

ЦАРИЦА МИРА И ЕЕ ТЕНЬ

Д.т.н., проф. В.Эткин

В статье анализируются паралогизмы, возникшие во многих приложениях термодинамики в связи с необоснованной экстраполяцией понятия энтропии и принципа её возрастания

Введение.

В научной и околонучной литературе едва ли найдется еще одно понятие, которое вызвало бы столько же споров, кривотолков и спекуляций, как энтропия. Этому плохо поддающегося интуитивному восприятию понятию посвящены тысячи статей и книг. Двойственность энтропии как параметра, существующего независимо от необратимости, но возрастающего именно вследствие последней, породила многочисленные дискуссии о физическом смысле этого параметра. Оглядываясь на историческое прошлое, трудно удержаться от вопроса, каким образом энтропия S , будучи всего лишь одним из независимых аргументов энергии как наиболее общей функции состояния термодинамической системы, превратилась в критерий, прогнозирующий гибель всей Вселенной и ставший основанием для вывода о «вопиющем противоречии термодинамики с теорией биологической эволюции» [1]. Прежде чем ответить на этот вопрос, напомним читателю некоторые вехи становления этого понятия как критерия.

1. Энтропия как координата теплообмена.

Одной из задач, с которой столкнулся основоположник термодинамики Р. Клаузиус на пути представления закона сохранения энергии через параметры состояния, явилось нахождение координаты теплообмена как величины, остающейся неизменной в адиабатических процессах. Он нашел эту координату теплообмена S путем рассмотрения «приведенной теплоты» dQ/T , представлявшей собой отношение подведенной к системе элементарной теплоты dQ к её абсолютной температуре:

$$dS = dQ/T \text{ или } dQ = TdS. \quad (1)$$

Согласно (1), в обратимых (бездиссипативных) процессах параметр S возрастает при подводе элементарного количества тепла dQ и убывает при его отводе ($dQ < 0$), т.е. служит необходимым и достаточным признаком наличия теплообмена [2]. Однако Р. Клаузиуса больше заинтересовали необычные свойства этого параметра как единственной известного на то время координаты состояния, которая не подчиняется законам сохранения и самопроизвольно возрастает в изолированной системе как вследствие превращения в теплоту упорядоченных форм энергии, так и в результате переноса того же количества тепла Q в направлении убывания температуры. Стремясь подчеркнуть близость этого параметра к энергии, самопроизвольно превращающейся из внешней во внутреннюю, Р. Клаузиус назвал его малопонятным термином «энтропия» (что близко к греческому «внутреннее превращение»). Это существенно затруднило понимание энтропии как параметра, близкого по смыслу импульсу хаотического движения атомов и молекул, утратившему вследствие этого свою векторную природу [3].

Так бы и оставаться этому параметру в скромной роли «тени» царицы мира – энергии [4], если бы не Л.Больцман [5]. Желая «спасти» Вселенную от «тепловой смерти», связанной с возрастанием энтропии, он придал энтропии вероятностный характер меры «молекулярного хаоса». За этим последовало введение столь же формально-математических понятий «негэнтропии», «информационной», «динамической», «лингвистической», «интеллектуальной» и т.п. энтропии. Эти метастазы энтропии настолько затуманили её физи-

торным

ческий смысл, что в настоящее время уже чрезвычайно сложно отделить истину от заблуждений. При этом как-то само собой было забыто, что энтропия Клаузиуса возрастает отнюдь не при всяком рассеянии энергии, а лишь при увеличении термической составляющей внутренней энергии (так называемой «связанной энергии Гельмгольца»), и не уменьшается, когда над системой совершается полезная работа [2]. Инерция мышления оказалась настолько сильной, что в представлении многих энтропия стала мерой «любой и всякой необратимости». В этой статье мы постараемся устранить это заблуждение и обосновать необходимость отказа от энтропии как критерия эволюции в связи с многочисленными паралогизмами¹⁾, возникшими в различных областях приложения термодинамики при его применении.

2. Энтропия и «тепловая смерть» Вселенной

Все известные термодинамические системы конечных размеров, будучи изолированными, стремятся к равновесию, при котором любые макропроцессы в них прекращаются. Поэтому работоспособность таких систем при протекании самопроизвольных процессов понижается. Чтобы найти математическое выражение этой закономерности, Р. Клаузиус рассмотрел работу двух «сопряженных» тепловых машин, одна из которых работает по прямому, а другая – по обратному циклу. При этом он принял как само собой разумеющееся, что термический КПД $\eta_t = 1 - dQ''/dQ'$ любой необратимой тепловой машины, получающей от источника элементарное количество тепла dQ' и отдающего его часть dQ'' теплоприемнику, меньше, чем в обратимом цикле Карно $\eta_t^K = 1 - T''/T'$ при тех же температурах теплоисточника T' и теплоприемника T'' . В таком случае в соотношении (1) знак равенства должен быть заменен неравенством:

$$dS > dQ/T. \quad (2)$$

Так возник закон возрастания энтропии, отражающий одностороннюю направленность самопроизвольных процессов и получивший статус второго закона термодинамики. Согласно ему, энтропия изолированной системы возрастает при протекании в ней любых необратимых процессов. Не видя ограничений этого принципа, Р. Клаузиус распространил его на всю Вселенную. Такого рода «абсолютизация» принципа возрастания энтропии выразилась ярче всего в его крылатой фразе: «Энергия Вселенной неизменна. Энтропия Вселенной возрастает» [2].

Современники Клаузиуса немедленно усмотрели в этом выводе далеко идущие последствия, начиная от «сотворения мира» и кончая неизбежностью «тепловой смерти Вселенной». Поэтому доказательство, данное Р. Клаузиусом, неоднократно подвергалось заслуженной критике и опровержениям. Тем не менее, несмотря на периодически возникающие жаркие дискуссии «вопрос о физических основаниях закона монотонного возрастания энтропии остается ... открытым» [6]. Подводя итог этим дискуссиям, известный термодинамик К. Путилов отмечает: *неравенства для энтропии давно и безоговорочно признаны не потому, что они были строго доказаны в рамках макроскопической физики, а потому, что к ним, как неизбежному выводу, привело статистическое толкование 2-го начала термодинамики»* [7].

