

В. А. ЭТКИН

ЭНЕРГОДИНАМИКА

СИНТЕЗ ТЕОРИЙ ПЕРЕНОСА И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ



Санкт-Петербург «НАУКА»

УДК 531.1: 532.5:534: 536: 536.2: 536.75: 538.3: 541.1: 621.1

ББК 22.3

Э89

Эткин В. А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). – СПб.: Наука, 2008. – 409 с.

ISBN 978-5-02-025318-6

В монографии предложен системный подход к интеграции наук на основе единой термодинамической (безгипотезной) теории скорости процессов переноса и преобразования любых форм энергии независимо от их принадлежности к той или иной области знания. Теория, названная для краткости энергодинамикой, базируется на введении дополнительных параметров пространственной неоднородности, позволяющих перейти к изучению части через целое и рассматривать объекты с любым конечным числом степеней свободы вплоть до изолированных систем. Обобщая классический термодинамический метод характеристических функций на пространственно неоднородные и локально неравновесные системы, она позволяет осуществить синтез равновесной и неравновесной термодинамики, классической и квантовой механики, теории теплообмена и массообмена, гидродинамики и электродинамики. При этом важнейшие принципы, законы и уравнения этих дисциплин получены дедуктивным путем как логические и математические следствия энергодинамики. Значительное внимание уделено в книге устранению ряда паралогизмов термодинамики, обусловленных ее необоснованной экстраполяцией, и анализу нетривиальных результатов, полученных практически в каждой области приложения энергодинамики.

Книга ориентирована на широкий круг читателей, интересующихся базовыми концепциями современного естествознания, явлениями на стыках наук, проблемами эволюции и альтернативной энергетикой. Она может быть полезной также и для специалистов, заинтересованных в поиске путей преодоления современного кризиса теоретической физики, укреплении концептуальной базы естествознания, в междисциплинарной подготовке студентов и интеграции знаний.

*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 08-08-07014*



ISBN 978-5-02-025318-6

© В.А. Эткин, 2008

© Тольяттинский государственный
университет, 2008

© Издательство «Наука», 2008

ОТ АВТОРА

Современные тенденции развития естествознания в целом достаточно наглядно демонстрируют то, что можно назвать «гносеологической инверсией»: стало более предпочтительным, по образному выражению Р. Фейнмана, «угадывать уравнения, не обращая внимания на физические модели или физическое объяснение» того или иного явления. Ученые перестали тяготиться тем, что их теории не проясняют реальности, они уже не ставят задачей понимание причинно-следственных связей в проявлениях тех или иных законов. Объяснение явлений перестало быть основной функцией науки. В этих условиях появляются, как грибы после дождя, эффектные «теории», обещающие возможность двигаться вспять во времени, преодолевать световой барьер скорости, извлекать энергию из «пустоты» или использовать всю энергию покоя тела, мгновенно перемещаться в пространстве, переходить в «параллельные миры» и т.п. Такие «теории всего и вся» будоражат воображение и богаты на сенсации, однако от них бессмысленно ждать отдачи, поскольку объекты их фантазии находятся далеко за пределами современных возможностей их обнаружения и изучения.

Другая негативная тенденция заключается в стремлении избежать любыми путями пересмотра основ научных дисциплин, поскольку это лишает исследователя столь желанной опоры. Отсюда – попытки уложить новые опытные факты в «прокрустово ложе» старой понятийной системы с помощью всевозможных гипотез и постулатов, и крайне болезненное восприятие узкими специалистами любых (в том числе конструктивных) попыток изменить что-либо в самом фундаменте теорий. Поэтому на такие попытки решаются, как правило, лишь немногие из исследователей, которым, как говорят, «терять больше нечего». Автор этих строк принадлежит к их числу. На протяжении нескольких десятков лет он доказывает необходимость и полезность отказа от ряда устоявшихся заблуждений, приведших к утрате термодинамикой ее былой славы логически безупречной и математически наиболее строгой теории макрофизических процессов. В ряде книг «Термодинамика неравновесных процессов...» (1991), «Основы энергодинамики» (1992), «Термокинетика» (1999) автор на конкретных примерах пытался исправить создавшееся положение.

Этой цели посвящена и настоящая монография, содержащая материалы исследований последних лет.

Автор далек от мысли, что предложенное «безгипотезное» построение энергодинамики и целый ряд нетривиальных ее следствий будут с воодушевлением приняты сторонниками устоявшихся концепций. Поэтому книга ориентирована на непредвзятого читателя, способного к восприятию новых идей и стремящегося не только к расширению, углублению и систематизации накопленных знаний, но и к критическому их осмыслению. Все замечания и предложения таких читателей автор примет с благодарностью.

*Светлой памяти
Александра Адольфовича Гухмана
— «некоронованного короля термодинамики» —
посвящается*

ВВЕДЕНИЕ

Неизбежна критика классических теорий, однако это отнюдь не означает принижения великолепных достижений мастеров науки, чья интуиция вывела нас на правильный путь — нужно только отвести в сторону мусор, который не отваживалась удалить наша чересчур почтительная традиционность.

Макс Борн

Для решения проблем, возникающих на стыках фундаментальных наук, необходима теория, позволяющая единым образом описать физические, химические, биологические, астрофизические и тому подобные свойства и формы движения материального мира. Самые большие научные достижения прошлого были шагами к этой цели. К ним можно отнести объединение земной и небесной механики И. Ньютоном в XVII в., оптики с теорией электричества и магнетизма Д. К. Максвеллом в XIX в., химии и атомной физики в квантовой механике 20 столетия. Значительным шагом на этом пути стало создание теории элементарных частиц и сил, известной как Стандартная Модель, и объединение электромагнетизма со слабыми взаимодействиями.

Однако попытки создания единой теории всех взаимодействий сопровождаются нарастанием негативных тенденций в развитии фундаментальных наук. В этих условиях представляется целесообразным обратиться к термодинамике, о которой А. Эйнштейн отзывался как о «единственной физической теории общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)». Главным достоинством термодинамики всегда было получение огромного множества следствий, относящихся к различным явлениям, на основе небольшого числа первичных принципов (начал), отсутствие необходимости в модельных представлениях о микроструктуре вещества и молекулярном механизме явлений, и, наконец, непреложная справедливость ее следствий. За эти свойства классическую термодинамику издавна называют «королевой наукой». Как справедливо отмечал М. Планк, «это замечательная научная система, детали которой ни по красоте, ни по блестящей законченности не ус-

тупают всей системе в целом». Мощь термодинамического (феноменологического в своей основе) метода общеизвестна. В XX столетии это еще раз проявилось при создании термохимии (В. Нернст, 1929 и др.), биофизики (Паттон А., 1964 и др.), феноменологической теории сверхтекучести (Л. Ландау, 1941), сверхпроводимости (Л. Ландау, В. Гинзбург, 1950) и теории необратимых процессов (Л. Онсагер, 1933, И. Пригожин, 1960 и др.). Как подчеркнул в своей нобелевской лекции И. Пригожин (1978), термодинамические концепции призваны сыграть все возрастающую роль в современном естествознании.

Настоящая книга ставит своей целью обобщение термодинамики и создание на ее основе *энергодинамики*¹ – фундаментальной дисциплины, изучающей общие закономерности *реальных* (протекающих с конечной скоростью) процессов переноса и преобразования *любых форм энергии* независимо от их принадлежности к той или иной области знания. Эта теория призвана «перекинуть мостик» между отдельными естественнонаучными дисциплинами и дать дедуктивное обоснование их основных принципов и законов как следствий единой теории в ее приложении к системам, обладающим тем или иным набором степеней свободы. В таком случае энергодинамика «вырождается» по мере исчезновения некоторых степеней свободы в электродинамику и механику сплошных сред, биохимию и биофизику, гидроаэродинамику и теорию тепломассообмена, классическую термодинамику и механику твердого тела и, в конечном счете, в кинематику точки. Такое (дедуктивное) построение фундаментальных дисциплин приводит, как будет показано далее, к целому ряду нетривиальных следствий практически в каждой области приложения энергодинамики.

Известно, что теоретическая физика как фундамент современного естествознания может быть построена из условия однородности и изотропности времени и пространства (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1940...2004). Однако сами эти условия вытекают из принципа наименьшего действия (Е. Noether, 1918), который также нуждается в обосновании. Поэтому при построении безгипотезной дисциплины, каковой по замыслу является энергодинамика, такой подход не может быть положен в основу. В соответствии с этим мы будем базироваться исключительно на тех положениях, которые не требуют дополнительной экспериментальной проверки.

Предлагаемая читателю книга состоит из нескольких частей. В первой части «Безгипотезное построение теории» (главы 1 и 2) раскрываются особенности энергодинамики как последовательно феноменологической (т.е. опирающейся исключительно на опыт) и дедуктивной (т.е. придерживающейся системного подхода) научной дисциплины, изучающей разнообразные физико – химические, биофизические, космологические и т.п. явления путем сведения их к процессам переноса и преобразования различных форм энергии. В этом разделе дается обоснование целесообразности построения энергодинамики на максимально общей понятийной и концептуальной основе, которой не чужды идеи переноса и необратимости, а также понятия скорости и производительности реальных процессов. При этом

¹ Термин «энергодинамика», предложенный А. Вейником, подчеркивает, что речь в ней идет не только о тепловой форме движения.

обосновывается необходимость расширения пространства переменных для адекватного описания свойств континуальных сред термодинамическими методами, и предлагается простой способ перехода от описания поведения каждого элемента континуума к параметрам системы в целом. Он связан с введением специфических параметров неоднородности систем в целом, определяемых на основе полей термостатических переменных.

Важнейшей особенностью предлагаемого подхода к построению энергодинамики является исключение из ее оснований каких-либо гипотез или постулатов и отказ от идеализации процессов и систем вне рамок их условий однозначности. Такой подход позволил вернуть энергии ее простой и ясный изначальный смысл способности системы к совершению работы. Последующее деление энергии на упорядоченную и неупорядоченную части и введение характеристических функций, выражающихся различными группами параметров неравновесных систем, дает не только количественную, но и качественную характеристику упорядоченности и превратимости различных форм энергии. Обобщение термодинамического метода потенциалов позволило развить математический аппарат энергодинамики, в равной мере пригодный к исследованию реальных процессов с любой степенью необратимости. Особенностью этого аппарата является то, что он привлекает конкретные данные о свойствах исследуемых систем только на заключительной стадии их исследования, и только в качестве своего рода условий однозначности. Это позволяет сохранить основное достоинство термодинамического метода – непреложную справедливость его следствий в пределах применимости указанных условий однозначности. Последующее применение этого метода к различным научным дисциплинам подтверждает уникальность и эвристическую ценность такого подхода.

Во второй части «Фундаментальные дисциплины как следствие энергодинамики (главы 3...8) дается дедуктивное обоснование важнейших принципов, законов и уравнений ряда фундаментальных дисциплин (классической и квантовой механики, равновесной и неравновесной термодинамики, теории тепло-и массообмена, гидро-и аэродинамики, электростатики и электродинамики) как следствий энергодинамики. При этом значительное внимание уделяется анализу тех допущений, которые были изначально заложены в их основание, и выводу их основных уравнений в их отсутствие. Следствием такого (дедуктивного) подхода к построению этих дисциплин явилась возможность получения их важнейших результатов кратчайшим путем, свободным от исторических наслоений, гипотез, постулатов, модельных представлений и соображений молекулярно – кинетического или статистико – механического характера. В механике такими результатами стало обоснование принципа наименьшего принуждения, вывод всех законов Ньютона (включая его закон тяготения) и дальнейшее обобщение всех ее принципов. В квантовой механике таким путем удалось получить важнейшие положения теории на детерминистской основе. В термодинамике это выразилось в обобщении принципа исключенного вечного двигателя на нетепловые и нециклические машины, в нахождении точных аналитических выражений теплоты и работы в неравновесных системах и расширении границ применимости классического термодинамического метода потенциалов. В неравновесной термодинамике такой подход выявил несо-

стоятельность многих положений существующей «квазитермодинамической» теории необратимых процессов и дать последовательно термодинамическое (не опирающееся на гипотезы, постулаты и соображения статистико-механического характера) обоснование всех ее положений, расширить эту теорию на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия, и распространить ее на процессы полезного преобразования энергии в тепловых и нетепловых машинах. В электростатике и электродинамике такой подход позволил дать термодинамический вывод уравнений Максвелла, дополнив их конвективными составляющими токов смещения, обосновать и обобщить законы Кулона и Ома, уточнить закон запаздывания потенциала и дать раздельное описание потоков энергии электрического и магнитного поля.

Однако наиболее ценным результатом этого раздела следует считать возможность методологически единого изложения всех упомянутых дисциплин как следствий энергодинамики, что является весомым вкладом в построение единой теории поля и формирование концептуальных основ современного естествознания.

В третьей части монографии «Негативные последствия экстраполяции термодинамики» (главы 9...13) обнажаются противоречия, возникшие в термодинамике вследствие необоснованной ее экстраполяции за пределы справедливости их базовых концепций. К ним относятся, в частности, вывод о неизбежном «скачке» энтропии при смешении невзаимодействующих и сколь угодно мало различных газов (парадокс Гиббса); возникновение термодинамических неравенств при переходе к необратимым процессам; вывод о нарушении принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода в открытых, спиновых, релятивистских и т.п. системах; распространение запрета на использование тепла окружающей среды на процессы преобразования энергии в открытых системах; заключение о диссипативном характере любых самопроизвольных процессов; теория «тепловой смерти Вселенной», применение релятивистских преобразований к абсолютным величинам, введение отрицательной абсолютной температуры, подмена термодинамической энтропии статистико-информационной, отрицание преемственности квантовой механики по отношению к классической, признание исключительности законов преобразования теплоты, попытки применения теории необратимых процессов к обратимым биологическим процессам и т.д. Здесь показывается, что подобные выводы являются в действительности паралогизмами – ошибочными заключениями, выглядящими правдоподобными в отсутствие экспериментальной проверки полученных выводов. При этом в каждом случае вскрываются истоки возникших трудностей и указывается способ их преодоления с позиций энергодинамики. Такой подход позволяет возратить термодинамике утраченный ею статус теории, следствия которой имеют характер непреложных истин.

В последней, четвертой части книги «Нетривиальные следствия энергодинамики» (главы 14...22) излагаются новые результаты, полученные в ряде фундаментальных дисциплин благодаря расширению возможностей термодинамического метода. Среди них – теория подобия процессов энергопревращения, обобщающая теорию тепловых машин на нетепловые и нециклические двигатели (в том числе мускульные движители биоорга-

низмов); теория производительности технических систем, объединяющая термодинамику с «термозкономикой» и «термодинамикой при конечном времени», теория нелинейных процессов переноса, расширяющая сферу применимости теории необратимых процессов на системы, далекие от равновесия; теория самоорганизации биологических, экологических и космологических систем, обнаруживающая существование в них самопроизвольных антидиссипативных процессов, и, наконец, теория «альтернативов», т.е. нетепловых двигателей, использующих полевые формы энергии и расширяющих перспективы создания «бестопливной» энергетики.

В физической химии таким путем удалось вскрыть векторную природу обратимых химических реакций, объясняющую их сопряжение с процессами метаболизма и вскрыть природу периодического изменения свойств элементов. В неравновесной термодинамике такими результатами стало обобщение существующей теории необратимых процессов переноса на состояния вдали от равновесия некоторые классы нелинейных систем. В механике новыми результатами стало обоснование принципа наименьшего принуждения, теоретический вывод закона тяготения Ньютона и дальнейшее обобщение всех трех принципов созданной им механики. В квантовой механике таким путем удалось получить важнейшие положения теории на детерминистской основе, дополнив их расчетом электронных орбит. В электростатике и электродинамике такой подход позволил обобщить законы Кулона и Ома и вывести уравнения Максвелла, дополнив их конвективными составляющими токов смещения.

В заключение автор считает своим долгом почтить светлую память заслуженных деятелей науки и техники РФ, д-ра физ.-мат. наук А. А. Гухмана и д-ра техн. наук А. И. Андрющенко, привившим в своем ученике любовь к термодинамике и стремление совершенствовать ее.

БЕЗГИПОТЕЗНОЕ ПОСТРОЕНИЕ ТЕОРИИ

Каждая самостоятельная научная дисциплина имеет свой предмет и метод. Содержание развиваемой здесь теории становится достаточно ясным, если приставку «энерго» заменить на «термо». В соответствии с этим энергодинамику можно рассматривать как термодинамический в своей основе метод исследования реальных процессов переноса и преобразования любых форм энергии независимо от их принадлежности к той или иной области знания. Будучи последовательно дедуктивным, этот метод соответствует требованиям системного подхода, одним из которых является изучение части через целое. Он позволял классической термодинамике получать на основе небольшого числа первичных принципов (начал) огромное множество следствий, относящихся к различным явлениям и имеющих в пределах применимости ее исходных понятий статус непреложных истин. Это обуславливало исключительное место термодинамики в ряду других научных дисциплин. Однако с переходом к изучению неравновесных систем с протекающими в них необратимыми процессами такой подход уступил место индуктивному методу исследования, принятому в классической механике и ряде других фундаментальных дисциплин. В ней континуальная среда дробилась на элементарные части, которые можно было бы считать локально равновесными. Этот метод предполагает возможность изучения целого через его элементарные части путем суммирования их экстенсивных свойств. Однако системообразующие свойства реальных объектов в принципе неаддитивны. Поэтому теория необратимых процессов, пришедшая на смену классической термодинамике, по существу отказалась от системного подхода и не достигла полноты и строгости, свойственных классическому термодинамическому методу.

Стремление сохранить достоинства термодинамического метода при его обобщении на нетепловые формы энергии и нестатические процессы побудило нас построить энергодинамику на тех же методологических принципах последовательно феноменологической и дедуктивной теории, что и классическая термодинамика. Однако в основу энергодинамики нами положены не принципы исключенного вечного двигателя, подвергающиеся в настоящее время разносторонней критике, а только те очевидные истины, которые не требуют дополнительной экспериментальной проверки.

Отличен и подход энергодинамики к построению математического аппарата теории. Его суть состоит в использовании всего арсенала теорем

математики, относящихся к данной структуре математической модели исследуемого объекта (вместо того, чтобы самому выковырять средства, необходимые для его исследования). Такой подход в терминологии Н. Бурбаки (1959) называется «структурно-математическим». В его основе лежит классический термодинамический метод потенциалов – характеристических функций, математические операции над которыми определяют все интересующие исследователя свойства объекта исследования. Этот метод обобщается на пространственно неоднородные системы путем введения наряду с обычными (термостатическими) параметрами типа температуры, давления, объема и т.п. специфических параметров пространственной неоднородности. Он опирается на свойства полного дифференциала ряда функций неравновесного состояния и потому носит совершенно общий характер. Что же касается остальных сведений об объекте исследования, то они привлекаются энергодинамикой «со стороны», как своего рода условия однозначности при решении конкретных задач. Благодаря этому все допущения, заложенные исследователем в условия однозначности (гипотезы о структуре вещества, о молекулярном механизме процессов, представления о характере взаимосвязи их свойств и т.п.) не затрагивают сути самой теории – тех соотношений, которые следуют из математических свойств характеристических функций. Такой подход позволяет сохранить основное достоинство термодинамического метода и положить его в основу целого ряда естественнонаучных дисциплин.

Глава 1

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ЭНЕРГОДИНАМИКИ

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 (Гельфер, 1981). 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 (Carnot, 1824). Несколько 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 (Gibbs, 1875) 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 проявля-

ются, в частности, в безуспешных попытках термодинамического разрешения «парадокса Гиббса» – вывода о скачкообразном возрастании энтропии при смешении не взаимодействующих газов и о независимости этого скачка от природы и степени различия этих газов (Шамбадаль, 1967; Кедров, 1969; Гельфер, 1981; Базаров, 1991).

На протяжении XX столетия термодинамика также неоднократно сталкивалась с парадоксальными ситуациями, возникшими при выходе термодинамики за рамки человеческого опыта. Одна из таких ситуаций возникла в связи с ее приложением к релятивистским тепловым машинам (с быстро движущимися источниками тепла) и проявилась в виде утверждения о достижимости в них КПД более высокого, чем у обратимой машины Карно в том же интервале температур (Ott, 1963; Arzelies, 1965; Меллер, 1970; Кричевский, 1970), а также в признании неоднозначности релятивистских преобразований ряда термодинамических величин (Базаров, 1991). Несколько позже не менее парадоксальная ситуация возникла при попытках термодинамического описания систем ядерных магнитов (спиновых систем) с инверсной заселенностью энергетических уровней. Введение для таких состояний понятия отрицательной абсолютной температуры привело исследователей к выводу о возможности полного превращения в таких системах теплоты в работу и невозможности, напротив, полного превращения работы в теплоту, т.е. к «инверсии» основополагающего для термодинамики принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода (Ramsey, 1956; Abragam, 1958; Кричевский, 1970; Базаров, 1991).

Не избежала этой участи и теория необратимых процессов (ТНП), созданная путем экстраполяции классической термодинамики на неравновесные системы с протекающими в них необратимыми (нестатическими) процессами. Трудности возникли прежде всего из-за необходимости внесения в термодинамику изначально чуждых ей идей переноса, некорректности применения уравнений равновесной термодинамики к необратимым процессам ввиду неизбежного их перехода в неравенства; неприменимости классических понятий энтропии и абсолютной температуры к термически неоднородным средам и т.п., что потребовало введения ряда дополнительных гипотез и привлечения извне уравнений баланса массы, заряда, импульса, энергии и энтропии, содержащих время в качестве физического параметра. Еще более серьезные препятствия возникают при попытках обобщения ТНП на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия, где нарушаются соотношения взаимности Онсагера–Казимира (С. Гроот, 1956; R. Mason etc., 1972) и становится несправедливым принцип минимального производства энтропии (Пригожин, 1960; Дьярмати, 1974). Попытки преодолеть эти трудности без какой-либо корректировки концептуальных основ и математического аппарата классической термодинамики оказались безуспешными.

Выход может быть найден в построении энергодинамики на собственной, более общей понятийной и концептуальной основе при максимально бережном отношении к классическому термодинамическому наследию.

1.1. Исключение гипотез и постулатов из оснований теории

Одной из наиболее привлекательных черт термодинамического метода всегда была возможность получения огромного множества следствий, относящихся к различным явлениям, на основе небольшого числа первичных принципов (начал), носящих для термомеханических систем характер опытных законов. Будучи последовательно феноменологическим (т.е. опирающимся на опыт), этот метод позволил выявить основные закономерности разнообразных процессов, не вскрывая их молекулярного механизма и не прибегая к модельным представлениям о строении и структуре исследуемой системы. Не случайно все крупнейшие физики и многие математики прошлого века (Лоренц, Пуанкаре, Планк, Нернст, Каратеодори, Зоммерфельд, Эйнштейн, Борн, Ферми, Нейман, Ландау, Зельдович, Фейнман и другие) значительное место в своих исследованиях уделили термодинамике и, опираясь на нее, достигли многих важных результатов.

Однако в настоящее время термодинамика утратила свое особое положение среди других научных дисциплин. Все чаще приходится слышать о том, что термодинамика имеет такое же отношение к реальным процессам, как и геометрия Евклида – к работе египетских землемеров. Такая точка зрения не лишена оснований. Классическая термодинамика закрытых систем обходилась, как известно, двумя исходными постулатами, принимаемыми за ее «начала» – принципами исключенного вечного двигателя первого и второго рода. Эти принципы носили характер запрета и имели статус эмпирических законов. Однако классическая термодинамика, ограниченная рамками этих двух законов, оказалась не в состоянии справиться с проблемами, возникшими при ее расширении на явления иной природы. Так, с переходом к рассмотрению открытых систем, обменивающихся веществом с окружающей средой, понадобилось знание абсолютной величины энтропии и внутренней энергии вводимого вещества. Для этого понадобилось третье начало, утверждающее обращение их в нуль при абсолютном нуле температур. Позднее углубленный анализ логической структуры термодинамики в трудах К. Каратеодори (1907), Т. А. Афанасьевой–Эренфест (1926), А. А. Гухмана (1947, 1986) и их последователей привел к пониманию необходимости разделения второго начала на два независимых принципа (существования и возрастания энтропии), а также к осознанию важной роли принципа транзитивности равновесия, получившего название «нулевого начала термодинамики» (Гельфер, 1981). С переходом к изучению неравновесных систем с протекающими в них необратимыми процессами оказалось необходимым добавить принцип взаимности Л. Онсагера, который с феноменологических позиций иногда называют «четвертым началом». Дальнейшие исследования выявили принципиальное отличие статистической и феноменологической термодинамики и основополагающую роль для последней принципа самоненарушимости равновесия, которому стали отводить роль ее «общего начала» (И. П. Базаров, 1991). Таким образом, в основе современной термодинамики лежат уже не два, а семь начал! Тем временем число спорных следствий термодинамики, вызывающих сомнение в безупречности ее как теории, постоянно нарастает. Как остроумно заметил по

этому поводу Р. Фейнман, «у нас столько прекрасных начал..., и все-таки у нас не сходятся концы с концами».

Отрицание справедливости принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода в термодинамике открытых систем (М. Мамонтов, 1970); в релятивистской термодинамике (Х. Отт, 1963), в термодинамике спиновых систем (М. Вукалович, И. Новиков, 1968) исключает возможность построения энергодинамики на основе постулатов такого рода, принимаемых за «начала». Глубокая неудовлетворенность исследователей таким положением дел нашло свое отражение в многочисленных попытках построения термодинамики на базе других фундаментальных дисциплин. Наиболее ярко эта тенденция проявилась в «термодинамике реальных процессов» А. Вейника (1968), построенной на целом ряде постулатов квантово-механического характера, в «информационной термодинамике» М. Трайбуса (1970), базирующейся на формализме теории информации, и в «Рациональной механике» К. Трусделла (1975), основанной на топологии. Для всех этих теорий характерен отказ от последовательно феноменологического (т.е. основанного только на опытных фактах) построения теории необратимых процессов, что лишает их основного достоинства классического термодинамического метода – непреложной справедливости его следствий.

Одной из причин такого положения является, на наш взгляд, утрата термодинамикой ее феноменологической природы и усиление роли в ее концептуальных основах соображений статистико-механического характера. Если основоположники статистической механики стремились положить термодинамические законы в основу статистических теорий, то сейчас обычным стало утверждение, будто феноменологическая термодинамика сама нуждается в ее статистико-механическом обосновании (несмотря на то, что в основаниях статистических теорий «имеется много неясностей» (Р. Кубо, 1970). В частности, основоположник теории необратимых процессов (ТНП) Л. Онсагер привлек для обоснования важнейшего положения своей теории – соотношений взаимности – принцип микроскопической обратимости, теорию флуктуаций и дополнительный постулат о линейном характере законов их затухания. Все эти положения явно выходили за рамки термодинамики, поэтому Онсагер не без основания назвал свою теорию «квазитермодинамикой».

Еще более «сильным» допущением стало принятие за основу построения ТНП гипотезы «локального равновесия» (И. Пригожин, 1947). Эта гипотеза предполагает наличие равновесия в элементах пространственно неоднородных систем (несмотря на отсутствие в них необходимого признака равновесия – прекращения каких-либо макропроцессов); возможность описания их состояния тем же набором параметров, что и в равновесии (несмотря на фактическое использование дополнительных переменных – термодинамических сил) и справедливость для этих элементов основного уравнения равновесной термодинамики (несмотря на неизбежный переход его в неравенство в случае необратимых процессов). В результате существующая теория необратимых процессов не достигает полноты и строгости, свойственных классическому термодинамическому методу.

Стремление исключить постулаты из оснований энергодинамики диктует необходимость построения энергодинамики только на тех положениях,

которые не подлежат сомнению и воспринимаются как аксиомы. Одним из таких положений является *«аксиома самоненарушимости равновесия»*, согласно которой система, достигшая равновесия, самопроизвольно выйти из него не может. В отличие от принципа самоненарушимости равновесия (общего начала термодинамики) она не содержит утверждения о том, что термодинамическая система, будучи изолированной, достигает состояния равновесия за конечное время. Эта аксиома отражает лишь то очевидное обстоятельство, что процессы в системе, достигшей равновесия, могут быть порождены только воздействием на нее извне и потому в изолированных системах никогда не наблюдаются. Являясь результатом обобщения опыта, эта аксиома исключает возможность изменения макрофизического состояния системы в результате кратковременных спонтанных отклонений от равновесия (флуктуаций), вызванных микроскопическим движением частиц, составляющих систему. Действительно, если флуктуации не вызывают изменения макроскопических (статистических по своей природе) параметров системы, то их нельзя рассматривать как энергетический процесс, поскольку энергия системы остается при этом неизменной. В этом принципиальное отличие энергодинамики от статистической физики, для которой флуктуационные процессы являются объектом изучения. В то же время аксиома самоненарушимости равновесия допускает существование систем, развивающихся, минуя состояние равновесия, поскольку она не содержит трудно доказуемого утверждения о конечности времени релаксации.

В качестве другого исходного положения энергодинамика привлекает *«аксиому различимости процессов»*. Согласно ей, существуют и могут быть найдены (с помощью всего арсенала экспериментальных средств) процессы, вызывающие специфические, качественно отличимые и несводимые к другим изменения состояния системы. Таковыми в классической термодинамике были изотермический, изобарный, адиабатический и т.п. процессы. Значение этой аксиомы состоит в том, что она позволяет различать процессы не только по причинам, их вызывающим, или по механизму процесса, но и по их последствиям. В дальнейшем будет показано, что этих двух аксиом наряду с экспериментальными данными, лежащими в основе закона сохранения энергии, достаточно для построения внутренне и внешне непротиворечивой теории, обобщающей термодинамику на процессы переноса и преобразования любых форм энергии.

1.2. Отказ от идеализации процессов и систем вне рамок условий однозначности

Современная термодинамика давно переросла первоначальные рамки теории тепловых машин и превратилась в весьма общий макрофизический метод исследования реальных физико-химических процессов в их неразрывной связи с тепловой формой движения. Однако в представлении многих она по-прежнему предстает как полусторастолетней давности теория тепловых машин с ее неизменным «багажом» в виде идеальных циклов и идеальных газов в качестве их рабочих тел. Такая «идеализация в квадрате» в самих основаниях теории повлекла за собой необходимость экстра-

поляции классической термодинамики за строгие рамки применимости ее исходных концепций равновесия и обратимости. Нередко даже в современных учебниках и руководствах по термодинамике в основе ее по-прежнему лежит понятийная система равновесной термодинамики (термостатики), которой чужды идеи переноса, и ее математический аппарат, переходящий в неравенства при рассмотрении реальных (нестатических, необратимых) процессов. Все это привело к утрате ею былой славы логически безупречной и математически наиболее строгой теории, следствия которой имели статус непреложных истин.

Положение будет иным, если удастся получить классическую термодинамику как следствие энергодинамики при бесконечно малой скорости протекающих процессов. Выясним минимальный объем корректив, которые необходимо внести в исходные принципы термодинамики с тем, чтобы избежать ее экстраполяции за строгие рамки применимости ее исходных понятий.

В первую очередь это касается самого понятия *процесс* в связи с существованием в неоднородных системах специфического класса *стационарных необратимых процессов*, при которых локальные параметры системы как объекта исследования остаются неизменными, несмотря на наличие в ней потоков тепла, вещества, заряда и т.п. Стремление сохранить изначальный смысл понятия «процесс» как *последовательности изменений состояния* делает необходимым определить это понятие как *любое пространственно-временное изменение макрофизических свойств объекта исследования*. Тем самым в понятие процесса включаются изменения состояния, связанные с переносом в пространстве присущих системе форм взаимодействия. В таком случае под стационарным процессом будет пониматься *последовательность изменений состояния* в системе отсчета, движущейся вместе с объектом исследования.

Переход к рассмотрению реальных процессов требует также отказа от идеализации процессов, заключенной в понятиях «квазистатический», «обратимый», «равновесный» и т.п. процесс. Понятие «*процесс*» как последовательность изменений состояния объекта исследования и понятие «*равновесие*» как состояние, характеризующееся прекращением каких бы то ни было макропроцессов, являются взаимоисключающими. Устранение этого противоречия требует признания того, что любой нестатический (протекающий с конечной скоростью) процесс связан с нарушением равновесия и потому необратим.

Переход к изучению реальных процессов влечет за собой необходимость изменения и самого предмета исследования термодинамики. Классическая термодинамика, как известно, ограничивалась рассмотрением внутренне равновесных (пространственно однородных) систем, в которых интенсивные параметры типа температуры T , давления p , химического, электрического и т.п. потенциалов во всех точках системы были одинаковы. Это диктовалось не столько простотой описания системы, сколько переходом уравнений термодинамики в неравенства при наличии самопроизвольных изменений параметров системы.

В отличие от нее, энергодинамика рассматривает в качестве объекта исследования пространственно неоднородные (внутренне неравновесные)

системы. Размеры такой системы зависят от масштаба ее неоднородности, поэтому энергодинамика рассматривает самый широкий круг материальных объектов – от наномира до мегамира. При этом энергодинамика не исключает из рассмотрения и такую совокупность взаимодействующих тел, которую с приемлемой точностью можно рассматривать как *замкнутую*. Такова, по современному представлению, Вселенная. Определение системы как *всей интересующей исследователя совокупности взаимодействующих тел и полей* соответствует так называемому *системному подходу*, требующему не только учета системообразующих связей, но и изучения *части через целое*. В этом отношении энергодинамика отличается от классической термодинамики тем, что рассматривает пространственно неоднородные системы. Таким образом то, что в классической термодинамике рассматривалось как «расширенная» система (включающая окружающую среду), в энергодинамике становится лишь ее частью (подсистемой), равно как и сам объект работы. Тем самым энергодинамика с самого начала придерживается общенаучной парадигмы, согласно которой любой материальный объект нельзя лишать его основного свойства – протяженности, а любой протяженный объект – структуры, обусловленной его пространственной неоднородностью.

Особенностью энергодинамики является и то, что она рассматривает всю совокупность взаимодействующих тел или частиц как *единое неравновесное целое*. В этом отношении подход энергодинамики противоположен полевым теориям типа механики, гидродинамики и электродинамики сплошных сред. Эти теории, следуя гипотезе локального равновесия, расчленяют систему на бесконечное множество «равновесных» (пространственно однородных) элементов, полагая при этом, что свойства континуума в целом идентичны их свойствам (так что свойства системы в целом могут быть описаны с помощью подходящих интегралов). Между тем экстенсивные свойства неоднородных систем далеко не всегда аддитивны, т.е. являются суммой свойств отдельных элементов. Прежде всего не аддитивно свойство неоднородных систем совершать полезную работу, которого нет у любой их локально однородной части. В отношении тепловых машин это положение было осознано еще С. Карно (1824) и заложено им в исторически первой формулировке второго начала термодинамики. Согласно ей, «живой силой», т.е. способностью к совершению полезной работы, обладают лишь термически неоднородные среды. О том, насколько важно рассматривать такие среды как единое целое (а не как совокупность термически однородных элементов), свидетельствует само понятие «вечного двигателя 2-го рода», как системы, в структуре которой отсутствуют горячий и холодный источники тепла. Именно поэтому при изучении тепловых машин приходится рассматривать так называемые «расширенные» системы, включающие в себя наряду с источниками тепла теплоприемники (окружающую среду).

Другим неаддитивным свойством пространственно неоднородных сред является протекание в них внутренних релаксационных процессов, приводящих в отсутствие внешнего принуждения к выравниванию плотностей, концентраций, электрических зарядов и т.п. в различных частях такой системы. Такие процессы, однако, отсутствуют в любом элементе континуума, рассматриваемом как локально равновесная часть системы.

Далее, неаддитивными свойствами являются способность ряда систем к «самоорганизации», отсутствующая у любой ее однородной части (С.Кеплен, Э.Эсиг, 1968; И.Пригожин, 1973, 1986), а также явления «синергетизма» (коллективного действия), возникающие лишь на определенном иерархическом уровне организации системы. Сказанное относится вообще к любым структурированным системам, специфические свойства которых обусловлены взаимным расположением и взаимной ориентацией функционально обособленных элементов системы и исчезают при расчленении объекта исследования на эти элементы (Г.Гладышев, 1988). Многие из таких элементов (как, например, макромолекулы и клетки), будучи обособленными, остаются пространственно неоднородными (локально неравновесными) даже при их микроскопических размерах (представляющими собой своего рода «микрокосмос»). Это требует к ним такого же подхода, как и к «расширенным» макросистемам.

Пространственно неоднородные среды могут быть как непрерывными (континуальными), так и прерывно-непрерывными (т.е. разделенными на непрерывные подсистемы мембранами, полупроницаемыми перегородками, вентилями и т.п.); простыми и сложными (т.е. обладающими многими степенями свободы); гомогенными (однородными по составу) и гетерогенными. Все они могут служить объектами энергодинамики, которая тем самым многократно расширяет сферу применимости термодинамических методов.

1.3. Уточнение исходных понятий применительно к реальным процессам и неравновесным системам

Стремление распространить термодинамику на нетепловые формы энергии, не выходя за рамки применимости ее исходных понятий, требует их соответствующего обобщения. Начать целесообразно с понятия *действия*, введенного в механику задолго до открытия закона сохранения энергии. Под действием в механике понимается то, что вызывает изменение количества движения $Md\mathbf{v}_0$, где M – масса системы, $\mathbf{v}_0$ – скорость центра массы. В соответствии с законами механики величина действия выражается произведением силы $\mathbf{F}$ на длительность ее действия dt . Эту величину называют также *импульсом силы*, Н·с. Механическое действие всегда связано с изменением состояния, т.е. с процессом. Обобщая это понятие на немеханические формы движения, будем понимать под действием *количественную меру процесса, связанного с преодолением каких-либо сил*. Произведение действия на скорость перемещения объекта приложения силы $\mathbf{v} = d\mathbf{R}/dt$ характеризует величину *работы* W , Дж. Понятие работы пришло в термодинамику из механики (Л.Карно, 1783; Ж.Понселе, 1826), где она измерялась скалярным произведением вектора результирующей силы $\mathbf{F}$ на вызванное ею перемещение $d\mathbf{R}$ объекта ее приложения (радиуса-вектора $\mathbf{R}$ центра приложения силы)

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{R}.$$

Таким образом, работа рассматривалась как количественная мера воздействия одного тела на другое¹. В последующем в зависимости от природы сил их стали называть механическими, электрическими, магнитными, химическими, ядерными и т.п. Мы будем обозначать силы i -го рода через $\mathbf{F}_i$ по природе носителя данной формы взаимодействия. Силы – величины аддитивные, т.е. суммируемые по элементам массы тела dM , его объема dV , поверхности df и т.д. Это означает, что в простейшем случае они пропорциональны некоторому фактору их аддитивности Θ_i (массе M , объему V , поверхности f и т.д.). Соответственно этому их называют *массовыми, объемными, поверхностными* и т.д. Силы также подразделяются на *внешние* и *внутренние* в зависимости от того, действуют ли они между частями (частицами) системы или между системой и окружающими телами (окружающей средой).

Однако при рассмотрении неравновесных и в особенности пространственно неоднородных сред особое значение приобретает иное свойство сил – наличие или отсутствие у них результирующей $\mathbf{F}$. Чтобы выяснить, от чего зависит наличие или отсутствие последней, учтем, что с позиций механики работа какой-либо силы является единственной мерой воздействия одного тела (частицы) на другое. В общем случае силы i -го рода действуют на частицы разного (k -го) сорта и иерархического уровня материи (ядра, атомы, молекулы, клетки, их соединения, тела и т.п.), обладающие этой формой взаимодействия. Обозначая радиус-векторы этих элементарных объектов приложения силы через $\mathbf{r}_{ik}$, а действующую на них «элементарную» силу через $\mathbf{F}_{ik}$, найдем, что любое i -е воздействие на систему как целое складывается из элементарных работ

$$dW_{ik} = \mathbf{F}_{ik} \cdot d\mathbf{r}_{ik},$$

совершаемых над каждым из них:

$$dW_i = \sum_k \mathbf{F}_{ik} \cdot d\mathbf{r}_{ik} \neq 0. \quad (1.3.1)$$

Очевидно, что результат такого действия будет различен в зависимости от направления элементарных сил $\mathbf{F}_{ik}$ и вызванных ими перемещений $d\mathbf{r}_{ik}$. Рассмотрим вначале случай, когда элементарные силы $\mathbf{F}_{ik}$ вызывают перемещение $d\mathbf{r}_{ik}$ одного знака у объектов её приложения (частиц k -го сорта), т.е. изменяют положение радиуса-вектора $\mathbf{R}_i$ всей совокупности k -х объектов приложения элементарных сил $\mathbf{F}_{ik}$. В таком случае $d\mathbf{R}_i = \sum_k d\mathbf{r}_{ik} \neq 0$, и силы $\mathbf{F}_{ik}$ приобретают результирующую $\mathbf{F}_i = \sum_k \mathbf{F}_{ik}$. Именно такую работу совершают механические системы и технические устройства (машины), предназначенные для целенаправленного преобразования одних видов энергии в другие. Поэтому в технической термодинамике такую работу обычно называют *полезной внешней* или *технической* (А. И. Андрющенко, 1975 и др.). Однако поскольку в общем случае такую работу совершают не

¹ Заметим, что в соответствии с господствующей общенаучной парадигмой существует только взаимодействие (взаимное действие) материальных объектов, так что работа является *наиболее универсальной* мерой воздействия их друг на друга.

только технические устройства, но и биологические, астрофизические и т.п. системы, мы будем называть ее просто *упорядоченной* работой и обозначать через W^e . Работа i -го рода определяется как произведение результирующей силы $\mathbf{F}_i$ на вызванное ею перемещение $d\mathbf{R}_i$ объекта ее приложения:

$$dW_i^e = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i. \quad (1.3.2)$$

В универсальности такого определения работы мы убедимся в гл. 3. Характерной особенностью процесса совершения упорядоченной работы является его *векторный характер*.

Иного рода работа, совершаемая при всестороннем сжатии или расширении газа, в отсутствие в нем градиентов давления ∇p . Рассматривая локальное давление p как механическую силу $\mathbf{p}$, действующую на векторный элемент замкнутой поверхности $d\mathbf{f}$ в направлении нормали $\mathbf{n}$, и применяя к результирующей сил давления $\mathbf{F}_p = \int \mathbf{p} \cdot d\mathbf{f}$ теорему о дивергенции, найдем:

$$\mathbf{F}_p = \int \mathbf{p} \cdot d\mathbf{f} = \int \nabla \cdot \mathbf{p} \cdot dV = 0. \quad (1.3.3)$$

Таким образом, работа всестороннего сжатия равновесной (пространственно однородной) системы ($\nabla \cdot \mathbf{p} = 0$) не связана с преодолением результирующей сил давления, а сам процесс сжатия или расширения не связан с изменением положения тела как целого. С точки зрения механики, в которой работа понималась исключительно как количественная мера превращения энергии из одной формы в другую (например, кинетической в потенциальную), это означает отсутствие при всестороннем сжатии самого процесса *преобразования* энергии. Ввиду отсутствия упорядоченного движения i -го объекта (его перемещения $d\mathbf{R}_i = 0$) такого рода работу мы будем называть в дальнейшем *неупорядоченной* и обозначать через W^u . К этой категории следует отнести и многие другие виды работ, не имеющих результирующей, в частности, работу равномерного ввода в систему k -х веществ (частиц) или заряда, придания компонентам системы импульса относительного движения и т.п.). К этой же категории следует отнести и теплообмен, представляющий собой не что иное как «микроработу» против хаотических межмолекулярных сил. Как мы убедимся в дальнейшем, абсолютная величина удельных неупорядоченных сил F_i / Θ_i имеет смысл *обобщенного потенциала* Ψ_i (абсолютной температуры T , давления p , электрического ϕ , химического μ_k k -х веществ и т.п.). Таким образом, неупорядоченная работа совершается против сил, не имеющих результирующей. Ввиду этого процесс совершения неупорядоченной работы носит скалярный характер, характеризуя перенос энергии в одной и той же форме (без энергопревращения). Именно с такой ситуацией мы сталкиваемся при равновесном теплообмене, равномерной (всесторонней) объемной деформации или равновесном массообмене.

Особую категорию работ представляет работа диссипативного характера W^d . Эта работа совершается упорядоченными силами $\mathbf{F}_i$ против так называемых «сил рассеяния», не имеющих результирующей вследствие

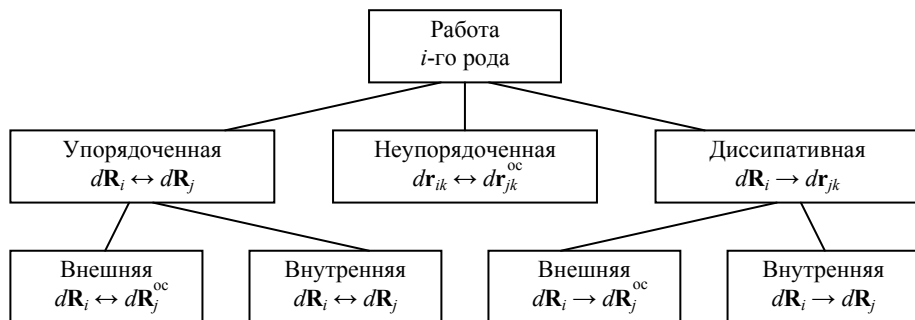


Рис. 1.1. Классификация работ в неравновесных системах.

их хаотической направленности. Поэтому диссипативная работа носит смешанный (скалярно-векторный) характер, т.е. сопровождается переходом *упорядоченных* форм энергии в *неупорядоченные*.

Основанная на различии сил классификация работ для наглядности приведена на рис. 1.1. Как следует из него, работа различается по наличию или отсутствию у преодолеваемых сил результирующей (упорядоченная или неупорядоченная), по их положению (внешняя или внутренняя) и целенаправленности (полезная или диссипативная).

Факт наличия энергопревращения в процессах совершения упорядоченной работы отражен здесь сменой индекса i на $j = 1, 2, \dots, n$ в соответствии с изменением природы преодолеваемых сил. Совершение внешней работы (против сил окружающей среды) отмечено верхним индексом «ос». Эта работа сопровождается передачей части энергии в измененной форме другим телам (окружающей среде). Внутренняя работа оставляет энергию системы неизменной и сопровождается ее превращением из одной формы в другую (как это происходит в колебательных процессах или в циклических химических реакциях типа Белоусова–Жаботинского). В дальнейшем эта классификация работ ляжет в основу классификации форм энергии.

Термин «теплота» в современной технической литературе употребляется в двух смыслах: как функция *состояния* (называемая кратко «*теплотой тела*») и как функция *процесса*, служащая *количественной мерой теплообмена* (и кратко называемая «*теплотой процесса*»)¹. Эта двойственность понимания теплоты возникла исторически в связи с ее рассмотрением как хаотической формы движения (в одном ряду с такими явлениями, как свет, звук, электричество, магнетизм) и сохранилась вопреки многочисленным дискуссиям. Понимание теплоты как формы энергии отразилось в понятии теплоемкости системы. Оно закрепилось также и в теории теплообмена (по принципу: обмениваться можно только тем, чем располагает система). В неравновесных системах такое понимание теплоты диктуется целым рядом тепловых эффектов, вызванных диссипацией (трением, высокочастотным или индукционным нагревом, химическими превращениями). Эти теплоты также не подводятся извне, хотя и относятся к *процессу*. Однако в равновесных системах такого рода тепловые

¹ Термодинамика. Терминология /под ред. И.И. Новикова. М.: АН СССР, 1973. Вып.85.

эффекты отсутствуют, и теплота становится лишь количественной мерой процесса теплообмена. Поэтому в равновесной термодинамике она трактуется часто как энергия в состоянии перехода от одного тела к другому, т.е. как то, что подводится через границы системы извне, но не содержится в самой системе.

Принимая указанную двойственность за объективную реальность, мы будем учитывать как теплоту тела, так и теплоту процесса, обозначая первую во избежание путаницы через U_T , а вторую – через Q , и, применяя для бесконечно малых приращений любой функции состояния (в том числе U_T) знак полного дифференциала d , а для элементарных количеств теплоты dQ как функций процесса – знак неполного дифференциала δ (С. Neuman, 1875). Этот же знак неполного дифференциала мы будем употреблять и для работы δW , когда она становится зависящей от пути процесса (т.е. функцией процесса).

Невозможность свести теплоту процесса лишь к «одной из форм энергообмена» (К. Путилов, 1971), а также существование в открытых системах еще одного вида энергообмена (массообмена) вынуждает вообще отказаться в неравновесных системах от классического деления энергообмена на *теплоту* и *работу*. Осознание принципиального различия в неравновесных системах *упорядоченных* и *неупорядоченных* видов работы требует отнесения теплообмена к той же категории неупорядоченных работ (против сил, не имеющих результирующей, подобно работе диссипативного характера). Трактовка теплообмена как своего рода «микроработы» против хаотически направленных межмолекулярных сил отражает понимание различия объема этих понятий и подчеркивает понимание работы как единой количественной меры воздействия одних материальных объектов на другие.

В изложенном порядке идей становится определеннее смысл и место понятия *энергии*. Термин «энергия» (от греческого «деятельность») был введен в механику в начале XIX столетия авторитетным английским физиком Т. Юнгом вместо понятия «живой силы» и означал работу, которую может совершить система тел при их торможении или переходе из данной конфигурации в «нулевую» (принятую за исходную). В соответствии с этим энергия делилась на кинетическую E^k и потенциальную $E^п$. Термин «потенциальная» означал, что эта энергия может быть реализована в форме работы только с возникновением относительного движения взаимодействующих тел, т.е. с изменением их взаимного положения. Сумма кинетической и потенциальной энергии в изолированной (замкнутой) системе не оставалась постоянной в силу известного явления «диссипации» (рассеяния) энергии, вызванного совершением неупорядоченной работы против сил рассеяния (трения). Вследствие диссипации реальные системы (с трением) самопроизвольно утрачивали свою способность совершать внешнюю работу. Это означало лишь одно – переход энергии как макроскопически упорядоченной формы движения в скрытую (микроскопическую) форму движения (взаимодействия). Позднее, с появлением термодинамики, эта точка зрения получила подкрепление в доказательстве существования у тел внутренней энергии U . Это позволило сформулировать закон сохранения полной энергии, под которой стали понимать

сумму кинетической E^k , потенциальной $E^п$ и внутренней U энергии изолированной системы:

$$(E^k + E^п + U)_{из} = \text{const.} \quad (1.3.4)$$

Однако при этом понятие энергии утратило свой изначальный смысл способности системы к совершению внешней работы, соответствующий этимологии словосочетания «эн» (внешний) и «эргон» (работа). Действительно, внутренняя энергия U в силу второго закона термодинамики не может быть целиком превращена в работу. По этой причине энергия реальных систем перестала определяться величиной совершенной полезной работы. Да и сама работа перестала быть полным дифференциалом, поскольку стала зависимой от пути и скорости процесса (определяющих диссипацию), а не только от начального и конечного состояния системы. Чтобы упростить ситуацию, в механике было введено условное понятие *консервативной* системы, для которой сумму кинетической и потенциальной энергии можно было считать величиной сохраняющейся и зависящей только от начального и конечного состояния системы. Однако при этом все выводы, вытекающие в механике из закона сохранения энергии, ограничивались, естественно, только консервативными системами.

Это породило известную неопределенность понятия энергии, не преодоленную до сих пор. Читатель обычно бывает очень удивлен, не находя в физических справочниках и энциклопедиях более содержательного определения этого понятия, чем философская категория «общей количественной меры всех видов материи». Как заметил с горечью А. Пуанкаре, «мы не можем сказать об энергии ничего сверх того, что существует нечто, остающееся неизменным». Для величины, которая связывает воедино все явления окружающего нас мира, такое определение является совершенно недостаточным, тем более что в изолированных системах оставались неизменными не только энергия, но и масса, импульс, заряд и момент количества движения!

Предложенное энергодинамикой определение работы через действие и ее понимание как единственной количественной меры воздействия одних тел на другие позволяет вернуть энергии ее простой и ясный смысл способности системы к совершению работы. Однако теперь энергия становится количественной мерой всех (упорядоченных и неупорядоченных, внешних и внутренних, полезных и диссипативных) работ, которые может совершить система. Это очень близко к данному К. Максвеллом определению энергии как «сумме всех действий, которые может оказать система на окружающие ее тела». Обоснование внешней непротиворечивости и целесообразности такого подхода будут даны в последующих главах.

1.4. Обобщение термодинамической классификации процессов.

Теорема о числе степеней свободы

Переход к рассмотрению неравновесных систем с протекающими в них самопроизвольными процессами требует обобщения и самого термодинамического принципа *классификации процессов*. Дело в том, что в пространственно неоднородных системах одни и те же изменения состояния (например, нагрев тела) могут быть вызваны как внешним теплообменом, так и появлением внутренних источников тепла трения, химических реакций, высокочастотным нагревом, перемагничиванием и т.п. Точно так же объемную деформацию системы можно вызвать не только совершением работы сжатия, но и самопроизвольным расширением в пустоту. Следовательно, в энергодинамике процессы должны классифицироваться независимо от того, чем вызваны те или иные изменения состояния – внешним энергообменом или внутренними (в том числе релаксационными) процессами.

В этом отношении энергодинамика отличается как от физической кинетики, которая классифицирует процессы по причинам, их вызывающим (различая, в частности, концентрационную диффузию, термодиффузию и бародиффузию), так и от теории теплообмена, которая различает процессы по механизму переноса энергии (деля его на кондуктивный, конвективный и лучистый). В энергодинамике процессы будут классифицироваться по их *последствиям, т.е. по особым, феноменологически отличимым и несводимым к другим изменениям состояния, которые они вызывают*. Такие процессы мы для краткости будем называть *независимыми*. К ним относятся, в частности, изохорный, изобарный, изотермический и адиабатический процессы, рассматриваемые теплофизикой. Таков и *теплопроцесс* (К. Путилов, 1971), под которым мы будем понимать изменение внутренней тепловой энергии тела U_{τ} , независимо от того, чем оно вызвано – теплообменом или внутренними источниками тепла. Таковы и другие процессы, например, процесс изменения состава системы, который может быть вызван как диффузией веществ через границы системы, так и химическими реакциями внутри системы.

Принятие принципа классификации процессов, основанного на их различимости, предъявляет особые требования к выбору их «координаты», т.е. *физической величины, изменение которой является необходимым и достаточным признаком протекания этого процесса*. Эти требования состоят в выборе в качестве координаты процесса только такого параметра, который *не изменяется* при одновременном протекании в тех же элементах пространства других, так же независимых процессов. Именно отсюда вытекало в классической термодинамике требование неизменяемости энтропии как координаты теплообмена в адиабатических процессах, равно как и само требование обратимости процессов, т.е. отсутствия самопроизвольных изменений энтропии, не связанных с внешним теплообменом.

Использование принципа классификации процессов по их последствиям и аксиома их различимости позволяют обосновать одно довольно очевидное, но принципиально важное положение, согласно которому *число*

независимых координат, определяющих состояние любой (равновесной или неравновесной) энергодинамической системы, равно числу ее степеней свободы, т.е. числу независимых процессов, протекающих в ней.

Это положение (или теорема) легко доказывается «от противного». Поскольку под термодинамическим процессом понимается изменение свойств системы, выраженных параметрами состояния, то при их протекании с необходимостью изменяется хотя бы один из них. Предположим, однако, что при протекании какого-либо независимого процесса с необходимостью изменяются несколько координат состояния. Тогда, очевидно, эти координаты не будут независимыми, что противоречит исходной посылке. Предположим теперь, что какая-либо из координат изменяется с необходимостью при протекании нескольких процессов. Тогда, очевидно, эти процессы не будут независимыми, поскольку они вызывают одни и те же изменения свойств системы, что также противоречит исходной посылке. Остается заключить, что *любому* (равновесному или неравновесному, квазистатическому или нестатическому) *независимому процессу соответствует единственная независимая координата состояния*. Такие координаты в общем случае величины экстенсивные, поскольку каждая из них в отсутствие других степеней свободы определяет энергию системы – величину также экстенсивную.

Доказанное положение определяет *необходимые и достаточные условия* однозначного (детерминированного) задания состояния той или иной системы. Поэтому для удобства ссылки его целесообразно назвать *принципом определенности* состояния. Этот принцип позволяет избежать как «недоопределения», так и «переопределения» системы¹, что является главным источником методологических ошибок и парадоксов современной термодинамики (Эткин, 1979, 1991). Далеко не очевидно, например, «недоопределение» состояния континуума, к которому приводит принятие гипотезы локального равновесия. Эта гипотеза исключает необходимость присутствия в основном уравнении неравновесной термодинамики градиентов температур, давлений и других обобщенных потенциалов (т.е. термодинамических сил) на том основании, что в элементах объема предполагается равновесие. С другой стороны, не очевидно и «переопределение» континуальной среды, вызванное приписыванием ей бесконечного числа степеней свободы несмотря на то, что число протекающих в ней макропроцессов конечно.

В свою очередь, доказанная теорема позволяет конкретизировать понятие *энергодинамического состояния* системы, под которым понимается совокупность только таких свойств, которые характеризуются набором строго определенного количества координат состояния. Это означает, что такие свойства системы, как цвет, вкус, запах и т.п., которые не характеризуются с количественной и качественной стороны параметрами состояния, не могут считаться энергодинамическими. Это относится, в частности, и к «обонятельным», «осязательным» и т.п. степеням свободы системы, произвольно введенным А. Вейником (1968) .

¹ Т.е. попыток описать состояние системы недостающим или избыточным числом координат.

