

## ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ ЭНТРОПИЯ УНИВЕРСАЛЬНОЙ МЕРОЙ НЕОБРАТИМОСТИ?

Д.т.н., проф. В.Эткин

Показано, что рост энтропии отражает только часть изменений состояния, связанных с диссипативными процессами, так что принцип её возрастания не применим к анализу проблем необратимости и эволюции

**Введение.** Прошло более двух десятков лет с тех пор, когда были предложены неэнтропийные критерии необратимости и эволюции термодинамических систем [1...5]. В этих работах неоднократно и с разных точек зрения обосновывалась несостоятельность попытки Р. Клаузиуса отразить последствия разнообразных необратимых процессов параметрами единственной (термической) степени свободы поливариантной системы, т.е. сделать энтропию мерилom «любой и всякой» необратимости. Это относится и к его обоснованию принципа возрастания энтропии. Немалое число исследователей, неудовлетворенных этим обоснованием и следовавшим из него выводом о неизбежной «тепловой смерти вселенной», пытались либо усовершенствовать доказательство этого принципа, либо опровергнуть его. Невозможно проследить за всеми перипетиями непрекращающихся дискуссий по этому поводу. Однако несмотря на то, что «вопрос о физических основаниях закона монотонного возрастания энтропии остается ... открытым» [6], принцип возрастания энтропии по-прежнему занимает монопольное положение в естествознании, превратившись в серьезный тормоз дальнейшего его развития [7,8].

Возникает необходимость еще раз показать, теперь уже с позиций термодинамики необратимых процессов [9], что возрастание энтропии отражает только часть диссипативных процессов, протекающих в неравновесной системе, и потому не может быть мерой «любой и всякой» необратимости.

**Диссипативная функция и её связь с энтропией.** В соответствии со 2-м началом термодинамики энтропия изолированной системы  $S$  возрастает при любых необратимых процессах в ней. Это положение, известное как принцип возрастания энтропии, утверждает универсальность этого принципа. В термодинамике необратимых процессов [9] это выражается зависимостью скорости возрастания энтропии изолированной системы  $dS/dt$  от всех действующих в неравновесной системе термодинамических сил  $\mathbf{X}_i$  и потоков  $\mathbf{J}_i$ , характеризующих обобщенную скорость вызванных действием этих сил релаксационных процессов:

$$TdS/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i \text{ (Вт)} . \quad (1)$$

где  $i = 1, 2, \dots, n$  – число протекающих в системе необратимых процессов.

Выражение (1), характеризующее скорость рассеяния энергии в системе, получило название диссипативной функции. Оно непосредственно вытекает из принципа возрастания энтропии и воспринимается исследователями как нечто само собой разумеющееся, хотя сам этот принцип никогда не был доказан со всей необходимой общностью и строгостью. Тем более важно показать необходимость замены в нем знака равенства неравенством «<», обосновав тем самым необходимость поиска более общих критериев необратимости и эволюции.

Рассмотрим с этой целью произвольную равновесную систему, внутренняя энергия которой  $U$  является функцией определенного числа  $n$  обобщенных координат состояния  $\Theta_i$  (массы  $M$ , объема  $V$ , энтропии  $S$ , числа молей  $k$ -х веществ  $N_k$  и т.д., т.е.  $U = U(\Theta_i)$ , где  $1 \leq i \leq n$ . [11]. Тогда её полный дифференциал определяется выражением:

$$dU = \sum_i (\partial U / \partial \Theta_i) d\Theta_i. \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

Вводя обозначение  $\psi_i \equiv (\partial U / \partial \Theta_i)$ , где  $\psi_i$  – параметры состояния, именуемые обычно «обобщенными силами» или «обобщенными потенциалами», приходим вместо (1) к тождеству [12]:

$$dU \equiv \sum_i \psi_i d\Theta_i. \quad (3)$$

Применяя преобразования Лежандра  $\psi_i d\Theta_i = d(\psi_i \Theta_i) - \Theta_i d\psi_i$ , вместо (3) можем написать:

$$dE - \sum_i \Theta_i d\psi_i \equiv 0. \quad (4)$$

Здесь  $E \equiv U - \sum_i \psi_i \Theta_i$  – обобщенное выражение «свободной энергии» Гиббса  $G \equiv U - TS + pV$  для системы с  $n$  степенями свободы<sup>1)</sup>. Эта часть внутренней энергии неравновесной системы  $U$  названа в энергодинамике упорядоченной энергией в противоположность другой её части  $\bar{U} = \sum_i \psi_i \Theta_i$ , названной неупорядоченной энергией [12]. Такое деление энергии на упорядоченную и неупорядоченную понадобилось в связи с рассмотрением в качестве объекта исследования изолированных пространственно неоднородных систем. В них понятие внешней энергии утрачивает свой смысл, между тем как её внутренняя (собственная) энергия  $U$  приобретает способность совершать полезную внутреннюю работу  $W^b$ . Эта работа аналогична по смыслу механической работе, совершаемой при превращении кинетической энергии совокупности взаимно движущихся тел в её же потенциальную энергию, в то время как остальная её часть  $\bar{U}$  аналогична по смыслу рассеянной (непревратимой) части полной энергии механической системы.

Член  $\sum_i \Theta_i d\psi_i$  в соотношении (4) представляет собой обобщенное соотношение Гиббса–Дюгема, имеющего в равновесной термодинамике многокомпонентных термомеханических системах вид  $SdT - Vdp + \sum_k N_k d\mu_k = 0$  [11]. В пространственно неоднородных средах, где обобщенные потенциалы  $\psi_i$  (абсолютная температура  $T$ , абсолютное давление  $p$ , химические потенциалы  $k$  –х веществ  $\mu_k$  и т.п.) зависят не только от времени  $t$ , но и от пространственных координат (радиус-вектора  $\mathbf{r}$ ), их полная производная по времени

$$d\psi_i/dt = (\partial\psi_i/\partial t)_{\mathbf{r}} + (\partial\psi_i/\partial \mathbf{r})_i d\mathbf{r}/dt = (\partial\psi_i/\partial t)_{\mathbf{r}} + \mathbf{v}_i \nabla \psi_i \quad (5)$$

включает в себя «локальную» производную потенциала  $\psi_i$  по времени  $(\partial\psi_i/\partial t)_{\mathbf{r}}$  и «конвективную» составляющую  $\mathbf{v}_i \nabla \psi_i$ , обусловленную перераспределением параметров  $\Theta_i$  по объему системы (их переносом в неоднородном поле  $\psi_i$  со скоростью  $\mathbf{v}_i \equiv d\mathbf{r}/dt$ ). Таким образом, в неоднородных системах соотношение Гиббса–Дюгема включает в себя составляющую  $\sum_i \Theta_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{X}_i$ , обусловленную взаимопревращением различных форм энергии, и потому не обращается в нуль. Подставляя (5) в (4), имеем:

$$dE/dt - \sum_i \Theta_i (\partial\psi_i/\partial t)_{\mathbf{r}} + \sum_i \Theta_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{X}_i \equiv 0. \quad (6)$$

В этом выражении член  $\sum_i \Theta_i (\partial\psi_i/\partial t)_{\mathbf{r}}$  имеет тот же смысл, что и полная производная по времени в равновесных системах, поскольку в последних потенциалы  $\psi_i$  зависят только от времени  $t$ . Поэтому этот член обращается в нуль так же, как и классическое соотношение Гиббса–Дюгема. Что же касается последнего слагаемого (6), то его удобно преобразовать к виду, принятому в термодинамике необратимых процессов. Используя понятия потока  $\mathbf{J}_i = \Theta_i \mathbf{v}_i$  как произведения переносимой величины  $\Theta_i$  на скорость её переноса  $\mathbf{v}_i$ , и

<sup>1)</sup> Различие знаков слагаемых этого выражения обусловлено тем, что  $(\partial U / \partial V) = -p$ .