Лишь сейчас мы сейчас начинаем понимать, что обосновать принцип возрастания энтропии, оставаясь в рамках равновесной термодинамики, невозможно, и что для этого необходим явный учет неравновесности исследуемых систем с введением параметров пространственной неоднородности Z_i или координат химических реакций, которые могут самопроизвольно изменяться по мере приближения системы к равновесию [8]. В противном случае энергия U обычной термомеханической системы (с двумя степенями свободы) является функцией только энтропии S (или температуры T) и объема V , т.е. $U = U(S, V)$. Тогда, рассматривая энтропию как обратную функцию $S = S(U, V)$, мы с необ-

¹⁾ Паралогизм – ошибочное утверждение выглядящее правдоподобно.

торным

ходимостью придем к выводу, что в изолированных системах ($U, V = \text{const}$) энтропия в принципе не может возрасть. Только при явном учете необратимости путем введения дополнительных координат процессов релаксации Z_i (имеющих внутренние источники или стоки) энтропия изолированной системы становится несохраняющейся величиной $S = S(U, V, Z_i)$ способной самопроизвольно изменяться вместе с координатами Z_i . Однако в этом случае энтропия как критерий эволюции к равновесию будет уже не нужна, поскольку другие параметры делают то же самое гораздо более непосредственным и детальным образом, указывая при этом еще и на конкретную причину необратимости. То обстоятельство, что для Вселенной в целом пятнадцати миллиардов лет её существования оказалось недостаточно для наступления в ней теплового равновесия, позволяет считать такие процессы в ней несущественными, и рассматривать Вселенную в целом как систему, развивающуюся минуя состояние равновесия.

3. Паралогизм отрицательных абсолютных температур.

Понятие отрицательной абсолютной температуры было введено во второй половине XX в после открытия спиновых систем, в которых с помощью инверсии магнитного поля или высокочастотного импульса удавалось создать «инверсию заселенностей» энергетических уровней элементарных частиц. Основанием для введения этого понятия послужила все та же статистическая трактовка понятия энтропии. Если статистическую вероятность состояния принять тождественной термодинамической энтропии на том основании, что обе величины аддитивны и достигают максимума в состоянии равновесия (принцип Больцмана), то, сопоставляя выражение производной $(\partial U / \partial S)$ для статистически определенной внутренней энергии U и энтропии S с известным определением термодинамической температуры

$$T \equiv (\partial U / \partial S)_V, \quad (2)$$

придем к заключению, что при приложении термодинамики к системам ядерных спиновых состояниям, в которых большинство элементарных частиц находится на верхнем энергетическом уровне, следует приписать отрицательное значение абсолютной температуры $T < 0$. При такой «подгонке под классику» спиновых систем пришлось допустить, что состояния с отрицательной абсолютной температурой в них лежат ... выше бесконечно высоких температур $T = \infty!$ Однако неприятности этим не ограничились, и последовал неизбежный вывод об «инверсии» в таких системах принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода [9]. Эта «инверсия» состоит в утверждении возможности полного превращения в таких системах теплоты в работу и в невозможности, напротив, полного превращения работы в теплоту. Если представить себе цикл Карно, осуществляемый при отрицательных температурах горячего и холодного тел T_Γ и T_x , то термический КПД обратной машины Карно

$$\eta_i^K = 1 - Q_x / Q_\Gamma = 1 - T_x / T_\Gamma \quad (3)$$

станет отрицательным, поскольку горячим в области $T < 0$ следует считать тело с меньшей по абсолютной величине отрицательной температурой ($T_x / T_\Gamma > 1$) [9]. Этот более чем «удивительный» результат означает, что совершаемая в этой области температур работа цикла Карно будет положительной, если тепло Q_x отбирается от «холодного» источника, а теплоприемником является более горячее тело. Поскольку же с помощью теплового контакта между теплоисточником и теплоприемником все тепло Q_Γ , переданное «горячему» источнику, может быть путем теплообмена возвращено «холодному», то в непрерывной последовательности циклов работа будет производиться за счет теплоты только одного «холодного» тела без каких-либо остаточных изменений в других телах в нарушение 2-го начала термодинамики. Тем самым претерпели «инверсию» все основные положения принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. Самое удивительное, что вывод о

торным

нарушении второго начала для обратимых процессов был сделан...на основании того же второго начала! В самом деле, возможность полного превращения тепла в работу означает, что выражение (3) не применимо в области $T < 0$. Но тогда утрачивают силу и все выводы, основанные на нем! Несмотря на очевидность этого «порочного круга», утверждение об «инверсии» принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода проникло на страницы учебников и стало воспроизводиться даже в лучших из них [10]. Так отождествление термодинамической и статистической энтропии подорвало былую уверенность в непогрешимости термодинамики и непреложной справедливости её следствий.

4. Паралогизм «парадокса Гиббса»

Среди парадоксов физики едва ли найдется еще один столь же известный и столь же загадочный, как «парадокс Гиббса» – утверждение о скачкообразном возрастании энтропии при смешении невзаимодействующих идеальных газов, не сопровождающемся никакими тепловыми или объемными эффектами [11]. В своей знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1876) Дж. Гиббс нашел, что разность между энтропией смеси двух масс идеальных газов M_1 и M_2 , каждый из которых занимал вначале половину полного объема, и энтропиями тех же газов до смешения составляет постоянную величину [12]:

$$S - [M_1 R_1 \ln(V/2) + M_2 R_2 \ln(V/2)] = R_c \ln 2, \quad (4)$$

где $R_c = M_1 R_1 + M_2 R_2$ – газовая постоянная системы в целом.

Характерно, что сам Гиббс не усматривал в этом результате ничего парадоксального, считая, что он «всецело определяется числом смешиваемых молекул». Однако по мере изучения этого вопроса исследователи наталкивались на все большие и большие трудности, что и обусловило появление словосочетания «парадокс Гиббса».