Одним из следствий принципа определенности является необходимость введения дополнительных координат состояния в системах, где наряду с процессами внешнего энергообмена наблюдаются внутренние (релаксационные) процессы, стремящиеся приблизить систему к состоянию равновесия. Без введения таких переменных невозможно построение теории, охватывающей весь диапазон реальных процессов – от квазиобратимых до предельно необратимых.

1.5. Расширение пространства переменных с введением параметров неравновесности и неоднородности

Факт протекания в неравновесных системах векторных процессов релаксации (выравнивания температур, давлений, концентраций и т.п.) требует введения специфических параметров пространственной неоднородности, характеризующих состояние континуальных сред как целого. Для этого необходимо, однако, изыскать способ перехода от функций распределения (полей) плотности

$$\rho_i = d\Theta_i / dV$$

каких-либо экстенсивных физических величин Θ_i к параметрам системы в целом, которыми только и оперирует термодинамика. Этот переход можно осуществить подобно тому, как в механике переходят от описания движения отдельных точек к движению центра масс системы. Чтобы легче понять суть такого перехода, рассмотрим произвольную континуальную среду, характеризующуюся неравномерным распределением по объему системы V плотности $\rho_i = \rho_i(\mathbf{r}, t)$ энергоносителей¹. Это иллюстрируется рис. 1.2, на котором изображено произвольное распределение плотности $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ как функции пространственных координат (радиуса-вектора точки поля $\mathbf{r}$) и времени t . Как следует из рисунка, при отклонении распределения Θ_i от равномерного (горизонтальная линия) некоторое количество этой величины (помеченное на рисунке звездочкой) переносится из одной части системы в другую, что вызывает смещение центра этой величины из первоначального положения $\mathbf{R}_{i0}$ в текущее $\mathbf{R}_i$. Положение центра какой-либо экстенсивной величины Θ_i , задаваемое радиусом-вектором $\mathbf{R}_i$, определяется известным выражением:

$$\mathbf{R}_i = \Theta_i^{-1} \int_V \rho_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} dV, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1.5.1)$$

В однородном состоянии той же системы положение $\mathbf{R}_{i0}$ центра величины Θ_i можно найти, вынося $\rho_i = \rho_{i0}(t)$ в выражении (1.5.1) за знак интеграла:

¹ Под энергоносителем понимается материальный носитель i -й составляющей энергии, количественной мерой которого служит физическая величина Θ_i . Так, масса k -го вещества M_k является носителем энергии покоя; заряд Θ_e – носителем электростатической энергии системы; импульс компонента $M_k \mathbf{v}_k$ – носителем ее кинетической энергии и т.п.

$$\mathbf{R}_{i0} = \Theta_i^{-1} \int_V \rho_{i0}(t) \mathbf{r} dV = V^{-1} \int_V \mathbf{r} dV. \quad (1.5.2)$$

Таким образом, состояние пространственно неоднородной системы характеризуется возникновением специфических «моментов распределения» $\mathbf{Z}_i$ энергоносителей Θ_i :

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}) = \int_V [\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(t)] \mathbf{r} dV. \quad (1.5.3)$$

Одним из таких моментов является вектор электрического смещения $\mathbf{D} = \Theta_e \Delta \mathbf{R}_e$, где Θ_e – электрический заряд, $\Delta \mathbf{R}_e$ – смещение его центра.

В выражении (1.5.3) с особой очевидностью проступает то обстоятельство, что параметры пространственной неоднородности $\mathbf{Z}_i$ являются величинами аддитивными и суммируются при условии, когда величина $\rho_{i0}(t)$ остается одной и той же в различных частях неоднородной системы. Это следует из сохранения интеграла (1.5.3) при его разбиении на части с объемом $V' < V^1$. Однако эти параметры обращаются в нуль при «стягивании» системы в материальную точку, когда $\rho_i(\mathbf{r}, t) \rightarrow \rho_{i0}(t)$. Это происходит в полном соответствии с теоремой о числе степеней свободы, поскольку в материальных точках процессы перераспределения плотностей $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ отсутствуют. Тем самым еще раз подтверждается то обстоятельство, что совокупность элементов континуума, рассматриваемая как неравновесная в целом система, обладает дополнительными степенями свободы.

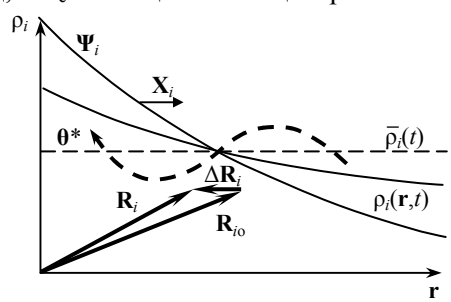


Рис. 1.2. К образованию момента распределения.

Для любой однородной изолированной системы величина $\mathbf{R}_{i0}$ остается неизменной, поскольку протекание в них каких-либо процессов невозможно. Поэтому для таких систем $\mathbf{R}_{i0}$ можно принять за начало отсчета $\mathbf{r}$ или $\mathbf{r}_i$ и положить равным нулю ($\mathbf{R}_{i0} = 0$). В таком случае вектор $\mathbf{R}_i$ будет определять смещение центра величины Θ_i от его положения в состоянии внутреннего равновесия рассматриваемой системы, и момент распределения какой-либо величины Θ_i в ней примет вид:

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i \mathbf{R}_i. \quad (1.5.4)$$

При этом момент $\mathbf{Z}_i$ становится абсолютной экстенсивной мерой пространственной неоднородности системы по любому из ее свойств, подобно

¹ При симметричных распределениях плотности $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ какого-либо параметра, например, профиля скорости жидкости в трубах, выражение (1.5.3) следует интегрировать по кольцевым, сферическим и т.п. слоям с $V' > 0$, в пределах которых функция $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ монотонно возрастает или убывает.

таким абсолютным параметрам классической термодинамики, как масса, объем, энтропия и т.п.

Как следует из (1.5.2) и (1.5.3), образование момента распределения $\mathbf{Z}_i$ обусловлено исключительно смещением центра величины Θ_i и не связано с изменением самой этой величины. Следовательно, выражение полного дифференциала функции $\mathbf{Z}_i = \mathbf{Z}_i(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$ имеет вид:

$$d\mathbf{Z}_i = (\partial\mathbf{Z}_i/\partial\Theta_i)d\Theta_i + (\partial\mathbf{Z}_i/\partial\mathbf{R}_i)d\mathbf{R}_i, \quad (1.5.5)$$

откуда следует, что

$$\Theta_i = \nabla \cdot \mathbf{Z}_i \text{ и } \rho_i = \nabla \cdot \mathbf{Z}_{iv}, \quad (1.5.6)$$

где $\mathbf{Z}_{iv} = \partial\mathbf{Z}_i/\partial V$ – момент распределения в единице объема системы.

В случае дискретных систем интегрирование по объему системы заменяется суммированием по элементам $d\Theta_i$ величины Θ_i :

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i \mathbf{R}_i = \sum_i \mathbf{r}_i d\Theta_i, \quad (1.5.7)$$

где $\mathbf{r}_i$ – радиус-вектор центра элемента $d\Theta_i$. Поэтому выражения (1.5.4) – (1.5.6) остаются в силе и для систем с дискретным распределением зарядов, полюсов, элементарных частиц и т.п. Изменяется только геометрический смысл вектора $\Delta\mathbf{R}_i$, который для симметричных распределений определяется суммой смещений $\Delta\mathbf{r}_i$ всех элементов $d\Theta_i$. Наглядным примером является «стягивание» к центру потока импульсов частиц движущейся жидкости при формировании профилей скорости турбулентного или ламинарного движения в каналах (образование и утолщение «пограничного слоя»).

Явный учет пространственной неоднородности исследуемых систем играет решающую роль в дальнейшем обобщении термодинамического метода исследования на неравновесные системы. Дело в том, что именно пространственная неоднородность объектов природы является причиной протекания в них разнообразных процессов. Отсюда та исключительная роль, которую приобретают моменты распределения $\mathbf{Z}_i$ как мера отклонения системы в целом от внутреннего равновесия i -го рода. Введение таких параметров позволяет устранить основной недостаток неравновесной термодинамики – отсутствие в ней экстенсивных переменных, сопряженных с градиентами температуры, давления и т.п. Известно, что классическая термодинамика оформилась в самостоятельную дисциплину именно после того, как Р. Клаузиусу удалось найти координату (энтропию), сопряженную с температурой так же, как давление – с объемом, и тем самым дать детерминированное описание простейших термомеханических систем. Подобную же роль в становлении энергодинамики играют моменты распределения $\mathbf{Z}_i$. Позже мы увидим, что они сопряжены с основными параметрами, вводимыми неравновесной термодинамикой – термодинамическими силами – так же, как обобщенные потенциалы и координаты в равновесной термодинамике. Именно они делают описание неоднородных сред детерминированным, позволяя естественным путем ввести понятие обобщенной скорости какого-либо процесса (потока) как их производных

по времени. Они позволяют дать наглядное представление о таких параметрах, как векторы электрического смещения в электродинамике, и обобщить их на явления иной физической природы. В механике параметры Z_i имеют размерность действия (Θ_i – импульс тела, R_i – смещение его от равновесного положения), придавая физический смысл этому понятию. Именно эти параметры позволяют дать аналитическое выражение работоспособности системы, определив тем самым понятие энергии системы. Использование таких параметров дает четкое представление о степени упорядоченности системы, позволяет предложить универсальный критерий эволюции неравновесной системы и т.п. Перефразируя высказывание М. Планка об энтропии, можно с уверенностью сказать, что именно моменты распределения являются теми параметрами, с которыми «стоит и падает» вся неравновесная термодинамика.

1.6. Классы неравновесных процессов и их координаты

Выражение (1.5.5) указывает на протекание в пространственно неоднородных средах двух категорий процессов, каждая из которых имеет свою группу независимых переменных. Первая из них, протекающая в условиях $R_i = \text{const}$, состоит в равномерном изменении физической величины Θ_i во всех частях системы. Эти процессы напоминают равномерное выпадение осадков на неровную (в общем случае) поверхность. Такова, в частности, перестройка поля давлений в столбе жидкости при изменении давления на свободную поверхность. К процессам этого рода относятся также фазовые переходы в эмульсиях, гомогенные химические реакции, ядерные превращения и подобные им скалярные процессы, если вызванные ими изменения состава одинаковы во всех частях системы. Мы будем называть их в дальнейшем *равномерными процессами* независимо от того, чем вызвано увеличение или уменьшение количества того или иного энергоносителя Θ_i (и соответствующего ему движения) – внешним энергообменом или внутренними релаксационными явлениями. Предельным случаем таких процессов являются обратимые (равновесные) процессы теплообмена, массообмена, объемной деформации и т.п., которые благодаря своей квазистатичности практически не нарушают пространственной однородности системы.

Процессы, характеризуемые вторым слагаемым (1.5.5), протекают в условиях постоянства параметров Θ_i и состоят в перераспределении их между частями (областями) неоднородной системы. Они сопровождаются уменьшением, например, энтропии S' , массы M' , ее импульса P' , занимаемого ею объема V' и т.д. в одних частях системы, и их увеличением – в других. Эти процессы связаны с изменением положения центра R_i величины Θ_i внутри системы и напоминают перекачку текучих материалов из одной части сосуда в другую. Поэтому мы будем называть их *процессами перераспределения*. Такие процессы всегда неравновесны, даже если они осуществляются бесконечно медленно (квазистатически), поскольку система при этом остается пространственно неоднородной. Такого рода изменения состояния вызывает, например, полезная внешняя работа, производимая внешними силами, процессы неравновесного энергообмена, вызывающие неравномерное измене-

ние координат Θ_i внутри системы, и векторные процессы релаксации, сопровождающиеся выравниванием температур, давлений, химических и других потенциалов системы. Все процессы такого рода носят направленный (упорядоченный) характер, что отличает полезную работу от работы равномерного (квазистатического) ввода вещества, заряда и т.п. или работы расширения. Согласно (1.3.2), координатами данной категории процессов являются векторы смещения $\mathbf{R}_i$. Эти координаты следует отнести к *внешним параметрам* системы, поскольку они характеризуют *положение* центра энергоносителя Θ_i в целом относительно внешних тел (окружающей среды) точно так же, как центр массы системы $\mathbf{R}_m$ или ее центр инерции $\mathbf{R}_w$.

В ряде систем, например, в ферромагнетиках, протекают дополнительно процессы *переориентации* магнитных доменов, электрических и магнитных диполей, осей вращения тел и т.п. В микромире это проявляется, например, в установлении единой ориентации спинов, в макросистемах – в спонтанном намагничивании ферромагнетиков, в мегамире – в выстраивании в одной (в близкой к экваториальной) плоскости спиралей галактик, пояса астероидов, орбит планет солнечной системы, их спутников и т.д. Системы, в которых протекают такого рода процессы, мы будем называть в дальнейшем для краткости *ориентируемыми*. К ним относятся и тела, обладающие анизотропией формы.

Процессы переориентации также не сводимы к процессам переноса и перераспределения, что требует нахождения их специфических координат. С этой целью обратим внимание на то, что вектор $\mathbf{R}_i$ может быть выражен произведением базисного (единичного) вектора $\mathbf{e}_i$, характеризующего его направление, на модуль $R_i = |\mathbf{R}_i|$ этого вектора. Поэтому полное изменение вектора смещения $\mathbf{R}_i$ может быть представлено в виде суммы двух слагаемых:

$$d\mathbf{R}_i = \mathbf{e}_i dR_i + R_i d\mathbf{e}_i, \quad (1.6.1)$$

где слагаемое $\mathbf{e}_i dR_i = dS$ характеризует удлинение вектора $\mathbf{R}_i$, а слагаемое $R_i d\mathbf{e}_i$ – его поворот.

Представим теперь величину $d\mathbf{e}_i$, характеризующую изменение направления момента распределения, через вектор угла поворота Φ , нормальный к плоскости вращения, образованной векторами $\mathbf{e}_i$ и $d\mathbf{e}_i$. Тогда $d\mathbf{e}_i$ определится внешним произведением $d\Phi_i \times \mathbf{e}_i$ векторов $d\Phi_i$ и $\mathbf{e}_i$, так что последнее слагаемое в (1.6.1) примет вид $\Theta_i R_i d\mathbf{e}_i = d\Phi_i \times \mathbf{Z}_i$. Это означает, что координатой процесса этого рода является изменение угла Φ_i , характеризующего ориентацию момента распределения $\mathbf{Z}_i$ системы как целого.

Поскольку дальнейшее разложение вектора $\mathbf{Z}_i$ невозможно, все протекающие в неоднородных системах процессы можно разделить на три группы: *процессы равномерные, перераспределения и переориентации*, координатами которых являются соответственно переменные Θ_i , S_i и Φ_i . Это соответствует выражению полного дифференциала моментов распределения:

$$d\mathbf{Z}_i = (\partial \mathbf{Z}_i / \partial \Theta_i) d\Theta_i + (\partial \mathbf{Z}_i / \partial S_i) dS_i + (\partial \mathbf{Z}_i / \partial \Phi_i) d\Phi_i. \quad (1.6.2)$$

В соответствии с теоремой о степенях свободы это означает, что и любая функция состояния пространственно неоднородной системы в целом

также определяется в общем случае всем комплексом переменных Θ_i , S_i и Φ_i . Это принципиально отличает энергодинамику от классической термодинамики и теории необратимых процессов, в которых состояние системы определяется исключительно набором термостатических переменных Θ_i .

Предпринятое расширение пространства переменных с введением векторных координат $\mathbf{R}_i$ позволяет отразить не только количественные, но и *качественные* изменения различных форм энергии. Протекание в системах наряду со *скалярными процессами* (с координатами Θ_i) *векторных процессов* (с координатами $\mathbf{R}_i$) означает, что в таких системах совершается в общем случае как *упорядоченная* W^e , так и *неупорядоченная* W^u работа. При этом становится ясным, что необратимость реальных процессов, связанная с диссипацией энергии (т.е. с потерей способности к совершению упорядоченной работы), проявляется в *скаляризации* процесса, т.е. в утрате им векторной природы. Кроме того, появляется возможность различать в дальнейшем процессы *энерготеноса* (т.е. переноса энергии между телами в одной и той же форме) и процессы *энерготенерождения* (т.е. превращения энергии из одной формы в другую). Как будет показано в последующих главах, энерготенос связан с совершением неупорядоченной работы, энерготенерождение – с совершением работы упорядоченной.

Этого в принципе достаточно, чтобы построить единую (междисциплинарную) теорию реальных процессов, позволяющую исследовать любые системы (термодинамические и нетермодинамические, простые и сложные, закрытые и открытые, однородные и неоднородные, изолированные и неизолированные, стремящиеся к равновесию и развивающиеся минуя равновесие), не выходя за строгие рамки применимости ее исходных понятий.

Глава 2

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ТЕОРИИ

Как показывает практика, изучение какой-либо научной дисциплины и особенно овладение ею в той мере, которая необходима для самостоятельной работы, проходит наиболее успешно, если читатель сразу знакомится с развитием идей и критическим изложением существующего положения, с принципиальными основами дисциплины и общими методами решения частных задач. Поэтому в этой главе наряду с кратким историческим обзором мы рассмотрим специфические особенности энергодинамики, позволяющие применять ее математический аппарат к простым и сложным, закрытым и открытым, однородным и неоднородным, замкнутым и незамкнутым, стремящимся к равновесию и развивающимся минуя равновесие системам.

2.1. Закон сохранения полной энергии

В основе классической термодинамики лежит, как известно, принцип эквивалентности теплоты Q и работы W . Основоположник термодинамики Р.Клаузиус сформулировал этот принцип следующим образом: «Во всех

случаях, когда в круговом процессе из теплоты появляется работа, тратится пропорциональное работе количество тепла, и, наоборот, при затрате той же работы получается то же количество тепла» (Clausius, 1876). Если теплоту и работу измерять в одних и тех же единицах системы СИ, этот принцип можно выразить в виде соотношения:

$$W_{\text{ц}} / Q_{\text{ц}} = \oint dW / \oint dQ = 1, \quad (2.1.1)$$

где $W_{\text{ц}}$, $Q_{\text{ц}}$ – совершенная за цикл работа и подведенное тепло; dW , dQ – их элементарные количества на отдельных участках рассматриваемого кругового процесса.

Если учесть принятое в термодинамике правило знаков (совершенная системой работа и подведенное к ней тепло положительны), то выражение (2.1.1) можно переписать в виде:

$$\oint (dQ - dW) = 0. \quad (2.1.2)$$

Р. Клаузиус первым обратил внимание на то, что данный результат не зависит от пути рассматриваемого процесса. Это позволило ему использовать известную математическую теорему о криволинейных интегралах, которая устанавливает, что если круговой интеграл от произвольной дифференциальной формы (в данном случае $dQ - dW$) обращается в нуль по любому замкнутому пути в некотором пространстве переменных, то подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал функции этих переменных U :

$$dU = dQ - dW \text{ или } dQ = dU + dW. \quad (2.1.3)$$

Р. Клаузиус не конкретизировал пространства переменных, в котором он рассматривал круговой интеграл (2.1.2), поскольку координата теплообмена (энтропия) еще не была им найдена. Поэтому он назвал функцию U изначально «полной теплотой тела», понимая под ней сумму теплоты, полученной телом извне, и теплоты, выделившейся вследствие совершения «работы дисгрегации» (диссипативного характера). Это вызвало определенную путаницу понятий, поскольку придавало теплоте и работе дисгрегации статус функций состояния. Поэтому в отношении функции U возникла довольно оживленная дискуссия. В частности, В. Томсон рекомендовал для величины U термин «механическая энергия тела в данном состоянии». Впоследствии за этой величиной закрепился термин «внутренняя энергия». Будучи функцией состояния системы, эта функция не зависела от движения или положения системы относительно окружающей среды. В таком случае изоляция системы от внешней среды ($Q, W = 0$) оставляла эту функцию неизменной. На этом основании выражение (2.1.3) стали рассматривать в классической термодинамике как частный случай *закона сохранения энергии*, именуемый первым началом термодинамики.

Поскольку классическая термодинамика с момента ее возникновения ограничилась описанием поведения внутренне равновесных (пространственно однородных) систем, параметры которых одинаковы во всех ее частях, все виды работ, которые могла совершать такая система, носили *неупорядоченный* характер (см. главу 1). Такова, в частности, работа всестороннего сжатия dW_p , выражаемая произведением абсолютного давления p на изменение объема dV . В таком случае функция U действительно имела смысл рассеянной части энергии, что соответствовало закону сохранения энергии в форме (1.3.4). Однако в более общем случае неравновесных и тем более пространственно неоднородных систем это далеко не так. В частности, химическая и ядерная энергия гомогенных систем также частично превратима в другие формы, хотя они тоже не зависят от положения системы относительно окружающих тел, т.е. относятся к внутренней энергии. Ситуация еще более осложнилась с переходом к изучению пространственно неоднородных сред, в частности, так называемых «расширенных» систем, включающих в себя окружающую среду. Такие системы могут совершать определенную полезную работу до установления в них внутреннего равновесия. К ним можно отнести также поляризованные и намагниченные тела, находящиеся во внешних силовых полях. Во всех этих случаях внутренняя энергия U перестала быть той «рассеянной» частью энергии, которая имелась в виду в уравнении (1.3.4).

Все это побуждает к поиску более общего обоснования закона ее сохранения. Привлечем с этой целью результаты тех экспериментов по установлению принципа эквивалентности теплоты и работы, которые относились к неравновесным системам с протекающими в них релаксационными процессами. Их специфика состояла в том, что в них теплота получалась путем трения (диссипации). К ним относятся классические опыты Джоуля, в частности, эксперимент с калориметром и мешалкой, приводимой в движение падающим грузом; его же эксперимент с нажимом Прони, тормозящим вращающийся барабан–калориметр (1843–1878); опыты Гирна с расплющиванием свинца на наковальне падающим молотом (1859); опыты Ленца с соленоидом, разряжающимся на активном сопротивлении в сосуде – калориметре (1872) и многие другие эксперименты, связанные с зарядкой конденсаторов, перекачкой газа из одного сосуда в другой, с разложением электролита и т.п. (Я. Гельфер, 1969, 1973). Из этих экспериментов следовало, что система, выведенная из внутреннего равновесия путем совершения над ней механической (упорядоченной) работы $W_i^e = W_i^e(\mathbf{R}_i)$, возвращалась в исходное равновесное состояние после отвода от системы строго эквивалентного работе количества тепла Q . Учет работы как упорядоченного, так и неупорядоченного характера (в классификации, предложенной выше), означает необходимость расширения пространства переменных, в котором осуществлялись рассмотренные выше циклические процессы. В таком случае нетрудно обнаружить, что подынтегральное выражение (2.1.2) представляет собой функцию состояния в пространстве переменных $(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$, т.е. более общую, нежели внутренняя энергия системы. Эта функция зависит как от внутренних Θ_i , так и от внешних координат системы $\mathbf{R}_i$, т.е. представляет собой сумму внешней и внутренней энергии системы. Такую энергию обычно называют *полной* энергией системы. Убыль функции $U = U(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$ определяет сумму всех (упорядоченных и неупорядоченных) работ, совершаемых системой:

$$-dU(\Theta_i, \mathbf{R}_i) = \sum_i dW_i^h + \sum_i dW_i^e. \quad (2.1.4)$$

Согласно этому выражению, в отсутствие внешних воздействий на систему ($\sum_i dW_i^h = 0$, $\sum_i dW_i^e = 0$) ее энергия остается неизменной при любых изменениях ее состояния. Иными словами, *энергия изолированной системы постоянна*. Таким образом, обобщение принципа эквивалентности теплоты и работы на неравновесные системы непосредственно приводит к закону сохранения «полной» энергии как функции состояния всей совокупности взаимодействующих (взаимно движущихся) тел. Однако для такой (изолированной) системы вся ее энергия является *внутренней*. Это обстоятельство обнажает несовершенство деления энергии на *внешнюю* и *внутреннюю*. С позиций энергодинамики, рассматривающей всю совокупность взаимодействующих тел как единое неравновесное целое, важнее то, что ее энергия должна измеряться в *собственной* (абсолютной) системе отсчета, не связанной с состоянием любого из тел окружающей среды¹. Поскольку термин «энергия системы» в отношении функции $U(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$ однозначно указывает на принадлежность энергии самой системе, термины «полная», «внешняя», «внутренняя», «собственная» и т.п. энергии становятся излишними. Это позволяет сосредоточить внимание на других свойствах энергии и других ее составляющих, которые характеризуют ее способность к превращению.

2.2. Придание основному соотношению энергодинамики характера тождества

Рассмотрим следствия, которые вытекают из самого факта существования энергии системы $U(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$ как функции вполне определенного набора аргументов (координат состояния). Как показано выше, энергия пространственно неоднородной системы как функция ее состояния имеет в общем случае вид $U = U[\mathbf{Z}_i(\Theta_i, \mathbf{S}_i, \boldsymbol{\Phi}_i)]$, где $i = 1, 2, \dots, n$ – число составляющих энергии, равное максимальному числу независимых процессов в какой-либо их категории (равномерных процессов, процессов перераспределения и переориентации). Это означает, что полный дифференциал энергии можно выразить соотношением:

$$dU = \sum_i (\partial U / \partial \Theta_i) d\Theta_i + \sum_i (\partial U / \partial \mathbf{S}_i) d\mathbf{S}_i + \sum_i (\partial U / \partial \boldsymbol{\Phi}_i) d\boldsymbol{\Phi}_i. \quad (2.2.1)$$

Производные от одних параметров системы (U) по другим ($\Theta_i, \mathbf{S}_i, \boldsymbol{\Phi}_i$) также являются ее параметрами. Поэтому, обозначая их через

$$\Psi_i \equiv (\partial U / \partial \Theta_i); \quad (2.2.2)$$

$$\mathbf{F}_i \equiv -(\partial U / \partial \mathbf{S}_i); \quad (2.2.3)$$

$$\mathbf{M}_i \equiv -(\partial U / \partial \boldsymbol{\Phi}_i), \quad (2.2.4)$$

¹ В противном случае в нарушение закона сохранения энергия системы изменялась бы с изменением состояния этих тел, несмотря на отсутствие энергообмена с системой.

приходим к основному тождеству энергодинамики в виде:

$$dU \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{S}_i - \sum_i \mathbf{M}_i \cdot d\boldsymbol{\phi}_i. \quad (2.2.5)$$

Для изолированных систем правая часть тождества (2.2.5) обращается в нуль.

Для систем, не изменяющих своей ориентации в пространстве, два последних члена в (2.2.1) и (2.2.5) могут быть объединены ($\Theta_i d\mathbf{S}_i + \mathbf{Z}_i d\mathbf{e}_i = \Theta_i d\mathbf{R}_i$), и основное тождество энергодинамики примет более простой вид:

$$dU \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i. \quad (2.2.6)$$

Тождества (2.2.5) и (2.2.6) представляют собой не что иное, как результат совместного определения сопряженных параметров Ψ_i и Θ_i , $\mathbf{F}_i$ и $\mathbf{S}_i$ или $\mathbf{Z}_i$, $\mathbf{M}_i$ и $\boldsymbol{\phi}_i$. Выясним теперь физический смысл введенных таким образом параметров. Для этого рассмотрим сначала частный случай внутренне равновесных (пространственно однородных) и неподвижных термомеханических систем. Примером таких простейших систем являются рабочие вещества тепловых машин, находящиеся в парообразном или газообразном состоянии. Они обладают двумя степенями свободы – термической и механической, т.е. способны к теплообмену Q и совершению работы всестороннего расширения W_p . Ввиду отсутствия в однородных системах процессов перераспределения и переориентации ($d\mathbf{S}_i, d\boldsymbol{\phi}_i = 0$) параметры Ψ_i одинаковы во всех точках такой системы и равны их локальным значениям ψ_i , так что тождество (2.2.5) принимает вид объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики закрытых систем:

$$dU = \sum_i \psi_i d\Theta_i = TdS - pdV. \quad (2.2.7)$$

Поскольку в равновесной системе изменение координат Θ_i обусловлено исключительно внешним энергообменом (их внутренние источники отсутствуют), члены этого соотношения характеризуют соответственно элементарный теплообмен системы $dQ = TdS$ и элементарную работу расширения $dW_p = pdV$. При этом параметры Ψ_i приобретают смысл абсолютной температуры T и абсолютного давления p . В более общем случае пространственно неоднородных сред параметры Ψ_i представляет собой, как будет показано ниже, усредненное по массе системы значение локальных потенциалов ψ_i во всех элементах системы.

Для выяснения смысла членов 2-й суммы (2.2.5) учтем, что они соответствуют процессам перераспределения, протекающим в условиях постоянства параметров Θ_i и $\boldsymbol{\phi}_i$, т.е. при неизменном направлении единичного вектора $\mathbf{e}$. При этом $(\partial U / \partial \mathbf{S}_i) = \mathbf{e} \cdot (\partial U / \partial \mathbf{R}_i) = \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{e}$, т.е. представляет собой проекцию результирующей силы $\mathbf{F}_i$ на направление перемещения объекта ее приложения Θ_i . Таким образом, члены 2-й суммы (2.2.5) характеризуют элементарную полезную работу $dW_i^e = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i$, которая имеет тот же вид, что и в механике. Эту работу можно выразить через так называемые термодинамические силы $\mathbf{X}_i$, определив их соотношением:

$$X_i \equiv -(\partial U / \partial Z_i). \quad (2.2.8)$$

Поскольку при $\Theta_i, \phi_i = \text{const}$, $(\partial U / \partial Z_i) = \Theta_i^{-1}(\partial U / \partial R_i) = F_i / \Theta_i$, введенные таким образом термодинамические силы X_i представляют собой удельные силы в их обычном (ньютоновском) понимании, т.е. силы F_i , отнесенные к единице переносимой ими величины Θ_i . Таковы, в частности, удельные массовые, объемные и поверхностные силы, для которых величина Θ_i имеет смысл соответственно массы M , объема V и поверхности тела f . К этой категории относится и сила Лоренца F_e , отнесенная к величине переносимого электрического заряда Θ_e . Такие силы называются в теории необратимых процессов *«термодинамическими силами в их энергетическом представлении»* (И. Дъярмати, 1974). Их использование позволяет выразить работу двумя эквивалентными выражениями:

$$dW_i^e = F_i \cdot dR_i = X_i \cdot dZ_i. \quad (2.2.9)$$

Работа, описываемая выражением (2.2.9), может быть механической, термической, электрической, химической и т.п. (в зависимости от природы преодолеваемых сил); внешней или внутренней (в зависимости от того, где возникают эти силы – в самой системе или вне ее); полезной или диссипативной (в зависимости от того, чем сопровождается работа – целенаправленным преобразованием энергии или ее рассеянием).

Наконец, члены 3-й суммы (2.2.5) соответствуют процессам переориентации, протекающим в условиях постоянства Θ_i и R_i . В таком случае $F_i \cdot dR_i = F_i \cdot [d\phi_i, R_i]$, и параметр M_i приобретает смысл крутящего момента силы F_i :

$$M_i = F_i \times R_i. \quad (2.2.10)$$

Этот «крутящий» момент целесообразно называть «ориентационным» в том случае, когда он обращается в нуль при совпадении направления силы F_i с направлением вектора смещения R_i .

Полученное таким образом основное тождество энергодинамики справедливо независимо от того, чем вызвано изменение параметров Θ_i , S_i и ϕ_i – внешним энергообменом или внутренними (в том числе релаксационными) процессами. Поэтому оно применимо к *любым процессам* (как обратимым, так и необратимым). В то же время оно является наиболее детальным из соотношений, связывающих параметры пространственно неоднородных систем, поскольку учитывает *все возможные категории процессов*, протекающих в таких системах.

2.3. Введение времени и производительности процессов в уравнения энергодинамики

Благодаря отказу в основаниях энергодинамики от идеализации процессов, выраженной в понятиях «квазистатистический» (бесконечно медленный), «равновесный» и «обратимый» появляется возможность логически

непротиворечиво ввести время в качестве физического параметра в уравнения энергодинамики. Для этого достаточно переписать тождество (2.2.5) в форме, содержащей полные производные по времени t от введенных ранее параметров состояния:

$$dU/dt \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i - \sum_i \mathbf{M}_i \cdot \boldsymbol{\omega}_i. \quad (2.3.1)$$

Здесь $\mathbf{v}_i \equiv \mathbf{e}_i dR_i/dt$ – поступательная (трансляционная) скорость переноса Θ_i^1 ; $\boldsymbol{\omega}_i \equiv d\boldsymbol{\phi}_i/dt$ – угловая скорость его переориентации (или вращения). В частном случае, когда параметр Θ_i имеет смысл массы системы, величины $\mathbf{v}$ и $\boldsymbol{\omega}$ характеризуют ее линейную и угловую скорость как целого. Для дальнейшего весьма важно получить локальную формулировку этого тождества, справедливую для любого элемента континуума. С этой целью применим уравнение (2.2.5) сначала к системе, в которой отсутствуют процессы перераспределения. Тогда вторая и третья суммы (2.2.5) исчезают, и это тождество принимает вид:

$$dU \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt. \quad (2.3.2)$$

В системах, к которым относится это уравнение, изменение параметров Θ_i обусловлено исключительно переносом некоторого его количества через границы системы. Это позволяет выразить изменение параметров во времени t известным выражением:

$$d\Theta_i/dt = - \int \mathbf{j}_i^e \cdot d\mathbf{f}, \quad (2.3.3)$$

где $\mathbf{j}_i^e = \rho_i \mathbf{v}_i$ – плотность потока энергоносителя Θ_i через векторный элемент $d\mathbf{f}$ замкнутой поверхности системы f в направлении внешней нормали $\mathbf{n}$; $\mathbf{v}_i$ – скорость переноса энергоносителя через элемент поверхности системы $d\mathbf{f}$ в неподвижной системе отсчета (рис. 2.1).

Подставляя (2.3.3) в (2.3.2), имеем:

$$dU/dt = - \sum_i \Psi_i \int \mathbf{j}_i^e \cdot d\mathbf{f}. \quad (2.3.4)$$

Нетрудно заметить, что это уравнение является частным случаем более общего выражения

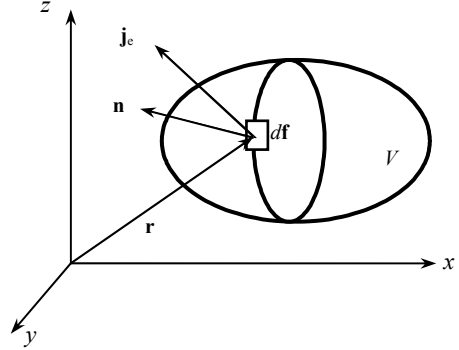


Рис. 2.1. Поток энергии через границы системы.

¹ С физической точки зрения величину Θ_i , являющуюся экстенсивной мерой носителя взаимодействия (энергии) данного рода, целесообразно называть для краткости *энергоносителем*. Это облегчит понимание многих изучаемых процессов.

$$dU/dt = -\sum_i \int \psi_i \mathbf{j}_i^e \cdot d\mathbf{f}, \quad (2.3.5)$$

когда локальные значения ψ_i обобщенного потенциала Ψ_i одинаковы во всех точках системы и потому могут быть вынесены за знак интеграла. Произведение $\psi_i \mathbf{j}_i$ представляет собой i -ю составляющую плотности потока энергии $\mathbf{j}_e = \sum_i \psi_i \mathbf{j}_i$ через элемент $d\mathbf{f}$ поверхности системы f . Поэтому, переходя в (2.3.4) на основании теоремы Остроградского–Гаусса к интегралу по объему системы, приходим к выражению закона сохранения энергии для произвольной области континуума, предложенному Н. Умовым в 1873 г.:

$$dU/dt = -\int \nabla \cdot \mathbf{j}_e dV. \quad (2.3.6)$$

Согласно этому выражению, изменение энергии системы равно количеству энергии, прошедшей за это время через ее границы. Или, выражаясь словами самого Умова, «прилив энергии... обусловливается принятием или отдачей энергии средой через ее границы». Заметим, что справедливость этого положения отнюдь не ограничивается понятием механической энергии, которую имел в виду Н. Умов.

Развернутую форму этого уравнения легко получить, представляя в нем дивергенцию потока энергии $\nabla \cdot \mathbf{j}_e = \sum_i \nabla \cdot (\psi_i \mathbf{j}_i^e)$ в виде суммы двух слагаемых $\sum_i \psi_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i^e + \sum_i \mathbf{j}_i^e \cdot \nabla \psi_i$:

$$dU/dt = -\sum_i \int \psi_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i^e dV + \sum_i \int \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i^e dV, \quad (2.3.7)$$

где

$$\mathbf{x}_i \equiv -\nabla \psi_i \quad (2.3.8)$$

– локальная движущая сила i -го процесса, выраженная через отрицательный градиент обобщенного потенциала и называемая обычно в теории необратимых процессов «термодинамической силой в ее энергетическом представлении» (И. Дьярмати, 1974).

Уравнение (2.3.7) позволяет выяснить смысл «глобальных» переменных Ψ_i и $\mathbf{X}_i$, введенных ранее «по определению» для системы в целом. Учитывая, что в континуальных средах элементы объема или массы не изменяют своей ориентации в пространстве ($d\Phi_i = 0$), запишем тождество (2.2.6) в виде:

$$dU/dt \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt - \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i, \quad (2.3.9)$$

где

$$\mathbf{J}_i \equiv \Theta_i \mathbf{e}_i dR_i/dt = \Theta_i \mathbf{v}_i, \quad (2.3.10)$$

т.е. полные потоки смещения (переноса) i -го энергоносителя Θ_i .

Эти потоки при $d\Phi_i = 0$ можно выразить через их плотности $\mathbf{j}_i \equiv \rho_i d\mathbf{r}_i/dt$ очевидным соотношением:

$$\mathbf{J}_i \equiv \Theta_i d\mathbf{R}_i/dt = \int (d\mathbf{r}_i/dt) d\Theta_i = \int \mathbf{j}_i dV. \quad (2.3.11)$$

Нетрудно видеть, что потоки $\mathbf{J}_i$ отличаются размерностью от более привычного понятия расхода и по своему смыслу (2.3.10) ближе к понятию «обобщенного импульса» $\mathbf{P}_i = \Theta_i \mathbf{v}_i$ i -го энергоносителя Θ_i для системы в целом. Такие потоки играют важную роль во многих явлениях. Таковы, например, векторные потоки электрического смещения в системе объемом V , определяемые произведением свободного заряда системы Θ_e на скорость смещения его центра в процессах перераспределения свободного заряда системы. Именно этой величине пропорционален вектор индукции магнитного поля в законе Био – Савара, теплоты Джоуля и Томсона в проводниках и термоэлементах, электромагнитная сила, действующая на проводник с током по закону Ампера и т.д. В последующем мы неоднократно будем сталкиваться с ними в явлениях переноса и преобразования различных форм энергии, что подтвердит необходимость и полезность обобщения максвелловского понятия о токах смещения на явления иного рода.

Для нахождения связи между «глобальными» (для системы в целом) и локальными термодинамическими силами $\mathbf{x}_i$ примем во внимание, что параметры Ψ_i в тождестве (2.3.5) определены в условиях постоянства координат $\mathbf{Z}_i$, т.е. при неизменной величине разности $\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(t)$ во всех точках объема системы V . Отсюда следует, что в выражении

$$d\Theta_i/dt = \int (d\theta_i/dt) \rho dV, \quad (2.3.12)$$

удельные параметры θ_i изменяются равномерно во всех частях системы, так что $d\theta_i/dt$ можно вынести за знак интеграла. Следовательно,

$$\Psi_i = M^{-1} \int \psi_i dM, \quad (2.3.13)$$

т.е. представляет собой усредненное по массе системы значение локального потенциала ψ_i . Подобным же образом, исходя из инвариантности мощности процесса $N_i = \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ при ее представлении через локальные и глобальные параметры

$$\mathbf{X}_i = \mathbf{J}_i^{-1} \int \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i dV, \quad (2.3.14)$$

найдем, что «глобальная» термодинамическая сила $\mathbf{X}_i$ представляет собой некоторое среднеинтегральное значение локальной термодинамической силы $\mathbf{x}_i \equiv -\nabla \psi_i$.

Установленная таким образом связь между локальными переменными, которыми оперируют полевые теории, и термодинамическими параметрами, характеризующими состояние континуальной системы в целом, открывает возможность описания их свойств с позиций энергодинамики. Особое значение приобретает при этом введение в уравнения термодинамики важнейших для естествознания в целом понятий потоков $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{j}_i$ как обобщенных скоростей процессов переноса и понятие мощности (производительности) процесса преобразования энергии в системе в целом $N_i = \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ и в единице объема системы $\mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i$. Заметим, что понятие производительности относится

только к процессам полезного преобразования энергии и потому не могло возникнуть в недрах теории необратимых процессов, которая ограничивалась рассмотрением исключительно диссипативных явлений. Напротив, все основные соотношения этой теории будут получены в дальнейшем как следствие энергодинамики (глава 5).

2.4. Исключение диссипативных членов из уравнений баланса энергии

В неравновесных системах большинство параметров состояния Θ_i и $\mathbf{R}_j$ изменяется не только вследствие их энергообмена с окружающей средой, но и при протекании в них релаксационных процессов, т.е. самопроизвольно. В частности, объем системы может увеличиваться и без совершения работы вследствие расширения системы в пустоту, массы M_k k -х веществ – вследствие протекания в ней химических реакций, энтропия S – вследствие превращения упорядоченных форм энергии в хаотическую (тепловую), векторы смещения $\mathbf{R}_i$ – вследствие выравнивания распределения упомянутых параметров по системе. Это обстоятельство учитывается обычно так называемыми уравнениями баланса, интегральная форма которых имеет вид:

$$d\Theta_i = d_e\Theta_i + d_u\Theta_i, \quad (2.4.1)$$

$$d\mathbf{R}_i = d_e\mathbf{R}_i + d_u\mathbf{R}_i. \quad (2.4.2)$$

Здесь $d_e\Theta_i$ – обоюдосторонние изменения координат Θ_i , обусловленные внешним энергообменом (теплообменом, работой расширения, массообменом и т.п.); $d_e\mathbf{R}_j$ – аналогичные изменения координат $\mathbf{R}_j$, вызванные совершением полезной работы i -го рода; $d_u\Theta_i$, $d_u\mathbf{R}_j$ – односторонние самопроизвольные изменения тех же параметров, обусловленные протеканием внутренних (релаксационных) процессов и в зависимости от знака называемые обычно «источниками» или «стоками» соответствующих параметров.

Выражение (2.4.2) удобнее представить в виде уравнения баланса потоков:

$$\mathbf{J}_i = -\mathbf{J}_i^e + \mathbf{J}_i^p, \quad (2.4.3)$$

где $\mathbf{J}_i^e = -d_e\mathbf{R}_i/dt$; $\mathbf{J}_i^p = d_u\mathbf{R}_i/dt$ – полезная и релаксационная составляющие потока $\mathbf{J}_i$. Здесь за положительное направление потока, как и сил $\mathbf{F}_i$ и $\mathbf{X}_i$, принято направление на установление равновесия, что соответствует принятому в термодинамике правилу знаков: внешняя работа $\mathbf{F}_i \cdot d_e\mathbf{R}_i$ положительна, если она совершается системой.

Чтобы найти дифференциальную форму уравнений баланса (2.4.1), представим это уравнение в виде:

$$d\Theta_i/dt = - \int \nabla \cdot \mathbf{j}_i^e dV + \int \sigma_i dV, \quad (2.4.4)$$

где первое слагаемое соответствует члену $d_e\Theta_i/dt$, а второе – $d_u\Theta_i/dt$; σ_i – плотность внутренних источников или стоков Θ_i .

Для перехода от интегральной формы (2.4.4) к дифференциальной представим Θ_i в виде интеграла $\int \rho_i dV$, где $\rho_i = (\partial\Theta_i/\partial V) = \rho_i(V, t)$ – плотность величины Θ_i . Будем рассматривать континуальную среду, элементы массы которой $dM = \rho dV$ сохраняются неизменными при ее деформации (такое описание называют материальным или лагранжевым). Тогда $d\Theta_i/dt = \int (d\theta_i/dt) \rho dV$, и вместо (2.4.3) можем написать:

$$\rho d\theta_i/dt + \nabla \cdot \mathbf{j}_i^e = \sigma_i. \quad (2.4.5)$$

где $\mathbf{j}_i^e = \rho_i \mathbf{w}_i$ – плотность потока энергоносителя через границы элементов системы; $\mathbf{w}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}$ – скорость переноса величины Θ_i относительно подвижной границы элемента системы. Уравнение (2.4.5) называется субстанциональным уравнением баланса некоторой полевой величины Θ_i .

Аналогичным образом можно перейти к дифференциальной форме уравнения баланса (2.4.3), учитывая соотношение (2.3.11):

$$\mathbf{j}_i = -\mathbf{j}_i^e + \mathbf{j}_i^p. \quad (2.4.6)$$

Подставляя уравнения баланса (2.4.5) и (2.4.6) в уравнение (2.3.7) и учитывая, как и в (2.3.12), постоянство $d\theta_i/dt$ по объему системы, после вынесения за знак интеграла среднемассового значения потенциала Ψ_i и силы $\mathbf{X}_i$, в соответствии с (2.3.14) имеем:

$$\begin{aligned} dU/dt &= \sum_i \int \Psi_i (d\theta_i/dt) \rho dV - \sum_i \int \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i dV - \sum_i \int \Psi_i \sigma_i dV + \sum_i \int \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i^p dV = \\ &= \sum_i \Psi_i d_e\Theta_i/dt - \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i - \sum_i \int \Psi_i \sigma_i dV + \sum_i \int \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i^p dV. \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

Сопоставляя это выражение с (2.3.9), находим, что два его последних члена, содержащие источники и стоки различных координат, взаимно компенсируются. Отсюда вытекает связь между источниками и стоками различных координат состояния:

$$\sum_i \Psi_i \sigma_i = \sum_i \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i^p, \quad (2.4.8)$$

которая в дальнейшем (глава 5) непосредственно приводит к основополагающему для теории необратимых процессов выражению диссипативной функции.

Ввиду взаимной компенсации источников и стоков различных координат энергодинамическое тождество (2.2.9) сохраняет силу и тогда, когда изменение его членов обусловлено внутренними (необратимыми) процессами. Иными словами, термодинамическое тождество *сохраняет силу во всем диапазоне реальных процессов* – от «квазиобратимых» до предельно необратимых.

2.5. Инергия и анергия как меры упорядоченной и неупорядоченной энергии и характеристические функции

Утрата энергией ее изначального смысла меры работоспособности после введения понятия внутренней и рассеянной энергии породила проблему отыскания меры движения или взаимодействия, которая характеризовала бы такое важное свойство энергии, как ее способность совершать упорядоченную (полезную) работу. Этим целям, казалось бы, удовлетворяло понятие внешней энергии. Под внешней понималась та часть энергии системы, которая не зависит от ее внутреннего состояния и определяется исключительно движением или положением системы как целого относительно других тел. Как и в механике, внешняя энергия определялась полезной внешней работой, которую может совершить система при переходе из одной конфигурации в другую (принятую за начало отсчета). Соответственно под внутренней понималась другая часть энергии, которая не зависит от положения или движения системы относительно других тел и определяется исключительно внутренним (скрытым) движением и взаимодействием частиц, составляющих систему. Поскольку же в уравнении (1.3.4) внутренней энергии отводилась роль рассеянной энергии, т.е. энергии, утратившей способность к совершению работы, это было равноценно делению ее на работоспособную и неработоспособную части. Однако впоследствии стало ясно, что часть внешней энергии все же зависит от внутреннего состояния системы. Например, в диэлектриках и магнетиках результирующее электрическое и магнитное поле зависит от температуры этих тел. При этом работа поляризации и намагничивания этих тел сопровождается совершением работы против внешних полей, т.е. изменяет как внешнюю, так и внутреннюю энергию. В некоторых частных случаях ситуацию удавалось упростить введением дополнительного понятия «собственной внутренней энергии таких тел без энергии поля в вакууме» (И. Базаров, 1991 и др.). Однако эта энергия, строго говоря, уже не является «собственной», поскольку внешнее поле уже изменено самим присутствием в нем поляризованных или намагниченных тел. Более того, с появлением специальной теории относительности (СТО) выяснилось, что в движущихся телах вообще отсутствует какая-либо часть энергии, которая не зависела бы от скорости их движения (Р. Толмен, 1974).

В результате важнейшие для термодинамики и естествознания в целом явления необратимости и диссипации энергии стало невозможным трактовать, как результат превращения *внешней* энергии во *внутреннюю*. Выход из положения длительное время усматривали в предложенном Г. Гельмгольцем делении энергии на «свободную» $F = U - TS$ и «связанную» (с тепловым движением) TS . Как будет показано в главе 4, убыль свободной энергии Гельмгольца F в определенных условиях действительно определяет способность систем совершать обратимую работу. Однако при допуске классической термодинамикой произвола в выборе начала отсчета внутренней энергии величина связанной энергии TS оказывается во многих случаях больше самой внутренней энергии (К. Путилов, 1974). В этих условиях ее нельзя считать частью внутренней энергии. То же самое можно сказать и о «свободной энтальпии» Гиббса $G = H - TS$ (где $H = U + pV$ – эн-

тальпия). Кроме того, в открытых системах эти функции состояния уже не определяют совершаемой системой работы (Г. Гладышев, 1988; И. Базаров, 1991). В связи с этим деление энергии на «свободную» и «связанную» во многом утрачивает свою эвристическую ценность.

Не спасло положения и последующее введение понятия *эксергии* (З. Рант, 1955) как максимальной работы, которую может совершить система до установления полного термодинамического равновесия с окружающей средой. Остальная, неработоспособная часть энергии системы была названа им *анергией*. Эксергия и анергия определяют соответственно *технически пригодную* и *непригодную* ее часть. Однако их величина зависит не только от параметров самой системы, но и от параметров окружающей среды, так что эксергия не является функцией состояния самой системы. Далее, эксергия вовсе не определяет работоспособности системы самой по себе, поскольку зависит от количества тепла, поступающего к ней извне в процессе совершения ею работы. Более того, эксергия может быть даже величиной отрицательной (в отличие от энергии), если интенсивные параметры системы (например, ее температура) ниже таковых в окружающей среде. Мы уже не говорим о трудностях вычисления эксергии в условиях непостоянства параметров окружающей среды и о произволе в выборе начала ее отсчета в условиях, когда параметры этой среды в различных точках планеты существенно отличаются. В результате деление энергии на эксергию и анергию также не получило широкого распространения.

Решение указанной задачи становится возможным после перехода к исследованию неравновесных систем и введения дополнительных параметров неравновесного состояния пространственно неоднородных сред $\mathbf{X}_i$ и $\mathbf{Z}_i$. Предположим, что мы имеем дело с пространственно однородной средой ($\mathbf{X}_i = 0$), в которой значения обобщенного потенциала Ψ_i одинаковы во всех точках, т.е. равны их равновесным значениям $\bar{\Psi}_i$. Для такой системы в силу (2.2.9) вместо тождества (2.2.6) имеем:

$$d\bar{U} = \sum_i \bar{\Psi}_i d\Theta_i, \quad (2.5.1)$$

где $\bar{U}$ – равновесная часть энергии неравновесной системы.

Члены правой части этого выражения характеризуют равновесный энергообмен системы с окружающей средой. Термин «равновесный» означает, что при $\mathbf{X}_i \rightarrow 0$ процессы протекают бесконечно медленно (квазистатически) и потому не нарушают пространственной однородности системы ($\mathbf{Z}_i \rightarrow 0$). Вследствие отсутствия в однородных системах результирующей преодолеваемых сил совершаемая в этих процессах работа относится к категории *неупорядоченных*. Такого рода работа сопровождается вводом k -го вещества через границы системы (когда происходит не только объемная деформация системы, но и преодолеваются силы взаимодействия между частицами), ввод электрического заряда, всестороннее сжатие, массообмен, конвективный перенос импульса вместе с вводимой массой и теплообмен, отнесенный нами к разряду «микроработы» на том основании, что нагрев тела сопровождается ускорением хаотического движения частиц.

Применяя к членам этой суммы преобразования Лежандра $\bar{\Psi}_i d\Theta_i = d\bar{\Psi}_i \Theta_i - \Theta_i d\bar{\Psi}_i$, в предельном случае $X_i = 0$ и $\Psi_i = \bar{\Psi}_i$ имеем:

$$d(\bar{U} - \sum_i \bar{\Psi}_i \Theta_i) = - \sum_i \Theta_i d\bar{\Psi}_i. \quad (2.5.2)$$

Это выражение относится к системе, над которой не совершается никакой работы, способной вывести ее из состояния равновесия. Следовательно, в силу аксиомы самоненарушимости равновесия обе части (2.5.2) обращаются в нуль. Отсюда следует, что равновесная часть энергии системы $\bar{U}$ с точностью до некоторой постоянной (которую можно положить равной нулю), определяется выражением:

$$\bar{U} = \sum_i \bar{\Psi}_i \Theta_i = \sum_i \bar{U}_i. \quad (2.5.3)$$

Согласно (2.5.3), неупорядоченная энергия системы является суммой энергий всех ее составляющих $\bar{U}_i = \bar{\Psi}_i \Theta_i$ (по числу степеней свободы), каждая из которых определяется произведением количества движения (взаимодействия) данного рода Θ_i на потенциал $\bar{\Psi}_i$ как меру его интенсивности. Величина $\bar{U}$ характеризует ту часть энергии неравновесной системы, которая остается после завершения в ней всех релаксационных процессов (выравнивания всех потенциалов и завершения всех химических и подобных им внутренних превращений) и не способна совершать полезную (упорядоченную) работу. Поэтому мы будем называть ее *неупорядоченной энергией* или (для краткости) *анергией*.

Остальная часть энергии системы $E = (U - \bar{U})$ является *упорядоченной*, т.е. способной совершать упорядоченную работу. Эту часть собственной энергии системы мы будем называть (для краткости) *инергией*¹. Факт ее упорядоченности проявляется в явлении диссипации (рассеяния) энергии, означающей переход движения в неупорядоченную форму. Чтобы выразить упорядоченную и неупорядоченную энергию через параметры состояния, учтем, что появление в выражении энергии системы U параметров пространственной неоднородности $\mathbf{F}_i$ или $\mathbf{R}_i$ явилось следствием неравномерного распределения обычных «термостатических» параметров Θ_i по объему системы V (глава 1). Когда же система «стягивается» в материальную точку ($V \rightarrow 0$), параметры $\rho_i(\mathbf{r}, t) \rightarrow \rho_{i0}(t)$, и $\mathbf{R}_i \rightarrow 0$. Это означает, что элементы объема неоднородной системы сами по себе характеризуются тем же набором переменных Θ_i , что и в однородном состоянии. Следовательно, энергия элемента объема как функция локальных переменных ψ_i и $\Theta_i = (\partial \Theta_i / \partial M)$ имеет тот же вид (2.5.4), что и для равновесной системы, а энергия системы в целом выражается интегралом:

$$U = \sum_i \int \psi_i \Theta_i \rho dV. \quad (2.5.4)$$

¹ В противовес анергии, этот термин отражает способность системы к совершению *внутренней* работы, т.е. к взаимопревращениям энергии (в том числе диссипативного характера). Очевидно, что система, не обладающая этой способностью, не может участвовать и в энергообмене, сопровождающем эти процессы, т.е. совершать *полезную внешнюю* работу.

Эту часть энергии системы можно представить в еще более краткой записи

$$U = \sum_i \tilde{\Psi}_i \Theta_i, \quad (2.5.5)$$

если вынести за знак интеграла (2.5.4) некоторую «среднеэнергетическую» величину обобщенного потенциала $\tilde{\Psi}_i = U_i/\Theta_i$ (не совпадающую в общем случае с Ψ_i). В таком случае упорядоченная энергия системы как функция состояния примет вид:

$$E = \sum_i (\tilde{\Psi}_i - \Psi_i) \Theta_i. \quad (2.5.6)$$

К упорядоченной энергии неравновесных систем следует отнести также химическую, атомную, ядерную и т.п. виды энергии системы. Они также способны к совершению работы и к диссипации, как и энергия движения и взаимодействия макроскопических частей системы. Химически реагирующие среды, самопроизвольно делящиеся ядерные топлива, оптически возбужденные и ионизированные газы и т.п. среды *неравновесны*, даже если они пространственно однородны. Такого рода неравновесность, существующую в каждом элементе объема системы и не связанную с пространственной неоднородностью системы в целом, мы будем называть в дальнейшем *локальной*. Описание состояния локально неравновесных систем также требует введения специфических параметров неравновесности. К ним относятся, в частности «*степень завершенности*» («*глубина*», «*пробег*» и т.п.) r -й химической реакции ξ_r . Аналогичные координаты можно ввести для процессов фазовых переходов (В. Эткин, 1991). Скалярная природа таких координат состояния, как станет ясно из дальнейшего, будет накладывать определенные ограничения на возможность преобразования таких форм энергии в упорядоченную работу.

Как видим, подход с позиций энергодинамики делает излишним применение таких понятий, как внешняя и внутренняя, свободная и связанная энергия, энергия Гиббса и эксергия, заменяя все их интуитивно понятными терминами упорядоченной и неупорядоченной энергии. Другим нетривиальным следствием такого подхода является вывод о наличии упорядоченной и неупорядоченной составляющей у любой i -й формы движения материи, в том числе у внутренней тепловой энергии U_t , которая в теплофизике целиком относилась к хаотической форме движения и потому считалась полностью обесцененной (деградированной) энергией. Между тем тепловая энергия также имеет упорядоченную часть, зависящую от градиентов или перепадов температуры в системе. Сам же факт способности термически неоднородной системы к совершению полезной работы известен еще со времен С. Карно (1824), который выразил его следующим образом: «Повсюду, где имеется разность температур, может возникнуть и «живая сила» (т.е. «движущая сила» тепла (*примеч. авт*)). В процессах термической релаксации эта упорядоченная часть тепловой энергии рассеивается (деградирует) точно так же, как и другие упорядоченные формы энергии. Экспериментальным подтверждением такого явления может служить, например, так называемый «эффект роста измеряемого теплосодержания» (Л. Бровкин, 1960, 1964).

