки любых энергоносителей  $\sigma_j$  исчезают, а  $\Psi_j = \psi_j$ , то в равновесных системах:

$$dU = \sum_j \psi_j d\Theta_j. \quad (7)$$

Отсюда следует, что две последние суммы (6) взаимно компенсируют друг друга:

$$\sum_j \psi_j \sigma_j = \sum_j j_j \cdot x_j \text{ (Вт м}^{-3}\text{)} \text{ или } \sum_j \Psi_j d\Theta_j/dt = \sum_j X_j \cdot J_j \text{ (Вт)}. \quad (8)$$

К тому же результату придём, применив (4) к «расширенной» изолированной системе (включающей в себя и окружающую среду), для которой потоки  $J_j$  и  $\mathbf{J}_j$  становятся внутренними, а  $dU/dt = 0$ . Согласно этому выражению, в процессе релаксации неравновесных систем ( $\sum_j j_j \cdot x_j > 0$ ) возможно возникновение как источников ( $\sigma_j > 0$ ), так и стоков ( $\sigma_j < 0$ ) различных энергоносителей. В частности, такие источники или стоки имеются у числа молей  $N_k$  любого  $k$ -го вещества, которое возникает или исчезает в ходе химических реакций. Известно также, что в процессах резания металлов или дробления материалов количество выделившегося тепла диссипации  $Q^0$  всегда меньше затраченной работы  $W$  вследствие перехода части упорядоченной энергии в другие формы их внутренней энергии. В настоящее время это учитывается в расчётах «коэффициентом выхода тепла», меньшим единицы. В общем же случае такие источники можно обнаружить у всех так называемых «эмерджентных» свойств системы, т. е. в новых степенях свободы, приобретаемых ею в процессе эволюции.

Таким образом, уравнение связи источников и стоков (8) носит более общий характер, нежели принцип возрастания энтропии в классической термодинамике. Согласно ему, возникновение у системы новых свойств и её эволюция возможна только в локально неравновесных системах ( $x_j \neq 0$ ) и обусловлено взаимопревращением составляющих её внутренней энергии  $U_j$ . Ввиду чрезвычайной важности это положение целесообразно назвать «*принципом превращения*».

Таким образом, соотношение (8) вскрывает несостоятельность попыток Р. Клаузиуса и его последователей сделать энтропию  $S$  «козлом отпущения» за диссипацию и «любую и всякую» необратимость. Нетрудно заметить, что подмена суммы  $\sum_j \Psi_j \sigma_j$  диссипативной функцией  $T\sigma_s = d_i Q/dt$  ведёт к нарушению соотношения (8) и к переходу 1-го начала классической термодинамики  $dU = dQ - dW$  в неравенство<sup>2</sup>  $TdS > dU + dW$  [2].

Эти неравенства порождают целый ряд проблем, начиная от «остающегося открытым вопроса о причинах монотонного возрастания энтропии» [12] и о физическом смысле этого параметра [13], до «теории тепловой смерти Вселенной» [2]. Это становится особенно актуальным в связи очевидной несостоятельностью трактовки энтропии как меры вероятности состояния с позиций термокинетики, поскольку её основополагающее понятие «потока» по отношению к энтропии лишено всякого смысла. В термокинетики на смену этой трактовке приходит понимание энтропии как «термоимпульса»  $S = M\bar{v}$  - импульса частиц, утратившего векторную природу вследствие хаотичности теплового движения [13]. Становится также очевидным, что возникновение проблемы термодинамических неравенств можно предотвратить, переходя к описанию внешнего энергообмена неравновесной системы непосредственно через скалярные  $J_j$  и векторные  $\mathbf{J}_j$  потоки энергоносителя через границы системы, как это следует из уравнения (4). Это уравнение уже включает в себя соотношение (7) и потому остаётся справедливым и для нестатических (необратимых) процессов. Немаловажно и то, что они уже содержат искомые потоки  $J_j$  и силы  $X_j$ , давая им при этом однозначное определение и вполне конкретный смысл. Это не только делает излишним составление громоздких и сложных уравнений баланса  $k$ -х веществ, заряда, импульса, его момента, энергии и энтропии, но и устраняет произвол в разбиении их произведения на множители, что изменяет его величину и искажает вклад каждого процесса в общую скорость диссипации энергии.

Нетрудно видеть, что это уравнение объединяет законы сохранения энергии, применяемые классической термодинамикой (первая сумма) и другими фундаментальными дисциплинами (вторая сумма), т. е. объединяет их в единый закон сохранения и превращения энергии (совершения работы  $dW_j^e = X_j \cdot J_j dt$ ). Будучи дополненным условиями однозначности, включающими в себя уравнения состояния  $\Psi_j = \Psi_j(\Theta_j)$  и переноса  $\mathbf{J}_j = \mathbf{J}_j(X_j)$ , оно позволяет решать обширный круг задач, связанных с переносом и преобразованием не только тепловой, но и любых других форм энергии.

Вместе с тем уравнение (4) обнаруживает необходимость введения экстенсивных параметров состояния, сопряжённых с термодинамическими силами  $X_j$  так же, как  $\Theta_j$  – с потенциалами  $\psi_j$ . Такими параметрами являются дополнительные переменные неравновесного состояния  $Z_j$ , производные которых по времени  $dZ_j/dt$  определяют потоки энергоносителя в системе как целое  $\mathbf{J}_j = dZ_j/dt = \Theta_j \bar{v}_j$ . Смысл этих переменных несложно установить, если обратить внимание на положение  $R_j$  центра величины  $\Theta_j$  в текущем и исходном (однородном) состоянии  $R_{j0}$  с плотностью  $\bar{\rho}_j = \Theta_j/V$ , которые определяются

<sup>2</sup> Знак неполного дифференциала « $d$ » подчёркивает, что элементарные количества теплоты  $dQ$  и работы  $dW$  зависят от характера процесса.