В течение полутора столетия этот результат не раз становился объектом исследования как физиков, так и философов. Многим его исследователям казалось, что они сумели, наконец, объяснить странную независимость скачка энтропии от степени и характера различия смешиваемых газов, а также неприменимость выражения (4) к тождественным газам. Однако подобно легендарному сфинксу этот парадокс вновь и вновь возникал на страницах научных книг и журналов и не сошел с них вплоть до настоящего времени. В итоге большинство исследователей этого парадокса склонилось к мнению, что он «не разрешим в плоскости классической термодинамики» [13]. В этом признании беспомощности термодинамики в разрешении этого парадокса – еще одно свидетельство её современного кризиса.

Между тем имеются веские аргументы, свидетельствующие о том, что парадокс Гиббса является в действительности паралогизмом – ошибочным утверждением, выглядящим правдоподобным благодаря убежденности в неизбежном возрастании энтропии в любом необратимом процессе. В частности, еще в [11] было показано, что скачок энтропии при смешении идеальных газов обусловлен не диссипацией энергии, поскольку они как закрытые системы еще до смешения находились в полном (термическом и механическом) равновесии, а смещением начала отсчета энтропии смеси по отношению к энтропиям чистых веществ. Это смещение противоречит 3-му началу термодинамики, согласно которому «энтропия всякой равновесной системы по мере приближения к абсолютному нулю температур перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе $T = 0$ принимает одну и ту же для всех систем постоянную величину, которую можно положить равной нулю» [10]. В таком случае вывод Гиббса о скачкообразном возрастании энтропии при смешении идеальных газов предстает как паралогизм, обусловленный произволом в выборе начала отсчета энтропии открытых систем, т.е. нарушением третьего начала термодинамики. Этот результат показывает, что в термодинамике парадокс Гиббса не имеет права на признание, какое бы содержание мы в него ни вкладывали. Что же касается статистической и информационной энтропии, то с их

торным

точки зрения этот скачок не является чем-то даже парадоксальным, поскольку число возможных перестановок частиц при подсчете вероятности состояния зависит лишь от того, считаем ли мы газы различимыми, или нет [11].

5. Паралогизм релятивистских тепловых машин

В годы, последовавшие за появлением фундаментальной работы А. Эйнштейна (1905), содержавшей формулировку специальной теории относительности (СТО), физики стремились придать классическим законам такой вид, который был бы инвариантен во всех инерциальных системах отсчета. В области термодинамики это осуществил впервые М. Планк в 1907 г. [14], и А. Эйнштейн согласился с его преобразованиями. А затем произошел редкий случай, когда спустя полстолетия физики Х. Отт (1963) и Х. Арзельс (1966) обнаружили, что преобразования Планка ведут к абсурдному результату [15,16]. Последовавшие за этим бурные дискуссии выявили такой разноречивой в определениях и трактовках основополагающих понятий термодинамики (энергии, теплоты, работы и т.п.), что их участник Х. Арзельс усмотрел в этом еще один признак кризиса термодинамики. Возникшие разногласия в релятивистской термодинамике затрагивали не только методологические аспекты термодинамики – они касались важнейших следствий теории тепловых машин и принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. Преобразования Планка не оставляли инвариантным выражение КПД цикла Карно η_t^K , которое являлось одной из математических формулировок второго начала термодинамики и на которое, следовательно, распространялось требование СТО об их инвариантности. По Планку, КПД релятивистского цикла Карно оказывался меньшим, чем у классического. Более того, при определенных значениях множителя Лоренца γ этот КПД оказывался даже отрицательным. Одна из причин этого состоит в том, что, рассматривая тепловую машину, у которой горячий источник движется, а холодный неподвижен, М. Планк считал энтропию S инвариантной величиной. Между тем по мере приближения скорости центра масс к предельной скорости перемещения материальных тел в соответствии с ТО тепловое движение в телах должно с необходимостью вырождаться, поскольку никакие частицы не могут двигаться со скоростями большими, чем скорость света. Следовательно, энтропия рабочего тела релятивистской тепловой машины не является величиной инвариантной и в процессе торможения должна возрастать в нарушение принципа работы машины Карно. Детальный анализ этого обстоятельства показывает, что релятивистская машина Карно представляет собой в действительности комбинацию чисто тепловой машины с неподвижными относительно друг друга источником и приемником тепла, и чисто механической системы, ускоряемой и замедляемой в определенном диапазоне скоростей. Термический КПД такой тепловой машины инвариантен по отношению к любым преобразованиям энтропии и абсолютной температуры, еще раз подтверждая незыблемость законов термодинамики [11].

6. Неадекватность энтропии как критерия равновесия термодинамических систем

Теория равновесия впервые была разработана Лагранжем применительно к механическим системам. Она базировалась на принципе виртуальных перемещений, согласно которому механическая система при идеальных связях находится в равновесии, если сумма работ всех сил при любом виртуальном (возможном) перемещении системы равна нулю. Казалось бы, и в термодинамике условие равновесия следовало бы выражать через силы, коль скоро под ним понимается равнодействие сил. Однако понятие силы было изначально чуждо термодинамике. Поэтому исторически сложилось так, что в ней критерием устойчивого равновесия стало условие максимума энтропии изолированной системы:

$$\delta S = 0, \quad (5)$$

торным

где δS – первая вариация энтропии.

Общий метод установления условий равновесия, предложенный Гиббсом [12], можно кратко продемонстрировать на примере системы, обладающей помимо термической и механической степенями свободы дополнительными степенями свободы, связанными, например, с обменом между частями системы k -ми веществами. Для такой системы внутренняя энергия U является функцией не только энтропии S и объема V , но и числа молей N_k k -х веществ, т.е. $U = U(S, V, N_k)$. Объединенное уравнение 1-го и 2-го начал такой системы имеет вид соотношения Гиббса:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (6)$$

где $p = -(\partial U/\partial V)$ – абсолютное давление; $\mu_k = (\partial U/\partial N_k)$ – химический потенциал k -го вещества.