В серии экспериментов он обнаружил не объяснимое с точки зрения классической термодинамики явление увеличения среднеинтегральной температуры в процессе термической релаксации изолированной термически неоднородной системы. Эксперименты осуществлялись следующим образом. В зазор плотно упакованного рулона бумаги, картона, резиновой ленты и других листовых материалов по всей их длине закладывался чувствительный элемент термометра сопротивления. Затем рулон подвергался неравномерному нагреву от внешнего источника тепла, после чего в нем происходил самопроизвольный процесс термической релаксации. В этом процессе регистрировалось изменение сопротивления такого «рассредоточенного» термометра. Удивительным оказался тот факт, что во всех испытанных материалах наблюдался значительный (достигающий 17 %) подъем среднеинтегральной температуры тела. Этот подъем температуры продолжался десятки минут, пока не начинало преобладать понижение температуры вследствие остывания не вполне теплоизолированного образца. Результаты экспериментов пытались объяснить зависимостью теплоемкости материалов от градиентов температуры в них и истолковывались как возрастание «измеряемого» (т.е. отличного от действительного) теплосодержания (энтальпии) системы. Между тем результаты экспериментов непосредственно указывали на возрастание неупорядоченной части внутренней тепловой энергии (аналога «связанной» энергии Гельмгольца) вследствие убыли ее упорядоченной части (аналога его «свободной энергии»).

Факт принадлежности упорядоченной E и неупорядоченной $\bar{U}$ энергии к функциям неравновесного состояния и присущие им в силу этого свойства полного дифференциала позволяют обобщить классический метод характеристических функций на пространственно неоднородные (гетерогенные по своим свойствам) системы с произвольным числом степеней свободы. Под характеристическими в термодинамике понимают такие функции состояния системы, математические операции над которыми позволяют прямым путем определить важнейшие свойства системы. Сам термин «характеристическая функция» ввел Массье (1869), первым осознавший удобство их использования для нахождения параметров системы как их производных. Одной из таких характеристических функций является сама энергия системы U , полное изменение которой в любых процессах представлено выражением (2.2.5). В соответствии с ним и (2.2.3), причина возникновения любого i -го неравновесного процесса – обобщенная сила $\mathbf{F}_i$ – может быть найдена как производная от энергии системы по вектору смещения $\mathbf{R}_i$ в условиях постоянства других аналогичных векторов $\mathbf{R}_j$ и всех «термостатических» координат Θ_i .

Аналогичным образом производные от энергии системы U по «термостатическим» координатам Θ_i в условиях постоянства других подобных им координат Θ_j и всех векторов смещения $\mathbf{R}_i$ позволяют находить обобщенные потенциалы в неравновесном состоянии системы:

$$\Psi_i = (\partial U / \partial \Theta_i). \quad (2.5.7)$$

В частном случае, когда Θ_i представляет собой координату теплообмена Θ_T (энтропию), выражение (2.5.6) определяет абсолютную температуру системы T :

$$T = (\partial U / \partial \Theta_T). \quad (2.5.8)$$

В другом частном случае, когда $\Theta_i = \Theta_p = V_0 - V$ (где V_0 – теоретический предел сжатия), эта производная позволяет находить абсолютное давление в системе p :

$$p = (\partial U / \partial \Theta_p). \quad (2.5.9)$$

Вторые производные от энергии U по координатам Θ_i позволяют находить другие термодинамические свойства термодинамических систем. В частности, для термомеханической системы, для которой $U = U(S, V)$, вторая производная от U по энтропии в условиях постоянства объема и других равновесных координат позволяет найти изохорную теплоемкость системы C_V :

$$(\partial^2 U / \partial S^2)_V = (\partial T / \partial S)_V = T / C_V. \quad (2.5.10)$$

Благодаря разложению энергии на упорядоченную и неупорядоченную составляющие мы получаем в дополнение к ней еще две характеристические функции $E = \sum_i E_i$ и $\bar{U} = \sum_i \bar{U}_i$, где E_i , $\bar{U}_i$ – составляющие E и $\bar{U}$, которые мы будем в дальнейшем называть *парциальными* энергиями (i -го рода). Знание этих функций позволяет решать те же задачи, что и энергия, при менее жестких ограничениях. В частности, силы $\mathbf{F}_i$ могут быть найдены как производные от упорядоченной энергии

$$\mathbf{F}_i = -(\partial E / \partial \mathbf{R}_i) = -(\partial E_i / \partial \mathbf{R}_i), \quad (2.5.11)$$

минуя в первом случае требование постоянства всех термостатических переменных Θ_i , а во втором – требование постоянства всех других векторов смещения $\mathbf{R}_j \neq \mathbf{R}_i$. Кроме того, замена U на E_i позволяет находить внутренние силы $\mathbf{F}_i$, действующие в изолированных системах (где $dU = 0$). В механических системах, где упорядоченная энергия E тождественна потенциальной энергии системы, это выражение переходит в стандартное выражение силы в механике (Л. Ландау, Е. Лифшиц, 1973).

Другое ценное свойство характеристических функций E и $\bar{U}$ состоит в том, что они могут служить термодинамическими потенциалами, т.е. величинами, убывь которых определяет максимальную работу, которую может совершить система. В частности, убывь упорядоченной энергии E определяет сумму всех видов полезной внешней W_i^e и диссипативной внешней W_i^d работы, совершаемой ею:

$$-dE = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i = \sum_i dW_i^e + \sum_i dW_i^d. \quad (2.5.12)$$

Отсюда следует, что упорядоченная энергия системы измеряется величиной максимальной полезной внешней работы W^e , которую она может совершить при обратимом (бездиссипативном) характере этого процесса ($W^d = 0$). Это роднит понятие упорядоченной энергии с *внешней энергией* $E^k + E^n$ в механике. Однако, во-первых, в отличие от механических систем,

где внешняя энергия не зависит от внутреннего состояния системы, упорядоченная энергия в общем случае поляризованных, намагниченных, неравномерно деформированных и т.п. сред изменяется с изменением температуры, состава и других внутренних параметров системы. Во-вторых, с позиций энергодинамики, рассматривающей в качестве системы всю интересующую исследователя совокупность взаимодействующих (взаимно движущихся) тел или частей тела, понятие внешней энергии лишено смысла. Действительно, внешняя энергия, по определению, зависит от движения или положения системы относительно окружающей среды, т.е. является «взаимной» и лишь в простейших случаях может быть «приписана» одному из них. Поэтому, когда эта среда включается в понятие «расширенной» неравновесной системы, внешняя энергия становится упорядоченной частью ее «собственной» энергии U , не зависящей от окружающей среды. Поэтому мы будем избегать применения термина «внешняя энергия» там, где это может вызвать недоразумение. Аналогичным образом убыль неупорядоченной энергии $\bar{U}$ определяет максимальную внешнюю неупорядоченную работу, которую может совершить система над окружающей средой при обратимом характере этого процесса.

Преимущество представления термодинамических потенциалов через упорядоченную и неупорядоченную энергию проявляется в том, что позволяет находить упорядоченную и неупорядоченную работу W_i^e и W_i^h для каждой i -й ее формы. В этом отношении они выгодно отличаются от свободной энергии Гиббса и Гельмгольца в классической термодинамике, убыль которых характеризует лишь их сумму W^e и W^h . Характерно при этом, что введенные здесь составляющие энергии могут быть найдены для *любого текущего состояния системы* по известным полям или функциям распределения энергоносителя Θ_i и известным уравнениям состояния системы общего вида $\psi_i = \psi_i(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n)$. В частности, потенциалы Ψ_i могут быть найдены как среднемассовые значения локального потенциала ψ_i , а потенциалы $\bar{\Psi}_i$ – как их «среднеэнергетические» значения. Для их нахождения используются уравнения связи между переменными ψ_i и Θ_i , подобные уравнениям состояния идеальных и реальных газов.

Дальнейшие преимущества представления характеристических функций через параметры неравновесности проявляются в обнаружении целого класса процессов внутренних превращений, сопровождающих внешний энергообмен. Как показывают выражения (2.5.1) и (2.5.2), парциальная энергия любой степени свободы $\bar{U}_i$ может изменяться как в результате внешнего воздействия $d\bar{U}_i^e = \bar{\Psi}_i d\Theta_i$, так и вследствие вызванных этим *внутренних превращений* ее в другие формы энергии ($d\bar{U}_i^h = \Theta_i d\bar{\Psi}_i$). При этом

$$-\sum_i \Theta_i d\bar{\Psi}_i = 0. \quad (2.5.13)$$

Это выражение обобщает известное соотношение Гиббса–Дюгема (И. Базаров, 1991), полученное ранее для частного случая открытых термомеханических систем, на поливариантные равновесные системы с любым конечным числом степеней свободы. Однако только с введением понятия парциальной энергии становится ясным энергетический смысл этого соотношения.

ношения как закона сохранения энергии при внутренних превращениях энергии из одной формы в другую. Существование такого рода внутренних превращений никоим образом не вытекало из классической термодинамики, поскольку она исходила из того, что квазистатические воздействия типа $\bar{\Psi}_i d\Theta_i$ не нарушают равновесия в системе и потому не могут породить в ней какие-либо внутренние процессы. Между тем для изолированных систем, рассматриваемых энергодинамикой, изучение такого рода внутренних процессов энергопревращения выходит на передний план, поскольку других процессов в таких системах просто не существует. Поэтому представляется важным показать, что выражение (2.5.13) отражает именно процессы энергопревращения, приобретающие в равновесных системах квазистатический характер.

Согласно (2.5.4), скорость изменения энергии системы dU/dt определяется выражением:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_i \int_V \psi_i \frac{d\theta_i}{dt} \rho dV + \sum_i \int_V \theta_i \frac{d\psi_i}{dt} \rho dV. \quad (2.5.14)$$

Поскольку в неоднородных системах потенциалы ψ_i являются функцией радиуса-вектора точки поля $\mathbf{r}$ и времени t , то

$$\frac{d\psi_i}{dt} = \left(\frac{\partial \psi_i}{\partial t} \right)_r + \left(\frac{\partial \psi_i}{\partial \mathbf{r}} \right)_t \frac{d\mathbf{r}}{dt}. \quad (2.5.15)$$

Подставляя (2.5.15) в (2.5.14) и учитывая, что $(\partial \psi_i / \partial \mathbf{r}) = -\mathbf{x}_i$; $d\mathbf{r}/dt = \mathbf{v}_i$, имеем:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_i \int_V \psi_i \frac{d\theta_i}{dt} \rho dV - \sum_i \int_V \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i dV + \sum_i \int_V \theta_i \frac{\partial \psi_i}{\partial t} \rho dV. \quad (2.5.16)$$

Сопоставляя это выражение с (2.4.7), находим, что последняя сумма (2.5.16) обращается в нуль в силу равенства (2.4.8), т.е. благодаря взаимной компенсации членов с источниками и стоками различных координат:

$$\sum_i \int_V \theta_i (\partial \psi_i / \partial t) \rho dV = - \sum_i \int_V \psi_i \sigma_i dV + \sum_i \int_V \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i^p dV = 0. \quad (2.5.17)$$

Это выражение является дальнейшим обобщением соотношения Гиббса–Дюгема на пространственно неоднородные системы, когда потенциалы становятся функцией точки $\psi_i = \psi_i(\mathbf{r}, t)$. Оно отражает тот факт, что в процессе внутренних превращений упорядоченных форм энергии ($\mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i^p$) в неупорядоченные ($\psi_i \sigma_i$) энергия системы остается неизменной (в полном соответствии с законом ее сохранения)¹. В то же время это соотношение еще раз подтверждает, что такие превращения возможны только в простран-

¹ В последующем (глава 13) это облегчит понимание неизбежности превращения тепловой энергии в ее упорядоченные формы при ускорении тел до релятивистских скоростей.

ственно неоднородных системах (где $x_i \neq 0$). Это означает, что классическое соотношение Гиббса–Дюгема относится к случаю квазистатистических процессов, когда $j_i^p \rightarrow 0$. В этом внутреннем преобразовании энергии и состоит энергетический смысл обобщенного соотношения Гиббса–Дюгема.

2.6. Нахождение общего вида уравнений состояния и переноса

Развитый выше математический аппарат сам по себе недостаточен для исследования конкретных процессов. Для этого необходимо привлечь условия однозначности, позволяющие замкнуть систему уравнений энергодинамики. Хотя эти условия однозначности привлекаются энергодинамикой извне, последняя диктует определенные требования, касающиеся числа, общего вида и характера таких условий однозначности.

Важнейшей составляющей условий однозначности являются уравнения состояния исследуемых систем. Они отражают связь между переменными, входящими в термодинамическое тождество (2.2.5) или (2.2.6). Общее число таких уравнений определяется числом независимых переменных, входящих в это тождество, т.е. числом независимых процессов, реально протекающих в описываемой системе. Конкретный же вид этих уравнений устанавливается экспериментально или теоретико-экспериментальным путем с привлечением модельных представлений, в том числе – соображений статистико-механического характера.

Для начала ограничимся рассмотрением достаточно широкого круга систем, в которых отсутствуют процессы переориентации. Предположим, что экспериментальное изучение такой системы обнаружило протекание в ней n процессов переноса или перераспределения ($i = 1, 2, \dots, n$). Тогда в соответствии с тождеством (2.2.5) или (2.2.9) общее число переменных, характеризующих состояние системы и ее энергию E , равно в нашем случае $2n$. Однако в силу наложенных ограничений некоторое количество процессов одной из этих категорий может отсутствовать. Допустим, число процессов переноса равно n_i ($i = 1, 2, \dots, n_i$), а число процессов перераспределения – n_j ($j = 1, 2, \dots, n_j$). Тогда общее число переменных, входящих в энергодинамическое тождество (2.2.9), равно $2(n_i + n_j)$. Поскольку независимыми из них являются только $n_i + n_j$ переменных, для такой системы должно существовать n_i уравнений связи между переменными Ψ_i и Θ_i общего вида

$$\Psi_i = \Psi_i(\Theta_i, \mathbf{R}_j), \quad (2.6.1)$$

и n_j уравнений связи между переменными $\mathbf{X}_i$ и $\mathbf{Z}_i$ вида

$$\mathbf{X}_i = \mathbf{X}_i(\Theta_i, \mathbf{R}_j). \quad (2.6.2)$$

Примером соотношений (2.5.1) являются законы Клапейрона–Менделеева и Ван-дер-Ваальса для газов, а соотношений (2.6.2) – закон Гука для упругих тел, закон Кюри–Вейса для диэлектриков и т.д. Уже сам факт существования таких уравнений позволяет установить ряд соотноше-

ний между физико-химическими свойствами исследуемых систем. Таковы, например, соотношения между термическими коэффициентами расширения у газов или коэффициенты изотермического сжатия и упругости в термодинамике твердых (И. П. Базаров, 1991).

Наряду с уравнениями состояния при изучении нестатических процессов необходимо знание уравнений, связывающих скорость какого-либо процесса с его движущими силами. К числу таких уравнений относятся законы переноса тепла, заряда, k -го вещества, импульса и т.п. (законы Фурье, Ома, Фика, Ньютона и т.д.). Они связывают обобщенную скорость векторных процессов теплопроводности, электропроводности, диффузии и вязкого трения. Примерами уравнений скалярных процессов является закон Аррениуса, связывающий скорость какой-либо r -й гомогенной химической реакции w_r с ее сродством A_r . Без таких эмпирических законов основные уравнения энергодинамики (2.2.5) и (2.2.6) столь же бесплодны, как и объединенное уравнение первого и второго начал классической термодинамики – в отсутствие уравнений состояния исследуемых систем. Конкретная форма уравнений переноса определяется из опыта. Однако энергодинамика предъявляет определенные требования к числу и общему виду таких уравнений, накладывая некоторые ограничения на характер взаимосвязи фигурирующих в них параметров состояния. Действительно, располагая уравнениями состояния (2.6.1) и (2.6.2), представим векторы смещения $\mathbf{R}_j$ в функции n_i координат Θ_i и n_j движущих сил $\mathbf{F}_j$:

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i(\Theta_i, \mathbf{F}_j) \quad (i = 1, 2, \dots, n_i; j = 1, 2, \dots, n_j). \quad (2.6.3)$$

Беря полную производную по времени от обеих частей этого выражения и учитывая, что в стационарных процессах (где $\Psi_i, \mathbf{F}_j = \text{const}$) эти производные относятся лишь к величине $\mathbf{R}_i$ и характеризуют скорость i -го процесса переноса $\mathbf{w}_i = d\mathbf{R}_i/dt$, имеем:

$$\mathbf{w}_i = \mathbf{w}_i(\Theta_i, \mathbf{F}_j) \quad (i = 1, 2, \dots, n_i; j = 1, 2, \dots, n_j). \quad (2.6.4)$$

Соответственно для потока смещения $\mathbf{J}_i \equiv \Theta_i d\mathbf{R}_i/dt$ можем написать:

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_i(\Theta_i, \mathbf{F}_j). \quad (2.6.5)$$

Это соотношение отражает общий вид законов переноса, вытекающий из уравнений состояния рассматриваемой системы. Конкретный вид этих уравнений устанавливается из опыта. Однако сам факт существования уравнений, выражающих потоки $\mathbf{J}_i$ в функции параметров состояния неравновесной системы, является достаточным основанием, чтобы отнести эти потоки к функциям состояния таких систем¹. Заметим, что это обстоятельство никоим образом не следовало из существующей теории необратимых процессов, поскольку последняя в соответствии с гипотезой локального

¹ Последнее обстоятельство особенно очевидно для изолированных систем: все протекающие в них процессы определяются исключительно свойствами самой системы.

равновесия не включала термодинамические силы в число переменных состояния системы. Функциональная связь (2.6.5) позволяет записать полный дифференциал потока $\mathbf{J}_i$ в виде:

$$d\mathbf{J}_i = \sum_j (\partial \mathbf{J}_i / \partial \Theta_j) d\Theta_j + \sum_j (\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{F}_j) d\mathbf{F}_j \quad (j \neq i). \quad (2.6.6)$$

Теперь, чтобы найти потоки смещения, необходимо проинтегрировать это выражение от состояния равновесия (где все $\mathbf{J}_i = 0$) до текущего состояния:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \int (\partial \mathbf{J}_i / \partial \Theta_j) d\Theta_j + \sum_j \int (\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{F}_j) d\mathbf{F}_j \quad (j \neq i). \quad (2.6.7)$$

Заметим, что состояние равновесия с $\mathbf{J}_i = 0$ достигается для так называемых «сред с памятью» (вязкоупругих, вязкопластичных материалов, для гистерезисных явлений и т.п.) в общем случае при некотором так называемом «пороговом» значении силы $\mathbf{F}_{j0}$, отличном от нуля. Поэтому интегрирование по $\mathbf{F}_j$ будем начинать именно от этого значения $\mathbf{F}_{j0}$. Учитывая, что значение любого параметра не зависит от пути интегрирования, будем для удобства интегрировать (2.6.7) сначала по Θ_j при $\mathbf{F}_j - \mathbf{F}_{j0} = 0$, а затем по $\mathbf{F}_j$ при $\Theta_j = \text{const}$. При этом интеграл от первой суммы в этом выражении не даст никакого вклада в поток $\mathbf{J}_i$, поскольку в состоянии равновесия ($\mathbf{F}_j - \mathbf{F}_{j0} = 0$) никакие изменения координат Θ_j не могут вызвать поток $\mathbf{J}_i$. Что же касается членов второй суммы, то их можно представить в более компактном виде, введя обозначение

$$K_{ij} \equiv (\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{F}_j) \quad (j \neq i). \quad (2.6.8)$$

Тогда выражение (2.6.7) принимает вид:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \int K_{ij} d\mathbf{F}_j. \quad (2.6.9)$$

Рассмотрим наиболее общий случай, когда феноменологические коэффициенты L_{ij} явным образом зависят от сил $\mathbf{F}_j$ и термостатических переменных Θ_j , т.е. $K_{ij} = K_{ij}(\Theta_j, \mathbf{F}_j)$, и зависимость $\mathbf{J}_i$ от $\mathbf{F}_j$ нелинейна. Тогда эту зависимость можно представить в псевдолинейной (линеаризованной) форме. Вынося за знак интеграла некоторые усредненные в диапазоне от $\mathbf{F}_{j0}$ до $\mathbf{F}_j$ значения функций $\bar{K}_{ij} = \bar{K}_{ij}(\Theta_j, \mathbf{F}_j)$, имеем:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \bar{K}_{ij} (\mathbf{F}_j - \mathbf{F}_{j0}), \quad (i, j = 1, 2, \dots, n_j) \quad (2.6.10)$$

Это выражение представляет собой наиболее общую форму уравнений процессов переноса тепла, вещества, заряда, импульса и т.п. Во многих явлениях пороговым значением $\mathbf{F}_{j0}$ силы $\mathbf{F}_j$ можно пренебречь, и записать законы переноса (2.5.10) в более простой форме:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \bar{K}_{ij} \mathbf{F}_j. \quad (2.6.11)$$

Таким образом, энергодинамика подсказывает исследователю непротиворечивую форму представления результатов экспериментов по нахождению уравнений переноса. Что же касается самих коэффициентов пропорциональности $\bar{K}_{ij}$, то их отыскание является задачей физической кинетики, привлекающей для этого наряду с экспериментом соображения молекулярно-кинетических и статистико-механических теорий.

Дифференциальные соотношения между параметрами состояния и их функциями позволяют решать и другие задачи. В частности, они позволяют вычислить по данным эксперимента значения важнейших функций состояния системы. Хотя эти соотношения не могут описать механизма изучаемых процессов, они дают ограничительные условия, которые должны выполняться для каждой модели. А это всегда вносит ясность в эти модели, позволяя отбросить излишние или не существующие связи. Поэтому дифференциальные соотношения являются весьма эффективным средством математического анализа объекта исследования.

Заключение к первой части

Одной из наиболее привлекательных черт термодинамического метода всегда была возможность получения огромного множества следствий, относящихся к различным явлениям, на основе небольшого числа первичных принципов (начал), носящих характер непреложных истин. Будучи последовательно феноменологическим (т.е. опирающимся на опыт), этот метод позволяет выявить основные закономерности разнообразных процессов, не вскрывая их молекулярного механизма и не прибегая к модельным представлениям о микроструктуре исследуемой системы. Все это обусловило исключительную эвристическую ценность и могущество термодинамического метода исследования.

Стремление сохранить эти достоинства побудило нас к построению энергодинамики на тех же методологических принципах как последовательно феноменологической и дедуктивной теории. В связи с этим энергодинамику можно рассматривать как термодинамический в своей основе метод исследования реальных процессов переноса и преобразования различных форм энергии независимо от их принадлежности к той или иной области знания.

Методологической особенностью энергодинамики является не только системный подход к объектам исследования, ставший возможным после введения параметров их пространственной неоднородности, но и ее междисциплинарный характер, отказ от идеализации процессов и систем, исключение постулатов и гипотез из оснований теории и строго дедуктивный метод получения всех ее следствий. Таким сочетанием достоинств не обладает ни одна другая физическая теория.

Подкупающе прост и математический аппарат энергодинамики, который не выходит за рамки программ технических вузов. Следуя классическому термодинамическому методу характеристических функций, этот аппарат базируется в основном на свойствах их полного дифференциала, и привлекает все остальные сведения о свойствах исследуемой системы «со

стороны» как своего рода условия однозначности. Это придает следствиям энергодинамики характер непреложных истин, если условия однозначности не выходят за рамки эксперимента. Естественно поэтому ожидать, что построенная на этих принципах теория откроет новые возможности познания Природы.

Часть 2

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ДИСЦИПЛИНЫ КАК СЛЕДСТВИЕ ЭНЕРГОДИНАМИКИ

Главная цель этого раздела – дать единое изложение фундаментальных основ ряд инженерных и естественных наук с позиций **энергодинамики как обобщенного учения о силах**. Такое изложение является шагом на пути к построению единой теории поля и имеет большое общенаучное, педагогическое и практическое значение. Ставится задача: получить дедуктивным путем основные принципы возможно большего числа фундаментальных дисциплин с тем, чтобы с их помощью дать единообразное описание механических, термических, электрических, магнитных, химических, биологических и тому подобных свойств и форм движения материального мира. Автор попытался предложить наиболее короткий путь к обоснованию основных положений этих дисциплин, исключив при этом разнообразные исторические наслоения и зигзаги, которые сопровождали возникновение и развитие той или иной фундаментальной дисциплины. Подспудным стремлением было сделать более явными междисциплинарные связи, более единой понятийную систему и более доступным математический аппарат теории. Предполагалось, что освоение энергодинамического метода исследования процессов любой природы облегчит дальнейшее самостоятельное изучение специальных предметов и критический анализ проблем, возникающих в различных областях науки и техники.

Глава 3

КЛАССИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

Механика первой из естественных наук достигла зрелости и явилась теоретической основой технической цивилизации. Предмет ее исследования – движение макроскопических тел – издавна представлялся для исследователей наиболее наглядным. Именно с изложения механики начинаются курсы современной теоретической физики, а её понятийная и концептуальная система до сих пор служит базой для большинства естественнонаучных дисциплин.

Вместе с тем эти достоинства механики породили и известный механицизм – стремление «свести все явления природы к притягивательным и отталкивательным силам, величина которых зависит от их расстояния»

(Г.Гельмгольц, 1847). Однако построение чисто механической картины мира оказалось невозможным. Более того, спустя 100 лет после квантовомеханической революции именно механика вызывает наибольшее число вопросов и ожесточенных дискуссий. В этих условиях представляет интерес рассмотрение механики как равноправного партнера среди других научных дисциплин, рассматривающих немеханические формы движения. При этом основное внимание будет уделено получению основных принципов механики дедуктивным путем как частного случая единой теории реальных процессов, названной здесь для краткости энергодинамикой.

3.1. Коррекция исходных понятий механики

Изложение механики обычно начинается с кинематики, которая рассматривает движение тел в пространстве и времени независимо от физических причин этого движения. При этом понятия траектории, координаты точки на ней, ее скорости и ускорения допускается «*a priori*», до выяснения причин возникновения движения и его законов. Лишь затем переходят к изучению динамики, вводя понятия материальной точки, ее массы и импульса. На первый взгляд такое построение механики кажется вполне естественным. Однако, как справедливо заметил Л. Бройль (1965), в основе такого подхода лежит предположение о том, что результаты абстрактного кинематического рассмотрения можно без дополнительного анализа применять к реальному движению более сложных физических объектов.

Коррективы, вносимые энергодинамикой при рассмотрении механики как ее следствия, начинаются с объекта исследования. В кинематике таковым является абстрактная точка, не обладающая ни массой, ни важнейшим свойством любого материального объекта – протяженностью. В результате состояние этого объекта, процесс его перемещения, ускорения и т.п. описываются производными различного порядка от единственной координаты – радиуса-вектора этой точки $\mathbf{r}$. В результате возникают значительные сложности, когда объектом исследования становится вся совокупность взаимодействующих материальных точек, образующих систему. Задание состояния такого объекта с позиций кинематики требует задания огромного (а в случае континуума – бесконечного) числа координат их состояния и производных от них. Между тем в соответствии с аксиомой различимости процессов, число макрофизических степеней свободы, например, твердого тела как целого, равно всего двум. Этим степеням свободы соответствует поступательное движение центра масс и вращение тела вокруг мгновенного центра инерции. Согласно принципу соответствия это означает, что число координат, характеризующих состояние такой системы, также равно двум. К тому же переменные, претендующие на роль координат состояния системы, должны быть величинами экстенсивными, как и энергия системы, которую они определяют. Легко видеть, насколько это отличается от описания этих процессов в механике точки. Разумеется, такое описание не дает информации о движении каждой точки исследуемого тела, и с позиций кинематики точки является неполным. Однако в этом часто и нет необходимости, особенно если исследователя интересует лишь существо протекающих в

теле процессов, которое как всегда определяется характером процессов преобразования энергии. С позиций энергодинамики эти процессы описываются независимыми изменениями координаты *состояния* тела как целого, каковой является момент распределения массы системы $\mathbf{Z}_m = M\mathbf{R}$, где $\mathbf{R}$ – радиус-вектор центра ее массы в произвольной, но неизменной системе отсчета. Координатами *движения* тела как целого Θ_i служат составляющие импульса системы $\mathbf{P} = M\mathbf{v} = M d\mathbf{R}/dt$. Как известно, скорость любой точки твердого тела можно разложить на две составляющие: скорость движения центра массы системы $\mathbf{v}_0$ и скорость вращения тела как целого $\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_0$, где $\mathbf{R}_0$ – мгновенный радиус вращения точки тела (Л. Ландау, Е. Лившиц, Т.1. Механика, 1972). Соответственно этому и импульс системы можно разложить на две составляющие: импульс поступательного движения тела

$$\mathbf{P}_0 \equiv M\mathbf{v}_0 = M d\mathbf{S}/dt, \quad (3.1.1)$$

где $d\mathbf{S} = \mathbf{e} dR/dt$ – вектор смещения, и импульс вращательного движения:

$$\mathbf{P}_\omega \equiv \boldsymbol{\omega} \times M\mathbf{R}_0. \quad (3.1.2)$$

Последнее выражение отличается от принятого в механике описания вращательного движения, в котором роль координаты отводится моменту импульса системы $\mathbf{L} = I\boldsymbol{\omega}$ (где I – момент инерции тела), хотя по сути это одно и то же. Поэтому в дальнейшем мы будем придерживаться общепринятой терминологии. Координатам $\mathbf{P}$ и $\mathbf{L}$ соответствуют две независимые составляющие кинетической энергии системы – соответственно энергии ее поступательного $E^k = Mv^2/2$ и вращательного $E^\omega = I\omega^2/2$ движения. Изменение во времени $d\mathbf{P}/dt$ и $d\mathbf{L}/dt$ координат $\mathbf{P}$ и $\mathbf{L}$ характеризует уже два других независимых процесса – ускорения поступательного и вращательного движения, т.е. процессы изменения *состояния движения*¹.

Такое описание движущегося континуума в рамках энергодинамики является достаточным для характеристики энергетического состояния системы в целом. Переход к более детальному описанию движущегося континуума (материальному или пространственному) с позиций энергодинамики выглядит как «переопределение» системы. Как отмечалось в главе 1, это чревато ошибками методологического характера. Наглядным примером такого переопределения является введение в начале XX столетия Эли Картаном понятия «ориентируемой точки», которая наделяется способностью вращаться при движении по некоторой траектории. В результате состояние точки требует задания уже 6 независимых координат (трех поступательных и трех вращательных). Между тем движущаяся материальная точка, не обладающая протяженностью, располагает только кинетической энергией поступательного движения, так что ее вращательные координаты не характеризуют никакого реального процесса. Еще дальше идет в этом направлении теория физического вакуума (Г. Шипов, 1997), на-

¹ Если движение – это изменение состояния покоя (т.е. процесс, протекающий в пространстве переменных $\mathbf{R}_i$), то ускорение – это изменение состояния движения (т.е. процесс, протекающий в пространстве скоростей $\mathbf{v}_i$).

деляя материальную точку дополнительно тремя координатами вращения в «пространстве–времени». В результате пространство переменных становится уже 10-мерным (с учетом координаты времени). Не удивительно, что построенная на этом фундаменте теория наделяет пространство свойствами, которых нет в действительности.

Наряду с этим можно указать примеры «недоопределения» механических систем. Так происходит, например, когда материальное тело описывают, не учитывая распределения ее плотности в пространстве, занятом им. Тогда тела с различной ориентацией момента распределения массы $\mathbf{Z}_m$ становятся неразличимыми, и из рассмотрения исключается целый класс реальных процессов *переориентации*. В результате игнорируется то обстоятельство, что тела с различной ориентацией в пространстве в механическом отношении не эквивалентны (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1972).

Аксиома различимости процессов вносит коррективы и в такие основополагающие понятия механики, как скорость и ускорение. В кинематике точки под ускорением понимается полная производная от ее скорости по времени $\mathbf{a} \equiv d\mathbf{v}/dt$. Эта производная включает в себя две составляющие: изменение скорости частицы $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{R}, t)$ без изменения ее направления $\mathbf{a} \equiv \mathbf{e}(d\mathbf{v}/dt)$ и изменение направления движения частицы $v d\mathbf{e}/dt$ без изменения абсолютной величины ее скорости. В результате *всякое криволинейное движение точки оказывается движением с ускорением*. Между тем эти два процесса вызывают качественно различные изменения состояния движения материальных тел: первый вызывает изменение их кинетической энергии, второй – нет. Поэтому с позиций энергодинамики эти два процесса должны рассматриваться как *независимые*. Иными словами, следует различать процесс поступательного ускорения материальной точки, координатой которого является производная от поступательного импульса $\mathbf{P}_0 \equiv M\mathbf{v}_0$ по времени $M\mathbf{a} = d\mathbf{P}_0/dt = M\mathbf{e}(d\mathbf{v}/dt)$, и процесс вращательного ускорения, выражающийся, в изменении момента вращательного движения $d\mathbf{L}/dt$, т.е. вектора угловой скорости $d\boldsymbol{\omega}/dt$. Возможен и еще один независимый процесс – переориентация оси вращения тела, играющий важную роль в поведении вращающихся объектов на любом уровне мироздания – от спин–спинового взаимодействия до выстраивания в одной плоскости спиральных галактик. Таким образом, энергодинамика требует не объединения переменных в один математический объект типа тензора энергии–импульса, а, напротив, дальнейшей детализации реальных процессов.

Возвращаясь к понятию ускорения, нельзя не заметить, что материальную частицу или тело нельзя ускорить, не изменяя их положения в пространстве (т.е. координаты $\mathbf{R}$). Поэтому развернутое выражение ускорения имеет в действительности вид

$$\mathbf{a} \equiv d\mathbf{v}/dt = \mathbf{e}(\partial\mathbf{v}/\partial t)_{\mathbf{R}} + \mathbf{e}(\partial\mathbf{v}/\partial\mathbf{R})d\mathbf{R}/dt = v\nabla\mathbf{v}, \quad (3.1.3)$$

поскольку понятие локальной составляющей ускорения частицы $\mathbf{e}(\partial\mathbf{v}/\partial t)_{\mathbf{R}}$ (при неизменном ее положении) не имеет никакого физического смысла. Данное уточнение имеет немаловажное значение, подчеркивая неразрывную

связь процесса ускорения с существованием в пространстве неоднородного поля скоростей с градиентом скорости $\nabla v \equiv (\partial v / \partial \mathbf{R})$. Этот градиент имеет размерность и смысл термодинамической силы (2.3.8) $\mathbf{x}_i \equiv -\nabla \psi_i = -\nabla v$, которая и порождает процесс ускорения тела. Как и в любых других процессах, его обобщенная скорость (поток $\mathbf{J}_i$) определяется в данном случае величиной $\mathbf{J}_m = d\mathbf{P}_0/dt$. Поэтому в соответствии с (3.1.1) ньютоновское определение силы $\mathbf{F} = M\mathbf{a}$ представляет собой не что иное, как частный случай кинетических уравнений (2.6.10), где сила $|\mathbf{F}_j| = \Theta_j x_i = Mv\nabla v$ пропорциональна потоку $\mathbf{J}_m$.

Аналогичные замечания можно сделать и в отношении вращательного ускорения $d\omega/dt$. С точки зрения энергодинамики равномерное вращение тел, оставляющее неизменной их кинетическую энергию $E_\omega = I\omega^2/2$, нельзя называть ускоренным. Это тем более справедливо, что при постоянстве энергии процесс ускорения не требует затраты работы, как это имеет место при поступательном ускорении. С этих позиций равномерное вращение электрона вокруг ядра не является ускоренным, а понятие «центростремительного ускорения» неадекватно существу дела. Коррекция всех этих понятий вызовет в дальнейшем переосмысление многих положений механики.

3.2. Обоснование принципа наименьшего действия

Одним из основополагающих принципов механики считается «принцип наименьшего действия». Касаясь истории этого принципа, нельзя не отметить, что он был сформулирован еще тогда, когда даже не существовало таких понятий как энергия и закон ее сохранения, и, следовательно, возможности его обоснования. Название «принцип наименьшего действия» дал ему Мопертюи (1744). Согласно его формулировке, относящейся к стационарным условиям, *для действительного пути материальной точки в консервативном силовом поле интеграл от импульса частицы, взятый по отрезку траектории между какими-либо двумя ее точками, минимален по сравнению с такими же интегралами, взятыми по отрезкам других кривых.*

Эта и другие формы названного принципа исходили не из физического смысла, а базировались на вере ученых того времени в то, что все процессы в природе происходят с определенной целью. Естествоиспытатели видели в этом принципе «философский камень» для открытия всех законов природы. Оставалось только найти критерии, по которым она определяет достижение своей цели. Так, Лаплас считал, что «истинная цель природы есть экономия живой силы». Этой же точки зрения придерживался и Лагранж, который считал, что этот принцип «с большим основанием следовало бы назвать принципом экстремальной живой силы».

Первым, кто придал принципу наименьшего действия статус наиболее общего закона механики, был Г. Гельмгольц. Сохранив существо принципа, он, в отличие от других исследователей, взял в качестве исходной, первичной величины лагранжеву функцию и из нее вывел как законы движения, так и величину энергии. Прямолинейный механицизм центральных сил сменился у него более гибким подходом – представлением о цик-

лических и «скрытых» механических движениях (Полак, 1969). После того, как этот принцип был с успехом применен в электродинамике, а затем и в теории тяготения, ряд авторитетных ученых стали считать его применимым и ко всем тем явлениям, которые еще предстоит изучить.

Идея Гельмгольца, о том, что принцип наименьшего действия может выступать в роли эвристического принципа, путеводной нити, которая позволяет находить «формулировки для законов новых классов явлений» постепенно трансформировалась в идею Д.Гильберта превратить физику в науку подобную геометрии, которая бы позволяла бы «свести все физические постоянные к математическим постоянным».

С этих позиций весьма важным является то обстоятельство, что в энергодинамике понятие действия впервые приобретает вполне четкий физический смысл. Если под ним вслед за Мопертуи понимать произведение импульса тела на его перемещение, то в энергодинамике ему соответствует понятие момента распределения импульса системы $\mathbf{Z}_w = \Theta_w \Delta \mathbf{R}_w$, где Θ_w – импульс тела, $\Delta \mathbf{R}_w$ – смещение центра инерции системы вследствие неоднородности поля скоростей в ней. В таком случае, принцип наименьшего действия приобретает смысл минимума момента распределения импульса:

$$\mathbf{Z}_w = \int \Theta_w d\mathbf{R}_w = \min. \quad (3.2.1)$$

Здесь интеграл берется от состояния, при котором поле скоростей однородно и $\mathbf{R}_{wa} = 0$. В таком случае выражение (3.2.1) утверждает минимум действия, приведшего к перераспределению поля скоростей, т.е. к отклонению системы от состояния покоя (равновесия). Тем самым принцип наименьшего действия становится прямым следствием известного из термодинамики неравновесных процессов (В.Эткин, 1991) положения, согласно которому система останавливается в состоянии с минимальной упорядоченной энергией $E = E(\mathbf{Z}_i)$ если внешнее принуждение не позволяет ей достичь состояния равновесия.

В дальнейшем мы покажем, что и другие основные положения механики могут быть получены как следствия энергодинамики.

3.3. Теоретический вывод закона всемирного тяготения

Опираясь на законы Кеплера, И. Ньютон на основании имевшихся на то время данных о массах небесных тел и расстояниях между ними расчетным путем установил, что сила притяжения двух точечных масс m и M прямо пропорциональна их произведению и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними R . Позднее Кавендиш экспериментально доказал, что этот закон обратных квадратов справедлив и для земных тел, вычислив при этом массу Земли и постоянную гравитации G_g . Так родился закон Всемирного тяготения

$$\mathbf{F}_g = G_g m M / R^2, \quad (3.3.1)$$

влияние которого на историю науки невозможно переоценить.

Этот закон можно получить как следствие энергодинамики. Одним из ее принципиальных положений является определение силы как производной от энергии системы по вектору смещения $\mathbf{S}_i$ (2.2.3). В соответствии с ним механическая сила отсутствует, если поле $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ однородно. В частности, известно, что в центре однородной массивной сферы гравитационное поле отсутствует. Это означает, что силовые поля создаются не массами и не зарядами самими по себе, а их неравномерным распределением в пространстве. Соответственно и гравитационные силы появляются только там, где притяжение пробного тела с различных сторон неодинаково, т.е. там, где массы распределены неравномерно. В данном случае эта неоднородность для системы массой M характеризуется моментом распределения $\mathbf{Z}_m = M\mathbf{R}_m$, представляющим собой произведение массы тела M на величину смещения радиуса-вектора его центра $\mathbf{R}_m$ от его положения при однородном распределении. Соответственно для системы единичного объема момент распределения массы $\mathbf{Z}_{mV} = \partial\mathbf{Z}_m/\partial V$ будет определяться произведением плотности системы $\rho = \partial M/\partial V$ на величину смещения радиуса-вектора $\mathbf{r}_i$ его центра $\Delta\mathbf{r}_i$, т.е. $\mathbf{Z}_{mV} = \rho \Delta\mathbf{r}_i$. Отсюда, как частный случай (2.2.6), следует, что $\rho = \nabla \cdot \mathbf{Z}_{mV}$, т.е. определяется дивергенцией вектора смещения массы подобно тому, как в электродинамике плотность электрического заряда ρ_e определяется вектором электрического смещения $\mathbf{D}$ ($\rho_e = \nabla \cdot \mathbf{D}$). В таком случае массу M сплошной среды можно выразить через $\nabla \cdot \mathbf{Z}_{mV}$:

$$M = \int \rho dV = \int \nabla \cdot \mathbf{Z}_{mV} dV. \quad (3.3.2)$$

Переходя в этом выражении на основании теоремы Гаусса от интеграла по объему к интегралу по замкнутой поверхности f , имеем:

$$M = \int \mathbf{Z}_{mV} \cdot \mathbf{n} df. \quad (3.3.3)$$

Это выражение справедливо для тела любой формы. Поэтому выберем для удобства сферическую поверхность $f = 4\pi R_c^2$ (где R_c – радиус сферы, заполненной массой M). Тогда вместо (3.3.3) имеем:

$$M = 4\pi \int \mathbf{Z}_{mV} \cdot \mathbf{n} dR_c^2. \quad (3.3.4)$$

Неоднородность распределения массы в единице объема системы, характеризуемая вектором $\mathbf{Z}_{mV}$, порождает термодинамическую силу $\mathbf{x}_g$, которая в нашем случае в соответствии с (2.3.8) выражается отрицательным градиентом $-\nabla\psi_g$ гравитационного потенциала ψ . Эта сила связана с параметром $\mathbf{Z}_{mV}$ уравнением состояния общего вида $\mathbf{Z}_{mV} = \mathbf{Z}_{mV}(\mathbf{x}_g)$. Полагая эту зависимость пропорциональной на том основании, что обе величины ($\mathbf{Z}_{mV}$ и $\mathbf{x}_g$) исчезают одновременно, и обозначая коэффициент пропорциональности через ε_g , вместо (3.3.4) можно написать:

$$M = 4\pi\varepsilon_g \int \mathbf{x}_g \cdot \mathbf{n} dR_c^2. \quad (3.3.5)$$

Произведение $\mathbf{x}_g \cdot \mathbf{n}$ характеризует абсолютную величину $x_g = |\mathbf{x}_g|$ удельной силы $\mathbf{x}_g$, действующей в направлении нормали к поверхности сферы. Поле этой силы, как известно, неоднородно. Если распределение массы в объеме V равномерное, сила $\mathbf{x}_g$ внутри тела равна нулю, и она терпит разрыв на поверхности тела. Однако формула Гаусса сохраняет силу, как известно, и в этом случае, если перейти от $\nabla\psi_g$ к так называемой поверхностной дивергенции $\mathbf{x}_{g+}(R_c) - \mathbf{x}_{g-}(R_c)$, т.е. к разности сил по обе стороны поверхности сферы. Внутри тела с однородным распределением масс $\mathbf{x}_{g-}(R_c) = 0$ и вместо (3.3.5) мы имеем:

$$\mathbf{x}_g = -G_g M / R_c^2, \quad (3.3.6)$$

где $G_g = 1/4\pi\epsilon_g$ – коэффициент пропорциональности, определяемый экспериментально и называемый гравитационной постоянной.

Поскольку в стационарном поле $\nabla\psi_g = d\psi_g/dR$, из (3.3.6) легко найти гравитационный потенциал $\psi_g = -\int \mathbf{x}_g dR$ и в точке $R \geq R_c$. Интегрируя (3.3.6) в пределах от R_c до R , имеем:

$$\psi_g = -G_g M \int R^{-2} dR = G_g M (1/R_c - 1/R). \quad (R \geq R_c). \quad (3.3.7)$$

Гравитационный потенциал ψ_g представляет собой, как известно, силу тяготения $\mathbf{F}_g$, отнесенную к единице массы пробного тела m . Поэтому сила $\mathbf{F}_g$, найденная из этого выражения, в точности соответствует закону тяготения (3.3.1). Однако теперь этот закон был получен из условия неоднородного распределения масс. Как частный случай, из него следует, что при однородном распределении масс (в том числе внутри тела с однородной плотностью) сила тяготения равна нулю, а потенциал ψ_g постоянен. Отсюда следует, что внутри тяготеющего тела конечных размеров закон тяготения Ньютона (3.3.1) не действует, т.е. область его справедливости ограничена условным (эквивалентным) радиусом сферы «полеобразующего» тела M (областью $R \geq R_c$). Характерно, что согласно (3.3.7), ни сила тяготения $\mathbf{F}_g$, ни энергия «полеобразующего» тела (потенциал ψ_g) не обращаются при $R \rightarrow 0$ в бесконечность. Это снимает проблему «расходимостей», которая, как выясняется, порождена произвольной экстраполяцией результатов опытов Кавендиша, проводившихся со свинцовыми шарами конечных размеров, на «точечные» тела. Учет минимального расстояния R_c , на которое можно сблизить пробную массу m с массой M , решает эту проблему.

Рассмотрение закона тяготения двух тел как частного случая системы многих тел диктует необходимость введения в закон Ньютона поправки, учитывающей наличие других масс, влияющих на их взаимодействие. Известно, что на законы движения Луны и других спутников Земли влияет притяжение Солнца и других планет с массой M_2 , а на движение Земли относительно Солнца – притяжение всех других небесных тел с массой, близкой к бесконечности. Для учета влияния «сторонних» масс рассмотрим систему из трех тел, из которых два тела с массами M_1 и M_2 являются «полеобразующими», а третье представляет собой «пробное» тело с массой m ,

находящееся как бы во внешнем поле двух первых тел. В соответствии с понятием пробного тела массу последнего будем считать столь малой, что его внесение в это поле не искажает последнего. В таком случае силы притяжения массы m к 1-му и 2-му телу $\mathbf{F}_1$ и $\mathbf{F}_2$ по закону Ньютона равны соответственно $\mathbf{F}_1 = -G_g M_1 m / R_1^2$ и $\mathbf{F}_2 = -G_g M_2 m / R_2^2$, где R_1, R_2 – расстояния от пробной массы соответственно до центра 1-го и 2-го тела. Если пробное тело расположено на линии, соединяющей массы M_1 и M_2 , и находится в равновесии с ними, то, очевидно, $\mathbf{F}_1 = \mathbf{F}_2$. Отсюда следует, что в состоянии равновесия эти расстояния R_{10} и R_{20} соотносятся между собой как $R_{10}^2 / R_{20}^2 = M_1 / M_2$. В таком случае в отсутствие равновесия результирующая гравитационных сил $\mathbf{F}_g = \mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2$, выражающая закон тяготения Ньютона для системы полеобразующих тел, определяется выражением:

$$\mathbf{F}_g = -m G_g (M_1 / R_1^2 - M_2 / R_2^2). \quad (3.3.8)$$

Нетрудно видеть, что в отсутствие других тяготеющих тел или при бесконечном удалении от них ($R_2 \rightarrow \infty$) это выражение переходит в классический закон тяготения (3.3.1)¹.

Еще одна поправка к закону тяготения необходима для учета влияния на тяготение взаимной ориентации небесных тел с анизотропией формы. Известно, что различные положения тел в пространстве и их различные ориентации в нем в механическом отношении не эквивалентны (Л. Ландау, Е. Лифшиц, 2004). Не исключено, что именно этим объясняется обнаруженная недавно астрономами зависимость гравитационной постоянной G_g от взаимного расположения некоторых небесных тел. Логичнее, однако, предположить, что в данном случае сказывается все-таки именно форма и ориентация полеобразующих тел. Действительно, для тела несферической формы величина R_c , вообще говоря, изменяется в зависимости от угла φ , под которым наблюдается второе тело, т.е. $R_c = R_c(\varphi)$. В частности, для планеты Земля как полеобразующего тела расстояние от ее поверхности до центра массы неодинаково на разных широтах и долготах. Это соответствует записи гравитационного потенциала в виде

$$\psi_g = G_g M_1 [1/R - 1/R_c(\varphi)], \quad (R \geq R_c), \quad (3.3.9)$$

при котором энергия взаимодействия окажется зависящей от взаимного положения несферических тел, например, спиралевидных галактик. Такой подход предпочтительнее допущения о непостоянстве гравитационной постоянной. Он более соответствует методологии энергодинамики, требующей выделения специфического класса ориентационных процессов с координатами φ_i .

¹ Возможно, что именно влияние окружающих космических тел является причиной обнаруженного совсем недавно аномального торможения космических зондов «Пионер-10», «Пионер-11» и др. при выходе за пределы Солнечной системы.

3.4. Принцип инерции и его обобщение на вращательное движение

Первый закон И. Ньютона является формулировкой принципа инерции, открытого Галилеем: *«Всякое тело продолжает удерживаться в своем состоянии покоя или равномерного и прямолинейного движения, пока и поскольку оно не понуждается приложенными силами изменить это состояние».*

Для математического обоснования этого принципа применим основное тождество энергодинамики (2.2.5)

$$dU \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{S}_i - \sum_i \mathbf{M}_i \cdot d\boldsymbol{\phi}_i. \quad (3.4.1)$$

к произвольной замкнутой механической системе (на которую не действуют какие-либо внешние силы $\mathbf{F}_i$ или их моменты $\mathbf{M}_i$). В силу этого энергия системы остается неизменной ($dU = 0$), и выражение (3.4.1) принимает вид:

$$\sum_i \Psi_i d\Theta_i = 0. \quad (3.4.2)$$

Для механической системы, не участвующей во вращательном движении, единственным параметром Θ_i , характеризующим состояние движения системы, является импульс $\mathbf{P}$ системы как целого, сопряженный со скоростью $\Psi_i \equiv \mathbf{v}$. Отсюда непосредственно следует закон сохранения импульса системы:

$$\mathbf{P} = M\mathbf{v} = \text{const} . \quad (3.4.3)$$

Одновременно становится ясным, что принцип относительности Галилея, согласно которому равномерное и прямолинейное движение замкнутой системы не влияет на ход протекающих в ней процессов, является всего лишь частным случаем «принципа самоненарушимости равновесия» (общего начала термодинамики). Действительно, с позиций термодинамики (и энергодинамики) состояние прямолинейно движущейся механической системы характеризуется единственной координатой – импульсом системы. Поэтому в ней возможен единственный процесс – ускорение системы как целого. Равномерное движение означает в этом случае отсутствие такого процесса, т.е. частичное равновесие системы. Естественно, что нарушить такое состояние можно лишь воздействием извне. Однако поскольку система замкнута, никакие процессы в ней невозможны.

Рассмотрим теперь те дополнительные следствия, которые вытекают при рассмотрении механики как частного случая энергодинамики. Это прежде всего закон сохранения момента количества ее движения (закон Эйлера), который отсутствовал в механике Ньютона:

$$\mathbf{M} = I\boldsymbol{\omega} = \text{const} . \quad (3.4.4)$$

Оба этих закона – (3.4.3) и (3.4.4) – можно объединить в одном утверждении, сформулировав его следующим образом: «любое материальное тело

сохраняет состояние своего движения или покоя, пока и поскольку оно не принуждается какими-либо силами изменить это состояние». Нетрудно видеть, что это утверждение обобщает 1-й закон Ньютона (закон инерции), распространяя его на вращающиеся системы и требуя признания легитимности понятия «вращения по инерции». Характерно, что при таком подходе закон инерции оказывается справедливым независимо от какой-либо теории физического вакуума или предположений относительно однородности и изотропности пространства и времени (Л. Ландау, Е. Лифшиц, 1973).

Таким образом, законы Ньютона (3.4.3) и Эйлера (3.4.4), относящиеся соответственно к поступательному и вращательному движению тел, вытекают из энергодинамики как частные случаи. Теперь мы уже не можем утверждать, что «свободное» движение замкнутой системы «по инерции» всегда будет прямолинейным и равномерным – оно может быть и вращательным.

Рассмотрим поэтому более общий случай механической системы, не находящейся во внутреннем равновесии. В таких системах вследствие взаимодействия (взаимного движения) их макроскопических частей (подсистем) возникают самопроизвольные процессы перераспределения ($d\mathbf{R}_i/dt \neq 0$), вызывающие изменение их упорядоченной энергии ($dE/dt \neq 0$). Это становится особенно очевидным, если представить кинетическую энергию поступательного движения таких подсистем E^k в виде суммы кинетической энергии движения центра масс всей системы $\frac{1}{2}\sum_k \mathbf{M}_k \mathbf{v}^2$ и кинетической энергии относительного движения частей системы $\frac{1}{2}\sum_k \mathbf{M}_k \mathbf{w}_k^2$, где $\mathbf{v}$, $\mathbf{w}_k = \mathbf{v}_k - \mathbf{v}$ – скорость центра масс системы и относительная скорость перемещения ее частей в системе центра масс. Эта кинетическая энергия относительного движения частей системы может как уменьшаться (вследствие действия сил вязкости), так и увеличиваться (вследствие совершения работы силами иной природы при превращениях энергии других степеней свободы системы). Такого рода работа совершается, например, в колебательных процессах при превращении кинетической энергии в потенциальную и наоборот. Эту работу мы будем называть полезной внутренней, поскольку по отношению к системе в целом преодолеваемые в этом процессе силы являются внутренними. Однако внутренняя работа может быть и диссипативной, если колебательный процесс сопровождается затуханием относительного движения частей (компонентов) системы.

Аналогичным образом ведет себя кинетическая энергия вращательного движения частей системы $E^\omega = \frac{1}{2}\sum_k I_k \boldsymbol{\omega}_k^2$, которую также можно представить в виде суммы кинетической энергии вращения системы как целого $\frac{1}{2}\sum_k I_k \boldsymbol{\omega}^2$ и кинетической энергии относительного вращения частей системы $\frac{1}{2}\sum_k I_k (\boldsymbol{\omega}_k - \boldsymbol{\omega})^2$. Последняя также может как уменьшаться за счет действия сил вращательной вязкости, так и увеличиваться за счет действия сил иной природы. Поэтому при составлении математической модели таких систем необходимо учитывать возможность изменения не только импульсов $\mathbf{P}_k = M_k \mathbf{v}_k$ k -х компонентов (частей) системы, но и их моментов количества движения $\mathbf{L}_k = I_k \boldsymbol{\omega}_k$ (где I_k – моменты их инерции). В таком случае выражение (2.2.5) принимает для них вид:

$$\sum_k \mathbf{M}_k \mathbf{v}_k \cdot d\mathbf{v}_k/dt + \sum_k \mathbf{I}_k \boldsymbol{\omega}_k \cdot d\boldsymbol{\omega}_k/dt = \sum_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k + \sum_k \mathbf{M}_k \cdot \boldsymbol{\omega}_k. \quad (3.4.5)$$

Отсюда следует, что при наличии в изолированной системе внутренних k -х сил $\mathbf{F}_k = -(\partial E / \partial \mathbf{P}_k) \neq 0$ и их моментов $\mathbf{M}_k = -(\partial E / \partial \mathbf{L}_k) \neq 0$ неизменной остается только сумма кинетических энергий поступательного и вращательного движения k -й подсистемы даже в том случае, когда законы сохранения импульса и его момента

$$\mathbf{F}_k = d\mathbf{P}_k/dt ; \quad \mathbf{M}_k = d\mathbf{L}_k/dt \quad (3.4.6)$$

выполняются для каждой k -й части рассматриваемой системы по отдельности, т.е. отсутствует взаимное влияние сил и моментов одних подсистем на другие. Поскольку же это в общем случае не так, в неоднородной изолированной системе импульс системы в целом $\mathbf{P} = \sum_k \mathbf{M}_k \mathbf{v}_k$ и момент количества ее движения $\mathbf{L} = \sum_k \mathbf{I}_k \boldsymbol{\omega}_k$ не обязаны оставаться постоянными при изменении импульсов частей системы $\mathbf{P}_k = M_k \mathbf{v}_k$ и их моментов $\mathbf{L}_k = \mathbf{I}_k \boldsymbol{\omega}_k$. Действительно, при равенстве нулю правой части уравнения (3.4.1) сохраняется лишь сумма энергий поступательного и вращательного движения, но не каждая из них в отдельности. Следовательно, вполне допустимо предположить возможность изменения не только внутреннего состояния движения такой системы, но и его внешнего состояния за счет взаимного превращения энергии поступательного и вращательного движения. Это не противоречит закону сохранения энергии, поскольку энергия системы в целом при этом не меняется.