известными соотношениями  $\mathbf{R}_j = \Theta_j^{-1} \int \rho_j \mathbf{r} dV$ ;  $\mathbf{R}_{j0} = \Theta_j^{-1} \int \bar{\rho}_j \mathbf{r} dV$ , где  $\mathbf{r}$  – бегущая (эйлерова) координата положения в пространстве. Отсюда непосредственно следует существование параметров

$$\mathbf{Z}_j = \Theta_j (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j0}) = \int (\rho_j - \bar{\rho}_j) \mathbf{r} dV, \quad (9)$$

названных в термодинамике «моментами распределения энергоносителя»  $\Theta_j$ . Они характеризуют отклонение  $\Delta \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j0}$  положения центра энергоносителя в однородной системе от его положения при равновесии  $\mathbf{R}_{j0} = 0$  в процессе его перераспределения со средней скоростью  $\bar{\mathbf{v}}_j = d\mathbf{R}_j/dt$ . Благодаря их введению энергия системы  $U$  становится функцией не только количества энергоносителей  $\Theta_j$ , но и их положения в пространстве  $U = \sum_j U_j(\Theta_j, \mathbf{R}_j)$ . Это и позволяет выразить закон сохранения энергии (4) через параметры системы в целом, как это принято в классической термодинамике.

Однако главное преимущество такого подхода состоит в том, что он позволяет получить основное содержание ТНП, не прибегая при этом к каким-либо гипотезам, постулатам и соображениям статистико-механического характера, приходя при этом к ряду нетривиальных следствий. Чтобы убедиться в этом, сравним ТНП в её существующем и предлагаемом термодинамике виде.

### 3. Теория необратимых процессов как следствие энергодинамики

Хотя процессы рассеяния энергии рассматривались и в термодинамике Р. Клаузиуса, расчёт скорости и мощности этих процессов стал возможен только с появлением теории Л. Онзагера [1]. Для этого он воспользовался принципом возрастания энтропии  $dS/dt > 0$  и ограничился адиабатически изолированными системами, в которых её возрастание по мере приближения к равновесию обусловлено исключительно наличием у неё внутренних источников. При этом он предположил существование некоторых параметров  $A_i$ , характеризующих отклонение состояния от равновесия, и ввёл понятие обобщённой скорости  $i$ -го процесса релаксации  $J_i = dA_i/dt$  как производной от этого параметра по времени  $t$ , назвав её «поток»<sup>3</sup>. Следом он ввёл понятие термодинамической силы  $X_i = \partial S/\partial J_i$  как производной от энтропии  $S$  по соответствующему потоку, понимая под ней причину возникновения релаксационного процесса. Это позволило представить скорость возрастания энтропии  $dS/dt$  в такой системе в виде произведения разнородных скалярных потоков  $J_i$  и сил  $X_i$ , служащих соответственно экстенсивной и интенсивной мерой процесса рассеяния энергии:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S/\partial J_i) dA_i/dt = \sum_i X_i J_i, \quad (10)$$

Тем самым термодинамике возвращалась способность предсказывать не только конечный результат того или иного релаксационного процесса, но и причину его возникновения, его направление, скорость и мощность.

Другим принципиально новым положением его теории был «постулат линейности», согласно которому каждый из релаксационных потоков  $J_i$  возникает под действием *всех имеющихся в системе термодинамических сил*  $X_j$ , линейно возрастая с увеличением любой из них [1]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (11)$$

где  $L_{ij}$  – постоянные коэффициенты, характеризующие проводимость системы по отношению к  $j$ -й приложенной силе  $X_j$  и названные им «феноменологическими».

Строго говоря, ни линейные законы (9), ни коэффициенты  $L_{ij}$  в них не имели статуса феноменологических (основанных на опыте), поскольку во всех известных к тому времени законах (теплопроводности, диффузии, электропроводности, вязкого трения и т. п.) фигурировала единственная и одноимённая потоку движущая сила, а соответствующие им коэффициенты теплопроводности, диффузии, электропроводности, вязкого трения и т. п. не были постоянными величинами. Более того, и сама матричная форма законов Онзагера (9) никоим образом не следовала из выражения (8), согласно которому с исчезновением потока  $J_i$  его вклад в возрастание энтропии обнуляется при любых значениях «чужеродных» сил  $X_j$ . Тем не менее его теория позволяла объяснить обнаруженные ранее термомеханические, термохимические, термоэлектрические и др. эффекты появлением как бы дополнительных составляющих  $J_{ij} = L_{ij} X_j$  потока  $J_i = \sum_j J_{ij}$ , возникающих под действием «чужеродных сил»  $X_j$ , т. е. их «наложением». Это было весьма важным, поскольку «эффекты наложения» стали к этому времени широко использоваться в ряде технологий и методов измерения. Достаточно сослаться на термоэлектрические эффекты Пельтье и Зеебека, используемые в термопарах и холодильных установках, на явление обратного осмоса, лежащего в основе современной технологии опреснения воды, на термомагнитный эффект Холла, используемый в магнитометрах, а также на электромагнитные явления, послужившие основой для большинства технологий XX века. Поэтому теория Онзагера вызвала живой интерес исследователей многих стран [14-23].

Однако поскольку параметры  $A_i$  в равновесной термодинамике заведомо отсутствовали, квазитермодинамика оставалась неким формализмом. Положение изменилось, когда И. Пригожин

<sup>3</sup> Понятие потока более подходит к параметрам  $J_i^e$  как производным по времени от векторных аналогов  $\mathbf{Z}_i$  параметров  $A_i$ , найденных позднее в рамках термодинамики.

предложил находить потоки и силы из других фундаментальных дисциплин (механики, физической химии и кинетики, электродинамики и т. п., где они имели векторную природу [14]. Поскольку же эти дисциплины оперировали понятием внешней энергии и им было чуждо понятие энтропии, И. Пригожину пришлось пойти на ряд допущений. Главным из них явилась гипотеза локального равновесия, согласно которой элементы объёма неравновесного континуума  $dV$  находятся в состоянии локального равновесия (несмотря на протекание в них релаксационных процессов), а это состояние характеризуется тем же набором переменных, что и в равновесии (несмотря на наличие градиентов потенциалов), так что для них справедливы основные уравнения этих дисциплин (несмотря на неизбежный переход их, как и основного уравнения термодинамики, в неравенство). При всей своей противоречивости эта гипотеза позволяла находить параметры, ответственные за «производство энтропии» в системе. В неявном виде используется эта гипотеза и в других фундаментальных дисциплинах, которые с этой целью дробят объект исследования на бесконечное число элементарных объёмов.

Далее, И. Пригожину пришлось ограничиться стационарными необратимыми процессами, при котором неравновесное состояние системы поддерживается внешним принуждением (внешними силами  $X_j$ ). Поскольку энтропия таких систем оставалась неизменной, он разложил  $d_i S/dt$  на две составляющие, одну из которых он назвал «производством энтропии» и связал с источником тепла диссипации  $Q^0$  ( $d_i S/dt = dQ^0/dt > 0$ ), а другую ( $d_e S/dt = dQ/dt$ ) - с экспортом тепла  $Q$  из системы. Хотя составляющие  $d_i S$  и  $d_e S$  утрачивали свойства полных дифференциалов энтропии как параметра состояния, такой подход позволял в конечном счёте находить источники тепла из уравнений баланса внешней энергии системы.