Представим гетерогенную в целом систему состоящей из двух гомогенных подсистем (фаз, или компонентов), параметры которых мы обозначим одним и двумя штрихами. Тогда вариации δU энергии U обеих подсистем запишутся в виде:

$$\delta U' = T'\delta S' - p'\delta V' + \sum_k \mu_k' \delta N_k', \quad (7)$$

$$\delta U'' = T''\delta S'' - p''\delta V'' + \sum_k \mu_k'' \delta N_k''. \quad (8)$$

Поскольку система в целом изолирована, вариации экстенсивных координат в (7) и (8) подчинены ограничениям:

$$\delta U' + \delta U'' = 0; \quad \delta S' + \delta S'' = 0; \quad \delta V' + \delta V'' = 0; \quad \delta N_k' + \delta N_k'' = 0. \quad (9)$$

Чтобы воспользоваться принципом максимума энтропии, представим энтропию такой системы в виде обратной функции $S = S(U, V, N_k)$. Тогда первая вариация энтропии δS в ней выразится соотношением:

$$\delta S = (1/T' - 1/T'')\delta U' + (p'/T' - p''/T'')\delta V' + \sum_k (\mu_k'/T' - \mu_k''/T'')\delta N_k' = 0. \quad (10)$$

Если положить вариации $\delta U'$, $\delta V'$ и $\delta N_k'$ независимыми, условия равновесия такой системы принимают вид:

$$T' = T'' \quad (11)$$

$$p'/T' - p''/T'' \quad (12)$$

$$\mu_k'/T' - \mu_k''/T'' \quad (13)$$

Несложно заметить, что равенства (12) и (13) требуют предварительного выполнения условия (11), т.е. наличия теплового равновесия. Отсюда обычно делается вывод об *особой роли* теплового равновесия, без которого якобы не могут наступить другие виды равновесия, например, материальное равновесие, характеризующееся прекращением обмена k -ми веществами [17]. Между тем, если считать функцию $U = U(S, V, N_k)$ неупорядоченной частью полной энергии системы $\mathcal{E} = \mathcal{E}(S, V, N_k, Z_i)$, достигающей максимума при равновесии, то из тех же выражений (7) и (8) вместо (12) и (13) найдем условия равновесия, найденные Дж. Гиббсом: $p' = p''$ (механическое равновесие) и $\mu_k' = \mu_k''$ (материальное равновесие). Таким образом, применение энтропийных и энергетических критериев равновесия дает различные результаты. Их отличие состоит в том, что в первом случае равенство давлений и химических потенциалов двух подсистем еще не гарантирует наступления механического и материального равновесия, как это следовало из теории равновесия Гиббса. Далек идущие последствия этого будут рассмотрены ниже.

торным

7. «Производство энтропии» как основа теории необратимых процессов

В 1931 г. Л. Онсагер, впоследствии нобелевский лауреат, на основе выражения для скорости возникновения энтропии построил формальную теорию скорости физико-химических процессов, названную им «квазитермодинамикой» [18]. Он предположил, что разность энтропий текущего S и равновесного S_0 состояний $\Delta S = S - S_0$ является некоторой функцией параметров $\alpha_i = x_i - x_{i0}$, характеризующих отклонение свойств системы x_1, x_2, \dots, x_n (температуры T , давления p , концентрации k -х веществ c_k и т.д.) от своих равновесных значений $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0}$. При этом причину возникновения i -го скалярного процесса (так называемую термодинамическую силу X_i) и обобщенную скорость релаксационного процесса (неудачно названную Л. Онсагером потоком J_i) он предложил находить из выражения для скорости возникновения энтропии:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial \alpha_i) d\alpha_i / dt = \sum_i X_i J_i, \quad (14)$$

где

$$X_i = (\partial S / \partial \alpha_i); \quad J_i = d\alpha_i / dt. \quad (15)$$

Кроме того, Л. Онсагер постулировал, что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия любой из потоков J_i линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил X_j :

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (17)$$

Эти законы процессов релаксации Онсагер назвал «феноменологическими» (основанными на опыте), хотя они принципиально отличались от найденных экспериментально законов Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п. наличием дополнительных (недиагональных) членов (с номерами $j \neq i$) и дополнительных коэффициентов L_{ij} . Последние были введены Онсагером для учета разнообразных эффектов «наложения» разнородных необратимых процессов, одновременно протекающих в одних и тех же областях пространства.

Более полувек упомянутый постулат не вызывал каких-либо возражений и воспроизводился во всех руководствах по термодинамике необратимых процессов с той лишь оговоркой, что в соответствии с принципом симметрии Кюри взаимосвязанными могут только процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга [17]. Вопрос о том, каким образом могут быть взаимосвязаны потоки J_i и J_j , найденные в соответствии с (15) как производные по времени от независимых параметров состояния системы, при этом почему-то не возник. Не смутило исследователей и то, что этот постулат расходился с многовековыми устоями механики, согласно которым каждому независимому процессу (перемещения, ускорения, установления механического равновесия и т.п.) соответствует единственная (результатирующая) сила, с исчезновением которой этот процесс прекращается [19]. О существовании такой силы свидетельствовали те самые уравнения анизотропной теплопроводности и электропроводности, которые, послужили прообразом его феноменологических законов (17). Для этих явлений движущие силы X_j имели векторную природу и являлись компонентами единственной силы – соответственно вектора отрицательного градиента температуры $-\text{grad}T$ и напряженности электрического поля E ($j = 1, 2, 3$). Кроме того, о наличии единственной движущей силы, с исчезновением которой данный процесс прекращается, свидетельствовала сама однозначность частной производной $(\partial S / \partial \alpha_i)$ по любому из независимых параметров.