Таким образом, из энергодинамики следует важнейший вывод: то, что справедливо для любой однородной системы (в которой отсутствуют процессы перераспределения), не всегда справедливо для системы неоднородной. Об этом же свидетельствуют и результаты экспериментов, проведенных Н. В. Филатовым (1969) с инерциоидами. В экспериментах Филатова исследовалось столкновение двух массивных тел, установленных на тележках. Одно из тел представляло собой гироскопы, закрепленные на карданных подвесах и вращающиеся в разные стороны с одинаковой угловой скоростью для взаимной компенсации их моментов. В экспериментах гироскопы сталкивались без проскальзывания с обычной массой, установленной на другой тележке. Этот процесс фиксировался на киноплёнке со скоростью 2000 кадров в секунду и затем подвергался обработке с целью определить скорость центра масс системы до и после столкновения. В результате большого числа экспериментов было установлено, что в случае, когда после удара начиналась прецессия гироскопов, центр масс системы изменял свою скорость. Тем самым была обнаружена возможность взаимопревращения энергии поступательного движения в кинетическую энергию прецессии гироскопов.

В 1983 г. подобные эксперименты были проведены А. П. Гладченко с инерциоидами В. Н. Толчина – гироскопа, в котором установлен дополнительно мотор-тормоз для управления скоростью его центра масс. Перемещение тележки с гироскопом и мотором-тормозом фиксировалось на киноплёнке. Эти эксперименты также обнаружили возможность перемещения тел за счет превращения части кинетической энергии относительного вращения частей системы в энергию поступательного движения центра масс системы.

Тем самым энергодинамика представляет теоретическую базу для проведения подобных экспериментов в будущем и создания на её основе «безопорных» транспортных средств. Характерно, что при этом для получения подобных выводов нет необходимости прибегать к каким-либо моделям физического вакуума.

3.5. Принцип силы и унификация сил

Второй закон Ньютона вводит понятие силы. Обычно его записывают в виде:

$$\mathbf{F} = M\mathbf{a}, \quad (3.5.1)$$

где $\mathbf{F}$ – результирующая массовых сил.

Следует, однако, заметить, что и у И. Ньютона координатой процесса ускорения служит не скорость $\mathbf{v}$, а импульс (количество движения) в виде¹:

$$\mathbf{F} = d\mathbf{P}/dt. \quad (3.5.2)$$

И. Ньютон сформулировал этот закон следующим образом: *«Изменение количества движения пропорционально приложенной действующей силе и происходит по направлению той прямой, по которой эта сила действует»*.

В выражениях (3.5.1) и (3.5.2) сила выступает как причина возникновения процесса ускорения. Между тем физике и естествознанию в целом приходится иметь дело с силами, являющимися причиной возникновения и других процессов (перемещения, расширения, электризации, химических и ядерных превращений, теплообмена, массообмена и т.п. Поэтому (3.5.1) и (3.5.2) необходимо рассматривать скорее как частный случай силы, а не как определение этого понятия. Более общее определение силы дает энергодинамика выражением (3.5.1), из которого в отсутствие процессов переориентации ($\mathbf{S}_i = \mathbf{R}_i$) следует:

$$\mathbf{F}_i \equiv -(\partial E / \partial \mathbf{R}_i). \quad (3.5.3)$$

Это выражение отражает единство сил различной природы в самом их определении. Несложно показать, что выражение ускоряющей силы $\mathbf{F}$ следует из него как частный случай. Учитывая, что эта сила вызывает отклонение от равновесия (так что ее знак противоположен силе $\mathbf{F}_i$), на основании (2.5.11) имеем:

$$\mathbf{F} \equiv (\partial E^* / \partial \mathbf{R}_m) = \partial(Mv^2/2) / \partial \mathbf{R}_m = M\mathbf{v} \nabla \mathbf{v} = M\mathbf{a}, \quad (3.5.4)$$

где v , $\mathbf{R}_m$ – модуль скорости и радиус-вектор центра масс системы.

¹ Такая форма записи более соответствует требованию энергодинамики об экстенсивном характере обобщенных координат и приобретет в дальнейшем принципиальное значение в связи с релятивистским преобразованием массы.

Характерно, что именно представление ускорения в форме $\mathbf{a} = v\nabla v$ позволяет записать работу ускорения dW_w^e в той же форме (2.3.8), что и для других видов работ:

$$dW_w^e = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{R} = Mv^2/2. \quad (3.5.5)$$

Несложно также показать, что определение (3.5.5) применимо и к понятию центробежной силы, если учесть, что $v = \omega R_{ц}$:

$$\mathbf{F}_{ц} \equiv (\partial E^*/\partial \mathbf{R}_{ц}) = \partial(Mv^2/2)/\partial \mathbf{R}_{ц} = M\omega^2 \mathbf{R}_{ц}. \quad (3.5.6)$$

На этом основании именно соотношение (3.5.3) следует считать аналитическим выражением 2-го закона Ньютона, а не соотношение $\mathbf{F} = M\mathbf{a}$, относящееся только к процессу ускорения. Об универсальности выражения (3.5.3) свидетельствует также возможность находить не только внешние, но и внутренние силы, что принципиально важно при изучении изолированных неравновесных систем, у которых $dU, da = 0$.

3.6. Принцип равенства действия и противодействия и его расширенная трактовка

Свой третий закон И. Ньютон формулирует в виде утверждения: «*Действию всегда соответствует и равная реакция*». Обычно это положение записывают в виде:

$$\mathbf{F}_i = -\mathbf{F}_j, \quad (3.6.1)$$

где $\mathbf{F}_i, \mathbf{F}_j$ – активные силы и силы реакции (которые могут иметь и немеханическую природу).

Однако сам Ньютон не раз подчеркивал, что действие следует оценивать произведением величины приложенной силы $\mathbf{F}_i$ на скорость вызванного ею перемещения объекта ее приложения $\mathbf{v}_i$, а меру реакции – произведением силы реакции $\mathbf{F}_j$ и скорости реакции $\mathbf{v}_j$ (А.П. Смирнов, 2002). При этом И. Ньютон ссылаясь на закон действия рычага Архимеда, который он формулирует следующим образом: «*Сколько проигрываем в скорости, столько выигрываем в силе*». Поэтому необходимо уточнить формулировку третьего закона с позиций энергодинамики. С этой целью приложим уравнение (2.4.5) к произвольной пространственно неоднородной системе, совершающей механическую работу, простейшим примером которой служит упомянутый рычаг Архимеда. Плечи его перемещаются в противоположных направлениях со скоростями $\mathbf{v}_i$ и $\mathbf{v}_j$ под действием сил $\mathbf{F}_i$ и $\mathbf{F}_j$. Поскольку для такой системы все параметры Θ_i остаются неизменными, уравнение (2.4.5) принимает вид:

$$\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{F}_j \cdot \mathbf{v}_j = 0. \quad (3.6.2)$$

Это выражение представляет собой не что иное, как закон сохранения энергии (точнее, мощности) применительно к механическим явлениям.

Лишь в частном случае, когда $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_j$ (например, когда совершение работы сопровождается перемещением границы раздела двух тел, или действие осуществляется без какого-либо промежуточного звена типа рычага), из (3.6.2) следует выражение (3.6.1). Поэтому именно соотношение (3.6.2) следует считать математической формой третьего закона Ньютона, а не его частный случай (3.6.1).

Следует также заметить, что в формулировке третьего закона Ньютона, соответствующей выражению (3.6.2), отсутствует требование, чтобы силы действия $\mathbf{F}_i$ и противодействия $\mathbf{F}_j$ были направлены по одной прямой. В механике Ньютона, исключавшей из рассмотрения вращательное движение тел, это требование было вполне очевидным. Однако с позиций энергодинамики, учитывающей наличие крутящих моментов, обусловленных именно несовпадением линий действия встречных сил, это требование является излишним. Снятие этого требования позволяет устранить противоречие с третьим законом Ньютона в случае взаимодействия, например, проводников с током, когда силы действия и противодействия оказываются направленными не по одной прямой.

Далее, выражение (3.6.2) подчеркивает, что силы противодействия могут иметь иную природу, нежели активные силы. Именно этим и обусловливается преобразование энергии. При этом преобразование энергии может идти в разных направлениях в зависимости от характера преодолеваемых сил, являющихся компонентами силы $\mathbf{F}_j = \sum_i \mathbf{F}_{ij}$. Одной из таких сил во всех реальных процессах является сила трения, что и обуславливает рассеяние энергии.

Наконец, выражение (3.6.2) указывает на то, что направление процесса преобразования энергии зависит от соотношения компонент $\mathbf{F}_{ij}$ результирующей силы $\mathbf{F}_j$. Поэтому с изменением этого соотношения может изменяться и направление процесса в целом, характеризующееся результирующей скоростью $\mathbf{v}_j = \sum_i \mathbf{v}_{ij}$. Следовательно, воздействуя каким-либо образом на составляющие $\mathbf{v}_{ij}$, мы можем менять направление процесса. Поскольку последние зависят от скорости распространения в среде воздействия i -го или j -го рода и от характерного для каждого из них запаздывания реакции по отношению к приложенной силе, направление процесса преобразования энергии может изменяться и в динамике.

Таким образом, рассмотрение классической механики как следствия энергодинамики позволяет не только обосновать все ее основные положения, но и обобщить некоторые из них.

Глава 4

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Современная термодинамика давно переросла первоначальные рамки теории тепловых машин и превратилась в весьма общий макрофизический метод исследования реальных физико-химических процессов в их неразрывной связи с тепловой формой движения. Однако в основе ее по-прежнему лежит понятийная система равновесной термодинамики (термо-

статики), которой чужды идеи переноса, и ее математический аппарат, переходящий в неравенства при рассмотрении реальных (нестатистических, необратимых) процессов. Нередко даже в современных руководствах по термодинамике построение ее начинается с изложения теории идеальных циклов и идеальных газов в качестве их рабочих тел. Такая «идеализация в квадрате» в самих основаниях теории не могла не создавать трудностей для последующего обобщения термодинамики на системы, отличающиеся от идеализированных.

Выход из положения может быть найден в получении ее основных положений дедуктивным путем как следствий энергодинамики с тем, чтобы избежать экстраполяции классической термодинамики за строгие рамки применимости ее исходных понятий. В этой главе основное внимание будет уделено выяснению минимального объема корректив, которые необходимо внести в основные принципы термодинамики с позиций энергодинамики.

4.1. Принцип исключенного вечного двигателя 1-го рода (первое начало термодинамики)

Представление о вечном двигателе («perpetuum mobile») как устройстве, способном после начального «толчка» неограниченно долго выводить из состояния покоя и ускорять различные тела, проникло в научную мысль Европы в XIII в. из религиозно-философских учений Востока, однако сразу было отвергнуто ею как противоречащее опыту. Ведь если бы существовала способность каких-либо тел извлекать из «самих себя» необходимые силы, чтобы привести в движение всю Вселенную, стало бы излишним искать движущую силу в потоках воды и воздуха, в горючих материалах и т.п. (С. Карно, 1824). А ведь именно о необходимости этого источника движения свидетельствовал опыт.

Впервые «принцип исключенного вечного двигателя» был использован как таковой, по-видимому, Стевиным в XVI в. в механике для доказательства закона равновесия на наклонной плоскости. Им пользовались также Галилей, Гюйгенс и др. В 1775 г. (т.е. опять-таки задолго до установления закона сохранения энергии) Французская академия наук объявила о том, что она «отныне и навсегда» не будет рассматривать «никакой машины, дающей вечное движение». Однако истинный смысл такого противостояния философий Запада и Востока во взглядах на вечное движение открылся только после установления закона сохранения энергии. Стало ясно, что этот принцип касается не движения или взаимодействия во Вселенной «вообще» (на всех уровнях мироздания), а лишь машин, осуществляющих преобразования одних макрофизических форм энергии в другие (более удобные). В таком случае его можно обосновать как следствие принципа эквивалентности теплоты и работы. Действительно, применительно к круговому процессу (циклу) какого-либо рабочего тела выражение (2.1.3) можно записать в виде:

$$\oint dQ = \oint dE + \oint dW \text{ или } Q_{\text{ц}} = \oint dE + W_{\text{ц}}, \quad (4.1.1)$$

где $Q_{\text{ц}}, W_{\text{ц}}$ – суммарная теплота и работа в циклическом процессе.

Поскольку круговой интеграл от любого параметра состояния, в том числе от энергии системы E , равен нулю, из (4.1.1) непосредственно следует, что $W_{\text{ц}} = Q_{\text{ц}}$, т.е. работа, совершенная рабочим телом за цикл, равна теплоте, полученной им в этом цикле. Иными словами, *невозможна такая циклически действующая машина, которая производила бы работу без затраты тепла*. Это положение получило название *принципа исключительно-го вечного двигателя 1-го рода*.

Если ограничиться рассмотрением простейших термомеханических систем (обладающих двумя степенями свободы – термической и механической), а единственным видом механической работы была работа расширения $dW_p = pdV$, изменяющая только внутреннюю энергию системы, то из принципа эквивалентности в форме (2.1.2) следует аналитическое выражение 1-го начала классической термодинамики в виде:

$$dQ = dU + pdV. \quad (4.1.2)$$

Это выражение утверждает существование функции состояния, изменение которой равняется алгебраической сумме теплоты Q и работы расширения W_p . Р. Клаузиус первоначально назвал функцию U «полной теплотой тела»¹. Название «внутренняя энергия» закрепилось за ней лишь впоследствии и имело смысл той части энергии совокупности взаимодействующих тел, которую можно целиком приписать данной системе в качестве ее «собственной» энергии, не зависящей от окружающей среды. Такую систему можно изолировать, не затрачивая при этом никакой работы.

В настоящее время вряд ли необходимо доказывать, что изолированных систем в природе просто не существует, поскольку науке не известны способы изоляции системы ни от гравитационных полей, ни от потоков нейтрино, не говоря уже о физическом вакууме. Тем не менее и в настоящее время мало кто осознает, что использование понятия внутренней энергии как «собственной» энергии, которую можно приписать только ей одной, является абстракцией, которая приводит к резкому ограничению круга систем, которые можно было считать термодинамическими. Таковыми, как показал математик К. Каратеодори (1964), могли быть только так называемые «простые» среды, в которых можно было пренебречь дальнodelствующими и поверхностными силами (энергия которых не может быть приписана лишь одному из совокупности взаимодействующих тел). Отсюда следовало еще одно ограничение – на размеры системы. Оно возникло не только «сверху» (для систем галактических размеров, где невозможно пренебречь дальнodelствующими гравитационными силами), но и «снизу», например, для обычных континуальных сред, поскольку при их искусственном расчленении на элементарно малые области поверхностная энергия элементов континуума возрастает и может оказаться непренебрежимой (Путилов, 1971; Базаров, 1983). Это является одной из главных причин, по которым энергодинамика рассматривает в качестве системы всю доступную для исследования совокупность взаимодействующих тел. Такова в пределе вся Вселенная. Она не

¹ Под ней он понимал сумму теплоты, полученной телом извне, и теплоты, которая выделялась вследствие диссипации (по Клаузиусу, «работы дисгрегации»).

нуждается ни в изоляции, ни в получении энергии «извне», и для нее сама постановка задачи о вечном двигателе 1-го рода неприемлема. По современным представлениям движение во Вселенной вечно и неуничтожимо. Это необходимо иметь в виду, говоря о всеобщем характере этого принципа.

Нетрудно видеть также, что данная выше формулировка принципа исключенного вечного двигателя относится только к тепловым машинам. Между тем требование затраты эквивалентного количества энергии при преобразовании ее из одной формы в другую относится ко всем им. Чтобы распространить этот принцип на нетепловые машины, рассмотрим циклическую машину, совершающей полезную (упрядоченную) работу $W_{\text{ц}}$ за счет подвода энергии от источника в любой i -й форме, однако в форме неупорядоченной работы (воздействием типа $dW_i^{\text{н}}$). Для такой машины на основании (2.1.4) имеем:

$$\oint dW_i^{\text{н}} = \oint dU + \oint dW^{\text{е}} \text{ или } W_{\text{ц}}^{\text{е}} = W_{\text{ц}}^{\text{н}}. \quad (4.1.3)$$

Отсюда следует, что *упорядоченная работа, совершаемая любой циклической машиной, равна алгебраической сумме энергий, подведенных к ней путем совершения неупорядоченной работы.*

Таким образом, речь по существу идет об эквивалентности упорядоченных и неупорядоченных работ в циклических процессах преобразования энергии. Иными словами, суть принципа исключенного вечного двигателя состоит в запрете получения работы «из ничего», а не в утверждении невозможности неограниченно долгого (вечного) преобразования одних форм энергии в другие.

4.2. Принцип существования энтропии (второе начало для обратимых процессов)

Известно, что термодинамика стала самостоятельной научной дисциплиной после того, как была найдена координата теплообмена (энтропия S) как величина, которая с необходимостью изменялась при протекании процесса теплообмена и оставалась неизменной в его отсутствие, несмотря на изменение температуры системы вследствие совершения ею работы расширения.

Р. Клаузиус нашел эту координату путем разбиения произвольного цикла тепловой машины серией адиабат и изотерм на ряд элементарных обратимых циклов Карно. Если при этом обозначить элементарные количества тепла, получаемого и отдаваемого в таком элементарном цикле при температурах соответственно T' и T'' через dQ' и dQ'' , то термический КПД каждого такого цикла η_i примет вид:

$$\eta_i \equiv 1 - dQ''/dQ' = 1 - T''/T'. \quad (4.2.1)$$

Отсюда следует, что сумма $dQ'/T' + dQ''/T''$ так называемых «приведенных теплот» dQ'/T' и dQ''/T'' по всем элементарным циклам равна нулю, т.е. в пределе круговой интеграл от приведенной теплоты

$$\oint \dot{d}Q/T = 0 \quad (4.2.2)$$

оказывается равным нулю независимо от конфигурации цикла. Последнее означает, что подынтегральное выражение $\dot{d}Q/T$ представляет собой полный дифференциал некоторой функции состояния, которую Р.Клаузиус назвал энтропией S :

$$dS = \dot{d}Q/T \text{ или } \dot{d}Q = TdS. \quad (4.2.3)$$

Тем самым было доказано существование координаты S обратимого (равновесного) теплообмена, т.е. параметра состояния, изменение которого является необходимым и достаточным признаком протекания названного процесса. Это положение Р.Клаузиус отнес ко второму закону термодинамики как закону об энтропии. Дальнейшие исследования (Т.Афанасьева-Эренфест, 1928; А.Гухман, 1947; Н.Пётров, Й.Бранков, 1986) показали, что закон энтропии содержит в себе два достаточно независимых положения, относящихся соответственно к обратимым и необратимым процессам – принципы существования и возрастания энтропии. При этом соотношение (4.2.3), являющееся математическим выражением второго начала термодинамики для обратимых процессов, было предложено называть принципом существования энтропии (А.Гухман, 1947).

Со временем понятие энтропии перешагнуло границы не только термодинамики, но и физики, и проникло в самые сокровенные области человеческой мысли. Поэтому многих исследователей не устраивала тесная связь понятия энтропии с идеальными циклами Карно. На протяжении длительного времени шел поиск иных путей обоснования существования энтропии. Наиболее строгим математически и логически последовательным из них принято считать систему К.Каратеодори (Caratheodory, 1909). В основу своей системы обоснования существования энтропии и абсолютной температуры К.Каратеодори положил «аксиому адиабатической недостижимости», согласно которой «в любой окрестности произвольно заданного начального состояния имеются такие, которые нельзя как угодно точно аппроксимировать адиабатическими изменениями состояния». Смысл этой аксиомы более явственно проступает в формулировке Т.А.Афанасьевой-Эренфест (1928): «Если на бесконечно малом пути, соединяющем два бесконечно близких состояния термически однородной системы, $\dot{d}Q = 0$, то между этими состояниями невозможен никакой обходной чисто адиабатический квазистатический путь». Обнаженная суть аксиомы Каратеодори сводится тем самым к утверждению того очевидного факта, что обратимый теплообмен приводит к таким изменениям состояния, которые не могут быть достигнуты никаким другим также обратимым путем. Легко видеть, что это положение является частным случаем аксиомы различимости процессов, положенной нами в основание классификации процессов (глава 1). В приложении к процессу теплообмена эта аксиома утверждает существование параметра, характеризующего те особые, качественно отличимые и несводимые к другим изменения состояния, которые вызывает обратимый теплообмен. Сущность предложенного им подхода состоит в доказательстве голономности

выражения $dQ = dU + pdV$, т.е. существования у этой так называемой «пфафовой» формы интегрирующего множителя $1/T$, переводящего элемент тепла dQ в полный дифференциал некоторой функции состояния, названной ранее Клаузиусом энтропией S . Дело в том, что сами по себе элементы теплоты dQ и работы dW в уравнении первого начала термодинамики (4.1.3) не являются полными дифференциалами, поскольку их величина зависит еще и от характера процесса. В частности, в адиабатических процессах $dQ = 0$, в изохорных $dW = 0$. Это и потребовало представления элементарной теплоты процесса через полный дифференциал некоторой функции состояния, т.е. по существу нахождения координаты теплообмена. Однако К. Каратеодори настойчиво подчеркивал свое стремление доказать существование энтропии, не прибегая к понятиям немеханической природы (в частности, к понятиям теплоты и температуры). Это породило известную сложность и громоздкость его системы обоснования существования энтропии, оставшейся малодоступной вопреки титаническим усилиям таких ее популяризаторов, как М. Борн (1964).

Как мы постараемся сейчас показать, этой сложности можно избежать, если классифицировать процессы не по способу энергообмена, а по тем специфическим изменениям состояния, которые они вызывают. В таком случае следует признать существование специфического процесса, связанного с изменением внутренней тепловой энергии системы независимо от того, чем это изменение вызвано – внешним теплообменом Q или внутренними источниками тепла диссипации $Q^{\text{д}}$ (при трении, химических превращениях, высокочастотном или индукционном нагреве и т.п.)¹. Этот процесс мы назовем вслед за К. Путиловым (1971) *теплопроцессом*. Тогда из доказанной в первой главе теоремы о степенях свободы непосредственно следует существование специфической координаты этого процесса, которую в предыдущей главе мы обозначили через $\Theta_{\text{т}}$. Остается выяснить связь координаты теплопроцесса с координатой теплообмена – энтропией Клаузиуса S . С этой целью применим метод нахождения условий равновесия, идея которого принадлежит Д. Гиббсу (1885). Рассмотрим условия наступления теплового равновесия между двумя частями (подсистемами) изолированной в целом системы. Указанные подсистемы имеют изначально различные эмпирические температуры τ' и τ'' и разделены жесткой диатермичной (теплопроницаемой) перегородкой. Так как в процессе установления равновесия внутренняя энергия такой системы остается неизменной, условие равновесия в соответствии с уравнением (4.1.3) выражается в отсутствии вариации энергии системы δU в целом при любых вариациях энергии $\delta U'$ и $\delta U''$ подсистем (что обусловлено динамическим характером теплового равновесия):

$$\delta U = \delta U' + \delta U'' = \Psi'_{\text{т}} d\Theta'_{\text{т}} + \Psi''_{\text{т}} d\Theta''_{\text{т}} = 0. \quad (4.2.4)$$

¹ Заметим, что с позиций равновесной термодинамики, где теплота понималась только как функция процесса, говорить о «теплоте тела» как количественной мере внутренней тепловой энергии $U_{\text{т}}$ было некорректно. Однако в энергодинамике, как и в теплофизике, под теплообменом понимается процесс обмена между телами внутренней тепловой энергией $U_{\text{т}}$ (по принципу: обмениваться можно лишь тем, чем располагают системы). Это значительно облегчает понимание специфики теплопроцесса.

Учитывая, что в состоянии теплового равновесия внутренние источники у координат Θ'_T и Θ''_T отсутствуют), а система в целом изолирована ($\Theta_T = \text{const}$), находим, что возможные вариации Θ'_T и Θ''_T в подсистемах подчинены очевидному ограничению:

$$\delta\Theta_T = \delta\Theta'_T + \delta\Theta''_T = 0. \quad (4.2.5)$$

Рассматривая (4.2.4) совместно с уравнением наложенных связей (4.2.5), приходим к выводу, что в состоянии теплового равновесия имеет место равенство потенциалов Ψ'_T и Ψ''_T в обеих подсистемах:

$$\Psi'_T = \Psi''_T. \quad (4.2.6)$$

Из опыта известно, что тепловое равновесие достигается при равенстве в подсистемах эмпирических температур τ' и τ'' , измеренных в произвольной шкале (Цельсия, Реомюра, Фаренгейта и т.д.). Следовательно, потенциалы Ψ'_T и Ψ''_T являются некоторыми функциями этих температур: $\Psi'_T = \Psi'_T(\tau')$; $\Psi''_T = \Psi''_T(\tau'')$. Поскольку данное рассуждение носит общий характер и не зависит от рода вещества в подсистемах, эта функциональная зависимость должна быть единой для всех веществ (*универсальной*)¹. Далее, равенство (4.2.7) сохраняет силу до тех пор, *пока возможен теплообмен между подсистемами*, т.е. пока не прекратилось полностью тепловое движение в подсистемах, обусловившее этот вид энергообмена. Отсюда следует, что температуры τ' и τ'' отличаются от нуля до тех пор, *пока существует теплообмен между любыми мыслимыми телами*. Это означает, что потенциалы Ψ'_T и Ψ''_T должны измеряться в так называемой абсолютной шкале температур, нуль которой *соответствует полному «вырождению» (исчезновению) теплового движения*. Этим требованиям, как известно, отвечает шкала Кельвина. Обозначая температуру в этой шкале через T , приходим к выводу, что изменение координаты теплопроцесса Θ_T в равновесных системах связано с теплообменом тем же соотношением, что и энтропия Клаузиуса

$$d\Theta_T = dQ/T = dS. \quad (4.2.7)$$

Отсюда следует, что координата теплопроцесса Θ_T совпадает с энтропией Клаузиуса S с точностью до некоторой постоянной (которую, впрочем, можно положить равной нулю).

Предположим теперь, что мы имеем дело с системой, обладающей наряду с термической степенью свободы еще и способностью к объемной деформации. Этой второй степени свободы соответствуют экстенсивная координата состояния Θ_p , смысл которой мы должны выяснить. Если система в целом неподвижна, ее полная энергия тождественна внутренней энергии U и как функция состояния имеет вид $U = U(S, \Theta_p)$. Вводя обозна-

¹ Данный ход рассуждений делает совершенно очевидной необходимость измерения в абсолютной шкале не только температуры, давления, химического, электрического и любого другого потенциала исследуемой системы. Приходится лишь сожалеть, что это положение еще не стало достоянием большого числа исследователей.

чения $\Psi_p \equiv (\partial U / \partial \Theta_p)$, приходим к термодинамическому тождеству для такой системы в виде:

$$dU \equiv TdS + \Psi_p d\Theta_p. \quad (4.2.8)$$

Выясним смысл введенной формально переменной Θ_p . Обычно в качестве последней принимается объем системы V . Однако в таком случае сопряженный с объемом потенциал системы $\Psi_p \equiv (\partial U / \partial V)$ в соответствии с соотношением (2.4.2) приобретает смысл давления с обратным знаком ($\Psi_p \equiv -p$). В соответствии с уравнением (2.6.8) движущей силой процесса переноса газа в потоке в данном случае становится градиент давления $\mathbf{x}_p \equiv -\nabla \Psi_p = \nabla p$. Между тем, как следует из опыта, газ в потоке переносится в сторону пониженного давления, как и для потенциалов иной природы). Далее, с позиций энергодинамики любая координата состояния Θ_i рассматривается как количественная мера соответствующей формы энергии системы и потому увеличивается вместе с ростом этой энергии. Объем системы не удовлетворяет обоим этим требованиям, и вопрос о координате объемной деформации оказывается вовсе не таким простым. Иное дело, если за координату Θ_p принять разность между теоретическим пределом сжатия $V_0 = 0$ (что соответствует началу отсчета Θ_p) и текущим значением объема V , т.е.

$$\Theta_p = (V_0 - V). \quad (4.2.9)$$

Легко видеть, что Θ_p отвечает всем требованиям, предъявляемым к координате процесса объемной деформации. В частности, $d\Theta_p = -dV$, и

$$\Psi_p \equiv (\partial U / \partial \Theta_p) = -(\partial U / \partial V) = p, \quad (4.2.10)$$

что и обеспечивает в дальнейшем единство знака всех потенциалов и сил системы.

В равновесных системах, где единственной причиной изменения объема системы является совершение системой обратимой работы расширения, $dW_p = pdV$, что соответствует выражению (4.1.3). В более общем случае неравновесных систем член pdV характеризует процесс всестороннего сжатия или расширения системы (ее равномерной объемной деформации) безотносительно к тому, чем он вызван – совершением ли системой (или над нею) работы сжатия (расширения) или рассеянием энергии (в том числе вследствие преодоления сил трения или самопроизвольного расширения в пустоту).

Это позволяет выразить термодинамическое тождество (4.2.8) через поддерживаемые переменные:

$$dU \equiv TdS - pdV. \quad (4.2.11)$$

Принципиальное отличие этого тождества от объединенного уравнения первого и второго начал классической термодинамики, где вместо знака тождества фигурирует знак неравенства (для необратимых процессов), состоит в том, что оно сохраняет силу и для необратимых процессов.

Разумеется, в этом случае члены этого тождества уже не характеризуют теплообмен и работу расширения, как это было бы в случае обратимых процессов. Причина, как указывалось выше, состоит в наличии у энтропии и объема внутренних источников, вызванных протеканием в неоднородных системах диссипативных процессов. При этом изменение объема и энтропии обусловлены не только работой расширения и теплообменом, а более общими процессами – объемной деформацией и теплопроцессом, включающими в себя необратимую составляющую. Такова цена, которую приходится платить за сохранение математического аппарата термодинамики в форме равенств.

4.3. Принцип возрастания энтропии (второе начало для необратимых процессов)

В соответствии с принципом существования энтропии последняя имеет смысл параметра состояния, изменение которого в обратимых процессах равно теплоте процесса Q , отнесенной к его средней температуре T . Однако название этого параметра, данное Р. Клаузиусом (энтропия в переводе с греческого означает «внутреннее превращение») подчеркивало совершенно иное и необычное для науки того времени свойство энтропии возрастать и в отсутствие теплообмена (вследствие самопроизвольного превращения упорядоченных форм энергии в тепловую). Сначала С. Карно в своих «Размышлениях...» (1824), а затем Р. Клаузиус в «Динамической теории теплоты» (1850) разными путями показали, что если какая-либо тепловая машина устроена так, что при работе ее в обратном направлении все механические и тепловые эффекты превращаются в противоположные, то она производит максимальное количество работы. Это означало, что «затраченная при этом механическая энергия может быть возвращена к первоначальному состоянию» (Р. Клаузиус, 1950). Так возникло и сразу приобрело характер исходного постулата понятие обратимости как возможности вернуть систему в исходное состояние. Судя по применению этого термина, классики понимали под ним возможность восстановления «движущей силы тепла». Необратимые процессы по определению этим свойством не обладают. В частности, В. Томсон в статье «О динамической теории теплоты» прямо пишет: «Когда теплота или работа получаются с помощью необратимого процесса, происходит расточение механической энергии, и полное возвращение ее в первоначальное состояние невозможно». Поскольку же механическая энергия измеряется величиной работы, которую может совершить тело (система), необратимость в понимании основоположников термодинамики была синонимом потери ею работоспособности (как мы говорим сейчас, «диссипации» энергии).

Поскольку все известные термодинамические системы, будучи изолированными, стремятся к равновесию (где любые макропроцессы прекращаются), 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 об-

ратному циклу. При этом он принял как само собой разумеющееся, что термический КПД η_i любой необратимой тепловой машины меньше, чем в обратимом цикле Карно η_i^K (при тех же температурах теплоисточника и теплоприемника). В таком случае в соотношении (4.2.3) знак равенства должен быть заменен неравенством:

$$\eta_i \equiv 1 - \dot{d}Q''/\dot{d}Q' < \eta_i^K = 1 - T''/T' . \quad (4.3.1)$$

Повторяя те же действия, что и в п. 4.2, мы немедленно приходим к выводу о том, что при протекании в системе любых необратимых процессов ее энтропия возрастает:

$$dS > \dot{d}Q/T . \quad (4.3.2)$$

Так возник закон возрастания энтропии, отражающий одностороннюю направленность самопроизвольных процессов и получивший статус второго начала 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*».

Современники Клаузиуса немедленно усмотрели в этом выводе далеко идущие последствия, начиная от «сотворения мира» и кончая неизбежностью «тепловой смерти Вселенной». Немалому числу исследователей такая экстраполяция принципа возрастания энтропии уже в то время казалась крайне неубедительной (Я. Гельфер, 1979). Здесь нет возможности воспроизвести даже малую часть последовавших возражений. В этих условиях особый интерес представляет вывод принципа возрастания энтропии с позиций энергодинамики. Данное выше определение внутренней тепловой энергии U_T делает вполне естественным и предсказуемым её возрастание не только вследствие теплообмена Q , но и из-за появления внутренних источников тепла диссипации $Q^{\text{н}}$:

$$dU_T = \dot{d}Q + \dot{d}Q^{\text{н}} . \quad (4.3.3)$$

Поскольку частное от деления полного дифференциала любой функции состояния (в данном случае U_T) на какой-либо параметр Ψ_T (в данном случае – на абсолютную температуру T) также является полным дифференциалом, выражение $d\Theta_T = dU_T/T$ не требует доказательства голономности и непосредственно приводит к уравнению баланса энтропии, предложенному И. Пригожиным (1947):

$$dS = d_e S + d_u S . \quad (4.3.4)$$

Здесь $d_e S = \dot{d}Q/T$ – обратимая часть изменения энтропии, обусловленная внешним теплообменом $\dot{d}Q$; $d_u S = \dot{d}Q^{\text{н}}/T \geq 0$ – необратимая часть изменения энтропии, обусловленная наличием внутренних источников тепла диссипации $Q^{\text{н}} \geq 0$. Согласно этому выражению, энтропия S адиабатически

изолированных систем (где $dQ = 0$) возрастает вследствие появления в них любых внутренних источников тепла диссипации.

В то же время выражения (4.3.2) и (4.3.3) со всей очевидностью указывают на неприменимость принципа возрастания энтропии к необратимым процессам, в которых работа против сил рассеяния изменяет другие составляющие внутренней энергии и не приводит к появлению внутренних источников тепла диссипации Q^d . В частности, в процессах резания металлов или дробления материалов изменяется внутренняя потенциальная энергия, зависящая от структуры системы. Это оценивается на практике коэффициентом выхода тепла, представляющим собой отношение тепла диссипации Q^d к затраченной работе W . Для многих процессов отношение Q^d/W меньше единицы. Таким образом, с позиций энергодинамики становится совершенно очевидным, что термодинамическая энтропия не является мерой «любой и всякой» необратимости. Понимание этого обстоятельства значительно облегчается, если принять во внимание, что энтропия является экстенсивной мерой количества внутренней тепловой энергии U_t . Эта энергия изменяется как вследствие подвода тепла Q извне, так и вследствие выделения в системе теплоты диссипации Q^d , т.е. превращения в тепловую других (упорядоченных) форм внутренней энергии системы U . В условиях постоянства объема V системы (когда энергия подводится к ней исключительно путем теплообмена Q),

$$dU = dQ = TdS. \quad (4.3.5)$$

Сопоставляя (4.3.5) с аналогичным выражением для кинетической энергии $dE^k = \mathbf{v} \cdot d\mathbf{P}$ (где $\mathbf{v}$ – скорость системы, $\mathbf{P}$ – ее импульс), находим, что энтропия S играет по отношению к внутренней тепловой энергии системы U_t ту же роль, что импульс системы $\mathbf{P}$ – по отношению к ее кинетической энергии. Иными словами, *энтропия – это своего рода термоимпульс, т.е. сумма модулей импульсов частиц, составляющих систему, утратившая векторную природу вследствие хаотичности теплового движения*. Естественно поэтому, что энтропия как термоимпульс системы возрастает не только при переносе его из окружающей среды в процессах теплообмена с ней, но и при любых диссипативных процессах, сопровождающихся превращением упорядоченных форм энергии во внутреннюю тепловую энергию. Трактовка энтропии как термоимпульса имеет немаловажное значение для понимания термодинамики и дальнейших ее обобщений. В частности, становится очевидным, что термодинамическая энтропия не может служить мерой неупорядоченности, не связанной с тепловым движением, в том числе с неупорядоченностью структуры или неопределенностью информации. В этом отношении значительно более общим критерием эволюции изолированной системы к равновесию является превращение упорядоченных форм энергии системы в ее неупорядоченные (см. главы 9, 15 и 19). Экспериментальным подтверждением такого превращения может служить, например, так называемый «эффект роста измеряемого теплосодержания» (Л. Бровкин, 1960, 1964). Как уже упоминалось (глава 1), в этих экспериментах было обнаружено увеличение среднеинтегральной температуры в процессе релак-

сации газообразной или твердой среды (бумаги, картона, резины) с неоднородным полем температур, в то время как последняя, казалось бы, должна была лишь понижаться. Возрастание этой температуры несмотря на продолжающееся остывание образца однозначно свидетельствовало о переходе упорядоченной части термической энергии в неупорядоченную в процессе релаксации системы. При этом равновесная составляющая внутренней тепловой энергии тела (его рассеянная часть $\bar{U}_T = TS$) растет вопреки уменьшению самой внутренней тепловой энергии U_T в процессе охлаждения, что было бы невозможно в отсутствие у тепловой энергии упорядоченной части. В дальнейшем мы не раз будем обращаться к понятию упорядоченной энергии как более «физичному», более информативному и более общему критерию эволюции, нежели энтропия.

4.4. Принцип исключенного вечного двигателя 2-го рода

Опыт эксплуатации тепловых машин и их теоретическое исследование привели к пониманию необходимости существования в них наряду с источником тепла также и теплоприемника (или, как говорят, «холодного» источника). Ученые пришли к этому выводу разными путями: С. Карно (1824) – исходя из аналогии тепловых машин с гидравлическими машинами, использующими перепад уровня воды на входе и выходе; В. Томсон (1847) – исходя из невозможности охлаждения рабочего тела ниже температуры окружающей среды; Р. Клаузиус (1850) – исходя из необходимости «компенсации» за процесс превращения теплоты в работу в виде отвода части этого тепла окружающим телам; В. Оствальд (1901) – исходя из невозможности использования неисчерпаемых запасов рассеянного тепла Мирового океана. Именно он предложил назвать двигатели, лишенные теплоприемника, «вечными двигателями 2-го рода» (в отличие от «вечного двигателя 1-го рода», лишенного источника тепла и тем самым нарушающего первое начало термодинамики). Постулаты, утверждающие невозможность создания таких двигателей, составляют неотъемлемую часть второго начала термодинамики и объединяются «принципом исключенного вечного двигателя 2-го рода».

Однако изначальные формулировки этого принципа относились лишь к циклическим тепловым машинам и не учитывали всего многообразия процессов преобразования энергии из одной формы в другую. Поэтому многим исследователям казалось, что переход к нециклическим и нетепловым машинам нарушает запреты механической теории тепловых машин. Этим обусловлены многочисленные дискуссии, периодически возникающие на страницах научных и популярных книг и журналов. Связи с этим представляет интерес выяснить границы справедливости упомянутых постулатов с позиций более общей теории, каковой является энергодинамика.

Рассмотрим некоторый источник тепла с температурой T_1 , способный к теплообмену с окружающей средой, но не обладающий способностью к непрерывному совершению механической работы. В этом случае для совершения работы приходится привлекать рабочее тело, способное и к теплообмену, и к совершению работы, т.е. обладающее термической и механической степенью свободы. Во избежание расходования рабочего тела

вынудим его совершать некоторый круговой процесс (рис. 4.1). Если такое рабочее тело (например, пар или газ) однородно по своим физическим свойствам (внутренне равновесно), а процессы, составляющие цикл, квазистатичны (т.е. не нарушают этого равновесия), объединенное уравнение первого и второго начал энергодинамики (2.4.9) принимает вид (4.1.5). Работа такого цикла $W_{ц}$, согласно (4.1.4), равна теплоте цикла

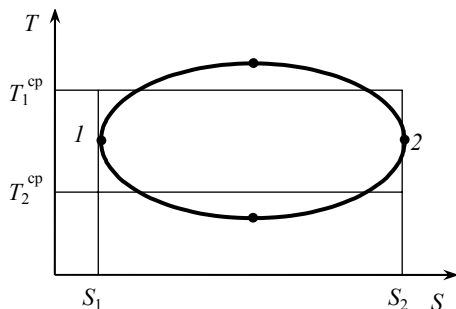


Рис. 4.1. Обобщенный цикл тепловой машины.

$$W_{ц} = Q_{ц} = \oint TdS. \quad (4.4.1)$$

Из этого выражения следует, что работа $W_{ц}$ в рассматриваемом круговом процессе отлична от нуля лишь в том случае, когда температура T на различных участках цикла принимает различные значения. В противном случае, вынося ее за знак интеграла (4.4.1) и учитывая, что круговой интеграл от энтропии, как и от любого параметра состояния, равен нулю, мы немедленно получим $W_{ц} = 0$. Таким образом, в циклической машине рабочее тело должно контактировать периодически как минимум с двумя источниками тепла, имеющими разное значение температуры T_1 и T_2 . Иными словами, необходим «горячий» и «холодный» источник тепла. Однако это еще не означает, что рабочее тело не может получать тепло от обоих источников. Чтобы показать, что холодный источник должен быть теплоприемником, обратим внимание на наличие в цикле участка 1–2, на котором энтропия возрастает и теплота

$$Q_1 = \int T_1 dS > 0,$$

т.е. подводится к рабочему телу, и участок 2–1, на котором энтропия убывает, а теплота Q_2 отводится ($Q_2 = \int T_2 dS < 0$). Таким образом, для осуществления циклического процесса необходимы как источники, так и приемники тепла, что и составляет содержание принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. Следует заметить, что само по себе это положение непосредственно следует из энергодинамического тождества в форме (2.2.9), в котором члены второй суммы характеризуют именно полезную работу, совершаемую системой. Эти члены имеют структуру $\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i$, непосредственно указывающую на то, что совершать полезную работу могут только пространственно неоднородные системы ($\mathbf{X}_i \neq 0$), а сама эта работа связана с переносом энергоносителя между частями такой системы ($d\mathbf{Z}_i \neq 0$).

Продолжая наши рассуждения, нетрудно прийти к понятию о степени превратимости теплоты в работу. Если под Q_1 и Q_2 понимать подведенное и отведенное в цикле тепло, то согласно (4.4.1) работа произвольного цикла $W_{ц} = Q_1 - Q_2$ и выражается площадью цикла, а отношение η , полученной в цикле работы $W_{ц}$ к подведенному от горячего источника теплу Q_1 , имеет вид:

$$\eta_t \equiv W_{\text{ц}} / Q_1 = 1 - Q_2 / Q_1 < 1. \quad (4.4.2)$$

Это отношение получило название термического коэффициента полезного действия (кпд) тепловой машины η_t . Согласно (4.4.2), термический кпд тепловой машины всегда меньше единицы. Это обстоятельство иногда ошибочно относят к недостаткам тепловой машины, упуская из вида, что отвод части Q_2 полученного тепла Q_1 в окружающую среду является не потерей, а необходимым условием для замыкания цикла. К потерям можно отнести лишь ту часть Q_2 , которая отводится теплоприемнику сверх необходимого минимума. Чтобы выяснить этот минимум, представим Q_1 и Q_2 выражениями:

$$Q_1 = \int T_1 dS_{1-2} = \bar{T}_1 (S_2 - S_1); \quad (4.4.3)$$

$$Q_2 = \int T_2 dS_{2-1} = \bar{T}_2 (S_1 - S_2), \quad (4.4.4)$$

где $\bar{T}_1, \bar{T}_2$ – так называемые среднетермодинамические температуры подвода и отвода тепла в цикле. На рис. 4.1 они выражаются высотой прямоугольника, равновеликого по площади соответственно криволинейной трапеции $S_1-1-2-S_2$ и $S_1-2-1-S_2$ с высотой соответственно $\bar{T}_1$ и $\bar{T}_2$. Это позволяет выразить кпд любого цикла через эти температуры соотношением:

$$\eta_t = 1 - \bar{T}_2 / \bar{T}_1 < 1. \quad (4.4.5)$$

Отсюда непосредственно следует, что кпд рассматриваемого цикла будет максимальным, если температуры подвода и отвода тепла будут постоянными и равными соответственно максимальной и минимальной температуре рабочего тела на рис. 4.1. Такой цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, был предложен впервые С. Карно и носит его имя. В нем отведенное тепло Q_2 минимально и равно $Q_2^{\min}$. Следовательно, к потерям можно отнести только разность теплот $Q_2 - Q_2^{\min}$. Из (4.4.5) следует также, что термический кпд тепловой машины определяется исключительно средними температурами подвода и отвода тепла в цикле и в условиях их равенства не зависит от природы рабочего тела машины¹. Это положение по своему содержанию эквивалентно теореме Карно, доказанной им исходя из теории теплорода и в предположении обратимости (идеальности) предложенного им цикла. Здесь все эти положения получены без каких-либо допущений относительно конфигурации цикла и равновесности составляющих его процессов. Из предпринятого рассмотрения следует также, что та «компенсация» за процесс преобразования теплоты в работу, о которой говорил Р. Клаузиус, состоит в отводе в окружающую среду (теплоприемник) тепла Q_2 и увеличении ее энтропии на

¹ Это обстоятельство свидетельствует о том, что величина η_t не зависит от особенностей тепловой машины и ее конструктивного совершенства, а определяется исключительно теми ресурсами, которые предоставляет человеку Природа, в том числе температурами теплоисточника и теплоприемника. Поэтому некоторые исследователи обоснованно предлагали называть η_t не «кпд», а «степенью превратимости» подведенного тепла.

величину $(S_2 - S_1)$, в идеале равную убыли энтропии источника тепла. Иными словами, для осуществления процесса преобразования теплоты необходимо организовать поток энтропии от горячего источника к холодному наподобие того, как это осуществляется с потоком воды в гидравлических машинах. Эта аналогия тепловых машин с водяными двигателями была подмечена еще С. Карно. Оглядываясь назад, можно лишь сожалеть, что после крушения теории теплорода, как «неуничтожимого флюида», этот термин не был использован для обозначения носителя тепловой формы движения.

4.5. Принцип недостижимости абсолютного нуля температур

В начале XX в. были предприняты широкие экспериментальные исследования поведения веществ при низких температурах. В результате этих исследований (В. Нернст, 1929) было установлено, что по мере приближения к абсолютному нулю *энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния Θ_i и в пределе при $T=0$ принимает одно и то же для всех систем значение, которое можно принять равным нулю* (И. Базаров, 1991). Математически это выражается соотношением:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta_i} \right)_T = 0. \quad (4.5.1)$$

В настоящее время справедливость этого положения, названного третьим началом термодинамики, обосновано для всех равновесных систем. Кажущееся отклонение от этого закона, обнаружившееся для некоторых веществ (глицерина, CO, NO, некоторых сплавов), оказалось связанным с «замораживанием» этих веществ в метастабильном неравновесном состоянии, исчезающем по истечении некоторого (иногда очень длительного) времени.

Практическое значение третьего начала состоит в том, что оно резко упрощает вычисление термодинамических функций. До установления этого закона для вычисления энтропии необходимо было знать температурную зависимость теплоемкости и термическое уравнение состояния. Теперь последнее стало излишним, поскольку в соответствии с их определением

$$C_v = T(\partial S / \partial T)_V; \quad C_p = T(\partial S / \partial T)_P \quad (4.5.2)$$

интегрирование этих выражений дает:

$$S(T, V) = \int (C_v / T) dT; \quad S(T, P) = \int (C_p / T) dT, \quad (4.5.3)$$

где интегрирование ведется от абсолютного нуля температуры. Поскольку по третьему началу энтропия при любой температуре конечна, интегралы (4.5.3) должны быть сходящимися. Отсюда следует, что изохорная и изобарная теплоемкости при $T \rightarrow 0$ стремятся к нулю быстрее температуры (Эйнштейн, 1966).

Существование соотношений (4.5.3) существенно облегчает вычисление энтропии тел при известной температурной зависимости их теплоемкости. Вместе с тем третье начало имеет и немаловажное теоретическое значение в связи с трактовкой его как принципа недостижимости абсолютного нуля температур. С позиций равновесной термодинамики, к такому выводу можно прийти, учитывая, что с приближением к абсолютному нулю температуры все изотермические процессы становятся одновременно и адиабатическими. Следовательно, при $T = 0$ теплообмен становится невозможным и достичь этого состояния путем обратимого теплообмена уже невозможно. Это становится особенно ясным с учетом необратимости теплообмена, т.е. того, что для осуществления теплообмена необходимо наличие перепада температур между ней и окружающей средой. В таком случае для достижения абсолютного нуля температур необходимо иметь тела с температурой ниже нуля, которых в природе не существует. В этом и состоит недостижимость абсолютного нуля в трактовке В. Нернста, предпочитавшего не употреблять понятия энтропии.

Отсюда, однако, еще не следует невозможности как угодно приблизиться к абсолютному нулю каким-либо другим путем. Понизить какой-либо потенциал Ψ_i (в том числе температуру T) можно, изменяя одну из действующих в системе термодинамических сил X_i . На этом основан, в частности, метод получения сверхнизких температур путем адиабатического размагничивания (В. Сычев, 1977). Этот метод базируется на магнитокалорическом эффекте – явлении понижения температуры магнетика T при понижении его намагниченности Z_m , а его величина определяется производной $(\partial T / \partial H)_{S,P}$. При достаточно низких температурах эта производная для ряда магнетиков достигает заметной величины, что позволяет реализовать метод, предложенный в 1926 г.

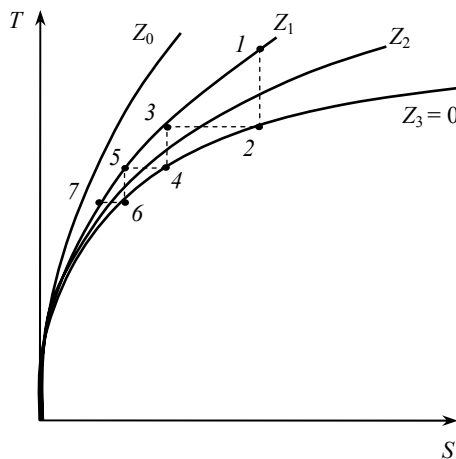


Рис. 4.2. К недостижимости абсолютного нуля температур.

Дебаем и Джоком. Ход процесса в диаграмме $T-S$ поясняется на рис. 4.2. На диаграмме изображено семейство кривых намагниченности $Z_m = \text{const}$. Поскольку с понижением температуры энтропия перестает зависеть от каких-либо параметров магнетика (в том числе Z_m) все кривые при $T=0$ сходятся в одной точке. При этом характер самих кривых зависит от поведения теплоемкости c_p магнетика вблизи абсолютного нуля температур.

Поскольку с понижением температуры теплоемкость c_p ряда магнетиков убывает быстрее температуры, при $T=0$ кривые имеют общую вертикальную касательную. Пусть начальное состояние магнетика характеризуется точкой 1 ($S > 0$) на диаграмме $T-S$. В таком случае, проводя одиночный процесс адиабатического размагничивания 1–2 до состояния $Z_3=0$, мы оказываемся еще весьма далеко от состояния $T=0$. Однако можно вновь изотермически намагнитить образец с одновременным отводом выделяющегося

при этом тепла промежуточному хладагенту (2–3) и затем вновь осуществить адиабатическое размагничивание. Повторяя этот процесс многократно, можно асимптотически приблизиться к абсолютному нулю температуры. В настоящее время таким путем достигнуты температуры в 0.001 К.

Вместе с тем недостижимость абсолютного нуля температур еще не означает «неуничтожимость» тепловой формы энергии. Действительно, тепловая форма движения представляет собой синтез кинетической и потенциальной энергии микрочастиц. Это подтверждается зависимостью внутренней энергии вещества U как от температуры T , так и от объема V , являющихся их мерой, т.е. $U = U(T, V)$. Это означает, что тепловая энергия как таковая может вырождаться дважды: при бесконечно большом сжатии, когда вырождается кинетическая энергия всех видов движения частиц, $U = U(V)$, и при бесконечном расширении вещества, когда вырождается потенциальная энергия взаимодействия частиц $U = U(T)$. Оба эти случая, по-видимому, реализуются во Вселенной: первый – при коллапсе, второй – при взрыве сверхновой и превращении вещества в излучение. Если бы дело обстояло иначе и никаких новых форм энергии во Вселенной не возникало, то это было бы равносильно утверждению о существовании Создателя, сотворившего их однажды и навсегда. Возможность существования во Вселенной подсистем, не обладающих тепловой формой движения, делает применение законов термодинамики к ней как целому недопустимой экстраполяцией.

4.6. Принцип максимума энтропии как условие равновесия и устойчивости термодинамических систем

Теория равновесия и устойчивости 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 равновесие сил. Однако понятие силы было изначально чуждо термодинамике. Поэтому исторически сложилось так, что в ней критерием устойчивого равновесия стало условие максимальности энтропии изолированной системы:

$$\delta S = 0, \text{ и } \delta^2 S < 0, \quad (4.6.1)$$

где δS , $\delta^2 S$ – первая и вторая вариация энтропии. При этом равенство нулю первой вариации энтропии δS означает равновесие, а отрицательность второй ее вариации $\delta^2 S$ (максимальность энтропии) – характеризует его устойчивость.

Общий метод установления условий равновесия, предложенный Гиббсом, можно продемонстрировать на примере системы, обладающей помимо термической и механической степеней свободы какими-либо еще i -ми степенями свободы (связанными, например, с обменом между частями

системы k -ми веществами). Рассмотрим гетерогенную в целом систему, которая состоит из двух однородных подсистем (фаз или областей). Обозначая параметры этих подсистем соответственно одним и двумя штрихами, в соответствии с (2.3.6) представим вариации энергии δU обеих подсистем в виде:

$$\delta U' = T' \delta S' - p' \delta V' + \Psi_i' \delta \Theta_i', \quad (4.6.2)$$

$$\delta U'' = T'' \delta S'' - p'' \delta V'' + \Psi_i'' \delta \Theta_i''. \quad (4.6.3)$$

Здесь для простоты мы ограничились одной дополнительной степенью свободы с координатой Θ_i и потенциалом Ψ_i , что, однако, не снижает общности рассуждения. Поскольку система в целом изолирована, вариации экстенсивных координат в (4.6.2) и (4.6.3) подчинены ограничениям:

$$\delta U' + \delta U'' = 0; \quad \delta S' + \delta S'' = 0; \quad (4.6.4)$$

$$\delta V' + \delta V'' = 0; \quad \delta \Theta_i' + \delta \Theta_i'' = 0. \quad (4.6.5)$$

Чтобы воспользоваться принципом максимума энтропии в условиях равновесия, представим выражения (4.6.2), (4.6.3) с учетом (4.6.4), (4.6.5) в виде:

$$\begin{aligned} \delta S = (1/T' - 1/T'') \delta U' + (p'/T' - p''/T'') \delta V' + \\ + (\Psi_i'/T' - \Psi_i''/T'') \delta \Theta_i' = 0. \end{aligned} \quad (4.6.6)$$

Если вариации $\delta U'$, $\delta V'$ и $\delta \Theta_i'$, обусловленные соответственно возможным теплообменом, увеличением объема одной части за счет другой и переносом i -го энергоносителя, не зависимы друг от друга и могут принимать любые значения, то необходимые и достаточные условия равновесия принимают в данном случае вид:

$$T' = T'' \text{ (тепловое равновесие);} \quad (4.6.7)$$

$$p' = p'' \text{ (механическое равновесие);} \quad (4.6.8)$$

$$\Psi_i' = \Psi_i'' \text{ (равновесие } i\text{-го рода).} \quad (4.6.9)$$

Следует заметить, что найденные таким способом условия механического, материального и т.п. равновесия справедливы только при наличии теплового равновесия поскольку в противном случае они принимают вид $\Psi_i'/T' = \Psi_i''/T''$. Отсюда следует вывод об особой роли теплового равновесия (Р. Хаазе, 1964), который не подтверждается при использовании более общих неэнтропийных критериев равновесия (В. Эткин, 1999). Далее, найденные таким способом условия равновесия не учитывают возможности образования в каждой из подсистем каких-либо областей с новыми свойствами, например образования капель в насыщенном паре, образования кристаллов в пересыщенном растворе и т.п. Дополнительные условия равновесия, исключаяющие такие процессы, обычно называют условиями устойчивости равновесия (Хаазе, 1964). Если переход подобного рода не-

возможен, то равновесие (или систему) называют устойчивым. Если рассматриваемый переход может наступить только при дискретных (конечных) изменениях состояния, система относительно устойчива (метастабильна). Если же указанный переход возникает при бесконечно малых изменениях состояния, система абсолютно неустойчива (лабильна).