Однако главным недостатком ТНП было то, что эта теория базировалась на принципе возрастания энтропии и потому исключала из рассмотрения обратимую составляющую реальных процессов, связанную с совершением полезной работы. Между тем именно она интересует в первую очередь инженеров всех специальностей, а также биофизиков и астрофизиков. В связи с этим стала весьма актуальной разработка такой системы обоснования ТНП, которая не исключала бы из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) часть реальных процессов и в то же время была доступна для преподавания этой дисциплины в рамках курсов термодинамики. Такую возможность и предоставляет изложенная выше теория, названная для краткости термокинетикой [5]. Её преимущества станут очевидными по причинам, изложенным ниже.

### 3.1. Нахождение потоков и сил без составления уравнений баланса

Приложение ТНП к решению конкретных задач требовало предварительного составления громоздких и весьма сложных уравнений баланса массы  $M$ , заряда  $\Theta_e$ , импульса  $P$  и его момента  $L$  и энергии  $U$ , с тем чтобы на их основании найти величину  $d_i S/dt > 0$ , а затем – сопряжённые потоки  $J_i$  и силы  $X_j$ . Это требовало основательного знания всех упомянутых дисциплин, что практически исключало возможность преподавания ТНП в технических вузах в рамках обычных курсов термодинамики.

Далее, разложение  $d_i S/dt > 0$  на сомножители допускало произвол, в результате которого потоки  $J_i$  и силы  $X_j$  приобретали различную размерность и различный физический смысл. Более того, поскольку такое разбиение влияло не величину их произведения, неоднозначной оказывалась и оценка вклада того или иного релаксационного процесса в общую скорость приближения системы к равновесию.

Все этих недостатков можно избежать, находя потоки  $J_i$  и силы  $X_j$  не на основе принципа возрастания энтропии, а на более общей основе закона сохранения энергии (4). Как следует из него, локальные термодинамические силы  $x_j$  и потоки  $j_j$ , как и их «глобальные» значения (для системы в целом)  $X_j$  и  $J_j$ , могут быть найдены непосредственно из закона сохранения энергии (4) и имеют вполне однозначный смысл напряжённости поля потенциала  $\psi_k$  и обобщённой скорости процесса релаксации соответствующей формы парциальной энергии. Это тем более важно, что величина произведения  $j_j \cdot x_j$ , а следовательно, и оценка вклада каждого  $j$ -го процесса в скорость релаксации системы зависит от способа разбиения этого произведения на сомножители. Поэтому устранение свойственного ТНП произвола в выборе потоков и сил приобретает особое значение в поиске путей уменьшения необратимости реальных процессов.

Не менее важно и то кардинальное упрощение, которое вносит в понимание неравновесной термодинамики и овладение её методами, которое даёт нахождение основных характеристик реальных процессов на основе закона сохранения энергии. Оно существенно облегчает последующее изучение специальных дисциплин и делает возможным преподавание ТНП на более ранней стадии обучения<sup>4</sup>.

### 3.2. Упрощение «феноменологических» законов Онзагера

Постулируя свои знаменитые «феноменологические» законы (9), Л. Онзагер полагал, что все слагаемые его правой части  $X_j J_j$  положительны, поскольку они определялись на основе скорости возрастания энтропии  $dS/dt$  – величины сугубо положительной. Это означало ускорение процесса релаксации при появлении в системе новых сил  $X_j$ . Отсюда и возникла идея «синергетизма», т. е.

---

<sup>4</sup> Это и послужило основанием Минвузу РФ рекомендовать монографию «Термокинетика» в качестве учебного пособия для вузов.

взаимного усиления (кооперации) разнородных процессов. Между тем сама эта идея об усилении потока  $J_i$  под влиянием «чужеродных» сил  $X_j$  противоречит выражению (10), из которого следует, что при обращении одноимённой потоку силы  $X_i$  вклад потока  $J_i$  в «производство» энтропии  $dS/dt$  исчезает, какой бы величины ни достиг этот поток под влиянием «чужеродных» сил  $X_j$ . О несостоятельности постулата линейности Онзагера свидетельствуют и уже упоминавшиеся законы теплопроводности (Фурье), диффузии (Фика), электропроводности (Ома), фильтрации (Дарси), вязкого трения (Ньютона) и т. п., в которых потоки тепла,  $k$ -го вещества, заряда и импульса имели единственную движущую силу:

$$J_i = -L_i X_i, \quad (12)$$

где  $X_i$  – градиенты температуры, химического и электрического потенциала, давления и скорости;  $L_i$  – коэффициенты теплопроводности, диффузии, электропроводности и трения.

Это противоречие с постулатом Л. Онзагера (11) разрешается, если учесть, что в изолированных системах сумма внутренних сил в их общефизическом понимании всегда равна нулю ( $\sum_i F_i = 0$  при  $i = 1, 2, n$ ). Это означает, что в согласии с третьим законом Ньютона любую из приложенных сил  $F_i$  можно выразить суммой  $n-1$  сил реакции  $F_j$  иного,  $j$ -го рода:  $F_i = -\sum_{n-1} F_j$ . Связь этих сил с термодинамическими силами  $X_i$  несложно установить, исходя из выражения мощности  $dW_j/dt = X_j \cdot J_j = F_j \cdot \bar{v}_j$ . Из него следует, что  $X_i = F_i/\Theta_i$ , и  $\Theta_i X_i = \sum_{n-1} \Theta_j X_j$ , т. е. термодинамические силы  $X_i$  и  $X_j$  представляет собой удельные значения сил в их общефизическом понимании (как внутренние напряжения). Благодаря этому законы (13) можно представить в псевдолинейной форме, отличающейся от законов Онзагера (11) лишь на единицу меньшим числом слагаемых ( $n-1$ ):

$$J_i = L_i \sum_j (\Theta_j/\Theta_i) X_j = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (13)$$

Здесь  $L_{ij} = L_i \Theta_j/\Theta_i$  – коэффициенты, объединяющие кинетические и термодинамические факторы и потому зависящие как от свойств проводимости системы, так и от состояния системы<sup>5</sup>.