термодинамической силы  $\mathbf{X}_i \equiv -\nabla\psi_i$ , выражаемой отрицательным градиентом обобщенного потенциала [9], имеем:

$$-dE/dt = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i. \quad (7)$$

Согласно этому выражению, внутренняя работа против сил рассеяния  $\sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$ , совершаемая изолированной пространственно неоднородной системой в единицу времени, равна убыли её упорядоченной энергии в полном соответствии с духом классической термодинамики. Поскольку для изолированных систем ( $U = const$ )  $dE/dt = \sum_i d(\psi_i \Theta_i)/dt$ , выражение (7) определяет ту же самую скорость диссипации энергии, что и правая часть выражения (1). Однако теперь благодаря большей общности постановки задачи становится совершенно очевидным, что скорость диссипации в изолированной системе определяется не выражением  $TdS/dt$  [13], и даже не скоростью возрастания  $d(TS)/dt$  «связанной энергии» Гельмгольца  $TS$ , а всеми составляющими  $d(\psi_i \Theta_i)/dt$  скорости возрастания неупорядоченной энергии системы  $d\bar{U}/dt$ . Следовательно, даже в том частном случае, когда необратимые процессы не затрагивают никакой другой составляющей неупорядоченной энергии системы, кроме связанной с тепловым движением энергии  $TS$ , они увеличивают не только энтропию  $S$ , но и температуру  $T$  системы:

$$d(TS)/dt = TdS/dt + SdT/dt. \quad (8)$$

Это означает, что даже в частном случае рассмотренных Р.Клаузиусом простейших термомеханических систем, обладающих всего двумя (термической и механической) степенями свободы, когда рассеиваемая механическая энергия может превращаться только в теплоту, энтропия является не единственным параметром, возрастающим вследствие необратимости – таким параметром с тем же успехом может быть и температура. Тем более необоснованной выглядит замена более общего критерия эволюции (7) на диссипативную функцию (1) в теории необратимых процессов [9,13], где единственным «термостатическим» параметром, реагирующим на необратимость, является энтропия. Это означает, что вместо (1) следовало бы написать:

$$TdS/dt < \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i \text{ (Вт)}. \quad (9)$$

Это неравенство указывает на необходимость замены принципа возрастания энтропии более общими критериями необратимости. Таким критерием, в соответствии с выражением (7), является упорядоченная энергия  $E$  (аналог внешней энергии). При этом 2-е начало термодинамики приобретает простой и понятный смысл утверждения о том, что «в изолированных системах любой необратимый процесс сопровождается превращением упорядоченных форм энергии в неупорядоченные» [10, 12].

**Обсуждение результатов.** Тот факт, что процесс диссипации (потери работоспособности системы) отнюдь не сводится к возрастанию энтропии, имеет не только данное выше теоретическое обоснование, но и экспериментальное подтверждение. Известно, например, что в процессах резания металлов коэффициент выхода тепла, т.е. отношение количества выделившегося тепла к затраченной работе, меньше единицы. Это означает, что часть энергии деструкции металлов переходит в потенциальную энергию стружки, а не в теплоту. Еще отчетливее это обстоятельство проявляется в процессах дробления материалов, при которых возрастает не только температура, но и поверхностная энергия частиц материала. Здесь и лежит объяснение того, почему «в классических и позднейших исследованиях по термодинамике мы не находим не подчиненного статистике... обоснования теоремы о возрастании энтропии» [14].

В свете изложенного становится также очевидной несостоятельность попыток применения принципа возрастания энтропии как критерия эволюции пространственно неоднородных систем. Дело не только в том, что энтропия не является единственной величиной, изменяющейся в процессе эволюции. Важнее то, что принцип возрастания энтропии неприменим к неадиабатическим системам, в которых энтропия может испытывать двухсторонние изменения вследствие теплообмена. Неприменим он и к открытым системам, обменивающимся веществом с окружающей средой, поскольку в них энтропия изменяется и вследствие массообмена. Таковы, в частности, все биологические системы, жизнедеятельность которых поддерживается процессами метаболизма. С другой стороны, в адиабатически изолированных системах, которые могут эволюционировать от простого к сложному благодаря совершению над ними полезной (обратимой) внешней работы, энтропия, как известно, остается неизменной, и не может служить критерием их упорядочивания. Таким образом, даже в закрытых изолированных системах энтропия отражает только процессы деградации (инволюции) системы. Не меняет существа дела и замена принципа возрастания энтропии вытекающим из него «принципом минимума производства энтропии» [13]. Все это означает, что использование энтропии для анализа проблем эволюции в классической термодинамике и в теории необратимых процессов являются попыткой с заведомо негодными средствами.

