

От термостатики – к термокинетике

Эткин В.А.

Введение. В развитии любой естественнонаучной теории время от времени наступают периоды, когда становится невозможным уложить новые взгляды и опытные факты в "прокрустово ложе" ее старой понятийной и концептуальной системы. Тогда объектом исследования становится сама теория: ее исходные предпосылки, логическая структура и математический аппарат. Термодинамика переживала такие периоды неоднократно [1]. Так было еще в середине XIX столетия, когда под напором новых опытных фактов рушилось представление о теплоте как неуничтожимом флюиде, а вместе с ним, как казалось тогда, и основанная на нем теория тепловых машин С.Карно [2]. Несколькими десятилетиями спустя грозные тучи нависли уже над механической теорией теплоты Р.Клаузиуса (Clausius, 1876) в связи с казавшимся неизбежным выводом о "тепловой смерти Вселенной".

В конце XIX столетия значительные трудности возникли в связи с попытками термодинамического анализа процессов изменения состава в гетерогенных системах (при диффузии, химических реакциях, фазовых переходах и т.п.). Большая часть этих трудностей была преодолена Дж. Гиббсом (1875) [3] путем представления закрытой системы как совокупности открытых подсистем (фаз и компонентов), что позволило свести внутренние процессы изменения состава системы к процессам внешнего массообмена. Однако некоторые из этих трудностей сохранились до сих пор и проявляются, в частности, в безуспешных попытках термодинамического разрешения "парадокса Гиббса" - вывода о скачкообразном возрастании энтропии при смешении невзаимодействующих газов и о независимости этого скачка от природы и степени различия этих газов [4-6].

Не избежала этой участи и теория необратимых процессов (ТНП), созданная к середине XX столетия путем экстраполяции классической термодинамики на неравновесные системы с протекающими в них необратимыми (нестатическими) процессами [7-9]. Трудности возникли прежде всего из-за внесения в термодинамику изначально чуждых ей идей переноса. Рассмотрение векторных процессов теплопроводности, электропроводности, диффузии, переноса импульса и эффектов, обусловленных их наложением, потребовало введения в термодинамику ряда дополнительных гипотез и привлечения из других дисциплин уравнений баланса массы, заряда, импульса, энергии и энтропии, содержащих понятие потока. Одной из таких гипотез явилась гипотеза локального равновесия И.Пригожина [7], которая предполагала наличие в элементах континуума равновесия (несмотря на протекание в них процессов рассеяния энергии), возможность их описания тем же набором переменных, что и в равновесии (несмотря на появление градиентов потенциала) и возможность применения к ним уравнений термодинамики (несмотря на неизбежный переход их в неравенства). Это лишило неравновесную термодинамику основного преимущества классического термодинамического метода – непреложной справедливости его следствий. Попытки преодолеть эти трудности без какой-либо корректировки концептуальных основ и математического аппарата классической термодинамики оказались безуспешными. Выход из положения может быть найден в построении более общей теории реальных (нестатических) процессов, находящейся в таком же отношении к классической термодинамике (термостатике), как динамика к статике.

1. Введение времени в уравнения термодинамики. Теория теплоты с самого момента своего рождения странным образом разделилась на два независимых направления. В 1822 г. появилась известная работа Ж.Фурье, положившая начало теории теплообмена [10], в 1824 г. - не менее знаменитая работа С.Карно, заложившая фундамент термодинамики [11]. Обе эти работы основывались на представлении о теплороде как неуничтожимом флюиде, обе рассматривали температуру как некий потенциал, разность которого определяет направление переноса теплоты и возможность совершения работы. Тем не менее оба указанных направления развивались совершенно независимо. Их раз-

личие проявлялось не только в терминологии - оно носило принципиальный, методологический характер. Термодинамике Клаузиуса и Томсона были чужды идеи переноса и понятие скорости этих процессов. Теория теплообмена, напротив, игнорировала процессы превращения теплоты в другие формы энергии, и ей было чуждо понятие энтропии, а также КПД процесса. Даже теперь остается различие в определении ими понятия теплоты процесса Q . Для термодинамики это часть энергообмена, обусловленная исключительно разностью температур между телами и не связанная с обменом веществом между ними¹⁾. Напротив, теория теплообмена предполагает возможность конвективного переноса тепла за счет неоднородности полей других физических величин (например, концентраций)²⁾. Столь странное разделение по существу одной и той же области теоретической физики - теории теплоты - не могло длиться вечно.