### 3.3. Термодинамическое обоснование соотношений взаимности Онзагера.

Одним из наиболее важных положений ТНП являются так называемые соотношения взаимности между недиагональными коэффициентами  $L_{ij}$  и  $L_{ji}$  в постулированных Л. Онзагером матричных «феноменологических» законах (11):

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (14)$$

Эти соотношения позволяют несколько уменьшить число коэффициентов пропорциональности  $L_{ij}$ , подлежащих экспериментальному определению, которое в уравнениях (9) возросло  $n$  до  $n^2$ . Для обоснования этих соотношений Л. Онзагеру понадобились: теория флуктуаций, принцип микроскопической обратимости, принцип детального равновесия и дополнительный постулат о линейном характере законов затухания флуктуаций [1]. Все названные положения ограничивали доказательство состояниями в непосредственной близости к равновесию. Однако ещё важнее то, что они выходили за рамки термодинамики, что и обусловила данное Онзагером определение своей теории как «квaziтермодинамики».

Между тем можно показать, что эти соотношения также следуют из закона сохранения энергии (4) на основании независимости смешанной производной от порядка дифференцирования по переменным  $X_i$  и  $X_j$ :

$$\partial^2 U/\partial X_i \partial X_j = \partial^2 U/\partial X_j \partial X_i \quad (15)$$

Отсюда непосредственно следуют соотношения между разноимёнными потоками и силами, названные нами «дифференциальными соотношениями взаимности» [24]:

$$(\partial J_i/\partial X_j) = (\partial J_j/\partial X_i). \quad (16)$$

Эти соотношения применимы как к линейным, так и нелинейным законам переноса, допуская зависимость коэффициентов  $L_{ij}$  от параметров равновесного состояния  $\psi_i$  и  $\Theta_i$ . Их приложение к линейным законам Онзагера (1) непосредственно приводит к симметрии матрицы феноменологических коэффициентов  $L_{ij} = L_{ji}$ :

$$(\partial J_i/\partial X_j) = L_{ij} = (\partial J_j/\partial X_i) = L_{ji} \quad (17)$$

Такое их обоснование показывает, что эти соотношения являются следствием более общих причин, чем обратимость микропроцессов. Оно объясняет, почему условия симметрии матрицы  $n^2$  коэффициентов  $L_{ij}$  часто оказывались справедливыми далеко за пределами упомянутых выше ограничений.

### 3.4. Нахождение «эффектов наложения» без применения соотношений взаимности

Диагональная форма законов переноса (13) позволяет предложить новый метод нахождения так называемых «эффектов наложения», согласно которому эти эффекты могут быть найдены как следствие наступления неполного (частичного) равновесия ( $J_j = 0$ ) [7]. Известно, что равновесие в сложной (поливариантной) системе никогда не достигается одновременно для всех степеней её свободы: сначала достигается тот вид равновесия, который был нарушен последним под влиянием внешнего принуждения.

<sup>5</sup> Последнее объясняет, почему феноменологические коэффициенты  $L_{ij}$  в ТНП не имеют смысла ни тех, ни других.

Поэтому потоки  $J_j$  исчезают один за другим по мере исчезновения породившей их силы  $X_j$ , пока в системе не установится полное равновесие.

Специфику основанного на этом метода проще понять на примере диффузии  $k$ -го вещества в сплошных неоднородных по составу (концентрациям компонентов  $c_j$ , температуре  $T$  и давлению  $p$ ). Этот поток, согласно законам (13), имеет вид:

$$J_k = -D_k \nabla \mu_k, \quad (18)$$

где  $D_k$  – коэффициент диффузии  $k$ -го вещества;  $\mu_k$  – его химический потенциал.

Это выражение отличается от закона диффузии, предложенного самим Онзагером, отсутствием дополнительной суммы  $\sum_j D_{kj} \nabla \mu_{kj}$ . Если представить  $\nabla \mu_k$  через его производные по концентрациям  $c_j$  независимых компонентов, их температуре  $T$  и давлению  $p$ , то уравнению (18) можно примет вид:

$$J_k = -D_k (\sum_j \mu_{kj}^* \nabla c_j + s_k^* \nabla T + v_k^* \nabla p), \quad (19)$$

где  $\mu_{kj}^* \equiv (\partial \mu_k / \partial c_j)$ ,  $s_k^* \equiv (\partial \mu_k / \partial T)$ ,  $v_k^* \equiv (\partial \mu_k / \partial p)$ .

Три составляющие результирующей силы  $F_k$  в правой части этого выражения ответственны за обычную (концентрационную) диффузию  $F_{kc} = \sum_j \mu_{kj}^* \nabla c_j$ , термодиффузию  $F_{kT} = -s_k^* \nabla T$  и бародиффузию  $F_{kp} = v_k^* \nabla p$ . Это позволяет разделить термодинамические  $\mu_{kj}^*$ ,  $s_k^*$ ,  $v_k^*$  и кинетические  $D_k$  факторы многокомпонентной диффузии и установить ряд дополнительных соотношений между ними, подтверждаемых экспериментально<sup>6</sup> [25].

В качестве другого примера рассмотрим неоднородную систему, разделённую на две части пористой перегородкой. Если в ней создать перепад температур ( $\Delta T \neq 0$ ), то возникает поток газа или жидкости через перегородку  $J_k = D_k (s_k^* \nabla T - v_k^* \nabla p)$ , приводящий в условиях неполного равновесия ( $J_k = 0$ ) к возникновению перепада давлений по обе стороны перегородки (эффект Фелдберга, 1873):

$$(\Delta p / \Delta T)_{ст} = -q_k^* / T v_k^*, \quad (20)$$

где  $q_k^* = T s_k^*$  – так называемая теплота переноса  $k$ -го вещества.

В настоящее время это явление называют термоосмосом. Известно и обратное явление – возникновение разности температур по обе стороны перегородки при продавливании через неё воздуха или другого газа. Оба эти эффекта имеют единую природу с эффектом Кнудсена (1910) – возникновением разности давлений в сосудах, соединённых капилляром или узкой щелью и наполненных газом различной температуры, а также с фонтанным эффектом Аллена и Джонса (1938) в жидком гелии II, состоящем в истечении гелия из сосуда, закрытого пористой пробкой, при его малейшем нагреве. Обратное явление – возникновение перепада температур при создании разности давлений по обе стороны перегородки – получило название механокалорического эффекта (Даунта-Мендельсона).