Между тем применение в качестве критерия эволюции выражения (7) позволяет решать эти проблемы с легкостью. Прежде всего, критерий (7) позволяет проследить за эволюцией каждой степени свободы системы в отдельности по величине и знаку скорости изменения каждой составляющей упорядоченной энергии  $dE_i/dt = \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$  [15]. Во-вторых, этот критерий в состоянии отразить противонаправленность процессов в неоднородных системах: т.е. приближение к равновесию одних степеней свободы поливариантной системы ( $dE_i/dt < 0$ ), и удаление от равновесия – других ( $dE_i/dt > 0$ ), что составляет важнейшую особенность биологических, астрофизических и др. эволюционирующих систем [16,17]. В-третьих, динамика составляющих упорядоченной энергии  $dE_i/dt = \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$  позволяет выяснить и оценить вклад в рассеяние энергии каждого из диссипативных процессов, протекающих в системе [17,18], что очень важно для их анализа. Энтропия сделать все это не в состоянии.

Наконец, оперируя упорядоченной энергией как функцией работоспособности неравновесных систем, удастся показать, что процессы самоорганизации, казавшиеся противоречащими классической термодинамике, являются на самом деле её следствиями [10, 12,19,20]. Тем самым устраняется и отмеченное выше противоречие 2-го начала термодинамики процессам биологической эволюции.

Учитывая изложенное, дальнейшее игнорирование существования этого более общего, более «физичного» и более информативного инструмента анализа проблем необратимости и эволюции, нежели энтропия, не может считаться обоснованным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эткин В.А. К решению проблемы термодинамических неравенств // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. техн. наук., 1988. – №15. – Вып.4. – С.34...39.
2. Эткин В.А. Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Саратов: Изд.-во СГУ, 1991.
3. Эткин В.А. Эксергия как критерий эволюции, равновесия и устойчивости термодинамических систем. // ЖФХ, 1992. – Т.66. – № 5. – С. 1205...1212.
4. Эткин В.А. Общая мера упорядоченности биологических систем. // Биофизика, 1994. – Т.39. – Вып.4. – С.751...753.
5. Эткин В.А. К неравновесной термодинамике биологических систем. // Биофизика, 1995. – Т.40. – Вып. 3. – С.668...676.

6. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
7. Эткин В.А. Энергия и анергия. //Вестник Дома ученых Хайфы, 2006. Т.9.–С.30–38.
8. Эткин В.А. Многоликая энтропия. //Вестник Дома ученых Хайфы, 2007. –Т.11. – С.15-20.
9. Де Грот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. –М.: Мир, 1964.-456 с.
10. Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. –Тольятти, 1999, 228 с.
11. Базаров И.П. Термодинамика. Изд. 4-е, М.: Высшая школа, 1991. 375с.
12. Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии) – СПб.; «Наука», 2008.- 409 с.
13. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960, 128 с.
14. Путилов К.А. Термодинамика. – М.: «Наука», 1971.
14. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
15. Эткин В.А. Неэнтропийные критерии эволюции сложных систем. //Сетевой ресурс [http://zhurnal.lib.ru/e/etkin\\_w\\_a/](http://zhurnal.lib.ru/e/etkin_w_a/) от 13.09.2007.
16. Эткин В.А. Свободная энергия биологических систем. // Биофизика, 2003. – Т.48. – № 4. – С.740...746.
17. Эткин В.А. Мера упорядоченности гетерогенных систем. //Сетевой ресурс [http://zhurnal.lib.ru/editors/e/etkin\\_w\\_a/shtml](http://zhurnal.lib.ru/editors/e/etkin_w_a/shtml)
18. Эткин В.А. Свободная энергия открытых систем. //Сетевой ресурс [http://zhurnal.lib.ru/e/etkin\\_w\\_a/shtml](http://zhurnal.lib.ru/e/etkin_w_a/shtml) от 14.08.2009
19. Эткин В.А. О термодинамической направленности процессов самоорганизации. //Сетевой ресурс [http://zhurnal.lib.ru/e/etkin\\_w\\_a/](http://zhurnal.lib.ru/e/etkin_w_a/) от 03.10.2007.
20. Эткин В.А. К термодинамической теории эволюции. //Сетевой ресурс [http://zhurnal.lib.ru/e/etkin\\_w\\_a/shtml](http://zhurnal.lib.ru/e/etkin_w_a/shtml) от 14.08.2009.