Первую попытку "перекинуть мостик" между обратимыми процессами превращения энергии и необратимыми процессами ее переноса предпринял В.Томсон (1854) при создании теории термоэлектричества [12]. Он предложил метод исследования реальных процессов, основанный на расчленении его на обратимую и необратимую части с последующим применением уравнений равновесной термодинамики к обратимой части явления, которая изменяет свой знак при изменении направления процесса переноса. Таковыми для термоэлектрической цепи являются эффекты Пельтье (выделение тепла в спае двух проводников при пропускании через него тока) и Зеебека (возникновение электрического тока в замкнутой цепи из разнородных проводников при различной температуре их спаев), а также еще один эффект - поглощение или выделение тепла поверхностью не-равномерно нагретого проводника при пропускании через него электрического тока, получивший впоследствии название эффекта Томсона. Указанные обратимые эффекты сопровождаются необратимыми (односторонними) явлениями, которые не изменяют свой знак при изменении направления тока - рассеянием энергии в процессе теплопроводности и выделением джоулева тепла при протекании тока. На этой основе В.Томсон получил математические соотношения, связывающие оба обратимых эффекта с температурным коэффициентом ЭДС. Последующие эксперименты полностью подтвердили эти соотношения. Впоследствии этот метод, названный "псевдотермостатическим", был с успехом применен Г.Гельмгольцем (1878) при создании теории концентрационного элемента, В.Нернстом в его теории диффузионного потенциала, Е.Истменом (1926) и К.Вагнером (1929) при исследовании термодиффузии эффекта Соре) и Г.Лондоном (1938) при изучении термомеханических эффектов в жидком гелии. Однако время по-прежнему не входило в уравнения псевдотермостатики. Понадобились десятилетия, прежде чем стало ясно, что термодинамика, "не знающая времени" (по образному выражению Брайяна) является фактически *термостатикой*, и лишь уравнения Фурье, Навье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона представляют собой прообраз будущей *термокинетики* как единой теории скорости термодинамических процессов.

2. Квазитермодинамическая теория необратимых процессов. Первая попытка ввести время в уравнения термодинамики была предпринята Н. Умовым (1873), который перенес идеи гидродинамики на движение энергии, записав закон ее сохранения применительно к элементам упруго деформированных сред в виде [13]:

$$\rho du/dt + \nabla \cdot \mathbf{j}_u = 0, \quad (1)$$

где ρ , u - плотность системы и ее удельная энергия; \mathbf{j}_u - плотность потока энергии через границы системы; t - время.

¹⁾ Термодинамика. Терминология. /Под ред. И.И.Новикова. - М.: Наука, 1973.- Вып.85.

²⁾ Теория теплообмена. Терминология. /Под. ред. Б.С. Петухова. М.: Наука, 1971.- Вып. 83.

Лишь много лет спустя стали появляться работы, содержащие производные по времени от других термодинамических параметров. В частности, крупным шагом стало применение Г. Яуманом (1911) понятия потока энтропии (что, заметим, было весьма непривычно в связи со статистико – механической трактовкой ее как меры вероятности состояния) и составление им уравнения баланса энтропии. Несколько позже де Донде (1927) связал скорость возрастания энтропии системы со скоростью химических реакций в ней [14]. Так в термодинамику начали проникать изначально чуждые ей понятия потока и скорости процесса. Однако решительный шаг в этом направлении был сделан только в 1931г. будущим нобелевским лауреатом Л. Онсагером [15]. Свою формальную теорию скорости физико-химических процессов он построил на основе выражения для скорости возникновения энтропии dS/dt , выделяя тем самым необратимую часть этих явлений. При этом он рассматривает энтропию не как одну из независимых координат состояния¹⁾, а как функцию независимых параметров α_i , изменяющихся в процессе релаксации системы к состоянию локального равновесия. Скорость этого изменения $d\alpha_i/dt$ он называет потоком J_i , а частную производную от энтропии по α_i принимает за движущую силу процесса, называя её термодинамической силой X_i . Тогда

$$dS/dt = \sum_i X_i J_i, \quad (2)$$

т.е. скорость релаксации системы складывается из скоростей отдельных независимых процессов. Тем не менее он постулирует, что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия любой из потоков J_i линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил X_j :

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

Здесь L_{ij} – эмпирические («феноменологические») коэффициенты, предполагаемые постоянными (не зависящими от X_j). Недиagonальные слагаемые в выражении (3) введены Онсагером для учета разнообразных (термодиффузионных, термомеханических, термоэлектрических и т.п.) эффектов, которые он объясняет как результат «наложения» (взаимодействия) нескольких необратимых процессов, одновременно протекающих в одних и тех же областях пространства. Кроме того, он показал, что матрица феноменологических коэффициентов L_{ij} симметрична:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (4)$$

Эти условия симметрии он назвал *соотношениями взаимности*. Они уменьшают число подлежащих экспериментально определению кинетических коэффициентов L_{ij} от n (при чисто эмпирическом описании) до $n(n+1)/2$ и приводят к установлению неизвестной ранее взаимосвязи между скоростями разнородных необратимых процессов.