В случае систем, имеющих изначально одинаковое давление по обе стороны пористой перегородки ( $\Delta p = 0$ ) и изначально одинаковую концентрацию  $k$ -го вещества ( $\Delta c_k = 0$ ), при создании перепада температур  $\Delta T$  возникает перепад концентрации по обе её стороны (эффект Соре, 1881):

$$(\Delta c_k / \Delta T)_{ст} = -q_k^* / T \mu_{kk}. \quad (21)$$

Известно и обратное явление – возникновение градиентов температуры при диффузионном перемешивании компонентов, открытое Дюфуrom в 1872 году и носящее его имя. В изотермических системах ( $\Delta T = 0$ ) при создании на мембране перепада давления  $\Delta p$  возникает явление обратного осмоса – разделение бинарного раствора с выделением из него  $k$ -го компонента (обычно растворителя). Это явление находит широкое применение в установках для очистки воды. Возникающая при этом разность концентраций  $k$ -го компонента описывается выражением:

$$(\Delta c_k / \Delta p)_{ст} = -v_k / \mu_{kk}. \quad (22)$$

Эти результаты соответствуют полученным в рамках ТНП [7,9]. Однако теперь они явились следствием наложения не потоков, а сил, как это и следовало из механики Ньютона. При этом не пришлось предполагать линейности феноменологических законов, постулировать постоянство феноменологических коэффициентов  $L_i$  в них и прибегать к соотношениям взаимности Онзагера. Всё это расширяет сферу применимости ТНП на нелинейные системы и состояния, далёкие от равновесия [7].

Однако не менее важным оказывается и то, что упомянутые выше «эффекты наложения» получают совсем иное объяснение не как следствия «минимального производства энтропии» в стационарных состояниях, а как результат исчезновения одного из потоков по мере установления в системе полного равновесия. Преимущество изложенного выше метода нахождения упомянутых эффектов состоит не только в его простоте, но и в возможности его применения в нелинейных системах, далёких от равновесия, где соотношения взаимности Онзагера, как известно, нарушаются.

### 3.5. Дальнейшее сокращения числа эмпирических коэффициентов

Следствием упомянутого выше упрощения законов Онзагера и предложенного метода нахождения «эффектов наложения» является возможность дальнейшего сокращения числа подлежащих

<sup>6</sup> Получить такие результаты, опираясь на уравнение диффузии Онзагера  $J_k = -\sum_j D_{kj} \nabla \mu_{kj}$ , при существующих экспериментальных средствах оказалось математически некорректной задачей [23].

экспериментальному нахождению коэффициентов  $L_{ij}$  (от  $n(n+1)/2$  в ТНП до  $n$  [7]). Такое сокращение особенно ощутимо в группе так называемых «термогальваномагнитных» эффектов, которые обусловлены взаимосвязью температурных, электрических и магнитных полей и их сил, и в особенности в случае анизотропии этих полей (зависимости от направления). В таком случае благодаря применению соотношений взаимности число эмпирических коэффициентов  $L_{ij}$  при  $n = 6$  удастся сократить с 36 до 21 [7]. Термокинетика же позволяет пойти ещё дальше и за счёт установления дополнительных связей между указанными выше явлениями сократить число названных коэффициентов до  $n$  [7]. Одним из таких дополнительных соотношений, непосредственно вытекающим из дифференциальных соотношений взаимности (16), оказывается закон Видемана-Франца.

#### 4. Термокинетика как синтез равновесной и неравновесной термодинамики

Согласно выражению (12), в локально равновесных системах (где  $x_j = 0$ ) внутренние источники  $\sigma_j$  энергоносителей  $\Theta_j$  отсутствуют, так что  $J_j = \int \nabla \cdot \mathbf{j}_j dV = - d\Theta_j/dt$ , и выражение (12) принимает вид:

$$dU/dt = \sum_j \Psi_j d\Theta_j/dt, \quad (23)$$

Это уравнение отличается от применяемого в равновесной ТНП [19] заменой локальных потенциалов  $\psi_k$  на усреднённые  $\Psi_j$ . В ещё более частном случае равновесных (однородных) систем ( $\Psi_j = \psi_j$ ) неизменного объёма ( $V = Mv = const$ ) это выражение принимает вид объединённого уравнение 1-го и 2-го законов классической термодинамики открытых систем в форме, близкой к соотношению Гиббса [2]:

$$dU = TdS + pv dM + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (24)$$

Фигурирующие в этом выражении обобщённые потенциалы  $\psi_j$  (абсолютная температура  $\psi_S \equiv T$ , удельная энергия давления  $\psi_p \equiv pv$  и химические потенциалы  $k$ -х веществ  $\psi_k \equiv \mu_k$ ) представляют собой частные производные ( $\partial U/\partial \Theta_j$ ) энергии системы  $U = U(S, M, N_k)$  по независимым параметрам  $S$ ,  $M$  и  $N_k$ , что позволяет различать теплообмен системы, её массообмен и диффузию  $k$ -х веществ через её границы как независимые формы энергообмена системы с окружающей средой. Это накладывает требование независимости энтропии  $S$  от массы системы  $M$  и её состава в условиях  $M = const$ , что не было и не могло быть учтено во времена Р. Клаузиуса. Между тем это обстоятельство влияет на трактовку этого понятия как меры вероятности состояния, по отношению к которой понятие потока имеет лишено какого-либо смысла<sup>7</sup>. Это можно сказать и о понятийной системе классической термодинамики в целом, которая формировалась по принципу «от частного к общему» и потому не могла предусмотреть все последующие коллизии.

Последнее касается и основополагающего для термодинамики понятия равновесия. В механике под ним понималось отсутствие результирующей силы  $X_j$  вследствие равенства сил действия и противодействия одной и той же природы. Это условие сохраняется и в термокинетике, которая, таким образом, не нуждается в условии достижения максимума энтропии. Излишним оказывается и принцип возрастания энтропии  $dS/dt > 0$ , поскольку удаление системы от состояния равновесия или приближение к нему гораздо нагляднее характеризует изменение сил  $X_j$ . Более того, становится более очевидной невозможность доказательства этого принципа в рамках равновесной термодинамики.