Отправной точкой для формулирования условий устойчивости в термодинамике является тот же максимум энтропии. Однако при этом наряду с отсутствием первой вариации энтропии появляется и знак неравенства $\delta S \leq 0$, учитывающий возможность односторонних изменений состояния. Во многих случаях для установления условий равновесия и устойчивости оказываются более удобными характеристические функции (термодинамические потенциалы). Для нахождения таких функций воспользуемся основным уравнением энергодинамики в форме (2.2.6). Ограничимся случаем неподвижных пространственно однородных систем, для которых $\sum_i \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i = 0$, а полная энергия E тождественна внутренней энергии U . Система предполагается локально (например, химически) неравновесной и потому способной совершать помимо работы расширения некоторую полезную работу dW^e . Применяя преобразования Лежандра $\Psi_i d\Theta_i = d\Psi_i \Theta_i - \Theta_i d\Psi_i$ к членам его первой суммы, имеем:

$$dW^e = -d(U - \sum_i \Psi_i \Theta_i) + \sum_i \Theta_i d\Psi_i. \quad (4.6.10)$$

В частном случае термомеханической системы с двумя степенями свободы ($\Psi_1 \equiv T$; $\Theta_1 \equiv S$; $\Psi_2 \equiv p$; $\Theta_2 \equiv -V$) выражение в скобках $U - TS + pV$ получило название энергии Гиббса G . При этом в условиях $p, T = \text{const}$ имеем:

$$dW^e = -[dG]_{p,T}, \quad (4.6.11)$$

т.е. работа, совершаемая системой в условиях $p, T = \text{const}$ помимо работы расширения, равна убыли энергии Гиббса. На этом основании величину G называют также изобарно–изотермическим потенциалом или свободной энтальпией $G = H - TS$ (где $H \equiv U + pV$ – энтальпия). В случае $V, T = \text{const}$ изобарно–изотермический потенциал уступает место изохорно–изотермическому потенциалу $F \equiv U - TS$ – функции, введенной впервые Массье (1869) и названной Г. Гельмгольцем свободной энергией:

$$dW^e = -[dF]_{V,T}. \quad (4.6.12)$$

Наконец, в случае $V, S = \text{const}$ роль потенциала выполняет внутренняя энергия системы U :

$$dW^e = -[dU]_{V,S}. \quad (4.6.13)$$

Другим важным свойством термодинамических потенциалов является способность их выполнять роль характеристических функций. Термин «характеристическая функция» ввел Массье (1869), первым осознавший удобство использования функций $F(T, V)$ для нахождения термодинамических свойств системы как ее производных. В частности, давление сис-

темы p может быть найдено как первая производная от внутренней энергии системы U по объему V (в условиях постоянства энтропии S), а температура системы T – как производная от внутренней энергии системы U по энтропии S (при $V = \text{const}$):

$$p = -(\partial U / \partial V); T = (\partial U / \partial S). \quad (4.6.14)$$

Аналогичным образом энтропия системы S может быть найдена как первая производная от свободной энергии F по температуре T , а изохорная теплоемкость системы C_v – как ее вторая производная:

$$S = -(\partial F / \partial T), C_v = -T(\partial^2 F / \partial T^2). \quad (4.6.15)$$

Следует обратить внимание на то, что во всех рассмотренных случаях речь идет о внутренней энергии пространственно неоднородной системы. Когда же система однородна, она утрачивает способность к совершению полезной внешней работы W^e . В частном случае однородной химически неравновесной системы сохраняется лишь способность к совершению диссипативной работы, т.е. к рассеянию химической энергии. Если же система равновесна, ее внутренняя энергия системы тождественна ее рассеянной (неупорядоченной) энергии $U \equiv \bar{U} = \sum_i \bar{\Psi}_i \Theta_i$, и выражение в скобках (4.6.10) обращается в нуль, отражая неспособность системы к совершению не только полезной, но и диссипативной работы. Это позволяет найти условия равновесия и устойчивости неизолированных термодинамических систем, исходя из условия минимума термодинамических потенциалов:

$$(\delta^2 H)_S > 0; (\delta^2 G)_{p,T} > 0; (\delta^2 F)_{V,T} > 0. \quad (4.6.16)$$

Поскольку каждая из этих функций является потенциалом лишь при определенном наборе независимых переменных, для каждого конкретного их набора требуется выбор той или иной из этих функций. Учитывая, что их число в общем случае открытых систем достигает восьми, приходится прибегать к ряду мнемонических правил для облегчения запоминания приемлемого для данного случая критерия равновесия. Этой трудности удастся избежать в дальнейшем (глава 9), применяя в качестве универсального термодинамического потенциала упорядоченную энергию системы.

Подводя итог, следует заметить, что обоснование основных принципов равновесной термодинамики как следствий энергодинамики позволяет отказаться от их постулирования и при этом представить суть этих принципов в наиболее обнаженном виде. При этом более явственно проступают те допущения, которые были заложены в основание этой теории.

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Возросший интерес техники к явлениям на стыках наук и осознание их тесной связи с явлениями диссипации энергии привели к созданию в начале XX столетия термодинамической теории скорости реальных процессов. Это направление в макроскопической физике получило название теории необратимых процессов (Л. Онсагер, 1931; И. Пригожин, 1947, 1955; Г. Казимир, 1945; К. Денбиг, 1951; С. Де Гроот, 1952, 1962; Ж. Майкснер, 1954; И. Дьярмати, 1960, 1970; Р. Хаазе, 1962 и др.). Оно обогатило теоретическую мысль рядом принципов общезначимого значения и внесло заметный вклад в познание глубинных взаимосвязей разнородных явлений. Этот вклад был оценен присуждением в этой области двух нобелевских премий (Л. Онсагер, 1968, И. Пригожин, 1977).

Однако теория необратимых процессов (ТНП) была построена путем экстраполяции классической термодинамики за строгие рамки применимости ее концепций равновесности систем и обратимости процессов. Это привело к утрате полноты и строгости, которые были свойственны классическому термодинамическому методу. В связи с этим важное значение приобретает последовательно термодинамическое обоснование основных положений ТНП с более общих позиций энергодинамики.

5.1. Линейная теория скорости диссипативных процессов

Понадобилось довольно много времени, прежде чем стало ясно, что «термодинамика, не знающая времени» (по образному выражению Брайана) является фактически термостатикой, и лишь уравнения Фурье, Навье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п. представляют собой прообраз будущей теории нестатических (протекающих с конечной скоростью) процессов (ТНП). Первую попытку «перекинуть мостик» между обратимыми и необратимыми процессами предпринял В. Томсон (1854) при создании теории термоэлектричества. Он предложил метод исследования, основанный на расчленении явления на обратимую и необратимую части с последующим применением уравнений равновесной термодинамики к его обратимой части (которая изменяет свой знак при изменении направления процесса). Впоследствии этот метод, названный «псевдотермостатическим», был с успехом применен для решения ряда конкретных задач.

Однако развитие этого направления потребовало введения в термодинамику изначально чуждых ей идей переноса.

Одна из них принадлежит Н. Умову (1873), который записал закон сохранения энергии применительно к элементам массы упругодеформированных сред в виде:

$$\partial \rho u / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}_u^0 = 0, \quad (5.1.1)$$

где ρ , u – плотность системы и ее удельная энергия; $\mathbf{j}_u^0$ – локальная плотность потока энергии через неподвижные границы системы; t – время.

Другим крупным шагом стало применение Г. Яуманом (1911) понятия потока применительно к энтропии. Это, заметим, было весьма непривычно в связи со статистико-механической трактовкой энтропии как меры вероятности состояния, в отношении которой идея переноса лишена всякого смысла. Г. Яуман предложил и уравнение баланса энтропии:

$$\partial(\rho s)/\partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}_s = \sigma_s, \quad (5.1.2)$$

в котором скорость изменения удельной энтропии s , Дж/кг·К, представлена как следствие, с одной стороны, переноса ее через границы системы потоком энтропии с плотностью $\mathbf{j}_s$, Вт/м²·К, а с другой стороны – наличия ее внутренних источников с объемной плотностью σ_s , Вт/м³·К. Несколько позже Де Донде (1927) связал источник энтропии σ_s со скоростью r -х химических реакций в единице объема системы w_r и средством A_r этих реакций:

$$\sigma_s = \sum_r A_r w_r / T. \quad (5.1.3)$$

Так в термодинамику начали проникать понятия потока и скорости процесса. Однако наиболее решительный шаг в этом направлении был сделан только в 1931 г. Л. Онсагером. Свою теорию скорости физико-химических процессов (названную им «квазиротермодинамикой») он построил на основе выражения для скорости возникновения энтропии, выделяя тем самым необратимую часть реальных явлений. Известно, что в состоянии равновесия энтропия адиабатически изолированной системы S максимальна. Если параметры неравновесного состояния $x_1, x_2, \dots, x_n$ (температура T , давление p , концентрации k -х веществ c_k и т.д.) отличаются от своих равновесных значений $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0}$ на величину $\alpha_i = x_i - x_{i0}$, естественно предположить, что разность энтропий текущего S и равновесного S_0 состояний $\Delta S = S_0 - S$ является некоторой функцией $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. В таком случае причину возникновения i -го скалярного процесса (скалярную термодинамическую силу X_i) и обобщенную скорость этого процесса (названную Л. Онсагером потоком J_i) можно было найти из выражения для скорости возникновения энтропии:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial \alpha_i) d\alpha_i/dt = \sum_i X_i J_i, \quad (5.1.4)$$

где

$$X_i = (\partial S / \partial \alpha_i); \quad J_i = d\alpha_i/dt. \quad (5.1.5)$$

Таким образом, сила X_i приобрела у Онсагера совершенно иной смысл, чем в механике Ньютона, и рассматривалась как некоторая мера отклонения системы от внутреннего равновесия. При этом 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 :

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (5.1.6)$$

Эти законы процессов релаксации Онсагер назвал «феноменологическими», как и входящие в них коэффициенты L_{ij} . Недиagonальные слагаемые ($i \neq j$) в выражении (5.1.6) были введены Онсагером для учета разнообразных эффектов «наложения» (взаимосвязи) разнородных необратимых процессов, протекающих одновременно в одних и тех же областях пространства.

Наиболее важным в теории Онсагера явилось доказательство им соотношений взаимности (2.8.1) между «недиagonальными» феноменологическими коэффициентами L_{ij} и L_{ji} ($i \neq j$):

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (5.1.7)$$

Эти условия симметрии называются соотношениями взаимности. Они уменьшают число подлежащих экспериментальному определению коэффициентов L_{ij} от n^2 (при чисто эмпирическом описании) до $n(n+1)/2$ (где n – число независимых потоков) и приводят к установлению неизвестной ранее взаимосвязи между скоростями разнородных необратимых процессов. Впоследствии за работы в этой области Онсагер был удостоен Нобелевской премии (1968). В истории неравновесной термодинамики эти работы сыграли такую же роль, что и труды Р.Клаузиуса для становления классической термодинамики. Они соединили в одно целое разрозненные идеи и факты, представив их в доступной и понятной форме. После их публикации началось интенсивное развитие теории необратимых процессов в макроскопической и статистической физике. Так, Г.Казимир (1945) распространил теорию Онсагера на векторные процессы, доказав при этом, что в случае одновременного действия сил α и β -типа (четных и нечетных функций времени) соотношения взаимности (5.1.7) переходят в условия антисимметрии:

$$L_{ij} = -L_{ji} \quad (5.1.8)$$

Несколько позднее (1956...62 гг.) И.Пригожин (нобелевский лауреат 1977 г.) на основе принципа симметрии Кюри показал, что в случае одновременного протекания скалярных и векторных процессов взаимодействовать (налагаться) могут только процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга. Тем самым была выявлена ограниченность постулата Онсагера (5.1.6). Наряду с этим Пригожин показал, что стационарное (неизменное во времени) состояние неравновесных систем характеризуется минимальной скоростью возникновения энтропии (минимальным производством энтропии dS/dt) и соответствует исчезновению одноименных, незафиксированных силами X_j потоков J_j . Он же показал, что часть производства энтропии $d_X S/dt$, связанная с изменением сил, по мере приближения к стационарному состоянию убывает. Это позволило в дальнейшем решить ряд задач, связанных с эволюцией неравновесных систем.

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 1940–1950 гг. важными ее применениями, связанными с разделением изотопов урана 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 Г.Казимира (1945); И.Пригожина (1947, 1976); К.Денбига (1951); С.Де Гроота (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.

Важные исследования в этой области выполнены отечественными учеными. В частности, М. Леонтович и Л.Мандельштам в 1947 г. разработали термодинамическую теорию акустической релаксации, отличную от теории Онсагера. Значительный вклад в теорию необратимых процессов внесли Л.Ландау и Е.Лившиц, которые в 1951 г. показали, что в условиях симметрии (5.1.7) феноменологические коэффициенты в уравнениях Онсагера являются членами существенно положительной матрицы и потому подчинены ограничению:

$$(L_{ij} + L_{ji})^2 < 4L_{ii}L_{jj} . \quad (5.1.9)$$

Немало способствовали отечественные ученые практическим приложениям этой теории к разнообразным процессам: химическим (Бахарева, 1967; Булатов и Лундин, 1984), металлургическим (Вейник, 1966; Гуров, 1978), биологическим (Рубин, 1984; Гладышев, 1988 и др.), а также популяризации этой области знаний (Жуковский, 1979; Бурдаков, 1985 и др.). Особенно заметный вклад внесли отечественные ученые в развитие статистических методов обоснования и построения теории линейных и нелинейных необратимых процессов (Зубарев, 1971; Стратонович, 1985; Квасников, 1987; Базаров, 1989 и др.).

Развитие феноменологической и статистической теории необратимых процессов способствовало сближению теории тепломассообмена с гидродинамикой, электродинамикой и механикой сплошных сред. Особенно полезной оказалась она для изучения явлений на стыках этих дисциплин. Однако эти теории так и не устранили отмеченного выше размежевания термодинамики и теории теплообмена. Связано это с тем, что ТНП ограничивается изучением процессов рассеяния типа теплопроводности, электропроводности, диффузии, а также эффектов их наложения, и не рассматривает процессы полезного преобразования энергии, являющиеся главным объектом термодинамики. Поэтому и возникла необходимость создания энергодинамики как единой теории скорости и производительности процессов переноса и преобразования энергии, которая в отличие от «псевдотермостатики» В.Томсона и «квазитермодинамики» Л.Онсагера не исключает из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) часть явления и охватывает всю область реальных процессов. Термодинамическая теория такого типа была названа нами термокинетикой (В.Эткин, 1999).

5.2. Движущие силы и обобщенные скорости реальных процессов

Как следует из выражения (5.1.4), выбор движущих сил X_i и потоков J_i теории необратимых процессов зависит от того, каким образом разбито выражение для скорости возникновения энтропии на отдельные составляющие. Единственным требованием при этом является условие, чтобы потоки были линейно независимы и в равновесии обращались в нуль вместе с термодинамическими силами. Такой произвол был приемлем, пока разнородные слагаемые $X_i \cdot J_i$ характеризовали мощность одних и тех же процессов рассеяния энергии. Однако он оказывается совершенно недопустимым, когда речь идет о процессах полезного преобразования энергии, поскольку этот произвол приводит к неоднозначной оценке эффективности преобразователей энергии (см. главу 14).

Далее, выражение (5.1.4) неприменимо для определения величины обратимой составляющей движущих сил, поскольку обратимые процессы, как известно, на энтропию не влияют (М. П. Вукалович, И. И. Новиков, 1968; И. П. Базаров, 1991). Например, если описываются химические реакции, протекающие в идеальном топливном элементе (без производства энтропии вследствие термодинамической необратимости химических реакций), выражение (5.1.4) даст нулевое значение этих сил. По этой причине оно не позволяет находить истинную величину движущих сил, включающих обратимую составляющую. Более того, выражение (5.1.4) в ряде случаев не позволяет определить даже знак этих сил. Так, при совершении над системой полезной работы произведение одноименных сил X_i и потоков J_i оказывается отрицательным, в то время как величина dS/dt в (5.1.4) всегда положительна. Наконец, все слагаемые феноменологических законов (5.1.5) положительны, в то время как для процессов полезного преобразования энергии часть из них отрицательна (поток J_i уменьшается по мере увеличения преодолеваемых сил X_j). Кроме того, из соотношения (5.1.7) вытекают не свойственные реальным преобразователям энергии ограничения на величину их относительного кпд. В результате всего этого вне компетенции теории необратимых процессов оказалась обширнейшая область реальных процессов с относительным кпд выше нуля.

Исключить этот произвол позволяет энергодинамика, которая относит силы X_j и потоки J_i к параметрам неравновесного состояния и позволяет находить их независимо от того, чем вызваны их изменения – диссипацией или совершением полезной работы. Как было показано в главе 2, любые векторные процессы возникают только в отсутствие в системе внутреннего равновесия – их пространственной неоднородности (М. П. Вукалович, И. И. Новиков, 1968). Это позволяет находить термодинамические силы любой природы X_i как производные от упорядоченной энергии системы E по соответствующему моменту распределения

$$X_i \equiv -(\partial E / \partial Z_i), \quad (5.2.1)$$

а потоки J_i – как частные производные по времени от этих моментов:

$$\mathbf{J}_i = \partial \mathbf{Z}_i / \partial t = \Theta_i \mathbf{v}_i. \quad (5.2.2)$$

Такое определение термодинамических сил однозначно представляет их локальные значения $\mathbf{x}_i$ через отрицательные градиенты обобщенных потенциалов $\mathbf{x}_i \equiv -\nabla \psi_i$. Такой подход наделяет термодинамические силы вполне конкретным физическим смыслом интенсивной меры пространственной неоднородности системы. При этом их «глобальные» (для системы в целом) аналоги $\mathbf{X}_i$ представляют собой усредненные по системе значения этих градиентов. Как было показано в главе 2, силы $\mathbf{X}_i$ имеют смысл сил $\mathbf{F}_i$ в их обычном (ньютоновском) понимании, отнесенных к единице количества энергоносителя $\mathbf{X}_i = \mathbf{F}_i / \Theta_i$, т.е. являются аналогами удельных массовых, объемных, поверхностных и т.п. сил в гидродинамике. В отличие от них, термодинамические силы в теории необратимых процессов могут представляться выражениями $\nabla \psi_i$, $T^{-1} \nabla \psi_i$, $\nabla(1/\psi_i)$, $\Theta_i \nabla \psi / T$ и т.д. (Де Гроот, 1956). Естественно, это лишает их ясного физического смысла и затрудняет понимание сущности происходящих явлений.

Сказанное относится также и к потокам, которые могут иметь разную размерность и смысл в зависимости от способа разбиения произведения $\mathbf{X}_i \mathbf{J}_i$ на сомножители. К тому же в ТНП потоками вслед за Онсагером часто называют обобщенные скорости скалярных процессов $w_i = d\Theta_i/dt$, например, химических реакций. Энергодинамика восстанавливает общезначимое понимание потока как векторной величины, позволяя отличать их от обобщенной скорости скалярного процесса w_i не только физически, но и аналитически.

5.3. Уравнения баланса энтропии и скорость диссипации

Центральную часть теории необратимых процессов составляют уравнения баланса массы, импульса, заряда, момента количества движения и энергии для многокомпонентных систем, которые позволяют в дальнейшем определить баланс энтропии и из него найти движущие силы и обобщенные скорости рассматриваемой системы. Составление этих уравнений баланса представляет собой наиболее громоздкую и трудоемкую часть теории необратимых процессов и ее приложений, особенно если учесть, что каждое из названных уравнений имеет локальную (пространственную)

$$\partial \rho_i / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}_i^0 = \sigma_i \quad (5.3.1)$$

и субстанциональную (материальную) форму:

$$\rho d\Theta_i/dt + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = \sigma_i, \quad (5.3.2)$$

где $\mathbf{j}_i^0 = \rho \Theta_i \mathbf{v}_i$ и $\mathbf{j}_i = \rho \Theta_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)$ – плотность локального и субстанционального потока полевой величины Θ_i ; $\mathbf{v}_i$, $\mathbf{v}_0$ – скорость переноса величины Θ_i и центра масс системы в неподвижной (лабораторной) системе координат; σ_i – плотность внутреннего источника величины Θ_i .

Для составления таких уравнений баланса для конкретной полевой величины Θ_i требуется основательное знание соответствующей научной дисциплины, которое должно предшествовать приложению теории необратимых процессов. Естественно, что говорить о какой-либо коррекции этих дисциплин в этом случае не приходится.

Следующим шагом в приложении ТНП является составление уравнений баланса энергии – кинетической (поступательного и вращательного движения) и потенциальной (механической, электромагнитной, химической и т.п.) в той или иной (пространственной или материальной) форме. Эти уравнения аналогичны выражениям (5.3.1) и (5.3.2), отличаясь от них тем, что под θ_i, j_i^0, j_i и σ_i понимаются удельные величины соответствующей формы энергии, плотности их потоков и внутренних источников (если таковые имеются). Поскольку классическая термодинамика не оперирует временем в качестве физического параметра, все эти сведения также привлекаются извне из соответствующих научных дисциплин. Только затем начинается применение собственно термодинамики. Для этого используется объединенное уравнение первого и второго начал классической термодинамики открытых систем в форме соотношения Гиббса (2.3.6). Использование его для исследуемых необратимых процессов основано на гипотезе локального равновесия, согласно которой это уравнение предполагается справедливым локально (для элементов континуума), несмотря на наличие в них градиентов различных потенциалов и протекание в этих элементах необратимых процессов (наличие внутренних источников энтропии σ_s). Путем совместного рассмотрения уравнения (2.3.6) и названных выше уравнений баланса массы, импульса, заряда и момента количества движения составляется уравнение баланса энергии, которое благодаря им содержит уже время, и из него выделяется необратимая часть. Эта часть напоминает по форме уравнение (2.6.8), которое содержит источники всех актуальных величин. На его основе и составляется уравнение баланса энтропии, связывающее плотность внутренних источников энтропии σ_s с обобщенными скоростями скалярных и векторных процессов w_r и $\mathbf{j}_i$ и их движущими силами A_r и $\mathbf{x}_i$. Наряду со скоростью возрастания энтропии в системе часто используется диссипативная функция $T\sigma_s$

$$T\sigma_s = \sum_i \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{x}_i + \sum_r A_r w_r, \quad (5.3.3)$$

определяющая интенсивность процессов рассеяния энергии в системе.

Следующим шагом является составление кинетических уравнений (феноменологических законов) Онсагера (5.1.6) для конкретных исследуемых процессов. Эти уравнения рассматриваются затем совместно с условиями симметрии Онсагера (5.1.7) или (5.1.8), чтобы установить взаимосвязь протоков $\mathbf{j}_i$ и $\mathbf{j}_j$, возникающую вследствие нестатичности необратимых процессов. На последней стадии исследования находятся выражения так называемых «стационарных эффектов наложения», соответствующих исчезновению одного из актуальных потоков $\mathbf{j}_i$ при сохранении неравновесного состояния системы.

Как следует из изложенного, нахождение эффектов наложения на основе теории необратимых процессов представляет собой сложную многостадийную задачу с привлечением всего арсенала знаний специальных

дисциплин. Тем заманчивее применение энергодинамики, позволяющей решать эту задачу намного более коротким путем. Это становится возможным благодаря тому, что уравнения энергодинамики типа (2.3.9) уже содержат в себе время, потоки и термодинамические силы, и потому не нуждаются в составлении громоздких уравнений баланса массы, заряда, импульса, энергии и энтропии. К тому же эти уравнения устраняют какой бы то ни было произвол в выборе физических величин, определяющих движущие силы и обобщенные скорости скалярных и векторных процессов. Их смысл и аналитическое выражение однозначно определяется выбором координаты Θ_i как количественной меры носителя данной формы энергии. При этом, согласно (2.5.8), термодинамические силы выражаются через отрицательные градиенты сопряженного с Θ_i обобщенного потенциала, а потоки $\mathbf{J}_i$ или $\mathbf{j}_i$ — произведением этих величин на скорость их переноса под действием сил $\mathbf{X}_i$ или $\mathbf{x}_i$. Конкретные примеры приложения этого метода к различным задачам будут рассмотрены в последующих главах. При этом станут очевидными и другие преимущества такого подхода.

5.4. Феноменологические законы процессов переноса

Одним из постулатов, лежащих в основании теории необратимых процессов (ТНП) явилось предположение Онсагера о том, что вблизи равновесия обобщенная скорость какого-либо релаксационного процесса (названная им потоком J_i) линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил X_j (Л. Онсагер, 1931). Это положение, получившее название принципа линейности, отражается в его феноменологических законах (5.1.6) или (5.3.4).

Такая (матричная) форма кинетических уравнений отличалась от законов Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п. не только скалярной природой потоков и сил, но и наличием дополнительных (недиагональных) членов (с номерами $j \neq i$). Эти члены были введены Онсагером для учета обнаруженной в экспериментах взаимосвязи разнородных явлений, которую он объяснял «наложением» разнородных потоков. Эту взаимосвязь он отразил в знаменитых «соотношениях взаимности», утверждавших симметричность матрицы феноменологических коэффициентов (5.1.7).

Соотношения (5.1.7) были получены Онсагером на основании известного положения статистической механики об обратимости микропроцессов во времени в предположении, что коэффициенты L_{ij} и L_{ji} постоянны, а разнородные потоки J_i и J_j линейно зависят от действующих сил X_i и X_j . Более полувека 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 быть только процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга. Вопрос о том, каким образом могут быть взаимосвязаны потоки J_i и J_j , найденные в соответствии с (5.1.4) как производные по времени от независимых параметров состояния системы $d\alpha_i/dt$, при этом почему-то не возникал. Не вызвало возражения и то обстоятельство, что какие-либо (тем более простейшие) уравнения оказались

заложенными в основание термодинамической теории, которая, как известно, привлекает конкретные данные о свойствах системы (выраженные уравнениями состояния или переноса) «со стороны» в качестве своего рода условий однозначности, в то время как сам ее математический аппарат универсален, поскольку базируется на свойствах полного дифференциала ряда функций состояния. 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. Между тем о наличии такой силы свидетельствовали те самые уравнения анизотропной теплопроводности и электропроводности, которые, по собственному признанию Онсагера, послужили прообразом его феноменологических законов. В самом деле, для явлений анизотропной теплопроводности и электропроводности движущие силы X_j являлись компонентами единственной силы – соответственно вектора отрицательного градиента температуры – ∇T и напряженности электрического поля E ($j=1, 2, 3$). Имелись и другие основания усомниться в адекватности постулата Онсагера существу дела. Так, в соответствии с уравнениями (5.1.6) многочисленные термомеханические, термоэлектрические, термодиффузионные и т.п. эффекты объясняются Онсагером и его последователями взаимосвязью обобщенных скоростей необратимых процессов, протекающих в одних и тех же областях пространства, т.е. «наложением» потоков, их как бы «взаимным увлечением» (А. Вейник, 1966; Н. Булатов, А. Лундин, 1984). 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 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 (Р. Хаазе, 1967). Точно так же обстоит дело с эффектом Ш. 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. Следовательно, причину возникновения подобных эффектов наложения надо было с самого начала искать не во взаимодействии независимых потоков, а в наложении разнородных сил подобно тому, как это имеет место в механике и в электродинамике. Далее, законы (5.1.6), названные Онсагером «феноменологическими» (т.е. основанными на опыте), в действительности таковыми не являются. Прежде всего, коэффициенты L_{ij} в законах Фурье, Ома, Фика и др. зависят от параметров состояния системы (ее температуры, давления, состава и т.п.), т.е. не являются постоянными. Между тем требование постоянства коэффициентов L_{ij} составляет существенную часть принципа линейности Онсагера и носит принципиальный характер. Действительно, силы X_i в теории Онсагера являются функциями параметров системы (температуры T , давления P , концентрации c_k и т. п.), поэтому зависимость коэффициентов L_{ij} от них означала бы зависимость последних и от сил X_j , т.е. нелинейность феноменологических законов (5.1.6).

Далее, согласно опытным данным, многие явления возникают лишь при достижении силой некоторого «порогового» значения сил $\mathbf{F}_{j0}$, зависящего от энергии активации данного процесса (см. главу 2). Однако это обстоятельство не может быть учтено в законах Онсагера, поскольку в таком случае потоки J_i будут исчезать раньше, чем обратятся в нуль силы X_i . Наконец, члены уравнения (5.1.6) отнюдь не всегда имеют один и тот же знак: во многих случаях скорость процесса (поток J_i) убывает по мере возрастания силы X_j , «преодолеваемой» в данном процессе. Таковы, как будет показано ниже, феноменологические законы всех процессов полезного преобразования энергии.

Все это говорит о том, что кинетические законы Онсагера не являются феноменологическими, а сам его постулат не выдерживает критики. Тем больший интерес представляет найти допустимую форму этих законов, исходя из требований энергодинамики к условиям однозначности процессов переноса. Тогда легко показать, что так называемые феноменологические законы Онсагера представляют собой частный случай кинетических уравнений энергодинамики (2.7.10), когда коэффициенты K_{ij}^{cp} не зависят от переменных $\Theta_j, \mathbf{F}_j$. Вводя вместо $\mathbf{F}_j$ термодинамическую силу $\mathbf{X}_i \equiv \mathbf{F}_i/\Theta_i$ и полагая $\mathbf{F}_{j0} = 0$, имеем:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j L_{ij} \mathbf{X}_j, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n_j) \quad (5.4.1)$$

где $L_{ij} = \Theta_j K_{ij}$ – постоянные коэффициенты, названные Онсагером «феноменологическими».

Выраженные через плотность $\mathbf{j}_i$ потока $\mathbf{J}_i$, эти законы принимают вид:

$$\mathbf{j}_i = \sum_j L_{ij} \mathbf{x}_j, \quad (5.4.2)$$

где $\mathbf{x}_j$ – удельные (отнесенные к единице переносимой величины Θ_j) термодинамические силы $\mathbf{X}_j$ в их «энергетическом» представлении (через градиенты обобщенного потенциала).

Как видим, в действительности L_{ij} объединяют в себе термодинамические (Θ_j) и кинетические K_{ij} факторы. Это объясняет, почему они не могут быть отнесены ни к тем, ни к другим (Р. Хаазе, 1967; С. Р. Де Гроот, Р. Мазур, 1964 и др.). Величины этих коэффициентов для конкретной системы устанавливаются экспериментальным путем или, в простейших случаях, на основании статистических теорий.

5.5. Соотношения взаимности в процессах переноса

Как уже отмечалось, обоснование соотношений взаимности (5.1.7) явилось одним из наиболее важных положений теории необратимых процессов Онсагера. Для их обоснования ему пришлось привлечь теорию флуктуаций, принцип микроскопической обратимости и дополнительный постулат о линейном характере законов затухания флуктуаций. Все три названных положения выходят за рамки термодинамики. Поэтому в феноменологической теории необратимых процессов соотношения взаимности (5.1.7) принимают

обычно за дополнительный исходный постулат, называя его иногда (по предложению Д. Миллера) «четвертым началом термодинамики».

И сейчас нередко встречаются утверждения, что эти соотношения не нуждаются в термодинамическом доказательстве, коль скоро они обоснованы статистически. По-видимому, уже основательно забыты споры вокруг статистических теорий Л. Больцмана и У. Гиббса, «в основаниях которых много неясного» (Р. Кубо, 1970). Так, одно из основных положений статистической механики об эргодичности систем¹ так и осталось гипотезой. К началу 90-х гг. XX в. в результате проведения критического анализа математического содержания статистической механики, а также численных экспериментов на мощных компьютерах стало ясно, что эргодичными могут быть лишь гипотетические системы невзаимодействующих частиц. Взаимодействие между частицами (например, кулоновское или ван-дер-ваальсовое) приводит к потере эргодичности, так что к реальным системам взаимодействующих частиц следует применять не статистические, а динамические методы описания.

О неадекватности существу дела предложенного Онсагером способа доказательства этих соотношений свидетельствует тот факт, что соотношения взаимности часто оправдываются далеко за пределами тех ограничений, которые накладываются самой системой их обоснования. Действительно, принцип микроскопической обратимости, одна из формулировок которого утверждает равенство скоростей любого прямого и обратного молекулярного процесса, справедлив, строго говоря, только для состояний равновесия. К процессам перехода из одного неравновесного состояния в другое этот принцип неприменим со всей очевидностью, поскольку возврат в равновесное состояние объясняется именно тем, что частота и амплитуда микропроцессов, идущих в направлении равновесия, преобладают. Поэтому и соотношения взаимности, если они действительно отражают этот принцип, должны были бы выполняться лишь в непосредственной близости к состоянию равновесия и нарушаться все более и более по мере удаления системы от последнего. Как будет показано в главе 17 на примере взаимосвязанных процессов фильтрации и диффузии гелия и аргона в графитовых мембранах, для выполнения соотношений взаимности достаточно и неполного равновесия, когда прекращается лишь часть из протекающих в системе процессов.

Другим слабым звеном явилось допущение о том, что микроскопические законы затухания флуктуаций подчиняются тем же линейным феноменологическим законам (5.1.6), что и макроскопические процессы переноса тепла, вещества, заряда и т.п. Между тем реальные законы затухания флуктуаций имеют скорее экспоненциальный характер. Даже кинетические уравнения (5.1.6), строго говоря, нелинейны. Особенно очевидно это для законов Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п., записанных в интегральной форме (через перепады температур T , давлений p , концентраций c_k и т.п.), когда коэффициенты пропорциональности в них оказываются зависимыми от полей этих параметров.

¹ Эргодичной называют систему, в которой усреднение физической величины по пространству приводит к тому же результату, что и усреднение по времени.

Наконец, если бы линейные законы действительно были бы необходимы для доказательства соотношений взаимности, эти соотношения нарушались бы всякий раз, когда феноменологические законы утрачивали линейность. Однако, как будет показано в главе 17, соотношения взаимности могут выполняться и для систем, где линейны только недиагональные члены уравнений (5.1.6), описывающие эффекты наложения. В результате как теория Онсагера, так и ТНП в целом не достигает той полноты и строгости, которые свойственны классическому термодинамическому методу. Поэтому безусловно прав был К. Трусделл (1975), утверждавший, что «если соотношения взаимности верны, то должна существовать и возможность их чисто феноменологического вывода». Один из таких путей предлагает энергодинамика на основании своих дифференциальных соотношений (2.8.8). Учитывая, что $\mathbf{F}_i = \mathbf{X}_i \Theta_j$ и $\mathbf{R}_i = \mathbf{Z}_i / \Theta_j$, эти соотношения удобнее записать в идее:

$$(\partial \mathbf{Z}_i / \partial \mathbf{X}_j) = (\partial \mathbf{Z}_j / \partial \mathbf{X}_i). \quad (5.5.1)$$

Возьмем полные производные по времени t от обеих частей этого равенства:

$$d(\partial \mathbf{Z}_i / \partial \mathbf{X}_j) / dt = d(\partial \mathbf{Z}_j / \partial \mathbf{X}_i) / dt. \quad (5.5.2)$$

В стационарных процессах перераспределения (при $\Theta_j, \mathbf{X}_i = \text{const}$) операция дифференцирования по времени относится только к координатам $\mathbf{Z}_i, \mathbf{Z}_j$. Эти производные в отсутствие процессов переноса и переориентации ($\Theta_i, \Phi_i = \text{const}$) определяют обобщенную скорость соответствующего процесса (поток $\mathbf{J}_i$ и $\mathbf{J}_j$). В таком случае, меняя в (5.5.2) порядок дифференцирования по времени t и силам $\mathbf{X}_j, \mathbf{X}_i$, имеем:

$$(\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{X}_j) = (\partial \mathbf{J}_j / \partial \mathbf{X}_i). \quad (5.5.3)$$

Эти соотношения утверждают равенство взаимных влияний разнородных потоков и их движущих сил и потому имеют больше оснований называться соотношениями *взаимности*, нежели условия симметрии матрицы феноменологических коэффициентов (5.1.7). Впервые существование соотношений такого рода постулировал Риссельберг (Risselberghe, 1962), предложивший называть их «обобщенными соотношениями взаимности». Это оправдано, поскольку они носят более общий характер, нежели упомянутые условия симметрии Онсагера. Последние можно получить как следствие для частного случая линейных систем. Действительно, применяя (5.5.3) к уравнениям (5.1.6), имеем:

$$(\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{X}_j) = L_{ij} = (\partial \mathbf{J}_j / \partial \mathbf{X}_i) = L_{ji}. \quad (5.5.4)$$

Таким образом, соотношения взаимности (условия симметрии) Онсагера являются следствием более общих дифференциальных соотношений энергодинамики и могут быть обоснованы без привлечения каких-либо соображений статистико-механического характера. Однако хотя попытки такого обоснования этих соотношений предпринимались неоднократно

(Gyarmati, 1958, 1960; Li, 1958, 88. Pitzer, 1961, Risselberghe, 1962), приемлемое решение этого вопроса оказалось возможным только в рамках энергодинамики благодаря введению дополнительных координат процессов перераспределения $\mathbf{R}_i$, обладающих способностью изменяться в стационарных процессах. Поэтому во избежание путаницы соотношения (5.5.4) были названы нами дифференциальными соотношениями взаимности (Эткин, 1991, 1999). Эти соотношения не содержат никаких ограничений на степень необратимости процессов и на удаленность системы от равновесия. Они не зависят также от конкретного вида уравнений состояния или переноса и, как будет показано ниже, в равной мере применимы к обратимым и необратимым процессам.

Особого внимания заслуживает то обстоятельство, что с позиций энергодинамики условия симметрии Онсагера (5.1.7) выполняются и в том случае, когда линейны только добавочные (недиагональные) члены уравнений (5.1.6), т.е. постоянны лишь «перекрестные» коэффициенты L_{ij} или L_{ji} ($i \neq j$). Это существенно расширяет сферу применимости дифференциальных соотношений взаимности, поскольку диагональные члены матрицы феноменологических коэффициентов L_{ii} или L_{jj} могут оставаться при этом любыми функциями одноименных им термодинамических сил X_i или X_j . Именно таковы законы Фурье, Фика, Ома, Дарси и Ньютона. Что же касается добавочных (недиагональных) членов, то они описывают эффекты меньшего порядка малости и в ряде случаев могут считаться линейными. Таким образом, рассмотрение с позиций энергодинамики обнаруживает чрезмерность требования постоянства коэффициентов L_{ii} или L_{jj} в уравнениях (5.1.6), составляющего существенную часть всех предшествующих теорий необратимых процессов. Столь же чрезмерным оказывается требование непосредственной близости системы к равновесию, заложенное Онсагером в его теорию. В самом деле, условия симметрии (5.1.7), вытекающие из дифференциальных соотношений взаимности (5.5.3), справедливы при сколь угодно больших значениях сил X_i или X_j в диагональных членах феноменологических законов. Это и объясняет, почему теория Онсагера оказывается применимой далеко за пределами тех ограничений, которые накладывались самой системой их обоснования.

Наконец, согласно (5.5.4) условия симметрии (5.1.7) могут смениться условиями антисимметрии $L_{ij} = -L_{ji}$ (называемыми в ТНП соотношениями Казимира), если члены уравнения (5.1.6) имеют различные знаки. Это происходит тогда, когда в процессе переноса поток $\mathbf{J}_i$ или $\mathbf{J}_j$ направлен навстречу силам X_j или X_i , т.е. «преодолевают» их. Таковы, в частности, все процессы преобразования энергии, в которых источник энергии совершает работу против сил нагрузки. Проявляется это в наступлении так называемого «режима холостого хода», когда с ростом преодолеваемых сил X_j или X_i поток $\mathbf{J}_i$ или $\mathbf{J}_j$ обращается в нуль. Наглядным примером служит исчезновение тока во вторичной обмотке сварочного трансформатора при обрыве дуги. Это положение также выходит за рамки ТНП, в которой законы (5.1.6) постулировались Онсагером только с одинаковым знаком всех членов.

Таким образом, соотношения взаимности не нуждаются в допущениях относительно непосредственной близости системы к равновесию, посто-

яинства всех феноменологических коэффициентов и линейности законов затухания флуктуаций, положенных в основу их статистико-механического обоснования. Согласно вышеизложенному, они являются следствием первых принципов эргодической динамики и потому носят универсальный характер. Это повышает эвристическую ценность таких соотношений и делает их надежным инструментом анализа взаимосвязей разнородных процессов в реальном мире.

5.6. Принцип минимального производства энтропии

Ограниченность формализма линейной теории необратимых процессов обусловила многочисленные попытки дать иную, вариационную формулировку неравновесной термодинамики. Вариационное исчисление является весьма универсальным математическим методом, позволяющим при удачном выборе модели разобраться в деталях исследуемых процессов и вывести относящиеся к ним математические законы (в том числе уравнения переноса), исходя из единственного вариационного принципа. Однако сами эти принципы нуждаются в обосновании, а их следствия всякий раз подлежат экспериментальной проверке.

Первый вариационный принцип неравновесной термодинамики был установлен Онсагером (1931). Он обратил внимание на то, что для процессов рассеяния ($J_j = J_j^p$) его феноменологические законы

$$X_i = \sum_j R_{ij} J_j^p \quad (i, j = 1, 2, \dots, n), \quad (5.6.1)$$

где $R_{ij} = L_{ij}^{-1}$ – коэффициенты сопротивления, обратные феноменологическим коэффициентам проводимости L_{ij} , в совокупности с соотношениями взаимности

$$R_{ij} = R_{ji} \quad (5.6.2)$$

эквивалентны утверждению о том, что выражение $\sum_i X_i dJ_i^p$ представляет собой полный дифференциал некоторой потенциальной функции $\Phi_J(J_i^p, J_j^p) = \frac{1}{2} \sum_j R_{ij} J_i^p J_j^p$, первые производные от которой по потокам J_j^p дают линейные феноменологические законы (5.6.1), а смешанные производные ($\partial^2 \Phi_J / \partial J_i^p \partial J_j^p$) – соотношения взаимности (5.6.2). Аналогичными свойствами обладает функция $\Pi_X(X_i, X_j) = \frac{1}{2} \sum_j L_{ij} X_i X_j$, приводящая к феноменологическим законам (5.1.6) и соотношениям взаимности (5.1.7). В линейных системах функции $\Phi_J(J_i, J_j)$ и $\Pi_X(X_i, X_j)$ равны половине диссипативной функции $Y = T\sigma_s$:

$$\Phi_J(J_i^p, J_j^p) = \Pi_X(X_i, X_j) = \frac{1}{2} Y \quad (5.6.3)$$

и называются локальными потенциалами рассеяния (соответственно в представлении через потоки и силы).

Нетрудно убедиться в том, что варьирование потенциалов $\Phi_J(J_i^p, J_j^p)$ и $\Pi_X(X_i, X_j)$ по потокам в условиях постоянства всех сил X_j дают одну и ту же величину X_j , так что выполняется условие экстремума

$$\delta [Y(X_j, J_j^p) - \Phi_J(J_i^p, J_j^p)]_{X_j} = 0, \quad (5.6.4)$$

где δ – символ вариации; нижний индекс при варьируемой функции указывает на величину, остающуюся постоянной при вариации.

Экстремум, определяемый выражением (5.6.4), может быть только максимумом в силу положительной определенности потенциалов рассеяния. Поэтому положение (5.6.4) было названо Онсагером «принципом наименьшего рассеяния энергии».

Другая форма этого же принципа была предложена позднее И. Дьярмати (1974) для функционала $Y(X_j, J_j^p) - \Pi_X(X_i, X_j)$, записанного в представлении через силы при условии постоянства потоков:

$$\delta(Y - \Pi) = \sum_j (J_j^p - \partial \Pi / \partial X_j) \delta X_j = 0. \quad (5.6.5)$$

В дальнейшем обе формы этого принципа были объединены И. Дьярмати в одном вариационном условии:

$$\delta(Y - \Phi - \Pi) = 0, \quad (5.6.6)$$

где варьирование может осуществляться как по силам, так и по потокам. Это условие отражает экстремальность так называемой «функции Онсагера–Махлупа» (выражения в скобках) и содержит все положения «квази-термодинамики» Онсагера.

Ряд других вариационных принципов, удобных для определенных частных случаев, был предложен Г. Циглером (1966). Как показала затем И. Бахарева (1967), все упомянутые вариационные принципы могут быть получены простыми преобразованиями одного и того же выражения:

$$\sum_j (\partial \Phi / \partial J_j^p - X_j) \delta \alpha_i = 0. \quad (5.6.7)$$

Благодаря этому нет необходимости давать энергодинамическое обоснование каждому из приведенных принципов – достаточно обосновать справедливость условия (5.6.7). Последнее можно сделать без ссылок на какие-либо (линейные или нелинейные) феноменологические законы. Действительно, если дифференциальные соотношения взаимности (5.5.3) не зависят от характера этих законов, то дифференциальная форма

$$\sum_j J_j^p dX_j = d\Pi \quad (5.6.8)$$

всегда представляет полный дифференциал функции рассеяния P . Применяя преобразования Лежандра, легко показать, что и выражение $\sum_j X_j dJ_j^p$ также представляет собой полный дифференциал другой функции состояния неравновесной системы Φ . Отсюда следует, что $\partial \Phi_J / \partial J_j^p = X_j$. Тем самым выражение (5.6.7) выполняется с той же степенью общности, т.е. справедливо не только для линейных систем, но и в более общем случае, когда выполняются дифференциальные соотношения взаимности. При этом $T\sigma_s = \Phi_J + \Pi_X$ даже в том случае, когда $\Phi_J \neq \Pi_X$.

Среди экстремальных принципов ТНП особое место занимает принцип *минимума производства энтропии*. Его первая формулировка принадлежит И. Пригожину (1947) и относится к прерывным системам. Согласно доказанной им теореме, в системе, поддерживаемой в стационарном состоянии с постоянными силами $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_k$ ($k < m$), минимальное производство энтропии $\sigma_s = \min$ соответствует состоянию, в котором потоки с номерами $j = k+1, k+2, \dots, m$ исчезают. Альтернативная формулировка этого принципа для непрерывных систем состоит в утверждении, что в стационарном состоянии, совместимом с внешними ограничениями, диссипативная функция P минимальна:

$$P = \int T \sigma_s dV = \sum_j \int \mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j^p dV = \min; \quad \delta P = 0. \quad (5.6.9)$$

Указанное положение обосновывается обычно с привлечением линейных феноменологических законов (5.4.1) и соотношений взаимности Онсагера, и потому считается справедливым лишь для систем, находящихся в непосредственной близости к равновесию. С позиций энергодинамики этот принцип приобретает более общий характер. Совершенно очевидно, что если внешнее принуждение не позволяет достичь равновесия (где диссипация отсутствует), система останавливается в состоянии с минимальной диссипацией. Используя уравнение баланса потоков (2.4.8), условие постоянства энергии системы в стационарном состоянии можно записать в виде:

$$dU_i/dt = - \int \mathbf{x}_i \cdot (\mathbf{j}_i^e + \mathbf{j}_i^p) dV = 0, \quad (5.6.10)$$

Отсюда непосредственно следует, что если какой-либо из внешних потоков $\mathbf{j}_i^e$, поддерживающих стационарное состояние $\mathbf{x}_i = \text{const}$, исчезает ($\mathbf{j}_i^e = 0$), то одноименный с ним релаксационный поток $\mathbf{j}_i^p$ также исчезает вместе с соответствующей ему составляющей диссипативной функции. Это положение не зависит от характера феноменологических законов и настолько очевидно, что вряд ли нуждается в доказательстве каких-либо теорем.

Таким образом, все основные положения существующей линейной теории необратимых процессов могут быть получены как следствия энергодинамики без привлечения каких-либо постулатов и гипотез. Это делает излишним составление громоздких уравнений баланса массы, заряда, импульса, энергии и энтропии, что представляло бы наиболее трудоемкую часть теории. Не менее важно, что такой подход освобождает от необходимости предварительного изучения целого ряда фундаментальных дисциплин для составления таких уравнений баланса. Это открывает возможность преодоления в последующем ее серьезной ограниченности линейными системами и состояниями вблизи равновесия.

ТЕОРИЯ ТЕПЛОМАССОБМЕНА

Изначальная ориентация энергодинамики на неравновесные системы с протекающими в них нестатическими процессами создает предпосылки для кардинального сближения термодинамики с теорией тепломассообмена. Обусловлено это тем, что, во-первых, современная термодинамика оперирует такими понятиями теории тепломассообмена, как стационарные и нестационарные поля температур, потоки тепла и энтропии, градиенты температуры, условия однозначности и т.п. Во-вторых, современная термодинамика позволяет из первых принципов обосновать уравнения переноса энергии, из которых уравнения теплопроводности, электропроводности, диффузии и т.п. вытекают как частный случай. В-третьих, она дает обоснование уравнениям баланса энтропии и выражает ее источники через измеримые параметры системы. Словом, современная термодинамика уже содержит в себе весь арсенал средств, необходимых для описания и исследования процессов тепломассообмена. Это позволяет вывести основные законы этой теории тем же дедуктивным путем, что и законы классической термодинамики, осуществив тем самым их синтез на единой методологической основе.

6.1. Устранение странного размежевания термодинамики и теории теплообмена

Едва возникнув, теория теплоты сразу же разделилась на два направления. В 1822 г. появилась известная работа Ж.Фурье, положившая начало теории теплообмена, в 1824 г. – не менее знаменитая работа С. Карно, заложившая фундамент термодинамики. Обе эти работы базировались на отвергнутом впоследствии представлении о теплороде как неуничтожимом флюиде, обе рассматривали температуру как некий потенциал, разность которого определяет направление переноса теплоты или возможность ее превращения в упорядоченные формы энергии. Однако время как физический параметр фигурировало только у Фурье, и это наложило отпечаток на все последующее развитие этих теорий. Введение Р.Клаузиусом в 1850...1865 гг. понятия энтропии как координаты обратимого теплообмена и широкое использование в термодинамике метода обратимых циклов С. Карно надолго связали ее с концепцией равновесности и квазистатичности (бесконечно малой скорости) исследуемых процессов как условием их обратимости. Прошло довольно много времени, прежде чем стало ясно, что термодинамика, «не знающая времени» (по образному выражению Брайана), является фактически термостатикой.

Между тем идеи Ж.Фурье развивались своим чередом. Уже в 1822 г. появилась работа Л.Навье, положившая начало гидродинамике вязких жидкостей, в 1827 г. вывел свой знаменитый закон Г. Ом, а в 1855 г. А.Фик предложил уравнение диффузии. Эти и им подобные уравнения отражали кинетику процессов переноса импульса, заряда, вещества и т.д. Однако оба

указанных направления развивались совершенно независимо, не имея никаких точек соприкосновения. Их различие проявлялось не только в терминологии – оно носило принципиальный, методологический характер. Термодинамике Карно – Клаузиуса были чужды идеи переноса и понятие скорости процесса теплообмена. Теория теплообмена, напротив, не рассматривала процессы превращения теплоты в другие формы энергии, и ей было чуждо понятие энтропии. Столь «странное разделение двух направлений одной и той же области макроскопической физики» (по выражению К. Денбига) не смогла преодолеть и теория необратимых процессов. Даже теперь остается различным определение в термодинамике и теории теплообмена самого понятия теплоты. Для термодинамики это часть энергообмена, обусловленная исключительно разностью температур между телами и не связанная с обменом веществом между ними (Термодинамика. Терминология, 1973) Напротив, в теории теплообмена теплота рассматривается как связанная с хаотическим движением часть внутренней энергии (ибо обмениваться можно лишь тем, чем располагает система), и наряду с теплопроводностью изучается процесс переноса тепла веществом, осуществляемый за счет неоднородности полей других физических величин (Теплопередача. Терминология, 1980). Такое положение обуславливает необходимость поиска более кардинальных путей объединения двух названных фундаментальных дисциплин.

6.2. Основной закон теплопроводности

Процессы теплообмена обычно подразделяют на три класса: кондуктивный, конвективный и лучистый. Кондуктивный теплообмен (теплопроводность) характеризуется отсутствием наблюдаемого (макроскопического) движения в теплопроводящей среде и непосредственным контактом тел или частей тела с различной температурой. Основной закон теплопроводности сформулировал, как уже отмечалось, Ж. Фурье, исходя из представления о теплоте как неуничтожимом флюиде. Согласно этому закону, плотность потока тепла $\mathbf{j}_q$ прямо пропорциональна градиенту температуры ∇T , взятому с обратным знаком:

$$\mathbf{j}_q = -\lambda \nabla T, \quad (6.2.1)$$

где λ , Вт/м·К – коэффициент пропорциональности, получивший название коэффициента теплопроводности.

Классическая термодинамика исходит из представления о потоке тепла как о кондуктивном (не связанным с переносом вещества) потоке внутренней энергии u с плотностью $\mathbf{j}_q$. В ней координатой процесса теплообмена служит энтропия S . Поэтому с позиций энергодинамики правильнее говорить не о потоке тепла, а о потоке энтропии с плотностью $\mathbf{j}_s = \mathbf{j}_q/T$. В таком случае закон Фурье для стационарной теплопроводности является частным случаем кинетических уравнений (2.6.11), когда единственной причиной возникновения потока тепла является градиент температуры:

$$\mathbf{j}_s = L_s \mathbf{x}_s, \quad (6.2.2)$$

где $\mathbf{x}_s = -\nabla T$ – движущая сила процесса; $L_s = \lambda/T$ – коэффициент, который следовало бы назвать коэффициентом *энтропопроводности*.

Столь же непосредственно вытекает из энергодинамики и дифференциальное уравнение нестационарной теплопроводности. Для этого достаточно воспользоваться уравнением баланса для произвольной полевой удельной величины θ_i общего вида (5.3.1), в котором параметр θ_i заменен удельной внутренней энергией u , а внутренний источник σ_i параметра θ_i представлен через внутренний источник тепла $\sigma_i \equiv \sigma_q/T$. Используя определение удельной изохорной теплоемкости $c_v \equiv \partial u / \partial T$, в отсутствие массообмена и работы (т.е. в условиях постоянства ρ и c_v) находим:

$$\rho c_v \partial T / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}_q = \sigma_q. \quad (6.2.3)$$

Это выражение представляет собой наиболее общую форму дифференциального уравнения теплопроводности, справедливую как для линейных, так и для нелинейных процессов. Более привычную его запись получим, рассматривая это уравнение совместно с (6.2.1) в предположении постоянства λ и вводя для краткости записи коэффициент температуропроводности $\alpha_q = \lambda / c_v \rho$:

$$\partial T / \partial t = \alpha_q \nabla^2 T + \sigma_q / \rho c_v. \quad (6.2.4)$$

Данное уравнение связывает прямой пропорциональной зависимостью скорость нагрева тела с температурным полем и источниками тепла в нем. Последнее весьма важно, позволяя учесть протекание в теплопроводящей среде химических реакций, процессов высокочастотного и индукционного нагрева, трения и т.п., т.е. наличие любых источников энтропии σ_s .

Как и другие дифференциальные уравнения энергодинамики, выражения (6.2.3) и (6.2.4) описывают целый класс подобных им явлений. Чтобы выделить из этого множества исследуемый процесс и дать ему полное математическое описание, необходимо учесть конкретные свойства объекта исследования. Они задаются условиями однозначности, включающими в себя в общем случае нестационарных процессов начальные, геометрические, физические и граничные условия (включающие исходное распределение температур, форму и размеры тел, их теплофизические свойства, взаимосвязь с окружающими телами и т.п.). Поставленная таким образом задача решается аналитическим, численным или теоретико-экспериментальным методом с привлечением теории подобия явлений теплообмена. Эти методы рассматриваются в специальных дисциплинах (А. Лыков, Ю. Михайлов, 1963).

6.3. Конвективный теплообмен и теплоотдача

Под конвективным теплообменом (или теплоотдачей) обычно понимают теплообмен между движущейся и неподвижной средой без обмена веществом между ними. Этот процесс всегда сопровождается теплопроводностью, которая преобладает вблизи неподвижной поверхности. Поэтому основной закон конвективного теплообмена можно получить на основе тех же кинетических уравнений энергодинамики в форме (6.2.2) или (6.2.1), заменив в последнем коэффициент теплопроводности λ некоторой эмпирической величиной α_q , умноженной на толщину $\delta_T = \Delta l$ теплового пограничного слоя жидкости (т.е. слоя жидкости, в пределах которого ее температура изменяется от T_c стенки до температуры T_w основного потока жидкости). Учитывая, что в стационарных условиях $T_w = T_w(\mathbf{n})$, т.е. зависит только от координаты нормали $\mathbf{n}$ к поверхности теплообмена и заменяя на этом основании $\nabla T \equiv \partial T_w / \partial \mathbf{n}$ на $dT_w / d\mathbf{n}$, представим (6.2.1) путем разделения переменных в виде:

$$dT_w = (\mathbf{j}_q \delta_T / \alpha_q) d\mathbf{n}. \quad (6.3.1)$$

Интегрируя это выражение, найдем:

$$\mathbf{j}_q = \alpha_q \Delta T, \quad (6.3.2)$$

где $\alpha_q = \lambda / \delta_T$, Вт/м²·К – коэффициент пропорциональности, получивший название коэффициента теплоотдачи; $\Delta T = (T_w - T_c)$ – температурный напор. Дальнейшая задача сводится практически к определению зависимости этого коэффициента от различных факторов – свойств жидкости, режима ее движения, формы тела, условий его обтекания и т.д.

Дифференциальное уравнение конвективного теплообмена можно найти тем же путем, что и выражение (6.2.3). Необходимо только учесть, что температура движущейся жидкости является функцией не только времени, но и координаты $\mathbf{r}$ движущейся жидкости, т.е. $T_w = T_w(\mathbf{r}, t)$. Поэтому ее полное изменение во времени dT_w/dt наряду с локальной составляющей $\partial T / \partial t$ включает так называемую конвективную составляющую $(\partial T / \partial \mathbf{r}) d\mathbf{r} / dt = \nabla T \cdot \mathbf{v}$, определяемую скоростью потока $\mathbf{v}$. С учетом этого слагаемого уравнение (6.2.3) принимает вид:

$$dT_w/dt = \alpha_q \nabla^2 T + \sigma_q / \rho c_v. \quad (6.3.3)$$

Это уравнение обычно именуют дифференциальным уравнением энергии, чтобы отличить его от другого дифференциального уравнения, характеризующего условия теплообмена на границе «стенка–движущаяся жидкость». Чтобы получить это уравнение, воспользуемся тем, что вблизи стенки ($n = 0$) имеется тонкий слой неподвижной жидкости, в котором перенос тепла осуществляется исключительно теплопроводностью. Поэтому наряду с (6.3.2) можно написать $j_q = -\lambda \nabla T_{n=0}$, откуда непосредственно следует:

$$\alpha_q = -\lambda \nabla T_{n=0} / \Delta T. \quad (6.3.4)$$

Это и есть дифференциальное уравнение теплообмена. Его многочисленные приложения можно найти в специальной литературе (А. Лыков, Ю. Михайлов, 1963).