Имелись и другие основания усомниться в адекватности постулата Онсагера существованию дела. Так, в соответствии с уравнениями (17) многочисленные термомеханические, термоэлектрические, термодиффузионные и т.п. эффекты «наложения» объясняются Л. Онсагером и его последователями взаимосвязью обобщенных скоростей необратимых процессов, как бы «взаимным увлечением» потоков. Между тем известно, что упомянутые эффекты достигают максимума в так называемых стационарных состояниях, когда незафиксированные внешним принуждением потоки исчезают и потому с очевидностью не могут

торным

налагаться на оставшиеся потоки. Например, в растворах электролитов, в которых имеют место явления электропроводности и диффузии, разность электрических потенциалов (эффект Квинке) максимальна тогда, когда ток прекращается [17]. Точно так же обстоит дело с эффектом Соре - возникновением градиента концентрации k -го вещества в первоначально гомогенной системе при создании в ней градиента температуры, где указанный градиент концентраций достигает максимума при исчезновении диффузионных потоков [17]. Следовательно, причину возникновения подобных эффектов наложения следовало с самого начала искать не во «взаимодействии» независимых потоков, а в наложении разнородных сил подобно тому, как это имеет место в механике и электродинамике [20]. Здесь, по-видимому, сыграли роль опять-таки условия равновесия (12,13), согласно которым равенство химических потенциалов в различных частях гетерогенной системы еще не обеспечивает прекращения процессов перераспределения k -х веществ. Это обстоятельство и явилось основанием для постулирования законов переноса (17).

Лишь с переходом к неэнтропийным критериям равновесия стало ясно, что и в поливариантных системах (со многими степенями свободы) законы переноса имеют тот же вид, что и законы Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п. с тем лишь отличием, что вместо градиентов температуры, электрического, химического и т.п. потенциалов в них фигурирует равнодействующая \mathbf{F}_j всех действующих в системе сил [21].

8. Неоднозначность движущих сил процессов переноса

Разложить производство энтропии в выражении (14) на сомножители X_i и J_i можно, очевидно, множеством способов. Этот произвол резко усложняет понимание и применение теории необратимых процессов. В ряде случаев этот произвол нарушает соотношение разнородных сил, влияющих на исследуемое явление, что затрудняет и его физическую интерпретацию. Этого можно избежать, если позаботиться о том, чтобы переменные S, V и N_k , входящие в уравнение состояния $U = U(S, V, N_k)$ и в соотношение Гиббса (6), а, следовательно, и их вариации были независимыми. Энтропия S к таким переменным не относится, поскольку в открытых многокомпонентных системах, к которой относится уравнение (6), она зависит от состава системы. В результате, будучи величиной экстенсивной, энтропия изменяется не только при диффузии k -х веществ через границы системы, изменяющей её состав, но и при массообмене, изменяющем общее число молей $N_k = \sum_k N_k$ при неизменном её составе системы. Однако во времена Гиббса, когда понятие теплоты еще не было обобщено на открытые системы, все еще считалась, что «без переноса теплоты никакие уменьшения энтропии невозможны» [12]. Однако по мере изучения этого вопроса стала ясной необходимость исключить из полного изменения энтропии dS и объема dV в открытых системах ту их часть, которая обусловлена переносом k -х веществ. Это соответствует современному пониманию теплоты и работы в открытых системах как той части энергообмена, которая не связана с переносом вещества через границы системы. В таком случае вариации $\delta U'$, $\delta V'$ и $\delta N_k'$ в соотношении (10) оказываются взаимосвязанными, и соотношения (11...13), определяющие условия исчезновения термодинамических сил, нарушаются. Таким образом, использование производства энтропии не позволяет сделать выбор термодинамических сил однозначным и придать этим силам вполне определенный физический смысл для каждого конкретного процесса.

Для этого необходимо, очевидно, представить соотношение Гиббса (6) через переменные, являющиеся действительно независимыми для случая каждого конкретного процесса, т.е. записать его в форме, учитывающей их условия однозначности. В таком случае удастся показать, что каждый из независимых потоков \mathbf{J}_i возникает под действием единственной (результатирующей) силы \mathbf{F}_i , вы её обычном (ньютоновском) понимании, которая выражается суммой всех действующих в системе её составляющих \mathbf{F}_{ij} . При этом уравнения процессов переноса принимают более простой вид :

$$\mathbf{J}_i = L_{ii} \mathbf{F}_i = L_{ii} \sum_j \mathbf{F}_{ij} . \quad (18)$$

торным

Как показано в [19,20], такой поход приводит не только к упрощению законов переноса (17), уменьшению количества содержащихся в них эмпирических коэффициентов L_{ij} , получению дополнительных взаимосвязей между коэффициентами L_{ij} и предсказания величины эффектов наложения по известной их величине, но и к выходу ТНП за рамки линейности.

Одновременно становится ясно, что таким же образом следует подходить и к установлению условий механического, термического, химического и т.п. равновесия как о независимых его видах. При этом выясняется, что условия материального равновесия, найденные Гиббсом, приобретают различный вид для случаев диффузионного, осмотического, фильтрационного и т.п. равновесия в соответствии с условиями однозначности этих процессов [8].

9. Стационарные состояния вместо равновесия

Отсутствие в классической и неравновесной термодинамике неэнтропийных критериев эволюции неравновесных систем вынудило И.Пригожина, впоследствии нобелевского лауреата, использовать в качестве такого критерия вторую вариацию энтропии $\delta^2 S$, не имеющую ясного физического смысла и не обладающую необходимым для термодинамической теории свойством полного дифференциала. Основываясь на нем, И. Пригожин, показал, что если внешнее принуждение (искусственное поддержание движущих сил) не позволяет системе достичь равновесия, она останавливается в стационарных состояниях, характеризующихся исчезновением ряда потоков \mathbf{J}_i (прекращением i -х процессов) и снижением до некоторого минимума «производства энтропии» dS/dt . Это положение получило название «принципа минимального производства энтропии» [22].