Рассмотрим с этой целью произвольную термомеханическую систему, внутренняя энергия которой  $U$  как величина экстенсивная является функцией двух также экстенсивных аргументов: энтропии  $S$  и объёма  $V$ , т. е.  $U = U(S, V)$ . Тогда, рассматривая энтропию  $S$  как обратную функцию  $S = S(U, V)$ , найдём, что в изолированных системах ( $U, V = const$ ), к которым относится этот принцип, энтропия остаётся неизменной, как и её аргументы. Это объясняет, почему «мы не находим в термодинамике не подчинённого статистике безупречно строгого обоснования термодинамических неравенств» [24]. Что же касается неравновесных систем, где  $U = U(S, V, R_j)$ , то в них  $S = S(U, V, R_j)$ , и упомянутый принцип становится легко доказуемым. Однако в этом уже нет необходимости, поскольку сами векторы смещения  $R_j$  делают это более наглядным и количественно определённым образом.

Совершенно иной смысл приобретают с позиций термокинетики и «принципы исключённого вечного двигателя 1-го и 2-го рода». Становится очевидным, что пространственно однородные системы ( $X_j, x_j = 0$ ) не могут совершать ни внешней  $W_e$ , ни внутренней  $W_i$  работы, так что сама необходимость в понятиях «вечного двигателя» 1-го и 2-го рода отпадает.

Существование в неравновесных системах взаимосвязи источников и стоков различных энергоносителей (7) устраняет также отмеченное И. Пригожиным «вопиющее противоречие» термодинамики с теорией эволюции [14]. Действительно, слагаемые правой части (7) могут иметь различный знак, так что в его левой части присутствуют как источники, так и стоки различных энергоносителей. Это означает, что термокинетика вполне допускает одновременное протекание процессов релаксации одних степеней свободы неравновесной системы, и удаление от равновесия

<sup>7</sup> От этого недостатка свободно понятие «термоимпульса», предложенное в термокинетике взамен термина энтропия [7].



других, как это и происходит в уже упоминавшихся процессах активного транспорта и в «сопряжённых» химических реакциях.

Однако главным достоинством термодинамики является обобщение неравновесной термодинамики на нестатические процессы полезного (обратимого) преобразования энергии в различного рода тепловых и нетепловых машинах. В этой области термодинамика позволяет получить ряд принципиально новых положений, имеющих общезначимое значение.

#### 4.1. Нахождение универсального критерия эффективности преобразователей энергии

Введение понятия потоков энергии позволяет предложить универсальный критерий эффективности любого преобразователя энергии как отношение мощности на выходе  $N_j$  и входе  $N_i$  преобразующего устройства:

$$\eta_N = N_j/N_i = X_j \cdot J_j / X_i \cdot J_i \leq 1. \quad (25)$$

Этот критерий, названный нами *мощностным КПД*, в равной мере применим к тепловым и нетепловым, циклическим и нециклическим машинам, прямым и обратным циклам, двигателям и «генераторам» энергии, к установкам «прямого» и «непрямого» преобразования энергии. От так называемого «эксергетического» КПД, выражаемого отношением работоспособной части энергии на выходе и входе установки, этот КПД отличается исключением «транзитных» потоков энергии, не участвующих в процессе преобразования энергии, а также учётом кинетики процесса преобразования энергии.

Легко заметить, что мощностной КПД  $\eta_N$  обращается в нуль дважды: на «холостом ходу» ( $J_j = 0$ ) и в режиме «короткого замыкания» ( $X_j = 0$ ). Это означает, что он учитывает и режим работы преобразователей энергии, т. е. наиболее полно отражает совершенство установки и степень реализации ею тех возможностей, которые предоставляет источник упорядоченной энергии. Более того, он является и единственно возможным показателем совершенства в тех случаях, когда термодинамическое понятие КПД как отношения произведённой работы  $W$  к подведённой от источника энергии  $Q$  становится неприменимым в связи с невозможностью выделить в сплошной среде источники и приёмники энергии. Таковы силовые поля, химически реагирующие среды, поляризованные или намагниченные тела, диссоциированные или ионизированные газы. Все это делает его незаменимым инструментом анализа эффективности не только энергетических, но и технологических установок, и не только искусственных, но и естественных преобразователей энергии, созданных самой природой. Кроме того, этот КПД всегда меньше единицы, что особенно важно в связи с тем, что многие неспециалисты оперируют понятием «сверхединичного» КПД, путая это понятие с коэффициентами трансформации тепла или холодильными коэффициентами, которые могут превышать единицу. Не менее важно, что мощностной КПД позволяет вскрыть единство законов преобразования любых форм энергии.

#### 4.2. Нахождение общего вида законов преобразования энергии

Классическая термодинамика рассматривает исключительно циклические машины, в которых рабочее тело совершает замкнутый процесс. Это обусловлено самим характером закона сохранения энергии равновесных систем (7), в котором фигурируют лишь процессы переноса энергии путём теплообмена, массообмена, диффузии, электризации и т. п.  $dU_j = \psi_j d\Theta_j$ , но отсутствуют члены  $X_j \cdot J_j$ , ответственные за преобразование энергии. Однако в циклическом процессе

$$dU_j = \oint d(\psi_j \Theta_j) = \oint d(\psi_j \Theta_j) - \oint \Theta_j d\psi_j = - \oint \Theta_j d\psi_j. \quad (26)$$

Если умножить и одновременно поделить выражение  $\Theta_j d\psi_j$  на смещение  $dR_j$  энергоносителя  $\Theta_j$  и учесть, что  $dR_j = dr$ , то найдём, что в установившемся процессе преобразования энергии (когда  $\nabla \psi_j = d\psi_j/dr$ ),  $\Theta_j d\psi_j/dt = (\Theta_j dR_j/dt) \nabla \psi_j = -J_j \cdot X_j$ . Это означает, и в циклических процессах преобразования энергии выходная мощность  $N_j = dW_j/dt = J_j \cdot X_j$  может быть выражена через потоки  $J_j$  и силы  $X_j$  точно так же, как и в «поточных» преобразователях той же формы энергии. Это и является основанием для синтеза метода циклов в классической термодинамике и метода потоков в термодинамике.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим произвольную систему, осуществляющую преобразование одной ( $i$ -й) формы внутренней энергии в другую ( $j$ -ю). Для такой системы из (4) при  $J_j = 0$  непосредственно следует баланс мощности:

$$X_i \cdot J_i + X_j \cdot J_j = 0. \quad (27)$$

Согласно (27), потокам  $J_i, J_j$  одного знака соответствуют противоположно направленные силы  $X_i$  и  $X_j$ , и наоборот, силам  $X_i, X_j$  одного знака соответствуют противоположно направленные потоки  $J_i$  и  $J_j$ . Этому выражению можно придать вид:

$$J_i/X_j = - J_j/X_i. \quad (28)$$

Если обозначить отношение  $J_i/X_j$  через  $L_{ij}$ , а отношение  $J_j/X_i$  – через  $L_{ji}$ , то мы придём к условиям антисимметрии Казимира:

$$L_{ji} = - L_{ij}. \quad (29)$$

Эти соотношения взаимности Онзагера – Казимира следуют из закона сохранения энергии и потому не зависят от принадлежности сил  $X_i$  и  $X_j$  к чётным или нечётным функциям времени [15], что придаёт им