6.4. Лучистый теплообмен с позиций энергодинамики

Под лучистым теплообменом понимают теплообмен, обусловленный излучением и поглощением электромагнитных волн теплового диапазона частот телами, отделенными светопроницаемой средой. Этот диапазон невелик и соответствует волнам с длиной от 0.8 мк до 0.8 мм. Вообще говоря, излучение представляет собой упорядоченный (направленный) процесс, относящийся к категории полезных работ. Это подтверждается тем, что поглощение лучистой энергии сопровождается фотосинтезом органических соединений, ионизацией, диссоциацией, фотоэффектом и т.п. явлениями. Поэтому движущую силу процесса лучистого энергообмена еще предстоит найти, а о лучистом теплообмене имеет смысл говорить только тогда, когда происходит процесс диссипации лучистой энергии. Это рассеяние электромагнитной энергии происходит, вообще говоря, не только в самих телах, но и в разделяющей их среде. Поэтому его уместно рассматривать как явление «фотонной электропроводности» (Г. Мучник, И. Рубашов, 1974). В таком случае дифференциальную формулу закона лучистого теплообмена можно получить на основе тех же кинетических законов энергодинамики в форме (2.6.10) или (2.6.11). В последнем случае его можно записать в виде:

$$\mathbf{j}_q = \lambda_\phi \nabla T, \quad (6.4.1)$$

где λ_ϕ – коэффициент «фотонной теплопроводности». Для оптически плотных сред он определяется формулой Генцеля:

$$\lambda_\phi = 16 k_6 T^3 / 3 \epsilon_r, \quad (6.4.2)$$

где ϵ_r – коэффициент поглощения среды.

Для случая стационарного теплообмена ∇T можно представить, как показано выше, в виде дроби $dT/d\mathbf{n}$. Разделяя на этом основании переменные в (6.4.1) и интегрируя это выражение по длине луча ℓ между телами с температурами T_1 и T_2 , приходим к выражению закона лучистого теплообмена в виде:

$$j_q = [k_6 / (1 + \epsilon_r \ell)] (T_1^4 - T_2^4). \quad (6.4.3)$$

Это выражение является хорошим приближением для сред с невысокой оптической плотностью (слабым поглощением).

Таким образом, все интегральные и дифференциальные уравнения теории теплообмена можно вывести из энергодинамики. Это и обеспечивает методологически единый подход к термодинамике и теории теплообмена.

6.5. Теплообмен и работа в открытых системах

Классическая термодинамика, как известно, различала лишь два вида энергообмена системы с окружающей средой: теплообмен и работу. Первый рассматривался как хаотическая форма подвода энергии, второй – как его упорядоченная форма. С переходом к исследованию открытых систем, обменивающихся с окружающей средой k -ми веществами, пришлось ввести еще один вид энергообмена, не сводимый ни к теплообмену, ни к работе. Применением термодинамического метода к таким системам мы обязаны Дж. Гиббсу, который ввел массы k -х веществ M_k в качестве дополнительных независимых переменных состояния и представил внутреннюю энергию системы в виде функции $U = U(S, V, M_k)$. Из практических соображений полный дифференциал внутренней энергии U удобнее представить через число молей k -х веществ N_k :

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (6.5.1)$$

где U , S , V – внутренняя энергия, энтропия и объем системы; T , p – абсолютные температура и давление; $\mu_k = (\partial U / \partial N_k)_{S, V, N_m}$ – потенциал компонента, найденный в условиях постоянства S , V и чисел молей всех других компонентов N_m , названный впоследствии «химическим».

Записывая это выражение, Гиббс полагал, что член TdS в нем по-прежнему (как и в закрытых системах) характеризует элементарный теплообмен dQ . Действительно, он пишет: «...если система состоит из частей, между которыми, как предполагается, нет термической связи, то следует считать невозможным всякое уменьшение энтропии в любой из этих частей, так как такие изменения не могут происходить без переноса теплоты». Однако по мере изучения этого вопроса исследователям стала ясной необходимость исключить из полного изменения энтропии dS и объема dV открытых систем ту их часть, которая обусловлена переносом k -х веществ. Несмотря на имеющиеся разногласия в нахождении этой части (С. Р. Де Гроот, Р. Мазур, 1964; Р. Хаазе, 1967), подавляющее большинство исследователей пришло к пониманию теплообмена и работы в открытых системах как той части энергообмена, которая обусловлена исключительно разностью температур и не связана с переносом вещества через границы системы. Такое понимание теплоты зафиксировано и в сборнике рекомендуемых терминов: «Теплота процесса – это энергия, передаваемая одним телом другому при взаимодействии, зависящая только от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому» (Термодинамика. Терминология, 1973).

Чтобы показать преемственность этих определений по отношению к классической термодинамике, будем исходить из объединенного уравнения ее первого и второго начал, записанного для одного моля чистого k -го вещества и потому справедливого как для закрытых, так и для открытых систем. Если обозначить молярную энергию, энтропию и объем чистого k -го вещества через u_{ko} , s_{ko} и v_{ko} , рассматривая их как функции температуры и давления ($s_{ko} = s_{ko}(p, T)$, $v_{ko} = v_{ko}(p, T)$), то объединенное уравнение первого и второго начала для единицы количества этого вещества примет вид:

$$du_{ko} = \bar{d}q_k - \bar{d}w_k = Tds_{ko} - pdv_{ko} . \quad (6.5.2)$$

Здесь $\bar{d}q = Tds_{ko}$; $\bar{d}w_p = pdv_{ko}$ – элементарные теплота и работа расширения рассматриваемой системы единичной массы.

Умножим все члены этого равенства на число молей k -х веществ N_k и просуммируем по всем компонентам в предположении отсутствия взаимодействия между ними (как в составной системе, где компоненты отделены подвижной теплопроницаемой перегородкой). Тогда после применения преобразований Лежандра $N_k du_{ko} = dU_{ko} - u_{ko} dN_k$ вместо (6.5.2) имеем:

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W_p + \sum_k u_{ko} dN_k. \quad (6.5.3)$$

Здесь $\bar{d}Q = \sum_k N_k \bar{d}q_{ko} = \sum_k N_k T ds_{ko}$ и $\bar{d}W_p = \sum_k N_k \bar{d}w_{ko} = \sum_k N_k p dv_{ko}$ – элементарные теплообмен и работа расширения системы, составленной из N_k молей чистых k -х веществ, если понятия теплоты и работы сохраняют свой классический смысл. Легко видеть, что если под членами TdS и $p dV$ соотношения Гиббса (6.5.1) по-прежнему понимать теплообмен $\bar{d}Q$ и работу расширения $\bar{d}W_p$, то в частном случае однокомпонентной системы ($s_k = s_{ko}$; $v_{ko} = v_k$; $u_k = u_{ko}$ и $\mu_{ko} = u_{ko} - Ts_{ko} + pv_{ko}$) это соотношение не переходит в (6.5.3), как того надо было бы ожидать. Следовательно, члены (6.5.1) не характеризуют независимые процессы, как того требует принцип различимости воздействий, а член $\sum_k \mu_k dN_k$ не выражает энергомассообмен в смысле, определенном выше.

Таким образом, соотношение Гиббса не решает проблемы различения в открытых системах теплообмена, работы и массообмена. Его решение предполагает отыскание таких координат этих процессов, которые остаются независимыми при одновременном протекании процессов иного рода. Совершенно очевидно, что полная энтропия S и полный объем открытой системы V не являются более координатами теплообмена и работы расширения в ней, поскольку они изменяются и при массообмене (изменении общего числа молей N при неизменном составе системы). Не являются ими и удельная энтропия $s = \sum_k s_k r_k$ и удельный объем смеси $v = \sum_k v_k r_k$, так как они изменяются и при $N = \text{const}$ вследствие изменения состава системы (мольных долей k -х компонентов r_k). Не могут служить координатами теплообмена и работы в открытых системах также и парциальные молярные энтропии s_k и объемы k -х веществ v_k , поскольку и они изменяются с изменением соотношения между числами молей k -х веществ N_k , т.е. $s_k = s_k(p, T, r_k)$ и $v_k = v_k(p, T, r_k)$ ¹. Наконец, не вполне адекватны и координаты $s_{ko}(p, T, r_k)$ и $v_{ko}(p, T, r_k)$, поскольку они не учитывают тепловые и объемные эффекты, возникающие в процессе необратимого смешения вводимого компонента с веществом системы. Таким образом, в системах, где имеет место диффузия, понятия «тепло» и «работа» теряют изначальный смысл (М. Трайбус, 1970). В связи с этим классическое деление внешнего энергообмена на теплообмен и работу утрачивает свою эвристическую ценность и должно уступить место иной классификации процессов, не связанной со спосо-

¹ Напомним, что парциальной молярной функцией k -го вещества называется приращение соответствующей экстенсивной величины при вводе в систему одного моля этого вещества в условиях постоянства температуры, давления и др. потенциалов.

бами энергообмена. Таков, в частности, «теплопроцесс», характеризующийся изменением температуры системы в условиях постоянства объема, массы и состава системы независимо от того, чем он вызван – внешним теплообменом или внутренними источниками тепла. Координатой этого процесса нагрева может служить энтропия обратимо составленной смеси $S_o = \sum_k N_k s_{ko}$ (в отсутствие тепловых эффектов смешения), где $s_{ko} = s_{ko}(p, T)$ рассматриваются как функции исключительно интенсивных параметров (в простейшем случае температуры и давления смеси), т.е.

$$dQ = \sum_k N_k T ds_{ko}. \quad (6.5.4)$$

При этом теплота сохраняет тот же смысл, что и в классической термодинамике, т.е. определяется по изменению внутренней энергии системы в условиях постоянства ее объема V и координат $\mathbf{Z}_i$ всех других видов работы ($dQ = [dU]_{V, \mathbf{Z}_i}$). Нетрудно видеть, что поглощенная или выделенная теплом теплота Q в таком случае определяется через «изокоординатную теплоемкость» системы $C_\Theta = (\partial U / \partial T)_{V, \mathbf{Z}_i}$, являющуюся обобщением понятия изохорной теплоемкости C_V на случай поливариантной системы. Поскольку же производные от одних параметров системы (в данном случае U) по другим ее параметрам (в данном случае T) также являются параметрами ее состояния, «изокоординатная» теплоемкость системы C_Θ становится параметром состояния (как и C_V), а теплота нагрева dQ – мерой изменения внутренней тепловой энергии:

$$dQ = dU_T = C_\Theta dT. \quad (6.5.5)$$

Таким образом, в открытых системах корректнее говорить о теплотах конкретных независимых процессов: нагрева, смешения, фазовых переходов и т.п., а не о теплообмене «вообще».

Аналогичным образом работа расширения открытой системы dW_p может быть найдена по выражению

$$dW_p = \sum_k N_k p dV_{ko}, \quad (6.5.6)$$

где $V_o = \sum_k N_k V_{ko}$ – объем обратимо составленной смеси (в отсутствие объемных эффектов смешения).

6.6. Тепломассообмен в открытых системах

Существенное изменение представлений о теплообмене в открытых системах влечет за собой необходимость пересмотра некоторых положений термодинамики открытых систем. К этому вынуждает и то обстоятельство, что условие постоянства энтропии системы S в процессе ввода в нее k -го вещества (изменяющего массу системы), заложенное Гиббсом в приведенное выше определение понятия химического потенциала μ_k , не может быть выполнено ввиду неизбежного возрастания энтропии системы как экстенсив-

ной величины при вводе в систему дополнительных количеств какого-либо вещества. Наконец, в открытых системах наряду с массообменом протекают процессы тепломассообмена и диффузии k -х веществ через границы системы, которые не сводимы ни к теплообмену, ни к массообмену. Предложенное выше определение теплоты и работы в открытых системах как понятий, сохраняющих свой классический смысл, позволяет различать эти процессы как независимые (не сводимые один к другому).

Ввиду имеющихся разногласий на этот счет представляется целесообразным подойти к решению всех этих вопросов с позиций энергодинамики. В таком случае в соответствии с аксиомой различимости процессов следует прежде всего отличать процесс энергомассообмена и тепломассообмена от процесса диффузии k -х веществ через границы системы, который связан с изменением состава системы при сохранении ее массы. Поэтому определим энергомассообмен как обмен между телами энергией, обусловленный исключительно переносом вещества через границы системы и не связанный с изменением ее состава. В отличие от него под тепломассообменом будем понимать обмен между телами внутренней тепловой энергией, обусловленный переносом вещества через границы системы и не связанный с изменением ее состава.

Легко видеть, что член TdS в соотношении (6.5.1) включает в себя составляющую $\sum_k Ts_{ko}dN_k$, которая обусловлена переносом чистых k -х веществ через границы системы. Ее-то и следует считать аналитическим выражением тепломассообмена $\dot{d}Q_{\text{ТМО}}$:

$$\dot{d}Q_{\text{ТМО}} = \sum_k Ts_{ko}dN_k. \quad (6.6.1)$$

Аналогичным образом член pdV в открытых системах наряду с обычной работой расширения $\dot{d}W_p = \sum_k N_k p dv_{ko}$ включает в себя так называемую «работу ввода» $\dot{d}W_{\text{ВВ}} = \sum_k p v_{ko} dN_k$:

$$\dot{d}W_{\text{ВВ}} = \sum_k p v_{ko} dN_k. \quad (6.6.2)$$

После подстановки (6.6.1) и (6.6.2) в соотношение Гиббса (6.5.1), получим:

$$dU = \dot{d}Q + \dot{d}Q_{\text{ТМО}} - (\dot{d}W_p + \dot{d}W_{\text{ВВ}}) + \sum_k \mu_k dN_k. \quad (6.6.3)$$

Отсюда следует, что член $\sum_k \mu_k dN_k$ в соотношении Гиббса характеризует энергообмен при диффузии k -х нереагирующих веществ через границы системы $\dot{d}U_{\text{диф}}$. Этот процесс следовало бы в отличие от диффузии в ее точном смысле называть *диффузионным энергомассообменом*¹. В таком случае полный энергомассообмен $\sum_k \mu_{ko} dN_k$ можно представить как алгебраическую сумму тепломассообмена $\dot{d}Q_{\text{ТМО}}$, работы ввода $\dot{d}W_{\text{ВВ}}$ и диффузионного энергомассообмена $\dot{d}U_{\text{диф}}$.

¹ Термин «диффузия» (от латинского «diffusio» – растекание) относится, строго говоря, к другому процессу – выравниванию концентраций компонентов по объему системы при неизменном ее составе и массе в целом.

Таким образом, теплообмен в открытых системах включает в себя кондуктивную и конвективную составляющие теплового потока, обусловленные соответственно теплопроводностью $\mathbf{j}_q^T$ и тепломассообменом $\mathbf{j}_q^K$. Последний неразрывно связан с плотностью потока k -го вещества через границы системы $\mathbf{j}_k = \rho_k \mathbf{v}_k$ (моль/м²·с) и согласно (6.5.4) равен $\mathbf{j}_q^K = T_{S_{ko}} \mathbf{j}_k$. В таком случае основной закон теплообмена в открытых системах принимает вид:

$$\mathbf{j}_q = -\lambda \nabla T + \rho_k T_{S_{ko}} \mathbf{v}_k. \quad (6.6.4)$$

Принципиальное отличие этого выражения от обычно употребляемого в теории тепломассообмена состоит в том, что в нем фигурирует не энтальпия вводимого k -го вещества h_k , не имеющая отношения к его внутренней тепловой энергии, а связанная с ней энергия $T_{S_{ko}}$ вводимого вещества.

Подводя итог, можно заключить, что подход к теории теплообмена с позиций энергодинамики позволяет устранить странное размежевание двух направлений теории теплоты и получить основные интегральные и дифференциальные уравнения теории теплообмена при минимальном объеме новых понятий.

Глава 7

ГИДРОАЭРОДИНАМИКА

В конце XIX в. наука о движении жидкости распалась на две ветви, почти не связанные между собой. С одной стороны, достигла большого совершенства теоретическая гидродинамика, исходившая из уравнений Эйлера для идеальной (без трения) жидкости. Однако результаты этой так называемой классической гидродинамики резко противоречили опыту, особенно в отношении сопротивления жидкости движущимся в ней телам. Это побудило инженеров создать для решения практических задач свою собственную науку о движении жидкости, получившую название гидравлики. Эта дисциплина приобрела ярко выраженный эмпирический характер и резко отличалась от теоретической гидродинамики как своими целями, так и методами.

Теория пограничного слоя, разработанная Л. Прандтлем в начале XX в. положила начало нового направления науки о движении жидкости. Тем не менее до настоящего времени все же нет рациональной теории вполне развитых турбулентных течений (Г. Шлихтинг, 1974). Отсюда тот возрастающий интерес, который проявляется к термодинамическим методам расчета диссипативных потерь при течении сжимаемой жидкости, проблемам устойчивости пограничного слоя, эволюции динамических систем и т.п. с позиций теории необратимых процессов (И. Пригожин, 1947, 1980, 1986; С. Р. Де Гроот, Р. Мазур, 1964; И. Дьярмати, 1974 и др.). Рассмотрим основные положения гидроаэродинамики с позиций энергодинамики.

7.1. Основные законы гидродинамики

При движении сплошных сред происходит преобразование одних видов энергии в другие. Для расчета этих преобразований служит уравнение баланса энергии, выводимое в термодинамике. Поэтому вывод основных положений гидроаэродинамики невозможен без ее использования.

Особенность подхода к изучению нестатических процессов течения газов и жидкостей с позиций классической термодинамики состояла в том, что она ограничивалась изучением установившихся течений, при которых состояние элементов жидкости в каждой точке поля скоростей или давлений оставалось неизменным. При этом в качестве объекта исследования рассматривалась единица массы жидкости или газа с тем, чтобы свести поток как открытую систему к закрытой. К такой системе применялись все законы термодинамики в форме равенств, несмотря на нестатичность протекающих в них процессов и пространственную неоднородность единицы массы жидкости или газа, занимающего определенный участок канала с изменяющимися по его длине и сечению параметрами. Дополнительные условности заключались в том, что рассматривались так называемые «расширенные» системы, включающие в себя наряду с движущейся жидкостью или газом внешние силовые поля, в том числе внешнее поле давления. В таком случае полную энергию E потока жидкости или газа представляли в виде суммы внутренней энергии жидкости U , ее внешней кинетической энергии $E^k = Mv^2/2$, внешней потенциальной энергии давления $E^p = pv$ и энергии положения в поле тяжести $E^g = Mg \cdot R_g$, где R_g – расстояние до поверхности Земли. При этом внешняя потенциальная энергия газа или жидкости pv измерялась «работой ввода» массы M в среду с неизменным давлением и плотностью ($p, v = \text{const}$) и определялась как воображаемая работа сжатия газа $W_c = \int p dV = \int p v dM$, отделенного от вводимого газа мысленной перегородкой (М. П. Вукалович, И. И. Новиков, 1968; А. И. Андрущенко, 1975 и др.).

Все эти искусственные приемы применялись для того, чтобы оправдать использование понятийной системы и математического аппарата равновесной термодинамики закрытых систем в форме соотношения (3.1.5). При этом обобщенное уравнение первого начала классической термодинамики дополнялось составляющими внешней энергии системы и новым видом работы dW_p' , которую различные авторы называли «располагаемой», «полезной внешней», «технической» и т.п. :

$$\dot{dq} = dh + d(v^2/2) + g dR_g + \delta w_p', \quad (7.1.1)$$

где $h \equiv u + pv$ – удельная энтальпия жидкости или газа.

Еще одна условность заключалась в том, что аналитическое выражение удельной работы $\dot{dw}_p'$ находили, сопоставляя (7.1.1) с уравнением 1-го начала термодинамики закрытых систем:

$$\dot{dq} = dh - v dp, \quad (7.1.2)$$

т.е. с совершенно иной системой. При этом игнорировалось то обстоятельство, что в потоке газа величина dp характеризует изменение давления в

пространстве $p = p(\mathbf{R})$, а не во времени, т.е. $\dot{d}W_p' = -\mathbf{v}\nabla p \cdot d\mathbf{R} = -\mathbf{v}dp$, а не $-\mathbf{v}dp$. Такая «подгонка под классику» сильно затрудняла понимание этого раздела термодинамики (А. Котин, 1976).

Наша задача — получить те же результаты, не прибегая ко всем этим условностям. Для этого в энергодинамике есть все необходимое. Применим ее тождество (2.3.9) к произвольной трубке тока или каналу с установившимся движением по нему сжимаемой жидкости, находящейся в поле тяжести Земли. Рассматриваемый поток жидкости получает в общем случае тепло $\dot{d}Q^e$ из окружающей среды и совершает работу против каких-либо j -х сил $\dot{d}W_j^e$. При этом жидкость располагает термической ($\Psi_T \equiv T$, $\Theta_T \equiv S$), механической ($\Psi_p \equiv p$, $\Theta_p \equiv -V$), кинетической ($\Psi_w \equiv \mathbf{v}_0$, $\Theta_w \equiv \mathbf{P} = M\mathbf{v}_0$) и гравитационной ($\Psi_g \equiv \Psi_g$, $\Theta_g \equiv M$) степенями свободы. Система в целом неоднородна (внутренне неравновесна) и характеризуется наличием градиента давления $\mathbf{x}_p = -\nabla p$ и гравитационного потенциала $\mathbf{x}_g = -\nabla \Psi_g = \mathbf{g}$. С этими силами сопряжены экстенсивные координаты состояния $\mathbf{Z}_p$, $\mathbf{Z}_g$ и $\mathbf{Z}_i$, смысл которых был выяснен ранее. Новым параметром является здесь *момент распределения импульса* $\mathbf{Z}_w = \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}_w$ — тензорная величина, определяемая, подобно другим параметрам неоднородности, произведением переносимой величины (в данном случае импульса $\mathbf{P}$) на вектор смещения центра инерции тела $\mathbf{R}_w$. Последний определяет удаление центра импульса системы $\mathbf{P}$ от стенки как раз на так называемую *толщину вытеснения пограничного слоя* (Г. Шлихтинг, 1974). Это делает излишним введение в гидродинамику и такого специфического параметра, как *толщина вытеснения импульса*¹. Момент распределения импульса $\mathbf{Z}_w$ сопряжен с термодинамической силой $\mathbf{X}_w$, определяемой усредненной по системе величиной вектор-градиента скорости $\mathbf{x}_i \equiv -\nabla \mathbf{v} = -\text{Grad } \mathbf{v}$. В таком случае основное тождество для рассматриваемой системы принимает вид:

$$dU = TdS - pdV - \mathbf{X}_w \cdot d\mathbf{Z}_w - \mathbf{X}_p \cdot d\mathbf{Z}_p - \mathbf{X}_g \cdot d\mathbf{Z}_g - \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i, \quad (7.1.3)$$

где $TdS = \dot{d}Q^e + \dot{d}Q^A$ — сумма теплот, полученных в результате теплообмена системы $\dot{d}Q^e$ и в процессе диссипации $\dot{d}Q^A$; $\mathbf{X}_j \cdot d\mathbf{Z}_j = \dot{d}W_j + \dot{d}W_j^A$ — сумма полезной и диссипативной работ, совершаемых системой; T , p — среднемассовые значения абсолютной температуры и давления системы в целом.

Поскольку в соответствии с принципом эквивалентности теплоты и работы выделившееся в системе тепло диссипации $\dot{d}Q^A$ равно совершенной над ней работой против сил рассеяния системы ($\dot{d}Q^A = -\dot{d}W_j^A$), баланс энергии (7.1.3) сохраняется в их отсутствие:

$$\dot{d}Q = dU + pdV + \mathbf{X}_w \cdot d\mathbf{Z}_w + \mathbf{X}_p \cdot d\mathbf{Z}_p + \mathbf{X}_g \cdot d\mathbf{Z}_g + \dot{d}W_j. \quad (7.1.4)$$

Для облегчения сравнения с результатами классической термодинамики перейдем к скалярной форме всех членов (7.1.4). При этом мы будем

¹ В качестве примера найдем момент распределения импульса в ламинарном потоке в трубе с радиусом R и законом распределения скорости по ее радиусу $v(r) = 2v_x(1 - r^2/R^2)$. Представляя элемент объема dV в виде произведения площади элементарного кольца $2\pi r dr$ на длину трубы ℓ , находим: $\mathbf{Z}_w = Mv_x \Delta \mathbf{R}_w = 2\pi \ell M \int [2v_x(1 - r^2/R^2) - v_x] r^2 dr = -\frac{2}{3} M v_x \mathbf{R}$ (знак минус в этом выражении означает локализацию потока в области, меньшей радиуса трубы).

использовать найденный в рамках энергодинамики закон усреднения параметров при переходе от локального к глобальному описанию системы (2.5.11), понимая под Ψ_i усредненные по сечению трубки тока (канала) обобщенные потенциалы системы. Учитывая, что в стационарном потоке потенциалы Ψ_i изменяются только вдоль оси трубки тока с координатой $\mathbf{R}$, т.е. $\Psi_i = \Psi_i(\mathbf{R})$, найдем :

$$\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i = -\nabla \Psi_i \cdot \Theta_i d\mathbf{R} = -\Theta_i (d\mathbf{R}_i \cdot \nabla) \Psi_i = -\Theta_i d\Psi_i. \quad (7.1.5)$$

Отсюда, в частности, $\mathbf{X}_p \cdot d\mathbf{Z}_p = -Vdp$; $\mathbf{X}_g \cdot d\mathbf{Z}_g = -M_g dR_g$; $\mathbf{X}_w \cdot d\mathbf{Z}_w = -M_w dv = -Mdv^2/2$, так что вместо (7.1.4) имеем¹:

$$\bar{d}Q = dH + Mdv^2/2 + MgdR_g + \bar{d}W_i, \quad (7.1.6)$$

где $H \equiv U + pV$ – энтальпия жидкости; $d(pV) = pdV + Vdp$ – сумма локального и пространственного изменения потенциальной энергии давления.

Это выражение соответствует первому началу термодинамики для движущихся газов и жидкостей (М. П. Вукалович, И. И. Новиков, 1968; А. И. Андриященко, 1975). Однако получено оно без каких-либо допущений о равновесном состоянии системы и обратимом (квазистатическом) характере процессов в ней.

Из этого уравнения в частном случае изотермического течения ($dU = 0$) несжимаемой жидкости ($\rho = \text{const}$) в отсутствие теплообмена и работы ($\bar{d}Q^e, \bar{d}W_i = 0$) следует закон Бернулли:

$$p/\rho + v^2/2 + gR_g = \text{const}, \quad (7.1.7)$$

утверждающий сохранение механической энергии жидкости при ее движении вдоль линии тока.

В еще более частном случае покоящейся жидкости ($v=0$) из (7.1.7) следует закон Архимеда

$$p + \rho g R_g = \text{const}, \quad (7.1.8)$$

определяющий условия равновесия жидкости.

Таким же путем могут быть найдены и другие соотношения термодинамики потоков и гидравлики, рассмотрение которых не является целью настоящей книги. Эти результаты описываются в специальной литературе, куда мы и отсылаем заинтересованного читателя.

¹ Здесь учтено, что $\Theta_i = -V < 0$ и $dR_p < 0$, т.е. перераспределение объема осуществляется в область с повышенным давлением.

7.2. Связь термодинамических и геометрических параметров в потоках газов

Для исследования процессов преобразования энергии при движении сжимаемой жидкости по каналам произвольного сечения воспользуемся той частью термодинамического тождества (2.3.9), которая непосредственно характеризует такие процессы, т.е. описывает взаимное превращение различных форм энергии системы U . Когда такие превращения протекают без потерь, то:

$$dU = -X_p \cdot dZ_p - X_w \cdot dZ_w - X_g \cdot dZ_g = 0. \quad (7.2.1)$$

Пренебрегая в случае газа изменением энергии его положения $X_g \cdot dZ_g$ и учитывая, что $X_p \cdot dZ_p = -Vdp$; $X_w \cdot dZ_w = -Mvdv$, переходя к удельным величинам, непосредственно получаем:

$$vdv = -vdp. \quad (7.2.2)$$

Заметим, что это выражение связывает между собой пространственные изменения локальных параметров v и p . Интегрируя это соотношение от состояния $v_0 = 0$, легко получить выражение для теоретической скорости истечения газа из сопел v_t :

$$v_t = \int (-2vdp)^{0.5}. \quad (7.2.3)$$

В случае истечения с трением (когда в системе появляются внутренние источники тепла диссипации $dQ^i = -dW_f^i$, в правой части (7.2.1) появляется дополнительный член $-dW_f^i$, и выражение (7.2.2) принимает вид:

$$v = (-2 \eta_{oi}^p vdp)^{0.5}, \quad (7.2.4)$$

где $\eta_{oi}^p = 1 - w_j^i / w_j^t$ — относительный внутренний кпд процесса расширения, определяемый отношением диссипативной w_j^i и теоретически возможной w_j^t работы газа. Соотношение действительной и теоретической скорости истечения v/v_t называют обычно *коэффициентом скорости* сопла. Обозначая это соотношение через ϕ_c и сопоставляя с (7.2.4), находим, что $\phi_c^2 = \eta_{oi}^p$, т.е. зависит от доли диссипативных потерь.

Для установления взаимосвязи параметров потока с профилем канала воспользуемся постоянством расхода жидкости вдоль трубки тока ($\rho v f = \text{const}$). После логарифмирования ($\ln \rho + \ln v + \ln f = \text{const}$) и дифференцирования этого выражения находим уравнение неразрывности установившегося потока:

$$dv/v + df/f - dv/v = 0. \quad (7.2.5)$$

Если считать процесс течения по каналам адиабатическим, то путем дифференцирования уравнения адиабаты $\rho v^k = \text{const}$ легко установить соотношение:

$$k(dv/v) = -dp/p. \quad (7.2.6)$$

Подставляя (7.2.5) в (7.2.4), после небольших преобразований получим так называемое уравнение профиля канала (уравнение Гюгонио, 1880):

$$(M_a^2 - 1)dv/v = df/f, \quad (7.2.7)$$

$M_a \equiv v/a$ – число Маха, характеризующее режим течения газа: дозвуковой ($M_a < 1$) и сверхзвуковой ($M_a > 1$).

Таким образом, приложение энергодинамики позволяет получить известные результаты, не прибегая к пространным рассуждениям, оправдывающим применение классической термодинамики к потокам.

7.3. Законы трения. Сдвиговая, объемная и вращательная вязкость

Применим теперь энергодинамику к исследованию таких чисто необратимых явлений, как вязкость. Известно из опыта, что если два произвольно выделенных слоя жидкости движутся относительно друг друга в направлении x с некоторой скоростью v_x , то между ними возникают поверхностные силы трения (касательные напряжения), препятствующие этому движению. Если выделить в жидкости элемент объема dV с гранями dx , dy и dz и обозначить удельные силы (напряжения), действующие вдоль оси x на площадке $dx dy$, через τ_x , то каждую из таких сил можно считать (в линейном приближении) пропорциональной величине градиента скорости dv_x/dy в направлении, нормальном к движущимся слоям:

$$\tau_x = \mu_c dv_x/dy. \quad (7.3.1)$$

Это выражение получило название закона трения Ньютона, а входящий в него коэффициент пропорциональности μ_c – *динамического коэффициента вязкости жидкости*.

Однако закон трения Ньютона вводит лишь одну из возможных физических характеристик вязкости жидкости – коэффициент сдвиговой вязкости (что и учитывается нижним индексом при символе μ). Между тем при движении реальной (сжимаемой) среды возможны и другие источники диссипативных потерь. К ним относятся, например, потери, возникающие при быстром (нестатическом) сжатии и расширении элементарных объемов деформируемой среды, т.е. с явлением так называемой *объемной вязкости*. При этом нормальные напряжения в сжимаемой жидкости σ_n должны, очевидно, отличаться от термодинамического (гидростатического) давления p на величину, в первом приближении пропорциональную скорости объемной деформации жидкости $\nabla \cdot \mathbf{v}$. Обозначая коэффициент пропорциональности через μ_v , найдем для любой нормальной компоненты тензора напряжений выражение:

$$\sigma_n = -p + \mu_v \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (7.3.2)$$

В дальнейшем величина μ_v получила название *коэффициента объемной вязкости* (С. Р. Де Гроот, Р. Мазур, 1964). Объемная вязкость является вто-

рым свойством равномерно (изотропно) сжимаемой жидкости, что должно учитываться в расчетах и анализах.

Стремясь свести число свойств, характеризующих поле напряжений в сжимаемой жидкости, к тому же числу, что и для несжимаемой жидкости, Г. Стокс в 1945 г. выдвинул гипотезу о том, что $\mu_v = -\frac{2}{3} \mu_c$. В таком случае вместо (7.3.2) можно написать:

$$\sigma_n = -p - \frac{2}{3} \mu_c \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (7.3.3)$$

Законы трения (7.2.1)–(7.2.3) позволили ввести дополнительный «вязкостный» член в уравнения второго закона механики и получить на этой основе закон движения вязкой жидкости, известный как уравнение Навье–Стокса. Однако прежде чем вывести этот закон как следствие энергодинамики, отметим, что диссипативные потери могут возникать и при вращении элементов («молей») жидкости. Еще Буссинеск (1877) предположил, что «кажущееся» турбулентное касательное напряжение τ_t определяется формулой, аналогичной закону трения Ньютона

$$\tau_t = A_t d\bar{v}_x/dy, \quad (7.3.4)$$

в которой вместо истинной скорости v_x входит осредненная скорость $\bar{v}_x$, а вместо коэффициента μ_c – коэффициент турбулентного обмена A_t . В отличие от коэффициента сдвиговой вязкости, этот коэффициент не является константой жидкости, поскольку зависит от скорости и ее распределения. Последнее следует хотя бы из того, что при турбулентном движении силы трения пропорциональны не первой степени скорости, а приближенно ее квадрату.

Рассматривая законы трения (7.3.1), (7.3.2) и (7.3.4) с позиций энергодинамики, несложно заметить, что эти уравнения являются частными случаями линейных кинетических законов ТНП типа (5.6.5), в которых движущая сила процесса течения выражается отрицательным вектор-градиентом скорости $\mathbf{x}_i \equiv -\nabla \mathbf{v} = -\text{Grad } \mathbf{v}$. Этот тензор характеризует неоднородность поля скоростей, являющуюся причиной возникновения внутренних процессов перераспределения импульса между частями системы, которые сопровождаются сдвиговой и объемной деформацией, а также вращением элементов объема. С позиций энергодинамики процесс сдвиговой деформации не сводим к процессу объемной деформации, и тем более процессу вращения элементов жидкости. Поэтому все названные процессы независимы и обладают собственной координатой и движущей силой. Это требует разложения тензора $\nabla \mathbf{v} \equiv \text{Grad } \mathbf{v}$ на три составляющие. Одна из них – след тензора – представляет собой инвариантный скаляр $\nabla \cdot \mathbf{v}$, составленный из диагональных членов матрицы скорости с компонентами $\partial v_\alpha / \partial x_\alpha$, где $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ ¹. Эта величина характеризует скорость деформации единицы объема континуума и связана с возникновением нормальных напря-

¹ Возникновение градиента скорости в направлении центра элемента объема сжимаемой жидкости объясняется снижением скорости перемещения заключенных в нем частиц по мере приближения к центру (где она равна нулю).

жений в жидкости, описываемых выражением (7.3.2) и ответственных за явление объемной вязкости (И. Дьярмати, 1974). Симметрическая часть тензора скорости $\nabla \mathbf{v}^s = \frac{1}{2}(\partial \mathbf{v}_\beta / \partial \mathbf{x}_\alpha + \partial \mathbf{v}_\alpha / \partial \mathbf{x}_\beta)$ характеризует скорость «скольжения» слоев жидкости и ответственна за явление сдвиговой вязкости. Антисимметрическая часть этого тензора $\nabla \mathbf{v}^a = \frac{1}{2}(\partial \mathbf{v}_\beta / \partial \mathbf{x}_\alpha - \partial \mathbf{v}_\alpha / \partial \mathbf{x}_\beta) = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v}$ представляет собой аксиальный вектор, известный в гидродинамике как *вихревой*. Она характеризует скорость вращения элемента объема и порождает процесс турбулентного переноса завихренности, т.е. обмена кинетической энергией вращения между различными областями движущейся жидкости.

Все три явления – объемной, сдвиговой и вращательной (турбулентной) вязкости – могут быть описаны в общем случае теми же нелинейными кинетическими уравнениями энергодинамики (2.6.10), что и другие явления. Если в (2.6.10) пренебречь пороговым значением силы $\mathbf{F}_{j0}$ и перейти к локальной форме, заменив $\mathbf{F}_j$ термодинамическими силами, как это сделано в выражении (2.6.11), то явление, например, объемной вязкости может быть описано кинетическим уравнением вида

$$\mathbf{T}_n = \mu_v \nabla \cdot \mathbf{v} , \quad (7.3.5)$$

где $\mathbf{T}_n$ – нормальная составляющая тензора напряжений $\mathbf{T}$. Аналогичным образом перенос импульса между слоями движущейся жидкости $\mathbf{J}_c$ (явление сдвиговой вязкости) может быть описано выражением, в котором движущая сила процесса представлена симметрической частью $\mathbf{T}^s \equiv (\nabla \mathbf{v})^s$ тензора $\nabla \mathbf{v}$

$$\mathbf{T}^s = \mu_c (\nabla \mathbf{v})^s , \quad (7.3.6)$$

а процесс переноса завихренности (явление турбулентной вязкости) – тем же уравнением, в котором роль термодинамической силы играет антисимметрическая часть $\mathbf{T}^a \equiv (\nabla \mathbf{v})^a$ тензора $\nabla \mathbf{v}$, равная половине так называемого вихревого вектора $(\nabla \times \mathbf{v})$:

$$\mathbf{T}^a = \mu_t (\nabla \mathbf{v})^a , \quad (7.3.7)$$

где вместо коэффициента турбулентного обмена A_t фигурирует коэффициент турбулентной вязкости μ_t .

С позиций энергодинамики, коэффициенты, μ_v , μ_c и μ_t не являются ни чисто термодинамическими, ни чисто кинетическими величинами, и, как и другие феноменологические коэффициенты $L_{ij} = \Theta_j K_{ij}$, зависят в общем случае как от термодинамических Θ_j , так и кинетических K_{ij} факторов (глава 2). Поэтому уравнения (7.3.5)–(7.3.7), строго говоря, нелинейны. Это касается в особенности уравнения (7.3.7), которое на первый взгляд не отражает квадратичной зависимости потерь при развитом турбулентном движении жидкости от скорости основного потока. Следует, однако, учесть, что в энергодинамике кинетический коэффициент K_{ij} может быть любой функцией состояния движения, т.е. $K_{ij} = K_{ij}(\nabla \mathbf{v})^a$. Характер этой зависимости определяется из эксперимента. Однако объяснить указанную особенность турбулентного течения можно, не вникая в механизм турбулентности. Известно, что скорость какой-либо точки твердого тела $\mathbf{v}$ можно представить в виде сум-

мы скорости поступательного движения центра его массы $\mathbf{v}_0$ и скорости вращательного движения $\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \equiv [\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r}]$. Соответствующие им поступательная $M\mathbf{v}_0$ и вращательная $\boldsymbol{\omega} \times M\mathbf{r}$ составляющие импульса системы $\mathbf{P}$ являются координатами двух независимых процессов, т.е. представляют две независимые степени свободы системы. В основном тождестве энергодинамики (2.5.1) им соответствуют два члена, относящиеся к разным категориям процессов, и две различные составляющие кинетической энергии системы. При ламинарном движении «возбуждена» лишь одна из этих степеней свободы, и потери энергии пропорциональны первой степени скорости $\mathbf{v}_0$. Однако по мере возрастания скорости и потери устойчивости ламинарного потока в нем возбуждается вращательное движение, т.е. появляется дополнительная степень свободы. В развитом турбулентном движении в соответствии с принципом равномерного распределения энергии по степеням свободы суммарный импульс поступательного и вращательного движения суммируется, увеличиваясь вдвое, так что потери кинетической энергии $Mv^2/2$ возрастают в четыре раза. В области же неразвитого турбулентного движения следует ожидать показателей степени при $(\nabla \mathbf{v})^a$ от единицы до двух, что и наблюдается на опыте (Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, 2004).

Однако более ценным, чем это объяснение, представляется то обстоятельство, что законы сдвиговой, объемной и турбулентной вязкости могут быть непосредственно получены из энергодинамики как частные случаи ее кинетических уравнений.

7.4. Вывод обобщенного уравнения Навье–Стокса

В общем случае трехмерного движения вязкой сжимаемой жидкости поле течения определяется пятью величинами: вектором скорости $\mathbf{v}$ с компонентами $v_\alpha, v_\beta, v_\gamma$; давлением p и плотностью ρ . Для определения этих пяти величин у нас имеются пять уравнений: три уравнения движения (закон сохранения импульса), уравнение непрерывности (закон сохранения массы) и уравнение термодинамического состояния $p = p(\rho)$.

При составлении уравнений движения будем исходить, как и обычно, из 2-го закона механики (3.5.2), согласно которому изменение импульса системы $\mathbf{P}$ во времени t равно результирующей $\mathbf{F}$ всех сил, действующих на рассматриваемую массу. На частицы жидкости в потоке действуют, согласно (2.5.7), несколько категорий термодинамических сил $\mathbf{x}_i \equiv -\nabla \psi_i$ (2.5.8). Во-первых, это массовые силы $\mathbf{F}_m$, к которым относятся силы тяжести, удельные значения которых выражены отрицательным градиентом гравитационного потенциала $\psi_g, \mathbf{x}_g \equiv \mathbf{g} = -\nabla \psi_g, \text{ Н/кг}$. Во-вторых, это объемные силы, к которым следовало бы отнести и силы $\mathbf{x}_p = -\nabla p, \text{ Н/м}^2$, обусловленные неоднородностью полей давления ($\psi_p \equiv p$)¹. В-третьих, это поверхностные силы, к которым относятся напряжения сдвига, возникающие при деформации объекта.

¹ Отметим, что в энергодинамике давление интерпретируется не как поверхностная сила (вектор) с размерностью Н/м^2 , а как концентрация потенциальной энергии с размерностью Дж/м^3 (скаляр).

В механике сплошных сред силы давления и касательные напряжения объединяются в единый математический объект – тензор напряжения $\mathbf{T}$, где этим силам соответствуют диагональные и недиагональные компоненты. В таком случае второй закон механики непосредственно принимает наиболее компактную форму уравнения Коши:

$$\rho d\mathbf{v}/dt = \rho \mathbf{F} + \nabla \cdot \mathbf{T}. \quad (7.4.1)$$

Подставляя в (7.4.1) все составляющие тензора $\mathbf{T}$ (7.3.5)–(7.3.7), найдем:

$$\rho d\mathbf{v}/dt = \rho \mathbf{F} - \nabla p + \nabla \cdot \{ \mu_c [(\nabla \mathbf{v})^s - \frac{2}{3} \mu_c \nabla \cdot \mathbf{v}] \} + \mu_t (\nabla \mathbf{v})^a. \quad (7.4.2)$$

Это выражение представляет собой уравнение Навье–Стокса, обобщенное с учетом явления турбулентной вязкости (И. Дьярмати, 1974). Для несжимаемых жидкостей $(\nabla \cdot \mathbf{v})$ в предположении $\mu_c = \text{const}$ это уравнение упрощается:

$$\rho d\mathbf{v}/dt = \rho \mathbf{F} - \nabla p + \mu_c \nabla^2 \mathbf{v}. \quad (7.4.3)$$

Уравнения (7.4.2) и (7.4.3) составляют основу всей механики сплошных сред, гидродинамики и аэродинамики.

Чтобы замкнуть систему уравнений гидродинамики, необходимо присоединить к уравнению баланса энергии в потоке (7.4.2) еще *уравнение баланса массы* для более общего случая нестационарных процессов. Последнее отражает закон сохранения массы системы и выражает собой то обстоятельство, что сумма масс, втекающих и вытекающих из единицы объема системы в единицу времени, равна изменению массы системы за то же время вследствие изменения ее плотности. Это уравнение также непосредственно следует из уравнения баланса произвольной полевой величины Θ_i (2.6.4) в отсутствие внутренних источников массы ($\sigma_i = 0$). Положив в нем $\Theta_i \equiv M$, $\mathbf{j}_i \equiv \mathbf{j}_m = \rho \mathbf{v}$, получим интегральную форму уравнения баланса массы:

$$dM/dt + \int \nabla \cdot \mathbf{j}_m dV = 0. \quad (7.4.4)$$

Дифференциальная форма этого уравнения зависит от условий однозначности исследуемых процессов. Если рассматривается несжимаемая жидкость, элементы объема которой dV сохраняются неизменными при ее деформации (такое описание деформируемого континуума называют пространственным), то дифференцирование массы по времени относится только к величине $\rho = \rho(t)$. Тогда $dM/dt = \int (d\rho/dt) dV$, что приводит к так называемому локальному уравнению баланса массы:

$$d\rho/dt + \nabla \cdot \mathbf{j}_m = 0, \quad (7.4.5)$$

где $\mathbf{j}_m = \rho \mathbf{v}$ – плотность локального потока массы.

Изменения температуры в сжимаемых потоках приводит к необходимости вводить наряду с уравнениями движения дополнительные термо-

динамические соотношения, например, уравнение состояния газа в аэродинамике или плазмы в магнитогидродинамике. В более общем случае течений, осложненных теплообменом и массообменом, приходится учитывать также уравнения теории тепломассообмена. Поэтому весьма важно, что энергодинамике не приходится привлекать все эти соотношения «со стороны».

Следует отметить, что в настоящее время вследствие больших математических трудностей не получено ни одного общего решения уравнения Навье–Стокса в их полном виде, т.е. с сохранением всех членов, учитывающих вязкость, а также конвективных членов. Это связано с тем, что такое решение требует знания всех составляющих тензора напряжений для всех элементов континуума, которые не могут быть измерены или заданы условиями однозначности. Поэтому весьма важно рассмотреть те дополнительные возможности, которые предоставляет в этом плане энергодинамика.

7.5. Перенос импульса в пограничном слое

Давно было известно, что расхождение между классической гидродинамикой и опытом обусловлено пренебрежением трением, да и сами уравнения Навье–Стокса для течения с трением были составлены еще в середине XIX в. Однако в течение долгого времени не удавалось понять, каким образом малые силы трения, которыми в классической теории считалось возможным пренебрегать, оказывают решающее влияние на движение тел.

В 1904 г. Л. Прандтль указал путь, сделавший доступной теоретическому исследованию задачу обтекания с трением тел различной конфигурации. Исходя из теоретических соображений и некоторых простых экспериментов, он показал, что течение в окрестности тела можно разделить на две области: очень тонкий пограничный слой вблизи тела, где трение играет главную роль, и на область вне этого слоя, где этим трением можно пренебречь.

Гипотеза Прандтля о существовании пограничного слоя оказалась чрезвычайно плодотворной и дала мощный толчок к развитию теоретических исследований. Под влиянием задач, поставленных в начале столетия расцветом авиационной техники, теория пограничного слоя весьма скоро превратилась (вместе с другими теориями – теорией крыла и околозвуковых течений газа) в основу современной механики жидкости и газа.

Связь между коэффициентом турбулентного обмена A_t и осредненной скоростью была впервые установлена Прандтлем в 1925 г. на основании введенного им понятия *пути перемешивания* ℓ . Механизм турбулентного течения, по Прандтлю, представляется в следующей упрощенной картине: возникающие в жидкости отдельные «моли» (комочки), обладающие собственной скоростью, движутся как в продольном, так и в поперечном направлении. Перемещаясь в этом направлении на некоторое расстояние ℓ , частица попадает в область с другой скоростью, отдавая ей (или принимая от нее) соответствующий импульс. Этот импульс определяется поперечной пульсацией скорости, что позволяет трактовать величину ℓ как путь, который должна пройти частица в поперечном направлении, пока упомянутая разность скоростей не станет эквивалентной пульсации скорости в про-

дольном направлении. Это позволяет выразить коэффициент турбулентного обмена A_T через dv_x/dy соотношением

$$A_T = \rho \ell^2 dv_x/dy \quad (7.5.1)$$

и затем получить закон трения в виде:

$$\tau_t = \rho \ell^2 (dv_x/dy)^2. \quad (7.5.2)$$

Сходную с этой формулу вывел Дж. Тейлор (1935), исходя из предположения о постоянстве «вихревой напряженности» dv_x/dy . Она отличается от (7.5.2) только наличием множителя 0.5.

Формула (7.5.2) с успехом применяется при расчетах течений вдоль стенок, и свободной (не ограниченной ими) турбулентности. Однако она неприменима к тем областям течения, где $dv_x/dy = 0$, например, вне пограничного слоя или за препятствием, выравнивающим скорость. Альтернативой может явиться применение к процессу переноса импульса в пограничном слое тех же полуэмпирических кинетических уравнений, что и для других процессов переноса.

При решении этой задачи учтем, что силы, входящие в уравнения (7.3.5)–(7.3.7), имеют различный тензорный ранг и вид. Так, движущая сила объемной вязкости $\mathbf{j}_w^n$ – скаляр; движущая сила сдвиговой вязкости $\mathbf{j}_w^c$ – тензор со следом, равным нулю; движущая сила турбулентной вязкости $\mathbf{j}_w^t$ – аксиальный вектор, называемый в гидродинамике *вихревым*. В соответствии с принципом Кюри (глава 5) силы различного тензорного ранга и вида не могут взаимодействовать. Это означает, что феноменологические законы Онсагера (5.1.6) или (5.4.1), в которых потоки зависят одновременно от всех действующих в системе сил, неприменимы к процессам переноса импульса в пограничном слое и уступают место диагональным законам типа (7.3.5)–(7.3.7). Однако с позиций энергодинамики компоненты тензора напряжений $\mathbf{T}$ в них должны быть заменены составляющими потока импульса $\mathbf{j}_w$, под которыми в соответствии с их общим определением следует понимать произведение переносимой величины (импульса $\rho \mathbf{v}$) на скорость его переноса $\mathbf{v}_w$ в соответствующей (неподвижной или сопутствующей) системе отсчета $\mathbf{j}_w = \rho \mathbf{v} \mathbf{v}_w$. При этом с позиций энергодинамики следует различать поток импульса $\mathbf{j}_w^n$, которыми обмениваются слои жидкости вследствие явления сдвиговой вязкости, от потока импульса $\mathbf{j}_w^c$, возникающего вследствие торможения частиц в процессе объемной деформации (в явлениях объемной вязкости), а последний – от потока импульса вращательного движения $\mathbf{j}_w^t$, обусловленного турбулентным переносом завихренности (в явлениях турбулентной вязкости). Этим трем независимым потокам в энергодинамике соответствуют три кинетических уравнения переноса импульса в пограничном слое:

$$\mathbf{j}_w^n = -\mu_v \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (7.5.3)$$

$$\mathbf{j}_w^c = -\mu_c (\nabla \mathbf{v})^s, \quad (7.5.4)$$

$$\mathbf{j}_w^T = -\mu_T(\nabla \mathbf{v})^a, \quad (7.5.5)$$

где $x_w^n \equiv -\nabla \cdot \mathbf{v}$, $\mathbf{x}_w^c \equiv -(\nabla \mathbf{v})^s$ и $\mathbf{x}_w^T \equiv -(\nabla \mathbf{v})^a = -\frac{1}{2}(\nabla \times \mathbf{v})$ – движущие (термодинамические) силы; μ_r , μ_c и μ_T – феноменологические коэффициенты. В отличие от компонент тензора напряжений $\mathbf{T}$, потоки $\mathbf{j}_w^n$, $\mathbf{j}_w^c$ и $\mathbf{j}_w^T$ являются функциями процесса, а не состояния. Тем самым энергодинамика освобождает от насилия над логикой, выражающейся в трактовке компонент тензора напряжения (т.е. функций состояния) как потоков импульса (С. Де Гроот, Р. Мазур., 1964; И. Дьярмати, 1974 и др.).

Уравнения (7.5.3)–(7.5.5) позволяют осуществить отдельный учет вклада каждого из трех названных процессов в рассеяние энергии пограничным слоем и обусловленную этим потерю кинетической энергии потока. Для облегчения расчетов перейдем к интегральной форме этих уравнений, в которых трудноизмеримые градиенты скорости заменяются их перепадами. С этой целью разобьем гидродинамический пограничный слой толщиной δ_w на подслои толщиной dn и введем интегральную термодинамическую силу $\mathbf{X}_{ic}$ выражением:

$$\mathbf{X}_{ic} = \int \mathbf{x}_i \cdot d\mathbf{n} = - \int (d\mathbf{n} \cdot \nabla) \psi_i = -\Delta \psi_i, \quad (7.5.6)$$

где $-\Delta \psi_i = \psi_i' - \psi_i''$ – разность обобщенных потенциалов вдали от стенки и на самой стенке. В нашем случае $\mathbf{x}_w^c \equiv -(\nabla \mathbf{v})^s = -dv_x/dy$, т.е. определяется градиентом скорости в направлении нормали к пограничному слою. Поскольку же по условиям прилипания скорость на стенке $v_x = 0$, то для явления сдвиговой вязкости интегральная сила $\mathbf{X}_{wc}^c = \mathbf{v}_0$, т.е. равна скорости набегающего потока (или основного потока вне пограничного слоя). Аналогичным образом, учитывая, что $(\nabla \mathbf{v})^a$ представляет собой угловую скорость вращения элемента жидкости $\boldsymbol{\omega}$, которая на стенке также обращается в нуль, найдем, что $\mathbf{X}_{wc}^T = \boldsymbol{\omega}$, т.е. определяется завихренностью основного потока. Вряд ли необходимо доказывать, что такие (интегральные) силы гораздо проще поддаются измерению и постановке граничных условий.

Следующим шагом является нахождение потоков импульса $\mathbf{J}_w^c$ и $\mathbf{J}_w^T$ при обтекании тела с поверхностью f в целом. Предполагая для простоты жидкость несжимаемой ($\nabla \cdot \mathbf{v}$), и понимая под μ_c , μ_T и δ_w их некоторые усредненные по длине и толщине пограничного слоя значения, перейдем к «глобальной» (интегральной) форме уравнений пограничного слоя:

$$\mathbf{J}_w^c = \int \mathbf{j}_w^c \cdot \mathbf{x}_w^c df d\mathbf{n} = - \int (\mu_c/\delta_w) d\mathbf{V} df = (\mu_c f/\delta_w) \mathbf{v}, \quad (7.5.7)$$

$$\mathbf{J}_w^T = \int \mathbf{j}_w^T \cdot \mathbf{x}_w^T df d\mathbf{n} = - \int (\mu_T/\delta_w) d\boldsymbol{\omega} df = (\mu_T f/\delta_w) \boldsymbol{\omega}. \quad (7.5.8)$$

Зная потоки импульса $\mathbf{J}_w^c$, $\mathbf{J}_w^T$ и движущие силы процессов рассеяния энергии $\mathbf{V}$ и $\boldsymbol{\omega}$, несложно рассчитать вклад каждой из них в мощность процесса рассеяния $N^{\text{д}}$:

$$N^{\text{дс}} = \mathbf{J}_w^c \cdot \mathbf{V}; \quad N^{\text{дТ}} = \mathbf{J}_w^T \cdot \boldsymbol{\omega}. \quad (7.5.9)$$

Поскольку, с другой стороны, секундная работа сил трения $\mathbf{F}^d$ определяется выражением $N^d = \mathbf{F}^d \cdot \mathbf{v}_0$, сопротивление движению тела или потери на трение в канале могут быть найдены из их баланса:

$$\mathbf{F}^d = \mathbf{J}_w^c + \mathbf{J}_w^t \cdot \boldsymbol{\omega} / \mathbf{v}_0. \quad (7.5.10)$$

Эти уравнения не требуют знания детальной картины распределения скорости в пограничном слое, его развития вдоль обтекаемой поверхности, законов изменения коэффициентов вязкости в зависимости от параметров термодинамического состояния и т.п. Поэтому в ряде случаев, когда законы их усреднения не слишком сложны, уравнения (7.5.10) могут облегчить расчет сопротивления при обтекании тел. По своей сути такой подход весьма близок экспериментальным методам исследования в аэродинамических трубах по результатам измерений полей скорости до и после испытываемого тела. И здесь, и там объектом исследования становится не сам пограничный слой, а обусловленные им интегральные потери в окружающем или «спутном» потоке сжимаемой жидкости. Преимущества такого подхода состоят в отказе от каких-либо гипотез и моделей поведения пограничного слоя. При этом обращает на себя внимание простота, наглядность и краткость математических выкладок, приводящих к уже известным результатам. Обычно изложение этих вопросов требует сотен страниц, а применяемый для этого математический аппарат доступен далеко не каждому. Наряду с этим энергодинамика освобождает от необходимости введения ряда новых понятий, таких, как «толщина вытеснения пограничного слоя», «толщина вытеснения импульса» и т.п. Энергодинамика делает также вполне понятным переход линейного закона сопротивления в квадратичный по мере зарождения вихревого движения, который обусловлен приобретением системой новых степеней свободы по мере удаления от равновесия точно так же, как это происходит в фазовых превращениях. Квадратичный закон отражает в этом случае статистический принцип «равнораспределения» потерь энергии по степеням свободы поступательного и вращательного движения жидкости. Таков далеко не полный перечень преимуществ, которые дает дедуктивное построение гидроаэродинамики на базе энергодинамики.