Если основываться на этом принципе, то условие исчезновения потока \mathbf{J}_i для любой пары разнородных сил \mathbf{X}_i и \mathbf{X}_j из уравнений типа (17) приобретают вид:

$$L_{ij} \mathbf{X}_j = -L_{ji} \mathbf{X}_i. \quad (19)$$

Эти соотношения получили название в ТНП *условий стационарности*. Из них следуют определенные соотношения между разнородными силами, получившие название «стационарных эффектов наложения». От условий равновесия, характеризующихся обращением в нуль результирующей силы \mathbf{F}_i данного процесса вследствие взаимной компенсации её составляющих \mathbf{F}_{ij} , они отличаются наличием эмпирических коэффициентов L_{ij} и L_{ji} , которые не принадлежат ни к чисто кинетическим, ни к чисто термодинамическим величинам [17].

Тем самым была «похоронена» идея Гиббса о нахождении условий частичного (термического, механического, химического и т.п.) равновесия, характеризующегося прекращением части независимых процессов, протекающих в системе. Её заменила идея стационарных состояний различного порядка, который определяется числом сил X_i , искусственно поддерживаемых «внешним принуждением». Понятие стационарного состояния породило в свою очередь понятие *диссипативной структуры*. Так называют неоднородное состояние, поддерживаемое внешними потоками вещества или энергии и устойчивое относительно малых возмущений. Такое понимание структуры интуитивно противопоставляется понятию хаоса как состоянию, полностью лишенному всякой структуры. Однако при этом возникает парадокс, состоящий в том, что структура оказывается тем более упорядоченной, чем больше диссипация энергии в ней. В этом смысле многочисленные природные кристаллические структуры, существующие бесконечно длительное время в отсутствие какой бы то ни было диссипации, следовало бы отнести к... бесструктурным!

Вернуть понятию равновесия его привычный смысл можно, лишь отказавшись от нахождения сил на основе выражения для производства энтропии и перейдя к их определению как производных от упорядоченной энергии системы [8].

10. Производство энтропии и ограничение кпд тепловых машин

Очередной парадокс возникает при приложении методов термодинамики необратимых процессов к теории производительности тепловых и нетепловых машин. Если феноменологические законы Онсагера (17) применить к векторным потокам \mathbf{J}_i и \mathbf{J}_j преобразуемой (первичной) и преобразованной (вторичной) энергии, они примут вид:

$$\mathbf{J}_i = L_{ii}\mathbf{X}_i + L_{ij}\mathbf{X}_j \quad (20)$$

$$\mathbf{J}_j = L_{ji}\mathbf{X}_i + L_{jj}\mathbf{X}_j \quad (21)$$

В соответствии с принципом возрастания энтропии феноменологические коэффициенты в этих законах должны подчиняться ограничению:

$$(L_{ij} + L_{ji})^2 < 4 L_{ii}L_{jj}. \quad (22)$$

В теории подобия тепловых машин [23] показано, что эти коэффициенты могут быть объединены в один безразмерный критерий Φ , характеризующий конструктивное совершенство тепловой (и нетепловой) машины и названный по аналогии с термоэлектрическими преобразователями энергии «добротностью» установки. Ввиду наличия ограничения (22) этот коэффициент не может превысить величины, соответствующей относительному кпд установки, равному $\approx 17.5\%$ [8]. Поскольку это никоим образом не соответствует действительности (для многих установок этот кпд близок к 80-90%), Анализ причин возникшего противоречия выявил неприменимость уравнений (20) и (21) к процессам полезного преобразования энергии. В этом легко убедиться, исходя закона сохранения энергии в процессе преобразования некоторой i -й формы энергии в j -ю. Поскольку энергия в этом процессе сохраняется, сумма работ, совершаемых первичным и вторичным источниками энергии, равна нулю. Это означает что слагаемые правой части (20) и (21) имеют противоположный знак, так что феноменологические законы преобразования энергии в действительности имеют вид :

$$\mathbf{J}_i = L_{ii}\mathbf{X}_i - L_{ij}\mathbf{X}_j \quad (23)$$

$$\mathbf{J}_j = L_{ji}\mathbf{X}_i - L_{jj}\mathbf{X}_j \quad (24)$$

Сказанное проще всего понять на примере обычного сварочного трансформатора, у которого по мере приближения вторичного напряжения \mathbf{X}_j к напряжению «холостого хода» (обрыву дуги) вторичный ток \mathbf{J}_j уменьшается до нуля, а вместе с ним падает и ток первичной обмотки \mathbf{J}_i . Тем самым снимается условие (22), а вместе с ним – и ограничение на относительный кпд [23]. Таким образом, и здесь нахождение движущих сил на основе энергетических критериев устраняет возникшие трудности.

11. Неприменимость принципа возрастания энтропии к процессам активного транспорта веществ в биосистемах

Все реальные процессы в той или иной мере необратимы, поскольку сопровождаются неизбежными потерями (диссипацией энергии). Отсюда – многочисленные попытки приложения теории необратимых процессов (ТНП) к биологии. При этом от внимания исследователей ускользает то обстоятельство, что жизнедеятельность биологических систем основана на сочетании протекающих в них диссипативных и антидиссипативных процессов. Последние связаны с совершением в них работы против равновесия. В технических устройствах эта работа называется полезной и относится к адиабатическим процессам (без

торным

теплообмена). Если отвлечься от диссипативных потерь, сопровождающих любую работу, т.е. считать полезную работу обратимой, то такая работа в принципе не изменяет энтропии Клаузиуса. Естественно, что ТНП, заведомо исключаящая из рассмотрения обратимую составляющую реальных процессов, не в состоянии отразить изменения состояния, обусловленные такой работой. Поэтому применение ТНП, базирующейся на принципе возрастания энтропии, к анализу биологических процессов является попыткой с заведомо негодными средствами. Негативные последствия таких попыток многообразны [25]. Рассмотрим, например, процессы активного транспорта веществ в биосистемах, т.е. их перенос в сторону повышенной их концентрации. Такие процессы требуют затраты определенной полезной работы, поэтому потоки вещества \mathbf{J}_i в них всегда направлены против сил диффузии \mathbf{X}_i , а произведение $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$ отрицательно. Между тем в выражении для производства энтропии (15) это произведение всегда положительно, поскольку $dS/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i > 0$. Последнее было вполне естественным для случая чисто диссипативных процессов, когда суммарная скорость приближения системы к равновесию складывается из скоростей отдельных релаксационных процессов. Однако в биологических и других «развивающихся» системах наряду с диссипативными явлениями наблюдаются процессы противоположной направленности, например, перенос вещества в область с его повышенной концентрацией (так называемая «восходящая диффузия»), процессы структурообразования, явления «самоорганизации» и т.п. Антидиссипативную направленность таких процессов ТНП в принципе отразить не может. Выход из положения подсказывает термокинетика [26], распространяющая методы ТНП на системы, совершающие полезную работу.