Для доказательства соотношений, являющихся центральным звеном этой теории и называемых иногда (по предложению Д.Миллера) "четвертым началом термодинамики", Л.Онсагеру понадобились принцип микроскопической обратимости, теория флуктуаций и дополнительный постулат о линейном характере законов их затухания. Все три указанных положения выходят за рамки термодинамики, так что Онсагер не без основания назвал свою теорию "квазитермодинамикой".

Тем не менее в истории термодинамики эта работа сыграла такую же роль, что и труды Р.Клаузиуса для становления классической термодинамики [16]. Она соединила в одно целое разрозненные идеи и факты, представив их в доступной и понятной форме. После ее публикации началось интенсивное развитие теории необратимых процессов в макроскопической и статистической физике. Так, Г. Казимир (1945) обобщил распространил соотношения взаимности на случай одновременного действия сил X_i и

¹⁾ Каковой она была в классической термодинамике.

β -типа (четных и нечетных функций времени), когда они переходят в условия антисимметрии ($L_{ij} = -L_{ji}$). Несколько позднее (1956–62 г.г.) другой нобелевский лауреат, И.Пригожин распространил теорию Онсагера на векторные процессы, показав при этом, что стационарное состояние с минимальной скоростью возникновения энтропии («производством») энтропии dS/dt соответствует исчезновению потоков J_j , одноименных с незафиксированными силам X_j .

Особенно бурное развитие теории необратимых процессов началось после второй мировой войны. Интерес к этой области знаний был вызван не только ее общетеоретическим значением, но и наметившимися в 40-х и 50-х годах важными ее применениями, связанными с разделением изотопов методом термодиффузии, учетом добавочных членов в уравнениях гидродинамики применительно к задачам ракетной техники и физики плазмы, развитием мембранной технологии, биофизики и т.п. Благодаря обобщающим работам И.Пригожина (1947, 1955); Г.Казимира (1945); К. Денбига (1951); де Гроота С. (1952,1962); Ж. Майкснера (1954); И. Дьярмати (1960; 1970); Р. Хаазе (1962) и др. эта теория выделилась в самостоятельную область термодинамики со своим методом и определенным кругом решаемых задач.

2. Термокинетика. Несмотря на довольно широкий круг вопросов, затрагиваемых существующей теорией необратимых процессов (ТНП), имеются лишь отдельные попытки применения этой теории к процессам взаимного преобразования тепловой и других форм энергии, что в первую очередь интересует термодинамику. Имеются лишь отдельные попытки приложения теории необратимых процессов к системам, совершающим полезную работу [17-19]. Эти попытки базируются на формальном переносе ее методов и математического аппарата на процессы, включающие обратимую составляющую без какого-либо обоснования правомерности такого подхода. Прежде всего это замечание касается возможности нахождения движущих сил полезных работ на основе выражения для скорости возникновения энтропии. Известно, что энтропия адиабатически изолированной системы не изменяется, если приближение ее к внутреннему равновесию (или удаление от него) обусловлено совершением полезной работы, а не диссипацией (Андрющенко, 1975; Кириллин, Сычѳв и Шейндлин, 1979). Отсутствие вклада полезной работы в производство энтропии приводит к тому, что последнее не может быть основой для нахождения полезной составляющей термодинамических сил. Более того, ТНП не в состоянии определить даже знак полезной составляющей термодинамической силы. Действительно, во всех случаях, когда работа W_e совершается над системой (т.е. отрицательна), произведение $X_i J_i < 0$, поскольку потоки и силы направлены встречно. Поэтому в процессе преобразования энергии какой-либо поток J_i (например, скорость химической реакции в топливном элементе) уменьшается с увеличением "чужеродной" силы X_i (например, напряжения на нагрузке топливного элемента). Это находит отражение в различном знаке слагаемых (2) в феноменологических законах процессов энергопревращения (Эткин, 1990). Это обстоятельство никоим образом не следует из выражения (2), слагаемые правой части которого всегда положительны независимо от знака параметра α_i , поскольку при отрицательном их знаке производная $\partial S/\partial \alpha_i$ также отрицательна. Указанная особенность феноменологических законов процессов энергопревращения приводит, как мы увидим далее, к неизменно антисимметричному характеру соотношений взаимности (4), независимо от принадлежности сил X_i и X_j к четным или нечетным функциям времени (Эткин, 1993). Однако выражение для производства энтропии (2) не может дать никакой информации об антисимметричной части матрицы феноменологических коэффициентов L_{ij} . Более того, применение феноменологических законов Онсагера (3) с положительным знаком всех слагаемых приводит к дополнительным ограничениям на величину КПД, который в этом случае не может превысить 17-18% [20].