Глава 8

ЭЛЕКТРОСТАТИКА И ЭЛЕКТРОДИНАМИКА

Несмотря на бесспорные успехи современной теории электромагнетизма и создание на ее основе таких направлений, как электротехника, радиотехника и электроника, считать эту теорию завершенной нет оснований. В этой главе мы рассмотрим коррективы, которые необходимо ввести в электростатику и электродинамику с более общих позиций энергодинамики, а также те изменения в наших представлениях о законах движения и взаимодействия заряженных тел, которые следуют из этого.

8.1. Теоретический вывод закона Кулона

При теоретическом обосновании закона Кулона (1785) обычно исходят из представления о «потоке поля» $\mathbf{E}$ как о чем-то «вытекающем» из точечного электрического заряда и затем «растекающимся» в пространстве подобно тому, как это происходит с некоторой массой газа или с потоком тепла, т.е. с сохраняющимися величинами (Р. Фейнман и др., 1976; Л. Ландау, Е. Лифшиц, Т.8., 1982).

Однако придание абстрактному понятию потока вектора смысла чего-либо материального, испускаемого неподвижным зарядом, не только выглядит чересчур искусственно, но и приводит к противоречию с опытом. В частности, это порождает представление, что поле создается отдельными зарядами, а не их неоднородным распределением, так что внутри проводника с током электрическое поле отсутствует не потому, что свободные электроны равномерно заполняют его сечение, а потому, что все они сосредотачиваются на поверхности проводника (Р. Фейнман и др., 1976). Это следствие расходится с опытом, поскольку в таком случае электрическое сопротивление проводника было бы обратно пропорциональным его периметру, а не сечению.

В связи с этим представляет интерес вывести закон Кулона из более надежных данных. Это можно сделать тем же путем, что при обосновании закона Ньютона (глава 3), т.е. исходя из отсутствия поля внутри заряженной сферы. Однако можно показать, что оба закона не зависят от модельных представлений. Пусть распределение зарядов по объему неравномерно. Это приводит к возникновению момента распределения $\mathbf{Z}_e = \Theta_e \mathbf{R}_e$, представляющего собой произведение электрического заряда Θ_e на плечо этого момента $\mathbf{R}_e$. В таком случае $d\mathbf{Z}_e = \Theta_e d\mathbf{R}_e$, так что

$$\Theta_e = \partial \mathbf{Z}_e / \partial \mathbf{R}_e = \int \nabla \cdot \mathbf{Z}_{eV} dV, \quad (8.1.1)$$

где $\mathbf{Z}_{eV} = \partial \mathbf{Z}_e / \partial V$ – плотность момента распределения заряда; $\rho_e = \nabla \cdot \mathbf{Z}_{eV}$.

Переходя в этом выражении на основании теоремы Гаусса от интеграла по объему к интегралу по замкнутой поверхностямности f , имеем:

$$\Theta_e = \int \mathbf{Z}_{eV} \cdot \mathbf{n} df. \quad (8.1.2)$$

Величина $\mathbf{Z}_{eV}$ представляет собой одну из локальных мер пространственной неоднородности. Другой мерой является термодинамическая сила $\mathbf{x}_e$, выражаемая согласно (2.5.8) отрицательным градиентом электрического потенциала ϕ , т.е. $\mathbf{x}_e = -\nabla \phi$. Параметры $\mathbf{Z}_{eV}$ и $\mathbf{x}_e$ связаны между собой уравнением состояния общего вида $\mathbf{x}_e = \mathbf{x}_e(\mathbf{Z}_{eV})$. Полагая эту зависимость линейной с коэффициентом пропорциональности $1/\epsilon_0$ (т.е. $\mathbf{x}_e = \epsilon_0^{-1} \mathbf{Z}_{eV}$), вместо (8.1.2) можно написать:

$$\Theta_e = \int \epsilon_0 \mathbf{x}_e \cdot \mathbf{n} df. \quad (8.1.3)$$

Переходя от $\mathbf{x}_e = -\nabla \phi$ к поверхностной дивергенции $\mathbf{x}_{e+}(R_e) - \mathbf{x}_{e-}(R_e)$, как и в п.3.3, и, учитывая, что внутри сферы радиусом R_e , охватывающей

рассматриваемую совокупность зарядов Θ_e , $x_e(R_c) = 0$, после интегрирования (8.1.3) находим выражение удельной силы $x_e = E$, действующей на этой поверхности на единичный (пробный) заряд со стороны указанной совокупности зарядов:

$$E = \Theta_e / 4\pi\epsilon_0 R_c^2. \quad (8.1.4)$$

Это выражение определяет силу притяжения пробного заряда противоположного знака, находящегося на поверхности рассматриваемой сферы. Учитывая, что $E = -\nabla\phi$, электрический потенциал $\phi = \phi(R)$ в любой точке поля $R \geq R_c$ может быть найден интегрированием (8.1.4) в пределах от R_c до R :

$$\phi(R) = (\Theta_e / 4\pi\epsilon_0)(1/R - 1/R_c). \quad (R \geq R_c) \quad (8.1.5)$$

При этом сила F_e притяжения пробного заряда Θ_e' , определяемая производной $F_e / \Theta_e' = -\partial\phi / \partial R_e$, соответствует закону Кулона:

$$F_e = \Theta_e \Theta_e' / 4\pi\epsilon_0 R^2. \quad (8.1.6)$$

В соответствии с (8.1.5) область применимости этого закона ограничена условным (эквивалентным) радиусом сферы «полеобразующего» тела $R \geq R_c$, т.е. тем минимальным расстоянием, на которое могут быть сближены два объемных заряда. Это соответствует условиям эксперимента Кулона с крутильными весами, в которых использовались хоть и малые, однако имеющие конечные размеры заряженные тела. При этом каждое из заряженных тел также представляли собой неоднородные системы ввиду взаимного отталкивания в них одноименных зарядов.

Таким образом, закон Кулона является прямым следствием неоднородного распределения заряда в системе «полеобразующих» тел. Справедливость этого предположения тем более очевидна, что любая совокупность взаимодействующих зарядов, разделенная в пространстве, уже представляет собой неоднородную систему. Отсюда следует, что область справедливости закона Кулона ограничена тем минимальным расстоянием, на которые могут быть сближены любые два заряженных тела. Это положение остается справедливым и в том случае, когда заряженные тела могут проникать друг в друга. Действительно, когда две совокупности зарядов расположены концентрически одна внутри другой (так, что $R = 0$), то потенциал тела, находящегося в центре заряженной сферы, и сила его взаимодействия равны нулю независимо от величины самих зарядов (Р. Фейнман и др., 1976).

Характерно, что при этом ни F_e , ни энергия «полеобразующего» тела (потенциал ϕ) не обращаются в бесконечность, поскольку в телах с конечной плотностью электрического заряда ρ_e при $R_c \rightarrow 0$ и $\Theta_e \rightarrow 0$. Тем самым открывается путь к решению проблемы «расходимостей» в квантовой электродинамике, порождаемой рассмотрением материальных частиц как точек, лишенных протяженности.

8.2. Свободные, поляризационные и дипольные заряды

Как было показано в главе 1 (рис. 1.2), перераспределение плотности ρ_i любой полевой величины Θ_i в том числе свободного заряда Θ_e , сопровождается смещением положения ее центра. В результате возникает некоторый «момент распределения» $\mathbf{Z}_i$ с плечом $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}$, характеризующий отклонение системы от однородного состояния. В частном случае незамкнутых проводников, внесенных в электрическое поле $\mathbf{E}$, параметр Θ_i представляет собой свободный заряд Θ_e , так что величина $\mathbf{Z}_i$ приобретает смысл вектора электрического смещения в системе в целом, плотность которого $\mathbf{Z}_{eV} = \partial \mathbf{Z}_e / \partial V = \rho_e(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i0})$ тождественна по смыслу вектору электрического смещения (индукции) $\mathbf{D}$ в единице объема однородного диэлектрика.

Указанный подход применим и к процессам поляризации и намагничивания в диэлектриках и магнетиках. Понимание их единства облегчается, если эти процессы представить как результат создания диполей с разноименными (противоположными по знаку) элементарными электрическими или магнитными «зарядами» (Ш. Кулон, 1785). Обозначив последние соответственно одним и двумя штрихами ($d\Theta_i' = \rho_i' dV$ и $d\Theta_i'' = \rho_i'' dV$), найдем положение их центров $\mathbf{R}_i'$ и $\mathbf{R}_i''$ для системы в целом:

$$\mathbf{R}_i' = (\sum \mathbf{r}_i' d\Theta_i') / \Theta_i' ; \mathbf{R}_i'' = (\sum \mathbf{r}_i'' d\Theta_i'') / \Theta_i'' . \quad (8.2.1)$$

Поскольку в процессах поляризации система в целом остается нейтральной ($\Theta_i' = -\Theta_i''$), момент распределения поляризационного заряда системы $\mathbf{Z}_i = \Theta_i' \mathbf{R}_i' + \Theta_i'' \mathbf{R}_i''$ будет иметь аналогичный (8.2.1) вид :

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i'' (\mathbf{R}_i'' - \mathbf{R}_i') , \quad (8.2.2)$$

где $\mathbf{R}_i'' - \mathbf{R}_i'$ – средняя величина плеча диполя. Величину $\mathbf{Z}_i$ удобно представить в виде суммы моментов обоих плеч диполя. Для этого представим плечо диполя $\mathbf{R}_i'' - \mathbf{R}_i'$ выражением $(\mathbf{R}_i'' - \mathbf{R}_{i0}) - (\mathbf{R}_i' - \mathbf{R}_{i0}) = \Delta \mathbf{R}_i'' - \Delta \mathbf{R}_i'$, где $\mathbf{R}_{i0} = (\mathbf{R}_i' + \mathbf{R}_i'')/2$. Тогда полный дипольный момент системы становится равной их сумме $\mathbf{Z}_i = \Theta_i' \Delta \mathbf{R}_i' + \Theta_i'' \Delta \mathbf{R}_i''$. В дальнейшем мы будем называть Θ_i' и Θ_i'' «дипольными зарядами» для уточнения их происхождения, а величины ρ_e и ρ_m – плотностями этих зарядов.

В соответствии с методологией энергодинамики интенсивные параметры $\mathbf{P}$ и $\mathbf{M}$, $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$, $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$, которыми оперирует элетродинамика, следует различать по их принадлежности соответственно к категории энергоносителей и движущих сил. Связь экстенсивных дипольных моментов $\mathbf{Z}_e$ и $\mathbf{Z}_m$ диэлектрика и магнетика с напряженностями электрического и магнитного поля $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$, их абсолютной температурой T и объемом V может быть выражена уравнениями состояния общего вида

$$\mathbf{Z}_e = \varepsilon_0 \varepsilon_r(T) V \mathbf{E} ; \quad \mathbf{Z}_m = \mu_0 \mu_r(T) V \mathbf{H}, \quad (8.2.3)$$

где ε_0 , μ_0 – диэлектрическая и магнитная проницаемости «пустоты»; $\varepsilon_r(T)$ и $\mu_r(T)$ – относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости ди-

электрика и магнетика как функции их абсолютной температуры T . Разнообразие этих уравнений являются известные соотношения

$$\mathbf{D} \equiv \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}; \mathbf{B} \equiv \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M}. \quad (8.2.4)$$

Эти уравнения определяют внутреннее состояние диэлектриков и магнетиков. В частном случае проводников, у которых поляризация отсутствует, уравнение состояния принимает вид $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}$. Таким образом именно вектор электрического смещения $\mathbf{D}$ определяет сумму свободных и связанных зарядов несовершенного диэлектрика, а не внешнее поле $\mathbf{E}$, существующее, кстати говоря, и в вакууме (в отсутствие каких-либо зарядов вообще). Если бы это было не так, и поле $\mathbf{E}$ характеризовало внутреннее состояние системы, понадобилось бы, очевидно, еще одно уравнение состояния, связывающее $\mathbf{E}$ с внешним полем. То же самое можно сказать и по отношению к вектору магнитной индукции, который нередко принимают за характеристику внешнего поля.

Введение экстенсивных параметров неоднородности $\mathbf{Z}_i$ вносит предельную ясность в этот вопрос, показывая, что $\mathbf{P} \equiv \mathbf{Z}_{ev} = \partial \mathbf{Z}_e / \partial V$ и $\mathbf{M} \equiv \mathbf{Z}_{mv} = \partial \mathbf{Z}_m / \partial V$. Это позволяет составить более наглядную картину возникновения поляризационных зарядов. Если границы исследуемой системы проведены корректно, т.е. не «разрезают» диполи, то в ней содержится целое число диполей, а их суммарный дипольный заряд $\Theta_i' + \Theta_i''$ равен нулю:

$$\int (\rho_e' + \rho_e'') dV = 0; \int (\rho_m' + \rho_m'') dV = 0. \quad (8.2.5)$$

Это интегральное соотношение, выполняющееся для тела любого объема, означает, что подынтегральное выражение $(\rho_e' + \rho_e'')$ или $(\rho_m' + \rho_m'')$ выражается дивергенцией некоторых векторных величин, получивших название векторов поляризации и намагничивания $\mathbf{P}$ и $\mathbf{M}$ (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1982):

$$\operatorname{div} \mathbf{P} = \rho_e' + \rho_e''; \operatorname{div} \mathbf{M} = \rho_m' + \rho_m''. \quad (8.2.6)$$

В однородно поляризованном диэлектрике или магнетике эти заряды в сумме равны нулю, так что $\operatorname{div} \mathbf{P} = 0$ и $\operatorname{div} \mathbf{M} = 0$. Поэтому в электродинамике возникновение так называемых «поляризационных» зарядов – электрических $\rho_e'' = -\operatorname{div} \mathbf{P}$ или «магнитных» $\rho_m'' = -\operatorname{div} \mathbf{M}$ (К. М. Поливанов, 1982) – связывают только с неоднородной поляризацией, объясняя отсутствие взаимной компенсации разноименных зарядов или полюсов их «выдвижением» за границы контрольного объема (Р. Фейнман, 1977)¹. В отличие от ρ_e'' и ρ_m'' , дипольные заряды ρ_i' , ρ_i'' не исчезают при однородной поляризации диэлектрика или магнетика, и это обстоятельство играет, как мы увидим ниже, важную роль при формулировании уравнений Максвелла.

¹ Это означает, что границы системы «разрезают» диполи, что недопустимо, пока диэлектрик или магнетик остаются таковыми (Эйнштейн, Лауб).

8.3. Закон Ома и его обобщение

Одним из важнейших законов, положивших начало электростатике, является, как известно, закон Ома, установленный экспериментально в 1827 г. для случая стационарной электропроводности:

$$\mathbf{j}_e = -\sigma_e \nabla \varphi, \quad (8.3.1)$$

где σ_e – коэффициент электропроводности; $-\nabla \varphi$ – напряженность электростатического поля $\mathbf{E}$.

Этот закон определяет движение электрического заряда под действием кулоновских сил. В более общем случае в соответствии с законами энергодинамики (5.4.2) на движение заряда оказывают влияние все другие имеющиеся в системе термодинамические силы $\mathbf{x}_i$ того же тензорного ранга и вида. В частности, для работы электротехнических устройств совершенно необходимо протекание процессов, в которых отрицательные заряды удаляются от положительных вопреки действию кулоновских сил. Для этого необходимы силы «некулоновской» природы, называемые иногда «сторонними», «индуцированными» и т.п. Одной из таких сил является магнитная сила, обусловленная действием магнитного поля $\mathbf{B}$ на заряд, движущийся со скоростью $\mathbf{v}$ относительно поля. Эта сила направлена всегда по нормали к скорости движения заряда и потому определяется векторным произведением $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. В таком случае закон Ома уступает место закону Лоренца

$$\mathbf{j}_e = \sigma_e (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (8.3.2)$$

Это выражение является частным случаем феноменологических законов ТНП (5.4.2), где $L_{ee} = \sigma_e$, а все дополнительные (недиагональные) феноменологические коэффициенты L_{ej} равны единице. Слагаемое $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ получило название магнитной составляющей силы Лоренца. Такая сила не может совершать никакой работы, поскольку она всегда действует по нормали к траектории движения электрона. Между тем именно она является в случае постоянных токов единственной причиной движения отдельного проводника длиной ℓ_e , ориентированного по нормали к направлению движения $\mathbf{v}$ и полю $\mathbf{B}$, т.е. той самой «сторонней» силой, которая совершает работу в преобразователях энергии на постоянном токе и является причиной возникновения индуцированной ЭДС. Поэтому с позиций энергодинамики было бы уместнее говорить не о силе, а о моменте сил, вызывающем переориентацию движения заряда или тока в проводнике (а также самого проводника с током). Действительно, вектор скорости $\mathbf{v}$ всегда можно разложить на поступательную и вращательную составляющие. Процессы вращения обусловлены наличием крутящего момента $\mathbf{M}_i$ и составляют особую категорию процессов переориентации, описываемых в энергодинамике последней суммой основного тождества (2.3.5). Эти моменты $\mathbf{M}_i = (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) R_e$ с плечом R_e и совершают работу переориентации, вызывая вращение ротора генераторов тока. Поэтому величину $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ как не зависимую от поля $\mathbf{E}$ в соответствии с принятой в

неравновесной термодинамике классификацией сил было бы уместно называть *магнитоэлектрической* силой (МЭС).

В нестационарных процессах (с переменными по величине и направлению токами) возникает еще одна составляющая электродвижущей силы – $\partial \mathbf{A}_e / \partial t$, обусловленная непостоянством векторного потенциала $\mathbf{A}_e$, который в общем случае произвольного распределения локальных токов $\mathbf{j}_e(\mathbf{r})$ в некотором объеме V определяется известным выражением:

$$\mathbf{A}_e = (4\pi\epsilon_0 c^2)^{-1} \int (\mathbf{j}_e / R_e) dV, \quad (8.3.3)$$

где R_e – расстояние до точки поля с потенциалом $\mathbf{A}_e$. Как следует из этого выражения, эта составляющая характеризует нестационарную составляющую магнитодвижущей силы. Однако в силу исторических причин ее относят обычно к напряженности электрического поля $\mathbf{E}$, хотя она также имеет некулоновскую природу.

Это обстоятельство свидетельствует о некотором несовершенстве принятой в электродинамике классификации сил. Последнее проявилось, в частности, во введении понятия скалярной электродвижущей силы (ЭДС). Введение этого понятия связано с открытием явления электромагнитной индукции – возникновения ЭДС при изменении магнитного потока (Фарадей, 1831). Формулировка закона электромагнитной индукции, данная ему Фарадеем, была очень проста:

$$\mathcal{E} = - d\Phi_m / dt, \quad (8.3.4)$$

где $\mathcal{E}$ – электродвижущая сила (ЭДС); Φ_m – полный магнитный поток, представляемый по Фарадею числом магнитных силовых линий, «перерезаемых» контуром (или пересекающих его). При этом каждой линии приписывался единичный магнитный поток. В соответствии с этим ЭДС оценивается работой W_e , которую способны совершить некулоновские силы индукции $\mathbf{E}^i$ при переносе единичного заряда в замкнутой электрической цепи длиной ℓ_e :

$$\mathcal{E} = W_e / \Theta_e = \oint \mathbf{E}^i d\ell_e. \quad (8.3.5)$$

В таком случае $d\mathcal{E} = (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) d\ell_e$, т.е. целиком обусловлена действием магнитной составляющей силы Лоренца, названной здесь для краткости магнитоэлектрической. Однако еще Максвеллу стало ясно, что появление ЭДС обусловлено не только этими силами. Поэтому он дает более общее определение ЭДС:

$$\mathcal{E} = \int (-\nabla\phi - \partial \mathbf{A}_e / \partial t + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) d\ell_e, \quad (8.3.6)$$

включая в число составляющих ЭДС еще и градиент потенциала, хотя при интегрировании по замкнутому контуру его влияние исчезает. Это выражение считается в настоящее время наиболее общим. Между тем в соответствии с ТНП и энергодинамикой на ЭДС несомненно влияют и другие физические, физико-химические, термодинамические и другие

процессы. В частности, в системах с неоднородным полем температур закон Ома следует дополнить «термоэлектрической силой» $X_{\text{ет}}$, выражающейся через градиент температуры. В еще более общем случае электрохимических систем появляются дополнительные электрохимические силы $X_{\text{ек}}$, определяемые градиентами концентрации k -х компонентов системы. Дополнительные эффекты возникают при рассмотрении сред (например, растворов электролитов), в которых имеются градиенты или перепады давлений. В таком случае в уравнении (8.3.6) появляется еще одна составляющая ЭДС. Таким образом, применяемое в электротехнике выражение закона Ома является неполным. В последующем (главы 16 и 20) мы убедимся в том, что такое ее представление позволяет получить целый ряд так называемых стационарных эффектов наложения, выражающих взаимосвязь электрических явлений с неэлектрическими.

8.4. Токи смещения как разновидность потоков смещения

Понятие потока, пришедшее из механики, тесно связано с представлением об истечении жидкости из некоторого объема и с наличием ее импульса. Между тем электрическое $\mathbf{D}$ и магнитное поле $\mathbf{B}$ «нельзя считать скоростью чего-либо» (Р. Фейнман, 1977). Поэтому потоки смещения, выражаемые в теории электромагнетизма частными производными по времени от векторов электрической и магнитной индукции $(\partial \mathbf{D} / \partial t)_r$ и $(\partial \mathbf{B} / \partial t)_r$, также не характеризуют скорость переноса чего-либо. С особой наглядностью это проявляется в условиях постоянства напряженностей электрического $\mathbf{E}$ и магнитного полей $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$, когда $(\partial \mathbf{D} / \partial t)_r = (\partial \mathbf{P} / \partial t)_r$ и $(\partial \mathbf{B} / \partial t)_r = (\partial \mathbf{M} / \partial t)_r$. Вектор поляризации $\mathbf{P}$ выражается в этом случае произведением плотности «поляризационного» (связанного) электрического заряда ρ_e^n на плечо $\mathbf{r}_e$ электрического диполя $\mathbf{P} = \mathbf{r}_e \rho_e^n$ (Л. Ландау, И. Лифшиц, 1982), а вектор намагниченности $\mathbf{M}$ – произведением плотности связанного «магнитного заряда» («магнитной массы») ρ_m^n на плечо $\mathbf{r}_m$ магнитного диполя $\mathbf{M} = \mathbf{r}_m \rho_m^n$ (К. Поливанов, 1982). Отсюда следует, что указанные частные производные характеризуют в данном случае локальную скорость возникновения (или исчезновения) электрических или магнитных диполей и не имеют ничего общего с понятием потока. Это делает целесообразным уточнение и обобщение понятия тока смещения с позиций энергодинамики.

Как показано в главе 2, учет пространственной неоднородности исследуемых систем может быть осуществлен введением моментов распределения $\mathbf{Z}_i$ экстенсивных термостатических переменных Θ_i , производные по времени от которых в условиях $\Theta_i = \text{const}$ определяют согласно (2.5.10) специфические потоки смещения $\mathbf{J}_i^c$ параметров Θ_i . Эти потоки обусловлены смещением центра любой термостатической величины Θ_i (в частности, электрического заряда Θ_e) в результате ее перераспределения по системе. Они имеют смысл импульса энергоносителя Θ_i и определяются произведением переносимой полевой величины Θ_i на скорость ее переноса $\mathbf{v}_i$ в выбранной системе отсчета. Это отличает их от понятия расхода или полного тока, которые определяются как количество энергоносителя Θ_i , перенесенного через контрольную поверхность f за единицу времени. Однако плот-

ность потока смещения $\mathbf{j}_e$ как производная по времени от плотности моментов распределения $\mathbf{Z}_{iV} = \partial \mathbf{Z}_i / \partial V$ имеет ту же размерность и тот же смысл, что и плотность тока $\mathbf{j}_e = \partial \mathbf{I}_e / \partial f$. При этом сами моменты $\mathbf{Z}_{iV}$ имеют смысл соответственно векторов электрической и магнитной индукции в единице объема диэлектрика или магнетика:

$$\mathbf{Z}_{eV} \equiv \mathbf{D}; \mathbf{Z}_{mV} \equiv \mathbf{B}. \quad (8.4.1)$$

Тем самым максвелловское понятие тока смещения $\partial \mathbf{D} / \partial V$ распространяется на все без исключения процессы переноса какой-либо полевой величины Θ_i .

От тока проводимости токи смещения отличаются тем, что они не выходят за границы системы (не пересекают их). Такого рода внутренние токи могут быть вызваны двумя причинами. Во-первых, это могут быть вполне реальные токи, обусловленные переносом заряда между частями системы. Во-вторых, это могут быть те же воображаемые токи, что и в представлении Максвелла, которые отражают, например, процесс зарядки конденсатора с вакуумным промежутком, когда заряд одной из его обкладок переносится на другую по внешней цепи. Хотя при этом ток внутри системы (в вакууме), естественно, отсутствует, сам результат процесса перераспределения заряда остается прежним и характеризуется смещением в пространстве центра величины Θ_e .

Потоки смещения играют важную роль во многих явлениях. Именно им пропорциональна полная сила Ампера, действующая со стороны поля на движущийся проводник с током, теплоты Джоуля и Томсона (выделяющиеся в объеме проводника с током) и ряд других.

В дальнейшем нас будут особенно интересовать реальные токи смещения, обусловленные перераспределением электрических или магнитных зарядов в процессах поляризации и намагничивания тел. Соответствующую им составляющую токов (потоков) смещения мы будем называть материальной или «поляризационной» (поскольку она отсутствует в вакууме).

Известно, что если какая-либо величина, скажем $\mathbf{P} = \rho'_e \Delta \mathbf{r}'_e + \rho''_e \Delta \mathbf{r}''_e$ или $\mathbf{M} = \rho'_m \Delta \mathbf{r}'_m + \rho''_m \Delta \mathbf{r}''_m$, является функцией пространственных координат точек поля $\mathbf{r}'_e, \mathbf{r}''_e$, т.е. $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{r}'_e, \mathbf{r}''_e, t)$ и $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{r}'_m, \mathbf{r}''_m, t)$, а сами эти точки движутся вдоль траектории $\mathbf{r}'_e = \mathbf{r}'_e(t)$, $\mathbf{r}''_e = \mathbf{r}''_e(t)$ и $\mathbf{r}'_m = \mathbf{r}'_m(t)$, $\mathbf{r}''_m = \mathbf{r}''_m(t)$, то полная скорость ее изменения во времени t определяется выражением:

$$d\mathbf{P}/dt = (\partial \mathbf{P} / \partial t) + (\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r}'_e) \mathbf{v}'_e + (\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r}''_e) \mathbf{v}''_e, \quad (8.4.2)$$

$$d\mathbf{M}/dt = (\partial \mathbf{M} / \partial t) + (\partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{r}'_m) \mathbf{v}'_m + (\partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{r}''_m) \mathbf{v}''_m, \quad (8.4.3)$$

где в данном случае $\mathbf{v}'_e = d\mathbf{r}'_e/dt$, $\mathbf{v}''_e = d\mathbf{r}''_e/dt$; $\mathbf{v}'_m = d\mathbf{r}'_m/dt$, $\mathbf{v}''_m = d\mathbf{r}''_m/dt$ – скорости смещения в пространстве центров дипольных зарядов.

Учитывая, что $\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r}'_e = \rho'_e$, $\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r}''_e = \rho''_e$, и $\partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{r}'_m = \rho'_m$, $\partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{r}''_m = \rho''_m$, найдем:

$$d\mathbf{P}/dt = (\partial \mathbf{P} / \partial t) + \mathbf{j}'_e + \mathbf{j}''_e. \quad (8.4.4)$$

$$d\mathbf{M}/dt = (\partial \mathbf{M} / \partial t) + \mathbf{j}'_m + \mathbf{j}''_m. \quad (8.4.5)$$

Заметим, что поскольку $\rho'_i = -\rho''_i$ и $d\mathbf{r}'_i/dt = -d\mathbf{r}''_i/dt$, их произведение имеет один и тот же знак, так что сумма потоков смещения $\mathbf{j}'_i$ и $\mathbf{j}''_i$ отнюдь не равна нулю, несмотря на равенство нулю суммарного «поляризационного» заряда $\rho'_i + \rho''_i$. Это позволяет объяснить в дальнейшем ряд эффектов, наблюдающихся при движении диэлектрика или магнетика во внешнем поле.

8.5. Термодинамический вывод уравнений Максвелла

Рассмотрим для общности неподвижную систему, находящуюся во внешнем электрическом $\mathbf{E}$ и магнитном $\mathbf{H}$ полях и обладающую в соответствии с этим электрической и магнитной степенью свободы. Энергия U_v единицы объема такой системы является функцией векторов электрической $\mathbf{D}$ и магнитной $\mathbf{B}$ индукции, которые в свою очередь зависят от напряженности этих полей $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$. Энергодинамическое соотношение между ними имеет вид:

$$dU_v = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}. \quad (8.5.1)$$

Члены правой части этого выражения характеризуют соответственно элементарную работу поляризации $dW_{ev} = \mathbf{E} d\mathbf{D}$ и намагничивания $dW_{mv} = \mathbf{H} d\mathbf{B}$ данного тела.

Предположим, что в такой системе осуществляются процессы взаимного превращения энергии электрического и магнитного поля, мощность которых

$$N_e = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}/dt; N_m = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}/dt. \quad (8.5.2)$$

Если такие процессы не изменяют энергии системы и ее энтропии (т.е. энергия системы из одной упорядоченной формы целиком переходит в другую ее упорядоченную форму), имеет место очевидный баланс мощностей $N_e = -N_m$. Это непосредственно приводит к соотношению вида:

$$\mathbf{E} \cdot (d\mathbf{D}/dt) = -\mathbf{H} \cdot (d\mathbf{B}/dt). \quad (8.5.3)$$

Этим простым соотношениям можно придать вид, предложенный Максвеллом. Для этого рассмотрим систему, состоящую из замкнутого электрического контура произвольной длины ℓ_e и переменного (в общем случае) сечения f_e , который охватывает замкнутый же магнитопровод длиной ℓ_m и переменным по длине сечением f_m . Учитывая это непостоянство, в (8.5.2) следует перейти к интегральной форме:

$$N_e = \int \mathbf{E} \cdot (d\mathbf{D}/dt) dV_e; N_m = \int \mathbf{H} \cdot (d\mathbf{B}/dt) dV_m, \quad (8.5.4)$$

Элементы объема можно представить в виде $dV_e = d\ell_e \cdot df_e$ и $dV_m = d\ell_m \cdot df_m$, где $d\ell_e$, $d\ell_m$ и df_e , df_m — ортогональные векторные элементы соответственно

длины и сечения электрического контура и магнитопровода. Тогда выражения (8.5.4) можно переписать в терминах энергодинамики следующим образом:

$$N_e = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}_e \int (d\mathbf{D}/dt) d\mathbf{f}_e = X_e J_e^c; \quad (8.5.5)$$

$$N_m = \int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l}_m \int (d\mathbf{B}/dt) d\mathbf{f}_m = X_m J_m^c, \quad (8.5.6)$$

где $J_e^c = \int (d\mathbf{D}/dt) d\mathbf{f}_e$, $J_m^c = \int (d\mathbf{B}/dt) d\mathbf{f}_m$ – полные потоки электрического и магнитного смещения, называемые иногда «потоками сцепления» и традиционно представляемые числом силовых линий, пронизывающих сечение соответственно электрического контура и магнитопровода (К. Поливанов, 1982); $X_e = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}_e$, $X_m = \int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l}_m$ – так называемые электродвижущая и магнитодвижущая силы (ЭДС и МДС), определяемые циркуляцией соответственно векторов $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ вдоль замкнутых электрического и магнитного контуров.

Теперь уравнениям электромагнитного поля можно придать форму феноменологических законов (5.1.6):

$$J_e^c = L_{ee} X_e + L_{em} X_m; \quad (8.5.7)$$

$$J_m^c = L_{me} X_e + L_{mm} X_m. \quad (8.5.8)$$

Диагональные члены $L_{ee} X_e$ и $L_{mm} X_m$ характеризуют ток проводимости $I_e = L_{ee} X_e$ и его магнитный аналог $I_m = L_{mm} X_m$ (пока не обнаруженный); перекрестные же члены $L_{em} X_m$ и $L_{me} X_e$, связаны с преодолением потоком «чужеродных» сил, т.е. с превращением электрической энергии в магнитную и наоборот. Поскольку $N_e = -N_m$, соотношениям (8.5.5)–(8.5.6) можно придать более простой вид:

$$J_e^c/X_m = -J_m^c/X_e. \quad (8.5.9)$$

Сопоставляя это уравнение с феноменологическими законами (8.5.7) и (8.5.8), находим, что левая часть (8.5.9) определяет коэффициент L_{em} , а правая – коэффициент L_{me} . Отсюда следуют условия антисимметрии Казимира (5.1.7)¹:

$$L_{em} = -L_{me}. \quad (8.5.10)$$

Величина и размерность этих коэффициентов зависят от выбранной системы единиц. В системе СИ $L_{em} = -L_{me} = 1$, поэтому вместо (8.5.10) можно написать:

$$X_e = - \int (d\mathbf{B}/dt) d\mathbf{f}_m, \quad (8.5.11)$$

$$X_m = \int (d\mathbf{D}/dt) d\mathbf{f}_e, \quad (8.5.12)$$

Первое из этих соотношений представляет собой закон Фарадея, согласно которому ЭДС численно равна и противоположна по знаку скоро-

¹ Наличие таких соотношений еще раз подчеркивает, что электричество и магнетизм – два независимых явления, и взаимосвязь между ними наблюдается только в динамике.

сти изменения магнитного потока, пронизывающего электрический контур (правило потока). Перейдем теперь на основании теоремы Стокса в выражениях силы $X_e = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}_e$ от криволинейного интеграла по замкнутому электрическому контуру длиной ℓ_e к интегралу $\int \text{rot } \mathbf{E} \cdot d\mathbf{f}_m$ по сечению магнитопровода f_m . Подобным же образом перейдем в выражении силы $X_m = \int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l}_m$ от криволинейного интеграла по замкнутому магнитному контуру длиной ℓ_m к интегралу $\int \text{rot } \mathbf{H} \cdot d\mathbf{f}_e$ по поверхности f_e , натянутой на электрический контур. Тогда вместо (8.5.11) и (8.5.12) имеем:

$$\int \text{rot } \mathbf{E} \cdot d\mathbf{f}_m = - \int (d\mathbf{B}/dt) \cdot d\mathbf{f}_m, \quad (8.5.13)$$

$$\int \text{rot } \mathbf{H} \cdot d\mathbf{f}_e = \int (d\mathbf{D}/dt) \cdot d\mathbf{f}_e; \quad (8.5.14)$$

или в дифференциальной форме:

$$\text{rot } \mathbf{E} = -d\mathbf{B}/dt, \quad (8.5.15)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = d\mathbf{D}/dt. \quad (8.5.16)$$

Эти уравнения отличаются от соответствующих уравнений Максвелла тем, что в них фигурируют полные производные по времени от векторов электрической и магнитной индукции. Последнее не удивительно, поскольку в исходные уравнения энергодинамики (8.5.1) также входят полные дифференциалы векторов поляризации и намагничивания. Характерно, что и сам Максвелл первоначально определял ЭДС также через полную производную $d\Phi/dt$ от магнитного потока Φ (К. Поливанов, 1982).

Чтобы придать уравнениям (8.5.15) и (8.5.16) более привычный вид, раскроем полные производные $d\mathbf{B}/dt$ и $d\mathbf{D}/dt$ в предположении, что процессы поляризации и намагничивания в рассматриваемой системе отсутствуют ($\mathbf{P}, \mathbf{M} = 0$). Поскольку $(\partial \mathbf{E}/\partial \mathbf{r}) = \rho_e/\epsilon_0$, а магнитных аналогов свободного заряда ρ_e не существует, имеем:

$$d\mathbf{B}/dt = (\partial \mathbf{B}/\partial t); \quad d\mathbf{D}/dt = (\partial \mathbf{D}/\partial t) + \mathbf{j}_e. \quad (8.5.17)$$

Здесь $\mathbf{j}_e = (\partial \mathbf{D}/\partial \mathbf{r})\mathbf{v}_e = \rho_e \mathbf{v}_e$ – плотность тока проводимости, обусловленного переносом свободного заряда.

Таким образом, окончательно получаем:

$$\text{rot } \mathbf{E} = -(\partial \mathbf{B}/\partial t), \quad (8.5.18)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{j}_e + (\partial \mathbf{D}/\partial t). \quad (8.5.19)$$

Что же касается другой пары уравнений Максвелла:

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho_e, \quad (8.5.20)$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0, \quad (8.5.21)$$

то первое из них является непосредственным следствием выражения (8.1.1), записанного в дифференциальной форме, поскольку вектор электрического смещения $\mathbf{D}$ тождественен по смыслу вектору $\mathbf{Z}_{\text{ев}}$. Соотношение же (8.5.21) просто констатирует факт отсутствия магнитных «монополей», аналогичных электрическому заряду q_e .

Предложенный здесь термодинамический вывод уравнений электромагнитного поля опровергает расхожее мнение о том, что уравнения Максвелла не выводимы из каких-либо первичных принципов. Вместе с тем этот вывод обнажает ряд допущений, заложенных в их основание. Прежде всего, электродвижущая и магнитодвижущая силы определялись в (8.5.11) и (8.5.12) для замкнутых электрических и магнитных цепей. Следовательно, уравнения Максвелла не применимы к незамкнутым электрическим токам и элементам тока. Это подчеркивалось и самим Максвеллом. Во-вторых, предполагалось, что потоки электрической и магнитной индукции в выражениях (8.5.11) и (8.5.12) однородны, так что баланс мощностей $N_e = N_m$ соблюдается для каждой локальной области рассматриваемой системы (в противном случае переход к дифференциальной форме (8.5.13), (8.5.14) этих уравнений становится некорректным). В-третьих, предполагалось обратимость всех процессов в системе, что подтверждается отсутствием в уравнениях Максвелла каких-либо диссипативных членов. Эти обстоятельства обуславливают некоторую неполноту уравнений Максвелла, исключая возможность интерпретации на их основе ряда плохо поддающихся анализу эффектов. В дальнейшем (глава 21) эта неполнота будет устранена учетом потоков смещения дипольных зарядов.

Заключение ко второй части

Как показано в части 2, энергодинамика может послужить надежным фундаментом для построения концептуальной базы целого ряда инженерных наук: механики и термодинамики, теории необратимых процессов и теории тепломассообмена, гидродинамики и электродинамики. Это стало возможным благодаря ориентации понятийной и концептуальной системы энергодинамики непосредственно на неравновесные и пространственно неоднородные системы и обобщению математического аппарата теории на нестатические процессы, протекающих в таких средах. Особую роль при этом сыграло расширение пространства переменных с введением параметров пространственной неоднородности исследуемых систем.

Созданная таким путем теория обнаруживает единство фундаментальных основ инженерных наук и позволяет обосновать основные принципы этих дисциплин, вывести их основные уравнения и доказать основные законы как математические и логические следствия энергодинамики, не прибегая при этом к каким-либо гипотезам, постулатам или молекулярным представлениям о структуре исследуемых объектов и механизме процесса. Это делает энергодинамику своеобразной «единой теорией поля». «Перекидывая мостик» между отдельными инженерными дисциплинами, энергодинамика может служить реальным средством ин-

теграции наук и осуществления программы междисциплинарной подготовки специалистов различных профессий.

Весьма важно, что такое (дедуктивное) изложение фундаментальных дисциплин позволило не только представить суть дела в наиболее сжатой и компактной форме, но и освободить эти дисциплины от множества исторических наслоений, сопровождавших их становление. При этом удалось уточнить границы применимости основных принципов этих теорий и обнаружить в них резервы дальнейшего обобщения и развития этих дисциплин. Это выразилось, в частности, в обобщении принципов исключенного вечного двигателя 1-го и 2-го рода, в упрощении доказательства принципов существования и возрастания энтропии, в последовательно термодинамическом (не опирающемся на гипотезы, постулаты и соображения статистико-механического характера) обосновании всех положений теории необратимых процессов, в обобщении соотношений взаимности на нелинейные процессы и во введении более общих характеристических функций неравновесного состояния, расширяющих возможности классического термодинамического метода потенциалов. В механике такой подход обнаружил возможность обобщения всех трех законов Ньютона и придания физического смысла понятию действия, в теории теплообмена – возможность устранения исторически сложившегося странного разделения ее с термодинамикой, в гидродинамике и электродинамике – вскрыть общность понятия электрического смещения, распространив его на явления иной природы. Кроме того, удалось показать, что не только в электростатике, но и в электродинамике электрическое и магнитное поля представляют собой две независимые, хотя порой и взаимосвязанные сущности.

Особая ценность энергодинамики проявляется в том, что она позволила обосновать законы, считавшиеся не выводимыми из первых принципов. Особенно наглядно это проявляется в теоретическом выводе закона тяготения Ньютона, закона взаимодействия электрических зарядов Кулона, уравнений Максвелла, в обосновании принципа минимального принуждения Мопертьюи и т.д. Все это чрезвычайно важно для последующей научной и практической деятельности специалистов.

НЕГАТИВНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЭКСТРАПОЛЯЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ

Непреодолимое достоинство классического термодинамического метода – непреложная справедливость его следствий – порождает естественное стремление исследователей применить методы термодинамики для решения новых задач и более того – распространить эти методы на новые области знания, не относящиеся к термодинамике. Основной прием, используемый при этом – «подгонка под классику» с помощью различных гипотез, постулатов и отдаленных аналогий. Как правило, такой прием не сопровождается попытками пересмотра и обобщения базовых концепций и принципов термодинамики, поскольку такие попытки воспринимаются специалистами крайне болезненно. Результатом такой экстраполяции является столь сложное переплетение истины и заблуждений, что в нем подчас невозможно разобраться ввиду множества «метастазов» – непредвиденных отдаленных последствий. Цель этого раздела – рассмотреть с более общих позиций энергодинамики ряд таких следствий, полученных за пределами применимости методов классической термодинамики и приведших к возникновению в ней ряда паралогизмов – ошибочных утверждений, кажущихся вполне правдоподобными и потому принимаемых обычно без каких-либо возражений.

Глава 9

ПАРАЛОГИЗМЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ОТКРЫТЫХ И ПОЛИВАРИАНТНЫХ СИСТЕМ

Классическая термодинамика в соответствии с принципом самоненарушимости равновесия исключала из рассмотрения самопроизвольные изменения состояния, в том числе внутренние процессы изменения состава системы, ее структуры, химических свойств и т.п. Между тем существует химическая термодинамика, термодинамика растворов, фазовых переходов и т.п. Таким расширением сферы применимости термодинамических методов мы обязаны Дж. Гиббсу (J. Gibbs, 1875), который заменил внутренние необратимые процессы обратимыми процессами обмена системы с окружающей средой k -ми веществами. С этой целью он представил неравно-

весную систему в виде совокупности равновесных открытых подсистем – фаз и компонентов, обменивающихся веществом с окружающей средой. Так в термодинамику вошел еще один вид внешнего энергообмена, не сводимый ни к теплоте, ни к работе и называемый обычно диффузией k -х веществ через границы системы.

Такое обобщение термодинамики породило многочисленные и далеко не всеми осознанные трудности. Часть из них была успешно преодолена Гиббсом путем применения масс M_k или чисел молей k -х веществ N_k в качестве дополнительных переменных состояния. Однако некоторые из возникших трудностей сохранились до сих пор и проявляются, в частности, в неопределенности понятий теплоты и работы в открытых системах, в безуспешных попытках термодинамического разрешения «парадокса Гиббса», в утрате свободной энергией потенциальных свойств, в отрицании применимости к открытым системам принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода и т.п. Некоторые процессы в открытых системах оказались настолько своеобразными, что «объяснить и подтвердить их закономерности на основе классических концепций не представляется возможным» (М. Мамонтов, 1970). В частности, имеются системы, для которых невозможно даже в воображении поместить непроницаемую мембрану на границе, не нарушая процесса (М. Трайбус, 1970). Детальное изучение таких систем приводит к выводу, что «термодинамика тел переменной массы...имеет по отношению к классической термодинамике ту же степень методологической самостоятельности, что и термодинамика необратимых процессов» (М. Мамонтов, 1970). Мы назовем лишь некоторые из процессов, выходящих за рамки классической термодинамики. Будем исходить из принципа различимости процессов, требующего выделения в системе особых, качественно отличимых и несводимых к другим изменениям состояний. В таком случае следует принять во внимание, что термин «диффузия» (от латинского «diffusio» – растекание) относится, строго говоря, к необратимому процессу выравнивания концентраций каких-либо веществ при их перераспределении по объему системы, характеризующемуся неизменностью состава системы как целого. Иное дело процесс *массообмена*, состоящий в переносе вещества через границы системы без изменения ее состава, а также процесс диффузии k -х веществ через границы системы, сопровождающийся изменением состава системы, который во избежание отождествления с процессом диффузии следовало бы называть *избирательным массообменом*. Разновидностью этого процесса является рассмотренный в главе 6 процесс *тепломассообмена*, состоящий в переносе энтропии вместе с веществом через границы системы. Отличен от него процесс массообмена, сопровождающийся химическими реакциями между веществом системы и вводимыми веществами, или же их смешением, что также сопровождается тепловыми и объемными эффектами (помимо теплообмена). Как видим, процессы в открытых системах многочисленнее, чем изучаемые классической термодинамикой. Тем больший интерес представляет изучение открытых систем с позиций энергодинамики, позволяющей рассматривать как процессы внешнего энергообмена, так и внутренние процессы, не прибегая при этом к описанному выше формализму открытых систем.

9.1. Формальный перенос соотношений равновесной термодинамики на неравновесные системы

Известно, что методами классической термодинамики можно было изучать только закрытые системы, взаимодействие которых с окружающей средой ограничивается теплообменом и совершением работы. Именно к этому случаю относился принцип эквивалентности теплоты и работы, положенный в основу первого начала термодинамики – закона сохранения энергии. Поэтому применение классической термодинамики к открытым системам было неизбежно связано с экстраполяцией ее базовых концепций равновесия и обратимости процессов. Между тем в открытых системах массы k -х веществ M_k могут изменяться не только вследствие переноса их через границы системы, но и вследствие внутренних химических, фазовых, изотопных и т.п. превращений внутри системы¹. Именно это обстоятельство и послужило де Донде (1933) формальным поводом для введения понятий координаты химической реакции ξ_r и ее сродства A_r .

Химические реакции как независимые процессы отличаются соблюдением определенного «стехиометрического» соотношения между числами молей N_k реагентов, вследствие чего эти переменные перестают быть независимыми. В этом случае для определения какой-либо r -й химической реакции как независимого процесса необходимо найти специфическую координату, которая не изменялась бы при протекании других процессов. В качестве таковой де Донде предложил рассматривать степень полноты ξ_r какой-либо r -й реакции, определяемую соотношением:

$$d\xi_r = dN_k / \nu_{kr}, \quad (9.1.1)$$

где ν_{kr} – стехиометрические коэффициенты k -х веществ в r -й реакции вида

$$\nu_A + \nu_B = \nu_C + \nu_D, \quad (9.1.2)$$

с веществами A, B, C, D . Такая реакция записывается для компактности в виде соотношения

$$\sum_k \nu_{kr} = 0, \quad (9.1.3)$$

отражающего закон сохранения массы в химических реакциях. При этом коэффициенты ν_{kr} принимаются по договоренности отрицательными для реагентов и положительными для продуктов реакции. Благодаря такой записи ξ_r принимает единое значение для всех участников r -й реакции, изменяющееся от 0 до 1 по мере ее завершения. Воспользовавшись известным соотношением между массой k -го вещества, участвующего в r -й реакции M_{kr} , и координатой ξ_r (де Донде, 1933; И. Дьярмати, 1974),

$$dM_{kr} = M \nu_{kr} d\xi_r, \quad (9.1.4)$$

¹ Это соответствует общим уравнениям баланса координат (2.6.1).

и, принимая во внимание, что $dM_k = \sum_r dM_{kr}$, соотношению Гиббса (6.5.1) несложно придать вид:

$$dU = TdS - pdV - M \sum_r A_r d\xi_r, \quad (9.1.5)$$

где $A_r = -\sum_k \nu_{kr} \mu_k$ – так называемое «сродство» (максимальная работа) r -й химической реакции.

Нетрудно заметить, что последний член соотношения (9.1.4) отличен от нуля только в том случае, когда химические потенциалы вводимых в систему реагентов μ_k не равны их равновесным значениям $\bar{\mu}_k$ (при $\xi_r = 1$). Между тем в исходном соотношении Гиббса (6.5.1) под μ_k понимается именно их равновесное значение $\bar{\mu}_k$. В самом деле, потенциал компонента μ_k определен Гиббсом в условиях постоянства масс M_m всех веществ, кроме вводимого. Это означает, что какие-либо химические реакции в системе исключены, т.е. смесь химически равновесна. Следовательно, соотношение Гиббса (6.5.1) применяется без каких-либо оговорок и обоснований к локально (химически) неравновесным системам с протекающими в них необратимыми процессами. О необратимости этих процессов в гомогенных системах свидетельствует, в частности, то обстоятельство, что в неравновесной термодинамике (глава 5) последний член (9.1.4), записанный в форме (5.3.3), целиком отнесен к внутренним источникам тепла диссипации. Столь формальный перенос соотношений равновесной термодинамики на неравновесные системы без каких-либо корректив в ее базовых концепциях не мог не отразиться на последующих приложениях термодинамики, в чем мы и убедимся ниже.

Энергодинамика позволяет исправить это положение, с самого начала учитывая отличие текущих значений обобщенного потенциала Ψ_i (в данном случае химического потенциала μ_k) от их равновесных значений $\bar{\Psi}_i$ (в данном случае $\bar{\mu}_k$). Это осуществляется путем введения специфической характеристической функции локально неравновесного состояния – инергии системы E (2.5.6). В данном случае изменение инергии системы может быть выражено уже известными переменными ξ_r и A_r . Однако с позиций энергодинамики все координаты – величины экстенсивные (как и энергия системы, которую они определяют) и подчиняющиеся единому правилу знаков ($d\Theta_i > 0$, $d\mathbf{R}_j > 0$, если $dE > 0$). Поэтому в интересах единства вместо ξ_r целесообразно ввести величину

$$Z_r = M \nu_{kr} (1 - \xi_r), \quad (9.1.6)$$

которую уместно назвать *незавершенностью* r -й реакции. Сродство реакции A_r приобретает в этом случае согласно (2.2.2) смысл потенциала r -й химической реакции Ψ_r :

$$\Psi_r = A_r \equiv (\partial E / \partial Z_r), \quad (9.1.7)$$

а соотношение Гиббса (9.1.5) – вид

$$dU = TdS - pdV + \sum_r \Psi_r dZ_r. \quad (9.1.8)$$

Согласно энергодинамике, потенциал реакции может быть реализован в форме полезной внешней работы W^e лишь в том случае, если реагенты пространственно разделены (как это имеет место в гальванических или топливных элементах), т.е. когда химическая энергия носит упорядоченный характер, измеряемый химической энергией U_x . В противном случае (когда реакционная смесь гомогенна) сродство реализуется либо в форме полезной внутренней работы (как в химических колебательных процессах или явлениях самоорганизации), либо в форме диссипативной внутренней работы. В обоих случаях убыль химической энергии тождественна убыли изобарно–изотермического потенциала (энергии Гиббса G). Это легко показать, применяя преобразование Лежандра $pdV = d(pV) - Vdp$ и $Tds = d(Ts) - sdT$. В таком случае из (9.1.3) в условиях $T, p = \text{const}$ имеем:

$$dW_x = -dE_x = -[dG]_{T,p} = -\sum_r A_r dZ_r. \quad (9.1.9)$$

Как следует из этого выражения, работа химической реакции определяется убылью химической энергии всегда, а не только в условиях $T, p = \text{const}$, как это имеет место в случае использования энергии Гиббса.

Аналогичный подход можно применить и к нахождению координат Z_λ других внутренних процессов изменения состава, например, процессов фазового превращения в многофазных системах (В. Эткин, 1991). В этом случае под M_λ следует понимать массу k -го вещества, испытавшего фазовое λ -превращение 1-го или 2-го рода, а под ξ_λ и $v_{k\lambda}$ – соответственно степень фазового превращения ($0 < \xi_\lambda < 1$) и концентрацию c_k этого вещества в фазе, претерпевшей λ -превращение ($\lambda = 1, 2, \dots, \Lambda$). Тогда $dM_{k\lambda} = M c_k d\xi_\lambda$, что соответствует координате этого процесса $Z_\lambda = M(1 - \xi_\lambda)$. При этом за положительное направление фазового превращения принято то, которое ведет к уменьшению энергии системы и выделению тепла. Эту координату Z_λ уместно назвать *незавершенностью λ -перехода*.

9.2. Отождествление упорядоченных и неупорядоченных работ

Классическая (равновесная) термодинамика закрытых систем делила внешний энергообмен на *теплообмен* и *работу*, понимая под ними соответственно неупорядоченную (хаотическую) и упорядоченную (направленную) его форму. Эти формы рассматривались как качественно различные способы воздействия на термодинамическую систему на том основании, что «совершенная над ней работа может непосредственно пойти на увеличение любой формы ее энергии, в то время как теплота – только на пополнение внутренней энергии» (И. Базаров, 1991). Таким образом, никакой принципиальной разницы между работой всестороннего расширения и другими видами работ классическая термодинамика не усматривала.

Поэтому, распространяя объединенное уравнение первого и второго начал классической термодинамики в форме (3.2.12) на системы, совершающие помимо работы расширения другие виды работ, авторы многих руководств по термодинамике записывают это уравнение в виде:

$$dU = \sum_i \Psi_i d\Theta_i, (i = 1, 2, \dots, n) \quad (9.2.1)$$

где U – внутренняя энергия системы; Ψ_i – величины, именуемые «обобщенными силами».

Такое «расширение» закона сохранения энергии в форме (2.2.6) с использованием понятий обобщенной силы и обобщенной координаты, введенных в механику еще Лагранжем¹, казалось исследователям настолько естественным, что его часто применяли без какого-либо обоснования. С этих позиций все адиабатические воздействия на систему рассматривались как упорядоченные, так что вопрос о степени этой упорядоченности просто не мог возникнуть.

Положение изменилось, когда стали изучаться сложные, открытые, движущиеся и «расширенные» системы, в которых наряду с работой расширения появились другие виды работ, например, работа поверхностного натяжения, поляризации, намагничивания, работа ввода вещества или заряда, работа ускорения, проталкивания (газа в потоке), располагаемая, полезная внешняя, техническая работа и т.п. Относить все эти виды работ к равноупорядоченным формам энергообмена, как было показано в главе 1, нет никаких оснований. Действительно, одни из видов работ, не связанные с преодолением результирующей каких-либо сил и с преобразованием энергии, выражаются произведением скалярных величин. Они носят неупорядоченный характер и изменяют лишь внутреннюю энергию системы. Другие, напротив, выражаются произведением векторных величин и носят упорядоченный характер. Они связаны с преодолением результирующей каких-либо сил и являются количественной мерой принципиально иного процесса преобразования энергии.

В частности, уравнение (9.2.1) нередко применяется к анализу поверхностных явлений, записывая работу (В. Сычев, 1986) в виде:

$$dW_f = \sigma_f df, \quad (9.2.2)$$

где роль силы Ψ_i отводится поверхностному натяжению σ_f , а роль координаты Θ_i – поверхности тела f . Между тем многофазная система является пространственно неоднородной и внутренне неравновесной, о чем свидетельствует существование перепада давлений на границе раздела фаз:

$$dW_f = (p' - p'')dV', \quad (9.2.3)$$

где p' , p'' – давление газа в сосуществующих фазах (например, в паровой и жидкой фазе). Следовательно, это выражение отражает процессы в пространственно неоднородных средах и относится к членам второй суммы (2.2.9).

Столь же часто в числе обобщенных сил Ψ_i оказываются напряженности электрического **E**, магнитного **H**, других внешних полей, а в качестве обобщенных координат Θ_i – векторы поляризации **P** и намагниченности **M**. Между тем диэлектрики и магнетики – внутренне неравновесные системы, в чем несложно убедиться, наблюдая векторные процессы релаксации после

¹ Хотя и для процессов иной (векторной) природы.

их изоляции от внешних силовых полей. Их пространственная неоднородность проявляется в противоположном знаке смещения разноименных зарядов или полюсов при образовании электрических и магнитных диполей.