Другое замечание касается принципа Кюри, исключаящего возможность сопряжения (взаимосвязи) векторных процессов активного транспорта k -х веществ со скалярными химическими реакциями, использующими эти вещества для получения нужных форм энергии. Убедительных аргументов, снимающих это противоречие, ТНП не предлагает. Выход из положения подсказывает энергодинамика [8], обобщающая термокинетику на нетепловые формы энергии и доказывающая векторный характер обратимых химических реакций.

12. Несовместимость принципа возрастания энтропии с эволюцией

Трудно отыскать более неудачный параметр для анализа процессов упорядочивания разнообразных систем, чем энтропия Р.Клаузиуса, поскольку она остается неизменной, когда система удаляется от равновесия за счет подвода к ней свободной энергии. Собственно говоря, именно это свойство энтропии требовалось Р.Клаузиусу для использования её в качестве координаты теплообмена. Но именно это свойство и делает её неспособной отразить существо тех изменений состояния, которые позволяют любой развивающейся системе оставаться в неравновесном состоянии. Суть этих процессов состоит в упорядочивании одних степеней свободы поливариантной системы или её отдельных частей при разупорядочивании других.

Чтобы убедиться в реальности такого рода противоположно направленных процессов, выразим их энергию системы \mathcal{E} как интеграл $\mathcal{E} = \int \rho_{\mathcal{E}} dV$ от её плотности $\rho_{\mathcal{E}}$. Эта энергия остается при всех внутренних процессах постоянной, так что производная от энергии \mathcal{E} по времени t для них всегда равна нулю:

$$d\mathcal{E}/dt = \int (d\rho_{\mathcal{E}}/dt) dV = 0 . \quad (25)$$

Равенство нулю этого интеграла возможно в двух случаях: когда никаких процессов в системе не происходит ($d\rho_{\mathcal{E}}/dt = 0$ повсеместно), или когда направление энергетических процессов в различных её областях противоположно. Именно таково поведение всех развивающихся систем, начиная от микроорганизмов и кончая Вселенной в целом. Энтропия, отражающая лишь суммарный результат таких процессов, не способна учитывать этой главной особенности развивающихся систем.

торным

Так называемое «производство энтропии» $P = d_i S/dt$ также не отвечает этим требованиям, поскольку этот критерий имеет минимум лишь в очень частном случае стационарных процессов в линейных системах и состояниях вблизи равновесия (И. Пригожин, 1947). Между тем процессы эволюции в принципе нестационарны, а биологические системы далеки от равновесия. Что же касается термодинамических потенциалов типа свободной энергии Гиббса или Гельмгольца, то они, как известно, не применимы в открытых системах. Все это ограничивает возможности применения метода термодинамических потенциалов к биологическим, экологическим, космологическим и т.п. системам.

Это касается и приложения методов термодинамики необратимых процессов, которая позволяет найти скорость приближения системы к равновесию, но не удаления от него. Между тем оценка степени совершенства того или иного эволюционного процесса требует знания не только величины потерь, но и полезной работы, требуемой для упорядочивания состояния исследуемой системы и отдельных её степеней свободы. Иными словами, необходимо знать соотношение мощностей антидиссипативных и диссипативных процессов, происходящих в системе. Однако ТНП, базирующаяся на принципе возрастания энтропии, заведомо исключает из рассмотрения первые из них. В таких случаях использование энтропии и её «производства» равноценно попытке оценить эффективность процесса только по величине потерь, не зная его производительности. Это все равно, что оценивать качество труда работника по количеству выделяемого им пота!

Понимая это, многие исследователи пытаются подменить термодинамическую энтропию её антиподом – негэнтропией, или наполнить это понятие новым содержанием, вводя статистическую, информационную и т.п. энтропию. Однако это лишь затуманивает суть происходящих в объектах живой и неживой природы процессов взаимопревращения энергии.

Совершенно ясно, что для анализа процессов эволюции необходима теория, которая не исключала бы из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) часть реальных процессов. Такой теорией и является энергодинамика, обобщающая методы ТНП на системы, осуществляющие полезное преобразование энергии [8]. Особенностью энергодинамики является деление ею энергии \mathcal{E} на упорядоченную E и неупорядоченную U части, которые близки по смыслу к понятиям эксергии и анергии как превратимой и не превратимой части энергии [27]. Решающим в энергодинамике является то обстоятельство, что упорядоченная и неупорядоченная энергия представлены в ней функциями различных групп переменных состояния [8]. При этом упорядоченная часть энергии системы E выражается через специфические параметры пространственной неоднородности \mathbf{Z}_i , сопряженные с термодинамическими силам \mathbf{X}_i , в то время как неупорядоченная энергия U – через «термостатические» переменные Θ_i (энтропию S , число молей N_k или массу M_k k -х веществ, импульс $M_k \mathbf{v}_k$ их относительного движения, заряды Θ_{ek} , поверхности f_Φ или объемы V_Φ отдельных фаз и т.п.).