Следующее замечание касается существующего в теории необратимых процессов произвола в выборе потоков и сил. Если для чисто диссипативных процессов неоднозначное разбиение выражения (2) на отдельные слагаемые не изменяет производства энтропии,

то при наличии слагаемых, обусловленных совершением полезной работы, это приводит к неоднозначной оценке КПД преобразователей энергии [21].

Далее, теория необратимых процессов не в состоянии удовлетворительно объяснить факт сопряжения (взаимосвязи) химических реакций с процессами метаболизма, играющими решающую роль в биологии, ввиду противоречия скалярно-векторного сопряжения принципу Кюри (1947). Словом, при ближайшем рассмотрении попыток формального обобщения «квазитермодинамики» на процессы полезного преобразования энергии мы обнаруживаем, что практически ни одно из ее положений не может быть перенесено без существенной корректировки. Вместе с тем эти попытки свидетельствуют о растущем понимании необходимости совместного изучения кинетики процессов переноса и преобразования энергии. К этому понуждает прежде всего неразрывное единство процессов переноса и превращения энергии, т.е. невозможность протекания процессов переноса в отсутствие энергопревращений (пусть даже и диссипативного характера). Особенно очевидно последнее для стационарных процессов, в которых явления переноса (тепла, вещества, заряда и т.п.) поддерживаются исключительно за счет совершения над системой полезной работы при полном балансе подводимой и рассеиваемой мощности. Более того, поскольку релаксационные явления в неравновесных системах имеют место и в отсутствие полезных преобразований энергии, именно соотношение мощности процессов полезного преобразования энергии и мощности диссипативных процессов является тем фактором, который определяет эффективность и оптимальные режимы эксплуатации любых преобразователей энергии.

Наконец, все без исключения антидиссипативные явления, начиная от восходящей диффузии и других эффектов наложения, изучаемых теорией необратимых процессов, до явлений "самоорганизации" и структурообразования, изучаемых биофизикой и синергетикой, связаны с затратой определенной работы. Игнорирование этого обстоятельства чревато выхолащиванием самой сути многих явлений.

Это делает целесообразным построение термокинетики на более общей концептуальной основе при максимально бережном отношении к классическому термодинамическому наследию [22].

Литература

1. Гельфер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики. Изд. 2-е. М.: Высш. шк., 1981, 536 с.
2. Карно С. Размышления о движущей силе огня.../Второе начало термодинамики. М.: Гостехтеориздат, 1934. - С. 6-68.
3. Gibbs J.W. //Trans. Connecticut Academy, 1875.-V.3.-P.108-248.
4. Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии: Пер с франц. – М.: Наука, 1967.
5. Кедров Б.М. Парадокс Гиббса. М.: Наука, 1969.
6. Базаров И.П. Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991, 375 с.
7. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960, 128 с.
8. Де Гроот С.Р., Мазур Р. Неравновесная термодинамика. – М.:Мир, 1964, 456 с.
9. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967, 544с.
10. Fourier J.B. Theorie analytique de la chaleur. Paris, 1822.
11. Карно С. Размышления о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу // Второе начало термодинамики. //М.: Гостехиздат, 1934. – С. 17...62.
12. Tomson W. Mathematical and physical papers. Cambridge, 1882. –V.1.
13. Умов А.И. Избранные сочинения. М. – Л., 1950. – С.203.
14. De Donde Th, van Risselberg P. L’Affinité. – Paris,1936.
15. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. //Phys. Rev., 1931. – 237(14). – P.405...426; 238(12). – P.2265...2279.

16. *Клаузиус Р.* Механическая теория теплоты. // Второе начало термодинамики. – М.: Гостехиздат, 1934. – С.63...99.
17. *Кеплен С.Р., Эссиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1968.
18. *Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. – М.: Энергия, 1970.
19. *Рубин А.Б.* Термодинамика биологических процессов. – М.: МГУ, 1984.
20. *Etkin V.* To the similarity theory of power plants. //Atti del 49o Congresso Nat. ATI.- Perugia, 1994. –V.4. –P.433...443.
21. *Эткин В.А.* К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1990. –Вып.6. –С.120...125.
22. *Эткин В.А.* Термокинетики (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Тольятти, 1999, 228 с.

Аннотация

Кратко анализируются трудности, возникшие на пути обобщения термодинамики на открытые поливариантные системы и необратимые процессы. Делается вывод о необходимости разработки более общей феноменологической теории, учитывающей специфику реальных процессов в неоднородных системах, далеких от равновесия

Annotation

The difficulties which have arisen on a way of generalisation of thermodynamics on open polyvariant systems and irreversible processes are analyzed. The conclusion about necessity of working out more general phenomenological theory considering specificity of real processes in non-uniform systems, far from equilibrium becomes