более общий характер. Они указывают на то, что для процессов взаимопревращения энергии законы Л. Онзагера (11) должны быть видоизменены с учётом противоположности знака коэффициентов  $L_{ij}$  и  $L_{ji}$ :

$$J_i = L_{ij}X_j - L_{ji}X_i \quad (30)$$

$$J_j = L_{ji}X_i - L_{ij}X_j \quad (31)$$

Такая форма уравнений энергопревращения учитывает противоположную направленность разнородных сил и потоков и потому имеют больше оснований именоваться феноменологическими (основанными на опыте). В частности, общеизвестно, что при работе сварочного трансформатора с приближением к режиму «короткого замыкания» ( $X_j \rightarrow 0$ ) ток во вторичной цепи возрастает ( $J_j \rightarrow \max$ ). Это обстоятельство не зависит от природы энергоносителей, что позволяет вскрыть принципиально единство законов преобразования любых форм энергии вопреки классической термодинамике.

Термокинетика, рассматривающая любой преобразователь энергии как «четырёхполюсник», пронизываемый двумя потоками преобразуемой и преобразованной энергией, не нуждается в знании «механизма» преобразования энергии и потому свободна от множества понятий и гипотез, связанных с циклами и оборудованием, необходимым для их осуществления. Это и позволяет изучать законы преобразования энергии в их «чистом» виде, не требуя знания составляющих цикл процессов, их последовательности, оборудования, требуемого для осуществления таких процессов, принципов их работы и схем энергетических установок и т. п. ещё до того, как будет обоснована их необходимость, является главным преимуществом термокинетики. Это особенно важно в процессе обучения энергетическим специальностям, когда не усвоены ещё законы, которые предстоит обосновать с их помощью. Это также даёт термокинетике неоспоримые преимущества перед классической термодинамикой циклов (смотри примечание 5).

#### 4.3. Установление единства законов преобразования любых форм энергии

В классической термодинамике принято считать, как нечто само собой разумеющееся, что кпд любой обратимой нетепловой машины равен единице, в то время как для теплового двигателя он ограничен величиной термического кпд идеальной машины Карно:

$$\eta_r = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1 < 1, \quad (32)$$

где  $T_1$ ,  $T_2$  – постоянные температуры подвода и отвода тепла ( $Q_1$  и  $Q_2$ ) в цикле тепловой машины, равные абсолютным температурам источника и приёмника тепла<sup>8</sup>.

Такая «дискриминация» тепловых машин основана на стойком убеждении в том, что «теплота и работа в принципе неравноценны» [2]. Между тем при более общем подходе с позиций термокинетики выясняется, что суть дела состоит в неразличении в равновесной термодинамике «инергии» и «анергии», т. е. работоспособной и неработоспособной форм энергии. Более того, сама постановка задачи о превращении теплоты в работу некорректна ввиду того, что тепловая энергия – это форма энергии, т. е. функция состояния, в то время как работа  $W$  – функция процесса, а не форма энергии. Отсюда, в частности, вытекает и непонимание принципиального различия понятия кпд в термодинамике и других дисциплинах.

Термический кпд  $\eta_r$  (35), как известно, не зависит ни от свойств его рабочего тела, ни от конструктивных особенностей машины, ни от режима её эксплуатации. Такие кпд принято называть *абсолютными*. Строго говоря, этот показатель вообще не следовало бы называть «кпд», поскольку он характеризует не степень её совершенства, а «степень превратимости» энергии  $Q_1$ , полученной от источника тепла, которая при  $T_1 = T_2$  равна нулю для тепловой машины.

Иной смысл имеет понятие кпд механического, электрического и т. п. двигателя в других фундаментальных дисциплинах. Такие кпд характеризуют отношение действительно совершаемой двигателем работы  $W_i$  к теоретически возможной  $W_i'$ . Они учитывают потери только в самой машине и в идеале равны единице. Такие кпд называются *относительными*. В классической термодинамике они называются *внутренними относительными*  $\eta_{oi}$  применяются для оценки совершенства процессов, например, в компрессорах или турбинах. Естественно, что применение одного и того же термина «кпд» к этим двум принципиально различным понятиям вызывает у неспециалистов ошибочные представления о неэффективности тепловых машин.

Совершенно иначе выглядит дело, если в качестве критерия эффективности использовать мощностной кпд  $\eta_N$  (25). Его использование позволяет доказать не только единство законов преобразования любых форм энергии, но и предложить теорию подобию энергоустановок, которая дополняет классическую теорию тепловых машин анализом взаимосвязи этого кпд с их производительностью (мощностью  $N$ ) и режимом работы. Достигается это приведением уравнений (30,31) к безразмерной форме

$$X_j/X_{jo} + J_j/J_{jk} = 1, \quad (33)$$

<sup>8</sup> Этот кпд обычно не превышает 0,40...0,45, в то время как кпд преобразователей упорядоченных форм энергии (механической или электрической) нередко приближается к единице.

где  $X_{j0}$  – значение движущих сил и потоков «холостом ходу» установки (при  $J_j = 0$ ), а  $J_{jk}$  – поток преобразованной энергии в режиме «короткого замыкания» (при  $X_j = 0$ ), также определяемый на основе уравнений (30,32).

Благодаря теории подобия энергетических установок появляется возможность выявлять оптимальные режимы эксплуатации существующих энергетических установок, а также оценивать перспективность их новых разновидностей [27]. Всё вышеизложенное приближает результаты термодинамического анализа к реальности, суля подлинную революцию в её методах.

#### **Заключение**

1. Основным недостатком термодинамики необратимых процессов (ТНП) как общезначимой теории является её постулативный характер и изначальная ограниченность процессами рассеяния энергии, что обусловлено базированием её на принципе возрастания энтропии  $dS/dt$ .

2. Подход к построению неравновесной термодинамики с более общих позиций закона сохранения энергии вскрывает несостоятельность гипотезы локального равновесия и диктует необходимость введения дополнительных переменных неравновесного состояния как функций градиента потенциалов  $\nabla\psi_j$  и векторов смещения энергоносителей  $R_j$ .