В общем случае реальных (необратимых) процессов убыль упорядоченной энергии определяет сумму всех видов полезной внешней W_i^e и диссипативной W_i^d работы, совершаемой системой:

$$-dE = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i = \sum_i dW_i^e + \sum_i dW_i^d, \quad (26)$$

т.е. является термодинамическим потенциалом, представленным через параметры неравновесного состояния \mathbf{X}_i и \mathbf{Z}_i . Благодаря этому упорядоченная энергия обладает целым рядом преимуществ. Прежде всего, эти потенциалы могут быть найдены для *любого текущего состояния системы* по известным функциям распределения параметров Θ_i . Это позволяет предсказывать их изменение в различных процессах без проведения каких-либо расчетов. Далее, изменение упорядоченной энергии позволяет проследить за эволюцией каждой степени свободы системы в отдельности, отражая как приближение к равновесию одних из них (i -х), и удаление от равновесия – других (j -х):

торным

$$dE_i = -\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i < 0 ; dE_j = -\mathbf{X}_j \cdot d\mathbf{Z}_j > 0. \quad (27)$$

При этом легко отличить самопроизвольный процесс, который *всегда направлен на установление равновесия данного рода*, от так называемых вынужденных («антидиссипативных») процессов, идущих в направлении удаления от равновесия. К последним относятся так называемые «сопряженные» химические реакции, разнообразные колебательные процессы, процессы структурообразования, и т.п.

Безусловным преимуществом упорядоченной энергии перед энтропией является также полная определенность абсолютного значения любой ее составляющей $E_j = 0$ в состоянии частичного равновесия, в то время как для энтропии эти значения неизвестны. Это позволяет оценивать степень упорядоченности как системы в целом, так и любой её степени свободы долей этой упорядоченной энергии [8].

Неупорядоченная энергия также полнее отражает необратимые изменения состояния, нежели энтропия. Например, при резании металлов или измельчении материалов работа диссипативного характера W_i^A сопровождается не только увеличением связанной энергии TS , но и увеличением поверхностной энергии вместе с $f_{\text{ф}}$. Приведенные в [8] примеры упорядочивания систем в процессах кристаллизации, взаимной ориентации вращающихся систем, перераспределения масс во Вселенной и т.п. показывают, что все указанные процессы подчиняются энергетическим критериям эволюции (27), некоторые следствия которых противоположны выводам, вытекающим из принципа возрастания энтропии. Так, протекающие во Вселенной самопроизвольные процессы концентрации масс в галактиках и образования пустот между ними не соответствуют принципу максимума энтропии, который диктует наиболее вероятное (равномерное) распределение масс. Вместе с тем применение неэнтропийных критериев эволюции обнаруживает, что в ходе некоторых процессов «самоорганизации» происходит убыль упорядоченной энергии системы и возрастание неупорядоченной энергии. Эти случаи ясно показывают, что «порядок» в таких системах наступает отнюдь не за счет «хаоса» [8].

Все здесь изложенное свидетельствует о том, что большая часть, если не все парадоксы термодинамики так или иначе связаны с энтропией. Вопрос заключается в том, как долго ещё мы будем платить эту «дань» нашим заблуждениям, прежде чем скажем¹⁾: «тень, знай свое место!»

Литература

1. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986/
2. *Klausius R.* Die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig, Bd.I, 1876.
3. Эткин В.А. Многоликая энтропия. Сетевой ресурс http://zhurnal.lib.ru/e/etkin_w_a/ от 14.08.2009.
4. Ауэрбах Ф. Царица мира и ее тень 1913 г. , 6-е изд. - 50 с.
5. *Boltzmann, L.* The second law of thermodynamics (1886). // *Theoretical Physics and Philosophical Problems*, ed. McGinness, (1974).
6. Ландау Л., Лифшиц И. Статистическая физика. М.: Наука, 1964..
7. Путилов К.А. Термодинамика. – М.: «Наука», 1971.
8. Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб, Наука, 2008, 409 с.
9. *Ramsey N.F.* Thermodynamics and Statistical mechanics by Negative Absolute Temperature. // *Phys. Rev.* 1956. – V.103. – №1. – P. 279.
10. Базаров И.П. Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991.

¹⁾ Как в замечательной пьесе «Тень» Евгения Шварца.

торным

11. *Эткин В.А.* Парадоксы термодинамики. – М.: ВНИИЦ. № гос. Регистр. 76069352. Инв.№Б795542 от 5.10.1979.
12. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. Ч.3. О равновесии гетерогенных веществ.: Пер. с англ. – М.–Л.: Гостехиздат, 1950.
13. *Кедров Б.М.* Парадокс Гиббса. //М.: Наука,1969.
14. *Толмен Р.* Относительность, термодинамика и космология. – М.: Наука, 1974.
15. *Ott H.* //Zeitshr. Phys., 1963. – V.70. – S.75.
16. *Arzelies H.* La crise actuelle de la thermodynamique theorie // Nuovo Cimento, 1966. – 41В. – Р. 61.
17. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967, 544с.
18. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes.//Phys. Rev., 1931.- **237**(14).- Р.405-4 26; **238**(12).- Р.2265-2279.
19. *Эткин В.А.* О единственности движущих сил необратимых процессов. //Журн. физ. хим., 1989. - Т. 63.- № 6.- С. 1660-1662.
20. *Эткин В.А.* О форме законов многокомпонентной диффузии. //Журн. физ. хим.-1994.- Т.68.-№.12.-С.2117-2121
21. *Эткин В.А.* Альтернативная форма обобщенных законов переноса. // ИФЖ, 1999, Т.**72**, № 1, с. 776-782.
22. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960, 128 с.
23. *Эткин В.А.* К термодинамической теории производительности технических систем. // Изв. АН СССР. Энергетика, 2000. – №1. –С.99...106.
24. *Эткин В.А.* К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1990. –Вып.6. –С.120...125.
25. *Эткин В.А.* К неравновесной термодинамике биологических систем. // Биофизика, 1995. –Т.40. – Вып. 3. – С.668...676.
26. *Эткин В.А.* Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Тольятти, 1999, 228 с.
27. *Эткин В.А.* Эксергия как критерий эволюции, равновесия и устойчивости термодинамических систем. // ЖФХ, 1992. – Т.66. –№ 5. – С. 1205...1212.