3. Нахождение основных величин, которыми оперирует ТНП - термодинамических сил  $X_j$  и потоков  $J_j$  - на более общей основе закона сохранения энергии позволяет создать более общую теорию, которая не исключает из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) составляющую реальных процессов и локально неравновесные системы.

4. Предлагаемый подход, именуемый для краткости термокинетикой, предотвращает возникновение неравенств при переходе к нестатическим процессам, что позволяет учитывать необратимость реальных процессов всеми дисциплинами, оперирующими понятием энергии.

5. Термокинетика устанавливает неизвестную ранее взаимосвязь между источниками и стоками различных энергоносителей, с одной стороны, и параметрами неравновесности – с другой, названную «принципом превращения» обобщающую принцип возрастания энтропии на другие эмерджентные свойства систем.

6. позволяет дать строго термодинамическое обоснование всех положений ТНП, свободное от постулатов и соображений молекулярно-кинетических и статистико-механических теорий, что распространяет сферу её применимости на нелинейные процессы и состояния, далёкие от равновесия.

7. Существование результирующих  $F_j$  разнородных термодинамических сил  $X_j$ , действующих в поливариантных системах, опровергает постулат Онзагера о зависимости каждого из независимых потоков  $J_i$  от всех действующих в системе сил, и позволяет найти для каждого из них единственную силу, с исчезновением которой данный процесс прекращается.

8. Предложенный термокинетикой метод нахождения эффектов «наложения» позволяет осуществить дальнейшее сокращение числа эмпирических коэффициентов от  $n(n+1)/2$  в ТНП до  $n$  и дать новое объяснение этих эффектов как результата наступления в поливариантной системе частичного (неполного) равновесия вследствие взаимной компенсации части сил.

9. Изложение классической термодинамики как следствия термокинетики также даёт неоспоримые преимущества, давая решение проблемы термодинамических неравенств, более простую трактовку энтропии, обобщая принцип возрастания энтропии и облегчая понимание принципов исключённого вечного двигателя 1-го и 2-го рода.

10. Обобщение ТНП на процессы целенаправленного преобразования различных форм энергии в природных и технических системах вскрывает их принципиальное единство и отличие от процессов релаксации как в отношении их кинетических уравнений, так и соотношений взаимности в них.

11. Переход к изучению кинетики процессов преобразования энергии позволяет предложить универсальный критерий их эффективности, выражающий отношение мощности на их выходе и входе, и учитывающий их производительность и режим работы. Этот кпд объединяет понятия абсолютных, относительных, внутренних, эксергетических и т. п. кпд с холодильными и т. п. коэффициентами.

12. Доказанное в рамках термокинетики единство законов преобразования тепловых и нетепловых форм энергии нашло отражение в теории подобия процессов энергопревращения, позволяющей переносить результаты анализа эффективности действующих энергоустановок на вновь проектируемые с учётом режимов их предстоящей эксплуатации.

#### **Список литературы**

1. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes // *Phys. Rev.* 1931. 237(14). 405–426; 238(12). 2265–2279.
2. *Bazarov I.P.* Thermodynamics. Edn 4. М.: Vysshaya shkola, 1991 (In Russian).
3. *Prigogine I.* Time, structure and fluctuations (Nobel lecture in chemistry in 1977). // *UFN*, 131(1980).185–207 (In Russian).

4. *Эйнштейн А.* Творческая биография. // Физика и реальность. М.: Наука, 1985. С. 131-166.
5. *Эткин В.А.* Синтез и новые приложения теорий переноса и преобразования энергии: Дисс... доктор технических наук: 05.14.05 - Теоретические основы теплотехники. М., МЭИ, 1998.
6. *Эткин В.А.* Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. – Саратов: Изд.-во СГУ, 1991.
7. *Эткин В. А.* Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии). Тольятти, 1999. 228 с.; Etkin V. Thermokinetics (Synthesis of Heat Engineering Theoretical Grounds). Naifa, 2010.
8. *Эткин В.А.* Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб.; «Наука», 2008; Etkin V. Energodynamics (Thermodynamic Fundamentals of Synergetics). New York, 2011.
9. *Эткин В.А.* Паралогизмы термодинамики. – Saarbrücken, Palmarium Ac. Publ., 2015. 353 с.
10. *Эткин В.А.* Синтез термостатики и термокинетики. Lulu Inc. (USA), 2020.
11. *Утов НА.* Ein Theorem über die Wechselwirkung in Endlichen Entfernungen. // Zeitschrift für Mathematik und Physik. 19(1874). Н. 2. § 12.
12. *Ландау Л. Д., Лившиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
13. *Эткин В.А.* Многоликая энтропия. // Вестник Дома учёных Хайфы, 11(2007).15-20.
14. *Prigogine I.* Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles. Liege, 1947.
15. *Cazimir H.B.G.* // Rev. Mod. Rhys., 1945. № 17. P. 343,
16. *Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
17. *Meixner I.* Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Aachen. 1954.
18. *De Groot S.R.; Mazur P.* Nonequilibrium Thermodynamics. Amsterdam, 1962.
19. *Gyarmati I.* Introduction to Irreversible Thermodynamics. Budapest, 1960,
20. *Haase R.* Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse. Darmstadt, 1963.
21. *Бахарева И.Ф.* Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1967.
22. *Jou D., Casas-Vázquez J., Lebon G.* (2010), Extended Irreversible Thermodynamics. Edn 4, 2010.
23. *Demirel Y.* Nonequilibrium Thermodynamics. Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, 2014. 792 с.
24. *Эткин В.А.* О происхождении соотношений взаимности Онзагера. // Известия СО АН СССР. Серия технических наук. 4(1989).52-57. Etkin V.A. Origin of Onsager's reciprocal relations. // Soviet. Journal of Appl. Physics, 4(1989), 288-293 (translated from Bulletin of Russian Acad. of Science, Siberian Branch. Engineering, 4(1989), 52-57).
25. *Krishtal M.A., Volkov A.I.* Multicomponent diffusion in metals. М.: Metallurgy, 1985.
26. *Путилов К.А.* Термодинамика. М., Наука, 1971; Putilov K.A. Thermodynamics. М.: Science, 1971 (in Russian).
27. *Etkin VA.* Similarity Theory of Energy Conversion Processes. // International Journal of Energy and Power Engineering, 8(1).2019.4-11. DOI: 10.11648/j.ijepe.20190801.12.