Нередко выражение (6.1.1) применяют к анализу процессов сложной деформации, заменяя давление p тензором давлений $\mathbf{P}$, а объем V – тензором деформаций. При этом ускользает от внимания, что этот тензор содержит компоненты, характеризующие отклонение системы от состояния равновесия, т.е. описывающие процессы в неравновесных системах. Это можно показать на простейшем примере равномерного растяжения стержня, работу деформации которого обычно выражают в виде:

$$dW_\ell = F_\ell d\ell. \quad (9.2.4)$$

Здесь роль Ψ_i играет модуль растягивающей силы F_ℓ , а роль Θ_i – длина стержня ℓ . Между тем стержень в напряженном состоянии также представляет собой неравновесную систему, состояние различных частей которой изменяется противоположным образом (смещения $d\ell$ различных половинок стержня в системе центра его массы имеют противоположный знак: $d\ell' \leq 0$, $d\ell'' \geq 0$). Поэтому в действительности работа растяжения стержня относится к членам второй суммы уравнения (2.2.9), имеющим векторную природу:

$$dW_\ell = \mathbf{F}_\ell' \cdot d\ell' / 2 + \mathbf{F}_\ell'' \cdot d\ell'' / 2 = \mathbf{F}_\ell \cdot d\ell. \quad (9.2.5)$$

Дело доходит даже до того, что уравнение (9.2.1) применяют к системам, находящимся в поле тяжести, где под Ψ_i понимается напряженность гравитационного поля $\mathbf{g}$, а под Θ_i – удаление тела от «источника поля» $\mathbf{R}_g$). Между тем работа перемещения тела в поле тяжести не влияет на его внутреннее состояние и не может входить в уравнение баланса внутренней энергии (Р. Хаазе, 1967; И. Базаров, 1991). Это касается не только координат $\mathbf{R}_i$ центров массы, инерции и тяжести системы, но и вообще центра любого другого энергоносителя Θ_i , которые относятся к внешним параметрам системы (И. Базаров, 1991) и характеризуют, следовательно, внешнюю энергию системы.

Все это говорит о том, что формальное объединение в одну группу двух принципиально различных категорий процессов, отнесенных нами к упорядоченным и неупорядоченным видам работы, чревато серьезными ошибками методологического характера. Такая «подгонка под классику» имеет множество негативных последствий.

Во-первых, дополнение соотношения (9.2.1) сходными по структуре членами под видом просто «других видов работ, совершаемых системой» (В. Сычев, 1970) чаще всего означает завуалированный переход к рассмотрению пространственно неоднородных сред. Это равноценно «недоопределению» системы, поскольку такие среды, согласно (2.2.9), обладают удвоенным, а в еще более общем случае ориентируемых систем (2.2.5) – утроенным числом степеней свободы. Это означает, что каждая новая форма энергии системы требует для своего описания введения в общем случае трех дополнительных параметров типа Θ_i , $\mathbf{R}_i$ и $\boldsymbol{\varphi}_i$. Однако в (9.1.1) любой дополнительной степени свободы соответствует только одна независимая координата.

ната Θ_i . Это ведет в общем случае к «недоопределению» системы со всеми вытекающими отсюда методологическими и математическими ошибками. Одна из таких ошибок – укоренившееся представление о том, что однородные системы также могут совершать полезную работу. В гомогенных изобарно–изотермических химических реакциях эта работа численно выражается убылью энергии Гиббса $G = U + pV - TS$. В действительности же полезная работа в химических реакциях может совершаться лишь при наличии градиентов или перепадов химического потенциала, что требует пространственного разделения реагентов. Именно это и осуществляется в устройствах типа ящика Вант-Гоффа, гальванических или топливных элементах. Гомогенные химические реакции неизбежно приобретают необратимый характер и сопровождается выделением тепла диссипации, что и учитывается в термодинамике необратимых процессов соответствующим приростом энтропии (5.3.3).

Непониманию принципиального различия первой и второй суммы выражения (2.2.9) в немалой степени способствует совпадение экспериментальных значений полезной работы химических реакций с результатами вычисления ее по убыли свободной энергии. Такое совпадение не случайно, поскольку теплота диссипации эквивалентна полезной работе. Поэтому некорректность такого отождествления проявляется в полной мере лишь в выводе о «полной превратимости» любого вида работы (Я. Шаргут, Р. Петела, 1968.). В этом отношении энергодинамика замечательна тем, что вскрывает в явной форме специфику первой и второй сумм (2.2.9). Эта специфика состоит в том, что члены второй суммы термодинамического тождества имеют отличный от первой суммы тензорный ранг. Физически это проявляется в том, что векторные процессы остаются *внутренне неравновесными*, даже будучи квазистатическими (бесконечно медленными). Это положение совершенно чуждо классической термодинамике, где понятия квазистатичности и обратимости были синонимами. Неравновесные процессы, естественно, требуют для своего описания введения специфических параметров неравновесности X_i и Z_i . Появление таких параметров в уравнении (6.2.1) под видом «обобщенных сил» означает неразличение исследователями упорядоченных и неупорядоченных форм внешнего воздействия на систему. Такого рода методологические ошибки вдвойне опасны, поскольку они глубоко укоренились в сознании исследователей, и остаются для многих из них до сих пор незамеченными.

Ниже мы покажем, что одним из следствий появления векторных переменных в этом уравнении является ошибочный вывод о достижимости в идеальных нетепловых машинах 100-процентного КПД.

9.3. Сужение идеи о невозможности вечного двигателя 2-го рода до утверждения об исключительности свойств источников тепла

Нередко утверждается как нечто само собой разумеющееся, что принцип исключенного вечного двигателя 2-го рода не применим к нетепловым машинам, поскольку их максимальный КПД η_i , определяемый по аналогии с

тепловыми машинами как отношение полезной работы машины W_j к подведенной от источника энергии U_i' , может быть в идеале равен единице:

$$\eta_j = W_j/U_i' = 1. \quad (9.3.1)$$

Такая «исключительность» тепловых машин базируется на убеждении, что теплота и работа в принципе неравноценны потому, что последняя может «непосредственно пойти на увеличение любой формы ее энергии, в то время как теплота – только на пополнение внутренней энергии» (И. П. Базаров, 1991).

Для «обоснования» этого утверждения обычно ссылаются на такие виды работ, как удлинение стержня, перемещение заряда в электрическом поле, подъем груза, ускорение тела, поляризация, намагничивание и т.п., т.е. на полезные (упорядоченные) виды работ. При этом упускается из вида, что полезная внешняя работа пополняет не внутреннюю, а внешнюю энергию, которая измеряется именно величиной этой работы. Полезная внешняя работа уже является количественной мерой процесса энергопревращения, поэтому сама постановка вопроса о степени ее превратимости является тавтологией. Иное дело, когда речь идет о степени превратимости энергии, подведенной в процессе совершения неупорядоченных видов работ, к которым, согласно вышеизложенному, следует отнести и «микроработу» при теплообмене. Тогда-то и обнаруживается, что «сужение идеи о невозможности вечного двигателя второго рода до утверждения об исключительности свойств источников тепла с методологической точки зрения не оправдано» (А. Гухман, 1947).

Прежде всего, говорить о «непосредственном» пополнении любого вида энергии некорректно в связи с тем, что любой вид неупорядоченной работы пополняет только внутреннюю энергию, для преобразования которой в другие виды работы требуется некоторое «энергопреобразующее» устройство. Пусть, например, энергия подведена к телу путем его упругой деформации (в частности, растяжением стержня). В таком случае работа затрачивается на пополнение его внутренней потенциальной энергии упругой деформации, для превращения которой в какой-либо иной вид энергии необходимо применить некоторую расширительную машину. При этом для преобразования внутренней энергии в работу необходимо располагать приемником той же формы внутренней энергии (например, окружающей среды с отличным от нуля давлением), что исключает возможность полного превращения полученной внутренней энергии совершенно так же, как и в тепловых машинах.

Чтобы убедиться в единстве законов преобразования энергии, подведенной к системе в форме теплоты и работы неупорядоченного характера, рассмотрим некоторый резервуар энергии, обладающий способностью к расширению, теплообмену с окружающей средой, обмену с ней k -ми веществами, электрическим зарядом и т.п., т.е. обладающую в общем случае n степенями свободы. Если такая система пространственно однородна, основное тождество энергодинамики имеет для нее вид (9.2.6) :

$$dU \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i. \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (9.3.2)$$

где U – энергия системы; Ψ_i – обобщенные потенциалы (абсолютная температура T и давление p , химический, электрический и др. потенциалы системы); Θ_i – обобщенные координаты равновесного состояния (энтропия системы S , ее объем с обратным знаком $-V$, число молей k -го вещества N_k , электрический заряд области Θ_e и т.п.).

Применим это уравнение к произвольной циклической машине, осуществляющей преобразование i -й формы собственной энергии системы E_i в работу W_j ($j = 1, 2, \dots, n$). Если источник преобразуемой формы энергии не обладает требуемой j -й степенью свободы (как, например, источник тепла Q), необходимо привлечь некоторое рабочее тело, обладающее ею (например, пар или газ, способный как к теплообмену, так и к расширению). Во избежание расходования рабочего тела вынудим его совершать круговой процесс. Работа такого цикла

$$W_{\text{ц}} = \oint \Psi_i d\Theta_i. \quad (9.3.3)$$

Из этого выражения следует, что работа W_j в рассматриваемом круговом процессе отлична от нуля лишь в том случае, когда потенциал ψ_i на различных участках цикла принимает различные значения. В противном случае, вынося ψ_i за знак интеграла (9.3.3) и учитывая, что круговой интеграл от любого параметра состояния $\oint d\Theta_i = 0$ получим $W_j = 0$. Таким образом, в любой циклической машине рабочее тело должно контактировать как минимум с двумя источниками преобразуемой энергии U_i , имеющими различное значение потенциала ψ'_i и ψ''_i (аналогами горячего и холодного источников в теории тепловых машин). Разбивая круговой интеграл в правой части (9.3.3) на два участка, на которых соответственно $\psi'_i d\Theta_i > 0$, $U'_i > 0$ (энергия к рабочему телу подводится) и $\psi''_i d\Theta_i < 0$, $U''_i < 0$ (энергия от него отводится) и обозначая средние значения потенциалов на этих участках через $\bar{\psi}'_i$ и $\bar{\psi}''_i$, найдем с учетом $d\Theta_i'' = -d\Theta_i'$:

$$dW_j = (\bar{\psi}'_i - \bar{\psi}''_i) d\Theta_i' \text{ или } W_j = (\bar{\psi}'_i - \bar{\psi}''_i) \Theta_i^*. \quad (9.3.4)$$

где Θ_i^* – количество энергоносителя, перенесенного от его источника к приемнику.

Отсюда следует, что абсолютный КПД циклического двигателя, преобразующего произвольную i -ю форму собственной энергии однородной системы η определяется выражением:

$$\eta_j = W_j/U'_i = 1 - \bar{\psi}''_i/\bar{\psi}'_i. \quad (9.3.5)$$

Это выражение аналогично выражению термического КПД тепловой машины (3.2.3). Из него следует, что величина КПД любого циклического преобразователя энергии определяется исключительно соотношением среднеинтегральных значений соответствующего потенциала на участках подвода и отвода преобразуемой энергии и всегда меньше единицы, поскольку значения $\bar{\psi}'_i = 0$ или $\bar{\psi}'_i = \infty$ физически нереализуемы.

В качестве примера рассмотрим циклически действующий электростатический двигатель, преобразующий внешнюю электростатическую энергию некоторого заряженного тела. Двигатель представляет собой плоский конденсатор с подвижными обкладками. Подвод электростатической энергии U_e осуществляется в таком устройстве вводом электрического заряда Θ_e с совершением при этом элементарной работы ввода заряда $d\Theta_e$ в область с электрическим потенциалом φ' , равной $dU_e' = \varphi' d\Theta_e$, а отвод энергии – путем совершения работы выхода этого заряда $dU_e'' = \varphi'' d\Theta_e$. Полезная работа совершается при этом путем переноса элементарного заряда $d\Theta_e$ от источника с потенциалом φ' к приемнику заряда с потенциалом φ'' и равна $dW_e = d(U_e' - U_e'') = (\varphi' - \varphi'') d\Theta_e$, что по отношению к убыли энергии источника dU_e' составляет долю

$$\eta_j = 1 - \varphi''/\varphi', \quad (9.3.6)$$

соответствующую соотношению (9.2.5). Характерно, что кпд такого электростатического преобразователя энергии η_j для весьма реального случая $\varphi' = 10^8$ В и $\Delta\varphi = 10^3$ В будет составлять в максимуме тысячную долю процента независимо от конструкции электростатического генератора. Таким образом, мы очень далеки от возможности использовать «всю электрическую энергию».

Рассмотрим теперь некоторую «расширительную» машину, которая осуществляет работу за счет разности давлений рабочего тела p' и окружающей среды p'' . Совершенная при этом полезная работа определится выражением $dW_p^e = (p' - p'') dV$, в то время как убыль энергии источника составит при этом согласно (9.3.2) величину $dU = p' dV$. Таким образом, и в этом случае совершенная работа составляет только долю от убыли энергии источника, определяемую соотношением (9.3.5). Эта доля определяется давлением в окружающей среде, которое, как известно, отлично от нуля.

К такому же результату приводит рассмотрение нециклических двигателей открытого типа, в которых рабочим телом является вещество самого источника энергии, а приемником – окружающая среда, в которую входит рабочее тело после совершения работы. В таких машинах подвод энергии dU' осуществляется вводом k -го вещества в количестве dN_k молей с молярной энтальпией h_k' , а отвод энергии dU'' – выводом этого вещества с энтальпией h_k'' . При этом $dU' = h_k' dN_k$, $dU'' = h_k'' dN_k$, а совершаемая такой машиной работа $dW_k = d(U' - U'') = (h_k' - h_k'') dN_k$. Таким образом, кпд двигателей открытого типа (например, магнитогидродинамических генераторов энергии, работающих по открытой схеме), характеризуется так называемым «энтальпийным» кпд (Фаворский, 1978):

$$\eta_i = 1 - h''/h', \quad (9.3.7)$$

где h' , h'' – энтальпии рабочего тела на входе и выходе из генератора. Поскольку энтальпия диссоциированного и ионизированного газа отнюдь не пропорциональна его температуре, этот кпд будет существенно отличаться от термического при тех же температурах рабочего тела.

Сказанное имеет непосредственное отношение к двигателям, использующим внешнюю кинетическую и потенциальную энергию. «Подгонка под классику» таких систем, как силовые поля или поля скорости, выражается обычно в том, что напряженности этих полей (выражаемые через градиенты потенциалов $\nabla\psi_i$), принимаются за «обобщенные силы», а величину перенесенного из одной точки поля в другую энергоносителя $\Delta\Theta_i$ – за сами «обобщенные координаты» Θ_i . Между тем корректное применение к ним равновесной термодинамики требует учета того, что эти поля образуются неоднородно распределенными материальными телами с массами $M_1, M_2, \dots, M_n$ или зарядами $\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n$, которые противоположным образом изменяют свое состояние: одни из них получают заряд или массу, другие, наоборот, теряют их. Таким образом, чтобы поставить задачу в том же виде, что и для тепловых машин, необходимо рассматривать одни из таких подсистем как источники энергии, а другие – как ее приемники. В качестве примера рассмотрим двигатель, использующий гравитационную энергию U^r . Тело с массой M_1 , внесенное в это поле, имеет гравитационный потенциал $\Psi_g = U_g/M_1 = -GM_2/R = U^r/M_1$, где M_1, M_2 – массы полеобразующих тел, G – постоянная тяготения, R – расстояние между центрами тяготеющих масс.

Пусть теперь одно из тел с массой M_1 отдает часть dM_1 своей массы рабочему телу, переходящему из точки поля с потенциалом ψ_g' в точку с потенциалом ψ_g'' , совершая при этом работу $dW_g = (\psi_g' - \psi_g'')dM_1$. Эта величина меньше энергии $dU_g' = \psi_g'dM_1$, полученной при этом рабочим телом, так что соотношение между ними в точности соответствует выражению (9.3.5). Заметим при этом, что абсолютный КПД такого «гравитационного» двигателя меньше единицы, поскольку значение $\psi_g'' = 0$ соответствует бесконечному удалению взаимодействующих тел и, следовательно, физически нереализуемо. Заметим, что к такому выводу можно было прийти и более коротким путем, рассматривая соотношение (9.3.7).

Таким образом, законы преобразования любой формы энергии в классической термодинамике оказываются едиными, если в соответствии с ее методологией под объектом исследования понимать однородную систему, все части которой одинаковым образом изменяют свое состояние в исследуемых процессах. В таком случае возникает необходимость присутствия другого тела, не находящегося в равновесии с источником энергии и способного играть роль приемника энергии, т.е. наличие неравновесной системы. Примером такой неравновесной системы, рассматриваемой классической термодинамикой, являются так называемые «расширенные» системы, включающие окружающую среду в качестве приемника энергии. При этом даже в случае $\phi'' = 0$ налицо второй признак упоминавшейся Р. Клаузиусом «компенсации» за процесс энергопревращения – перенос некоторой части энергоносителя (количественной мерой которого служит параметр Θ_i) от источника к приемнику энергии с изменением состояния не только источника, но и других участвующих в этом процессе подсистем (притом противоположным образом). Заметим, что речь здесь идет не о неизбежных потерях, а о принципиальной недостижимости 100-процентного преобразования энергии, полученной воздействием $\psi_i d\Theta_i$, т.е. путем *энергопереноса* (совершения неупорядоченной работы). Иная постановка вопроса, где речь

идет о преобразовании энергии, подведенной к системе воздействием вида $\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i$ ($\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$, $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{V}$ и т.д.), является отступлением от классической постановки задачи.

Между тем весьма часто исследователи так и делают, принимая за параметр Ψ_i напряжение $\Delta\phi = \phi' - \phi''$ на обкладках конденсатора или электродах топливного элемента, а за координату Θ_e – перенесенный между ними заряд $\Delta\Theta_e$ (являющийся, кстати, уже функцией процесса, а не состояния). В таком случае, естественно, неизбежен «вывод» о полной превратимости электрической или другой энергии. Ничего неожиданного здесь нет, поскольку в этом случае подведенная к преобразователю электрическая энергия $dU_e' = \Psi_i d\Theta_i$ оказывается тождественной совершаемой ими полезной работе $dW_e = (\phi' - \phi'') d\Theta_e$. Нетрудно, однако, показать, что такой вывод связан с нарушением условий применимости методов равновесной термодинамики. В самом деле, любой экстенсивный параметр в равновесной термодинамике характеризует состояние всей системы и изменяется равномерно во всех ее частях. Это положение явным образом нарушается в упомянутых выше неравновесных системах, различные части которых (подсистемы) противоположным образом изменяют свое состояние в процессе преобразования энергии. К таким подсистемам относятся не только теплоисточники и теплоприемники в классической теории тепловых машин (которые противоположным образом изменяют свою энтропию), но и перемещающиеся в противоположные стороны разноименные заряды или полюса поляризованных и намагниченных тел, электроны и дырки в полупроводниках, разноименные обкладки конденсаторов, положительные и отрицательные ионы в электролитах и плазме, спин-система и атомная решетка в кристаллах. Убедиться в том, что все эти системы неравновесны, несложно, наблюдая самопроизвольное изменение их состояния после изоляции от внешней среды. Рассмотрение таких систем, строго говоря, выходит за рамки применимости классической термодинамики, поскольку их поведение противоречит основополагающему «принципу самоненарушимости равновесия» (общему началу) классической термодинамики. Согласно этому принципу, состояние термодинамической системы может быть изменено только воздействием извне. Поскольку это условие явным образом нарушается в неравновесных системах, при их рассмотрении с позиций классической термодинамики необходимо разбивать такие системы на пространственно однородные области, фазы или компоненты, к которым только и применимы уравнения равновесной термодинамики. Нарушение этого условия и является причиной ошибочного деления различных видов энергии на «полностью превратимые» и «неполностью превратимые» (А. Долинский, В. Бродянский, 1991). Любая форма энергии превратима в той мере, в какой она внутренне неравновесна, и мерой этой неравновесности является соотношение ее упорядоченной и неупорядоченной энергии.

Доказать универсальный характер принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода можно и для континуальных сред, в которых выделить источники и приемники какого-либо вида энергии затруднительно. Для этого необходимо лишь применить математический аппарат энергодинамики, оперирующий понятиями сил и потоков. Действительно, как следует из соотношений (9.3.9), для совершения полезной работы и здесь требуется

организовать перенос энергоносителя Θ_i из одной подсистемы с потенциалом ψ_i' в другую с потенциалом ψ_i'' . Это означает, что одни области континуума являются источниками, а другие – приемниками i -го энергоносителя. Это и означает «компенсацию», о необходимости которой говорил Р. Клаузиус. При этом работа W_i^e , согласно (9.2.4), составляет по отношению к подведенной энергии $U_i' = \psi_i' \Theta_i$ ту же долю (9.2.5), что и в тепловых машинах. Это обстоятельство свидетельствует о единстве процессов преобразования любых форм энергии.

Некоторые исследователи, признавая универсальность выражения (6.2.5), связывают возможность достижения 100-процентного кпд с произволом в выборе нуля отсчета потенциала приемника энергоносителя ($\psi_i'' = 0$) для нетепловых форм энергии. Такой произвол действительно существует в механике и электродинамике, имеющих дело с внешней энергией. Для них начало отсчета является предметом договоренности. Однако он совершенно не допустим в термодинамике, в рамках которой возник сам вопрос о степени превратимости теплоты в работу. В самом деле, если бы не третье начало термодинамики (принцип недостижимости абсолютного нуля температур), то, приняв за нуль температуру теплоприемника, мы немедленно пришли бы к выводу, что и термический кпд может быть равен единице. Между тем с позиций термодинамики за нуль отсчета любого из параметров системы не могут быть приняты состояние любых тел, участвующих в исследуемых процессах или изменяющих каким-либо образом свое состояние. В противном случае внутренняя энергия системы изменялась бы и в отсутствие энергообмена с рассматриваемыми телами (только из-за изменения состояния тел отсчета). Это нарушило бы первое начало термодинамики, устанавливающее существование внутренней энергии как функции состояния, не зависящей от положения или движения системы относительно этих тел. Следовательно, нуль какого-либо потенциала соответствует в термодинамике «вырождению» движения (взаимодействия) данного рода и утрате системой данной степени свободы, что и делает его непригодным в качестве приемника энергии.

Таким образом, вывод о 100-процентном кпд нетепловых машин является следствием целого ряда методологических ошибок: отступления от классической постановки задачи о тепловом двигателе, смешения понятий энергии и анергии, отождествления технических и нетехнических (упорядоченных и неупорядоченных) видов работы и произвольного выбора начала отсчета потенциалов.

Следует заметить, что наряду с машинами, преобразующими некоторую i -ю форму энергии, существуют и такие, которые используют одновременно несколько видов энергии или несколько источников одной и той же формы энергии. Во всех подобных случаях понятие кпд также требует уточнения, поскольку работа такой машины определяется разностью нескольких потенциалов Ψ_i . В подобных случаях можно говорить лишь о степени преобразования энергии, подведенной от всех ее источников $\sum_j U_i'$, что соответствует выражению кпд:

$$\eta_i = W_i / \sum_j U_i' . \quad (9.3.8)$$

Понимание универсального характера принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода существенно облегчается, если содержащийся в нем запрет заменить необходимым и достаточным условием создания тепловых машин. Это условие отражено в известном изречении С. Карно: *«повсюду, где имеется разность температур, возможно возникновение живой («термодвижущей» – примеч. авт) силы»*. В более сложных системах, находящихся в состоянии частичного равновесия, отсутствие того или иного процесса может явиться следствием взаимной компенсации термодинамических сил $X_j (i, j = 1, 2, \dots, n)$. Это относится и к системам с неоднородными полями температур, находящимся в гравитационных, центробежных и др. силовых полях. Для таких систем отклонение их от внутреннего равновесия (неравенство обобщенных потенциалов ψ_i в каких-либо частях системы) уже не является достаточным признаком отсутствия внешнего равновесия (прекращения потока энергии i -го рода между системой и внешним полем и ее преобразования в другие виды энергии). Это потребовало уточнения принципа Карно с указанием на необходимость отсутствия внешнего равновесия с силовым полем. Такое обобщение можно по аналогии с принципом Карно выразить следующим образом: *«повсюду, где отсутствует равновесие, возможно полезное преобразование энергии»*. Эта формулировка справедлива и для систем, находящихся во внешних силовых полях.

9.4. Неадекватность условий материального равновесия

Рассмотрение неравновесных систем с позиций энергодинамики позволяет исследовать внутренние процессы химических, фазовых, ядерных и т.п. превращений в изолированных системах, не прибегая к предложенному Д. Гиббсом формализму открытых систем. Это позволяет обнаружить необходимость коррекции условий равновесного распределения k -х веществ в гетерогенной системе, установленных им. Названные условия состояли в равенстве температур T , давлений p и химических потенциалов μ_k k -х веществ во всех частях таких систем, что соответствовало тепловому, механическому и материальному (по Гиббсу, «химическому») равновесию в них. Поскольку под равновесием в термодинамике понимается состояние, характеризующееся прекращением каких-либо макропроцессов, логично было бы предположить, что упомянутые выше виды равновесия означают прекращение соответственно теплообмена, объемной деформации и массообмена между частями рассматриваемой системы. Однако при рассмотрении этого вопроса с позиций теории необратимых процессов (ТНП) стало ясно, что равенство химических потенциалов μ_k еще не является достаточным условием для прекращения процесса перераспределения k -х веществ (И. Пригожин, 1947; С. де Гроот, 1956; Р. Хаазе, 1967 и др.). Выяснилось, что с обращением в нуль перепадов химического потенциала всех компонентов системы, т.е. с удовлетворением условий материального равновесия по Гиббсу, процесс перераспределения k -х веществ не прекращается, поскольку перенос этих веществ происходит и за счет перепада температур (термодиффузия, термоосмос), давлений (бародиффузия, обратный осмос), электрических потенциалов

(электроосмос, электрофорез, гальваностегия) и т.п. Поэтому вместо условий равновесия стали рассматриваться так называемые «стационарные состояния», когда поток какого-либо k -го вещества исчезает не потому, что обращается в нуль его движущая сила, а потому, что в системе возникают другие потоки, налагающиеся на поток k -го вещества и как бы «подавляющие» его. Возникла более чем парадоксальная ситуация, когда прекращение процесса перестало быть признаком наступления равновесия в нарушение самой идеи Гиббса и основ термодинамики. Тем не менее ни у одного из исследователей не возникло подозрение, что причиной этого является не отсутствие материального равновесия в концепции Гиббса, а неадекватность найденных им условий такого равновесия. Осталось также незамеченным, что нахождение химического потенциала $\mu_k = (\partial U / \partial N_k)_{S,V,N_m}$ тем способом, как это предусматривалось соотношением Гиббса (4.5.1), т.е. как частной производной в условиях постоянства энтропии S и объема V системы, невозможно по той простой причине, что ни объем $V = \sum_k N_k v_k$, ни тем более энтропия $S = \sum_k N_k s_k$, будучи величинами экстенсивными, не могут оставаться неизменными при вводе k -го вещества в связи с изменением как состава (N_k/N), так и массы M (числа молей N) системы. Зато без возражений была принята теория стационарных состояний, где в условиях прекращения процесса появились феноменологические коэффициенты, лишенные смысла как термодинамических, так и кинетических величин (глава 5).

Исправить это положение можно, установив истинный вид потенциала компонента. Для этого необходимо учесть, что в соответствии с аксиомой различимости процессов ввод k -го вещества не должен изменять координаты других процессов, в частности, координат процессов теплообмена и объемной деформации s_{ko} и v_{ko} (см. главу 4). Поэтому, рассматривая внутреннюю энергию k -го компонента U_k как функцию независимых переменных s_{ko} , v_{ko} , N_k , и, принимая во внимание, что в условиях $N_k = \text{const}$ производные $(\partial U_k / \partial s_{ko}) = T$ и $(\partial U_k / \partial v_{ko}) = -p$, т.е. имеют тот же смысл, что и в закрытых системах, имеем:

$$dU = \sum_k N_k T ds_{ko} - \sum_k N_k p dv_{ko} + \sum_k \zeta_k dN_k, \quad (9.4.1)$$

где $\zeta_k = (\partial U_k / \partial N_k)$ – потенциал k -го компонента, соответствующий процессу осмотической диффузии k -го вещества через границы системы и потому названный нами осмотическим потенциалом (В. Эткин, 1999)¹. Первые две суммы этого выражения характеризуют независимые процессы теплообмена и работы расширения системы постоянного состава. Они не включают в себя тепловые и объемные эффекты, сопутствующие вводу k -го вещества и обусловленные процессами смешения. Эти эффекты неразрывно связаны с вводом вещества и потому отнесены к последнему члену соотношения Гиббса (4.5.1).

Для нахождения связи осмотического и химического потенциалов произведем некоторую перегруппировку членов соотношения Гиббса (4.5.1),

¹ Этот потенциал не следует смешивать с электрическим потенциалом, возникающим в процессе осмоса заряженных частиц.

вычитая из первых двух его слагаемых члены $\sum_k T s_{k0} dN_k$ и $\sum_k p v_{k0} dN_k$ и одновременно прибавляя их к его последнему слагаемому (с тем, чтобы не нарушить баланс энергии):

$$dU = \sum_k N_k T ds_{k0} - \sum_k N_k p dv_{k0} + \sum_k (\mu_k + T s_{k0} - p v_{k0}) dN_k, \quad (9.4.2)$$

откуда следует, что

$$\zeta_k = u_k - T(s_k - s_{k0}) + p(v_k - v_{k0}). \quad (9.4.3)$$

Представляя химический потенциал $\mu_k = u_k + T s_k - p v_k$ известным образом через парциальную молярную внутреннюю энергию u_k , парциальную молярную энтропию s_k и парциальный молярный объем k -го компонента v_k , находим, что для невзаимодействующих веществ ($s_k = s_{k0}$ и $v_k = v_{k0}$) осмотический потенциал ζ_k равен молярной энергии u_k , переносимой единицей чистого k -го вещества через границы системы. Благодаря этому энергодинамический аналог соотношения Гиббса (9.4.1), в отличие от выражения (6.5.1), переходит в соотношение (6.5.3) в частном случае однокомпонентной открытой системы, что свидетельствует о корректности предпринятого уточнения формы потенциала компонента.

Рассмотрим теперь процесс диффузии в его «чистом» виде как процесс перемешивания компонентов в сплошной среде постоянной массы M и объема V . Этот процесс смешения также сопровождается тепловыми эффектами, вызванными взаимодействием компонентов. В условиях $V = \text{const}$ независимыми становятся переменные s_{k0} , V и N_k , поэтому потенциал компонента определяется выражением:

$$\zeta_k = (\partial U / \partial N_k)_{s_{k0}, V, N_k}. \quad (9.4.4)$$

Этот потенциал целесообразно назвать диффузионным. Его связь с химическим потенциалом можно раскрыть, приводя соотношение Гиббса (6.5.1) в соответствие с новыми условиями однозначности. Полагая в (6.5.1) $dV = 0$, после перегруппировки члена $\sum_k T s_k dN_k$ имеем:

$$dU = \sum_k N_k T ds_{k0} + \sum_k \zeta_k dN_k, \quad (9.4.5)$$

где

$$\zeta_k = h_k + T(s_{k0} - s_k). \quad (9.4.6)$$

В еще более частном случае, когда компоненты не взаимодействуют, и парциальные молярные энтальпия и энтропия k -го компонента равны таковым для чистых веществ ($h_k = h_{k0}$, $s_k = s_{k0}$), потенциалом компонента становится энтальпия h_{k0} . Это характерно, например, для процесса фильтрации. Для таких процессов основное уравнение энергодинамики открытых систем принимает вид:

$$dU = \sum_k N_k T ds_{k0} + \sum_k h_k dN_k. \quad (9.4.7)$$

Как видим, разнообразие условий однозначности исследуемых процессов влечет за собой разнообразие потенциала компонента, что вполне закономерно. Отсюда следует и разнообразие условий материального равновесия. В частности, в условиях $p, T = \text{const}$ (или эквивалентных им условиях $s_{k0}, v_{k0} = \text{const}$) методом Гиббса, изложенным в главе 4, находим что критерием равновесного распределения k -го вещества между однородными частями гетерогенной системы (параметры которых обозначены соответственно одним и двумя штрихами) является равенство осмотических потенциалов в них:

$$\zeta_k' = \zeta_k'' . \quad (9.4.8)$$

Аналогичным образом при $T, V = \text{const}$ условием равновесия является равенство диффузионных потенциалов:

$$\zeta_k' = \zeta_k'' . \quad (9.4.9)$$

Наконец, для процесса фильтрации условием равновесия является равенство энтальпии k -го вещества в системе и фильтрате:

$$h_k' = h_k'' . \quad (9.4.10)$$

Нахождение конкретного вида потенциала компонента в соответствии с условиями однозначности имеет далеко идущие последствия. Во-первых, это позволяет найти ту единственную движущую силу процесса переноса какого-либо вещества, с обращением которой в нуль этот процесс прекращается. Нахождение такой (результатирующей) силы позволяет резко упростить феноменологические законы (5.1.6), устранив в них суммирование по всем имеющимся в системе «термодинамическим» силам X_i , т.е. приведя эти законы к «диагональной» форме, не содержащей перекрестных феноменологических коэффициентов L_{ij} . В последующем это позволит сократить число феноменологических коэффициентов в этих уравнениях, заменить условия стационарности различного порядка условиями частичного равновесия, выразить эффекты наложения соотношением термодинамических параметров и распространить методы ТНП на нелинейные системы.

9.5. Возникновение проблемы термодинамических неравенств

Известно, что реальные процессы, протекающие с конечной скоростью, представляют собой последовательность неравновесных состояний. неизбежные в таком случае процессы релаксации вызывают самопроизвольные изменения энтропии S , объема V и некоторых других параметров состояния. Это обстоятельство находит отражение в уравнениях их баланса типа (2.6.1) и (2.6.2). В результате классические выражения элементарной теплоты процесса dQ и работы расширения dW переходят в неравенства:

$$dQ \neq TdS; dW_p \neq pdV, \quad (9.5.1)$$

и возникает так называемая проблема термодинамических неравенств, не решенная до сих пор.

С ростом интенсивности процессов неравенства (9.5.1) усиливаются, и расчет на их основе внешнего энергообмена системы становится все более нестрогим. При этом сама классическая термодинамика не в состоянии оценить погрешность, связанную с пренебрежением указанными неравенствами, поскольку остаются неизвестными их точные аналитические выражения.

Эта проблема усугубляется с переходом к открытым и поливариантным системам, совершающим помимо работы расширения другие виды работ W_j (например, работу ввода в систему k -х веществ, работу против сил поверхностного натяжения, поляризации и намагничивания). В этом случае могут изменяться самопроизвольно не только массы составляющих ее k -х веществ M_k (вследствие внутренних химических превращений), но и координаты $\mathbf{Z}_i$ всех видов полезных работ (вследствие релаксации системы). Это обстоятельство отражается в уравнениях баланса (2.6.1), (2.6.2) и приводит к появлению неравенств также для энергомассообмена dU_k и всех видов полезной работы dW_i^e :

$$dU_k \neq \mu_k dN_k; dW_i^e \neq \mathbf{X}_i d\mathbf{Z}_i. \quad (9.5.2)$$

Причина возникновения термодинамических неравенств становится достаточно очевидной, если рассмотреть этот вопрос с позиций энергодинамики. С этой целью рассмотрим уравнение баланса источников различных координат в форме (2.6.7) или (2.6.8). Этот баланс обеспечивается за счет компенсации источников одних координат $d_u \Theta_i$ (энтропии, масс k -х веществ, объема и т.п.) стоками других $d_u R_j$ (т.е. процессами выравнивания распределения параметров Θ_i по системе). Однако основное тождество энергодинамики в форме (2.6.6) немедленно переходит в неравенство вместе с уравнением баланса (2.6.8), если из него исключить какие-либо из актуальных его членов, учитывающих наличие стоков $d_u R_j$. Именно это и происходит с уравнениями классической термодинамики из-за отсутствия в них параметров неравновесного состояния X_i и Z_i . Таким образом, причиной возникновения неравенств является все то же недоопределение системы, т.е. *попытка учесть необратимость, не учитывая явным образом (с помощью параметров неравновесности и их стоков) ее причины – неравновесности* (в том числе пространственной неоднородности).

Выход из положения подсказывает энергодинамика своим уравнением (2.3.7), указывая на возможность перехода к представлению внешнего энергообмена непосредственно через потоки энергоносителя $\mathbf{j}_i^e$ сквозь границы системы. Действительно, изменение $d_e \Theta_i$ любой координаты Θ_i вследствие переноса ее через границы неподвижной системы может быть выражено через плотность ее локального потока $\mathbf{j}_i$:

$$d_e \Theta_i / dt = -\int \nabla \cdot \mathbf{j}_i^e dV. \quad (9.5.3)$$

Отсюда следует, что точное аналитическое выражение секундной работы неупорядоченного характера (мощности процесса $N_i^H = dW_i^H/dt$) дают

члены первой суммы (2.3.7), где ψ_i представляет собой локальное значение обобщенного потенциала на границе системы:

$$N_i^H = \int \psi_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i^e dV = \int \psi_i \mathbf{j}_i^e df. \quad (9.5.4)$$

Потоки $\mathbf{j}_i^e$ могут быть измерены тепломерами, амперметрами, расходомерами и т.п. приборами, а потенциалы ψ_i – датчиками температуры, давления и т.п. Это позволяет в принципе решить проблему непосредственного нахождения энергообмена системы в самых разнообразных условиях и сохранить при этом в неравновесной термодинамике феноменологический характер классической теории.

В пространственно однородных (внутренне равновесных) системах потенциалы ψ_i одинаковы во всех точках системы и могут быть вынесены за знак интеграла. Это соответствует бесконечно медленным (квазистатическим) изменениям состояния, т.е. так называемым обратимым процессам. Тогда $\int \nabla \cdot \mathbf{j}_i^e dV = d\Theta_i/dt$, и соотношение (9.5.4) упрощается, переходя в (2.3.2). Основанные на выражении (9.5.4) точные аналитические выражения теплообмена, массообмена, работы расширения и других видов неупорядоченных работ в обратимых и необратимых процессах приведены в таблице 9.1. В ней для общности все виды неупорядоченных работ (включая теплообмен и массообмен) приняты положительными, если они увеличивают энергию системы.

Большинство выражений обратимого энергообмена, приведенные в этой таблице, известны из классической термодинамики. Исключение составляют, пожалуй, лишь выражения энергомассообмена при диффузии k -го вещества, в которых химический потенциал μ_k уступает место диффузионному ζ_k и осмотическому ζ_k потенциалам в связи с осуществленным в главе 4 уточнением понятия теплоты в открытых системах. Представляют интерес также выражения работы аккреции – увеличения массы звезды за счет падения на

Таблица 9.1

Точные аналитические выражения неупорядоченного энергообмена

Вид процесса	В обратимых процессах, dW_i^H , Дж	В необратимых процессах N_i^H , Вт	Примечание
Теплообмен	$dQ = TdS$	$-\int T \mathbf{j}_s^e \cdot d\mathbf{f}$	$\mathbf{j}_s^e$ – поток энтропии
Диффузия k -го вещества	$dU_k = \zeta_k^H dN_k$ ($p, T = \text{const}$)	$-\int \zeta_k \mathbf{j}_k^e \cdot d\mathbf{f}$	$\mathbf{j}_k^e$ – поток k -го вещества
Осмоз k -го вещества	$dU_k = \zeta_k^{\text{oc}} dN_k$ ($V, T = \text{const}$)	$-\int \zeta_k \mathbf{j}_k^e \cdot d\mathbf{f}$	$\mathbf{j}_k^e$ – поток растворителя
Объемная деформация	$dW_p = -pdV$	$\int p \mathbf{j}_v^e \cdot d\mathbf{f}$	$\mathbf{j}_v^e$ – скор. пер. границ систем
Ввод электр. заряда	$dW_e^H = \varphi d\Theta_e$	$-\int \varphi \mathbf{j}_e^e \cdot d\mathbf{f}$	$\mathbf{j}_e^e$ – электрич. ток
Ввод газа в поток	$dW^{\text{аб}} = pvdM$	$-\int pv \mathbf{j}_m^e \cdot d\mathbf{f}$	$\mathbf{j}_m^e$ – поток газа
Работа аккреции	$dW_a^H = \psi_g dM$	$-\int \psi_g \mathbf{j}_m^e \cdot d\mathbf{f}$	ψ_g – гравитац. потенциал

нее вещества из окружающего пространства – гравитационного аналога работы ввода газа.

В этой таблице обращает на себя внимание прежде всего общность аналитических выражений для любых видов неупорядоченного энергообмена. Этим подчеркивается то обстоятельство, что в результате этой категории процессов система остается внутренне равновесной, т.е. приобретает непревратимую энергию (анергию), и потому остается неработоспособной. Именно поэтому для преобразования энергии, полученной в результате таких процессов энергообмена, необходима система, не находящаяся с ней в равновесии и потому способная выполнять роль, аналогичную теплоприемнику в классической термодинамике.

Основное уравнение энергодинамики (2.3.7) дает также точные аналитические выражения полезных (упорядоченных) внешних работ W_i^e . В соответствии с уравнениями баланса потоков (2.4.3) это уравнение выделяет ту часть процессов перераспределения, которая не связана с процессами релаксации (с релаксационными потоками $\mathbf{j}_i^p$). Однако выделение в элементах объема континуума составляющей $\mathbf{j}_i^e$ довольно затруднительно. Поэтому рассмотрим возможности упрощения членов второй суммы этого выражения. Чтобы придать им более простой вид, учтем, что процессы перераспределения соответствуют разложению $\nabla \cdot (\psi_i \mathbf{j}_i^e)$ в условиях $\nabla \cdot \mathbf{j}_i^e = 0$. Для системы в целом это условие принимает вид $\int \nabla \cdot \mathbf{j}_i^e dV = 0$. Переходя в этом выражении от интеграла по объему к интегралу $\int \mathbf{j}_i^e \cdot \mathbf{n} df = 0$ по замкнутой поверхности f системы, находим, что при $\mathbf{j}_i^e \neq 0$ это условие указывает на существование участков этой поверхности f' и f'' , с противоположными знаком произведения $\mathbf{j}_i^e \cdot \mathbf{n}$, т.е. на существование потоков $\mathbf{j}_i'$ и $\mathbf{j}_i''$, входящих в систему и выходящих из него. При этом

$$\int \mathbf{j}_i' \cdot \mathbf{n} df' = \int \mathbf{j}_i'' \cdot \mathbf{n} df'' = J_i' - J_i'' = 0, \quad (9.5.5)$$

где $J_i' = \int \mathbf{j}_i' \cdot \mathbf{n} df' \leq 0$ и $J_i'' = \int \mathbf{j}_i'' \cdot \mathbf{n} df'' \geq 0$ – соответственно расход энергоносителя на входе и выходе системы.

Таким образом, отличить в уравнении баланса (2.6.3) внешнюю составляющую потока J_i^e , обусловленную совершением полезной внешней работы W^e , от релаксационной составляющей J_i^p можно по сохранению расходов энергоносителя J_i' и J_i'' на входе и выходе системы. Представляя в (2.4.7) элемент объема dV , пронизываемого потоком $\mathbf{j}_i^e$, в виде произведения векторного элемента его сечения $d\mathbf{f}$, нормального потока, и элемента нормали $d\mathbf{n}$ ($dV = d\mathbf{f} \cdot d\mathbf{n}$) и учитывая, что в установившемся потоке $(d\mathbf{n} \cdot \nabla) \psi_i = d\psi_i$, вместо второй суммы (2.4.7) можем написать:

$$N_i = \int (\mathbf{j}_i^e \cdot d\mathbf{f}) d\psi_i = - \int J_i^e d\psi_i = J_i^e (\psi_i' - \psi_i''), \quad (9.5.6)$$

где $J_i^e = - \int \mathbf{j}_i^e \cdot d\mathbf{f} = J_i'' = - |J_i'|$ – «транзитный» поток энергоносителя, пересекающий систему без изменения своей величины; ψ_i' , ψ_i'' – потенциалы энергоносителя на входе и выходе системы.

Таким образом, полезная составляющая связана с «транзитным» потоком энергоносителя J_i^e , который пересекает систему, не изменяя своей ве-

личины. Это положение можно проиллюстрировать на примере электрической машины, у которой входной ток, как известно, равен выходному току. Столь же очевидно это и для циклической тепловой машины, поскольку в любом цикле возрастание энтропии в процессе подвода тепла ΔS_{1-2} численно равно убыли ее ΔS_{2-1} в процессе отвода тепла теплоприемнику. Поэтому в установившемся режиме потоки энтропии $J_s^e = \Delta S/\Delta t$ на входе и выходе установки также одинаковы. Именно это обстоятельство и послужило С. Карно основанием для сравнения тепловой машины с мельничным колесом (гидравлической машиной).

Для удобства найденные по этому выражению аналитические выражения упорядоченных работ сведены в таблицу 9.2.

Как следует из этой таблицы, возможность нахождения точных аналитических выражений упорядоченных работ, равно как и неупорядоченных воздействий на систему, опирается на принципиальную возможность измерения внешнего потока энергоносителя $\mathbf{j}^e$ через границы системы¹. Такой способ вычисления энергообмена справедлив независимо от того,

Таблица 9.2

Точные аналитические выражения ряда полезных работ

Вид процесса	В обратимых процессах dW^e , Дж	В необратимых процессах N_i^e , Вт	Примечание
Трансформация тепла	$-SdT$	$N_q = -\int J_s^e dT$	J_s^e – поток энтропии
Работа газа в потоке	$-Vdp$	$N_p = -\int J_v^e dp$	J_v^e – объемный расход
Нагнетание жидкостей	$-Mdh$	$N_m = -\int J_m^e dh$	J_m^e – расход жидкости
Хим. реакция в топливн. элем.	MA_r A_r – сродство реакции	$N_x = -\int J_r^e d(A_r \xi_r)$	J_r^e – расход реагентов
Разделение бинарной смеси	$-N_k d\psi_k$	$N_d = -\int J_k^e d\psi_k$	ψ_k – потенциал компонента
Перемещение электр. заряда	$-\Theta_e d\phi$ ϕ – эл. потенциал	$N_e = -\int J_e^e d\phi$	J_e^e – ток во внешней цепи
Поляризация диэлектрика	$-\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$	$N_\Pi = -\int J_e^e d\phi$	J_e^e – ток смещения
Намагничивание	$-\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$	$N_m = -\int J_m^e d\psi_m$ ψ_m – магн. псевдо-потенциал ²	J_m^e – поток магн. смещ.
Ускорение тела	$-\mathbf{P} \cdot d\mathbf{v}$	$N_k = -\int J_w^e dv$ v – скорость	J_w^e – поток импульса
Перемещение в поле тяжести	$-M d\psi_g$	$N_g = -\int J_m^e d\psi_g$	ψ_g – гравит. потенциал

¹ В тепловых машинах транзитный поток энергоносителя J_i^e иногда изменяется при присоединении к нему дополнительных потоков энтропии. Это явление учитывается «коэффициентом возврата тепла». В подобных случаях поток J_i^e не может быть вынесен за знак интеграла (9.5.6). Тем не менее и в этих случаях выражение (9.5.6) является более удобным для практического использования.

² Понятие магнитного псевдопотенциала основано на возможности выразить магнитную силу на достаточном удалении от источника поля его градиентом, как и для других форм энергии (В.Эткин, 1992).

обратимы или необратимы последующие процессы в самой системе. Это дает наиболее приемлемое (на сегодняшний день) решение проблемы термодинамических неравенств.

Наряду с этим сопоставление таблиц 9.1 и 9.2 показывает, что истинная «линия водораздела» в реальных процессах проходит не между теплотой и работой (как это было в равновесной термодинамике), а между двумя качественно различными категориями воздействий, отнесенных здесь к упорядоченным и неупорядоченным видам работ.

9.6. Запрет на использование тепла окружающей среды

Известно, что классическая термодинамика исключает возможность использования в тепловых машинах рассеянного тепла окружающей среды. Отсюда и само понятие вечного двигателя 2-го рода, предложенное нобелевским лауреатом Оствальдом (W. Ostwald). Запрет на создание такого рода тепловых машин исходил из того, что окружающая среда является в таких машинах приемником тепла, и превращение ее в теплоисточник в отсутствие других приемников тепла означало бы создание монотермической установки, использующей практически неисчерпаемые запасы тепла, например, Мирового океана.

Следует, однако, заметить, что равновесная термодинамика рассматривала окружающую среду как единое равновесное целое, без учета имеющихся в ней перепадов или градиентов температуры. Кроме того, она рассматривала только циклические тепловые машины. В этих условиях запрет на использование рассеянного тепла окружающей среды непосредственно вытекал из рассуждений, приведенных в главе 3, и был вполне естественным.

Положение коренным образом меняется, если учитывать температурную стратификацию Мирового океана. В таком случае использование его как источника упорядоченной энергии не только не противоречит термодинамике, но и давно используется на океанских электростанциях. Аналогичная ситуация имеет место, если рассматриваются нетепловые и нециклические машины, как это делает энергодинамика.

Пусть мы имеем произвольную машину поточного типа, преобразующую энергию потока какого-либо вещества $J_m = dM/dt$, химический потенциал которого понижается от значения μ_1 на входе в установку до значения μ_0 на ее выходе (в состоянии равновесия с окружающей средой). Работа такой машины в соответствии с выражением (9.3.9) равна:

$$W_i^e = M^*(h_1 - h_0) - M^*(T_1 s_1 - T_0 s_0), \quad (9.6.1)$$

где $h_1, h_0; s_1, s_0; T_1, T_0$ – энтальпии и энтропии на входе и выходе установки (в состоянии равновесия с окружающей средой); M^* – масса рабочего тела, прошедшего через установку.

Если расширение рабочего тела происходит обратимо и адиабатически ($s_1 = s_0$), это выражение может быть записано в виде алгебраической суммы двух слагаемых:

$$W_i^e = M^*(h_1 - h_0) - S^*(T_1 - T_0), \quad (9.6.2)$$

где $S^* = M^*s_1$ – энтропия, перенесенная потоком вещества через установку.

Здесь первый член правой части характеризует работу, производимую потоком вещества при понижении его энтальпии; а второй член – работу, совершаемую потоком энтропии при понижении его температуры. Это означает, что рассматриваемая машина представляет собой комбинированный двигатель с двумя взаимосвязанными потоками энергоносителя $J_m = dM^*/dt$ и $J_s = dS^*/dt$, в котором преобразуются как внутримолекулярная энергия вещества, так и его внутренняя тепловая энергия. Если рабочее тело такой машины получает тепло из окружающей среды с температурой $T_1 > T_0$, т.е. обладающее определенной работоспособностью по отношению к теплоприемнику, то это естественным образом влияет на совершаемую им работу. Так происходит, например, с теплом Томсона, поглощаемым электродом термоэлемента при перемещении в нем электрического заряда, а также с утилизационными установками, использующими отработанное тепло сравнительно низкого (по отношению к теплоисточнику) потенциала. Какие-либо нарушения законов термодинамики при этом, естественно, отсутствуют.

Рассмотрим теперь случай, когда какая-либо нетепловая машина получает извне тепло при температуре окружающей среды T_0 . Такова, в частности, эндотермическая химическая реакция, протекающая в топливном или гальваническом элементе. В таком случае выражение (9.6.2) принимает вид:

$$W_i^e = M^*(h_1 - h_0) + Q_0, \quad (9.6.3)$$

где $Q_0 = M^*T_0(s_0 - s_1)$ – количество тепла, полученного из окружающей среды.

Как следует из этого выражения, поток тепла и в этом случае дает вклад в работу топливного или гальванического элемента. На это обстоятельство неоднократно указывали авторы руководств по электрохимии. Однако в этом случае было бы ошибочным считать, что тепловая энергия при этом так же преобразуется в упорядоченные формы энергии. Дело в том, что в данном случае поток тепла извне просто компенсирует потребление свободной энергии системы на покрытие связанной энергии рабочего тела $T_0(s_0 - s_1)$, возрастающей в ходе химических превращений. Понимание этого обстоятельства существенно облегчается, если придерживаться деления энергии системы U на упорядоченную и неупорядоченную. Согласно балансу энергии (2.3.6), в обратимом процессе, когда рассеянная энергия системы $\bar{U}$ остается неизменной, совершаемая системой полезная работа W^e равна убыли упорядоченной энергии системы:

$$W^e = -\Delta U = -(\Delta E + \Delta \bar{U}) = -\Delta E. \quad (9.6.4)$$

Однако если в системе происходят какие-либо процессы, приводящие к увеличению неупорядоченной энергии $\bar{U}$ (химические или фазовые превращения, деструктивные и т.п. диссипативные процессы, сопровождающиеся ростом энтропии), полезная работа уменьшается соответственно росту $\bar{U}$:

$$W^e = -\Delta E - \Delta \bar{U} \leq -\Delta E. \quad (9.6.5)$$

Если в этих условиях покрыть увеличение неупорядоченной энергии $\Delta\bar{U}$ не за счет упорядоченной энергии, а за счет ее внешних источников, например, путем теплообмена $Q_0 = \Delta\bar{U}$, совершаемая системой работа по-прежнему будет равна убыли упорядоченной энергии системы, как и при обратимом проведении процесса:

$$W^e = -\Delta E - \Delta\bar{U} + Q_0 = -\Delta E. \quad (9.6.6)$$

Однако подведенное к системе тепло в данном случае не *превращается* в другие ее формы, а лишь *пополняет* количество рассеянной энергии. Разумеется, КПД такого устройства должен определяться отношением работы W^e ко всей затраченной энергии $E_i' = A_r + Q_0$, а не только к средству химической реакции $A_r = -\Delta E$, и поэтому всегда меньше единицы. Это означает, что никакого противоречия с законами термодинамики при этом не возникает.

Таким образом, запрет на использование рассеянного тепла окружающей среды в нетепловых машинах обусловлен опять-таки произвольной экстраполяцией принципов термодинамики за пределы их применимости. Однако недопустимость такой экстраполяции при современном состоянии термодинамики далеко не очевидна.

Понимание сути происходящих процессов несколько облегчается с позиций термодинамики необратимых процессов, базирующейся на идее взаимодействия различных потоков и «увлечения» одного потока другим (в данном случае потока тепла потоком вещества). Однако такое взаимодействие в ТНП ограничено случаем потоков и сил одного тензорного ранга, так что эта теория не в состоянии объяснить связь химических реакций скалярной природы с векторными потоками тепла. Тем более целесообразным оказывается рассмотрение этих вопросов с позиций энергодинамики. С этих позиций нет ничего удивительного в публикующихся сообщениях о разработке, патентовании и изготовлении устройств, использующих тепло окружающей среды для увеличения получаемой в устройствах полезной работы (А. Серогодский, 1992; С. Климов, 1992; Г. Буйнов, 1992; Г. Скорняков, 1992; Н. Заев, 1992 и др.). Достаточно и фактов, свидетельствующих об увеличении работоспособности топливных, гальванических, электролизных и т.п. устройств, работающих в режиме поглощения тепла окружающей среды. Остается надеяться, что энергодинамика снимет подозрительное отношение к ним со стороны официальной науки и будет способствовать поиску наиболее удачных инженерных решений в этой области.

Глава 10

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 переходе от смеси тождественных газов к смеси газов, сколь угодно мало различимых по своим макроскопическим и микрофизическим свойствам (Дж. Гиббс, 1950). В течение столе-

тия 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 энтропии смеси 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 «парадокс Гиббса неразрешим в плоскости классической термодинамики» (Б. Кедров, 1969).

Иной взгляд на эту проблему открывается с позиций энергодинамики. В этой главе мы покажем, что парадокс Гиббса является в действительности паралогизмом – ошибочным утверждением, выглядящим правдоподобным благодаря статистико-механическому толкованию энтропии как меры «любой и всякой» необратимости. В качестве альтернативы будет предложена термодинамическая теория необратимых процессов смешения, учитывающая зависимость потерь от природы смешиваемых газов.

10.1. Происхождение и сущность парадокса Гиббса

В своей знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1875–1876) Дж. Гиббс предложил следующее выражение для энтропии смеси идеальных газов:

$$S = \sum_k N_k (c_{vk} \ln T + R_k \ln v_k + s_{ok}), \quad (10.1.1)$$

где R_k – универсальная газовая постоянная; N_k – число молей k -го вещества; c_{vk} , v_k , s_{ok} – удельная изохорная теплоемкость, парциальный объем и энтропийная постоянная моля k -го вещества¹.

Это выражение было записано Гиббсом по аналогии с законом Дальтона, согласно которому давление смеси идеальных газов p равно сумме парциальных давлений компонентов p_k ($p = \sum_k p_k$). При постулировании этого «сходного принципа относительно энтропии смеси» Гиббс ни словом не обмолвился о смысле индивидуальных характеристик s_{ok} и c_{vk} , полагая их, по видимому, тождественными свойствам соответствующего чистого вещества.

Характерно, что Гиббс отнюдь не считал выражение (10.1.1) строго доказанным. Он лишь отмечал, что было бы правильно первоначально принять это соотношение за фундаментальное уравнение, определяющее идеальную газовую смесь, а затем оправдать годность такого определения свойствами, которые могут быть выведены из него. Применяя это выражение к процессу диффузии при смешении двух масс идеальных газов, каждый из которых занимает вначале половину полного объема, он находит, что разность между энтропией смеси $S = (M_1 R_1 \ln V + M_2 R_2 \ln V)$ и энтропиями до смешения составляет постоянную величину

¹ Здесь, в отличие от оригинала, в качестве единицы количества k -го вещества принят 1 моль.

$$S - [M_1 R_1 \ln(V/2) + M_2 R_2 \ln(V/2)] = R_c \ln 2, \quad (10.1.2)$$

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

Комментируя этот результат, Гиббс отмечает: «замечательно, что значение этого выражения не зависит от рода смешиваемых газов и степени их различия»..., поскольку «величина pV/T всецело определяется числом смешиваемых молекул». Таким образом, сам Гиббс не усматривал в этом результате ничего парадоксального. Однако по мере изучения этого вопроса исследователи наталкивались на все большие и большие трудности, что и обусловило появление словосочетания «парадокс Гиббса».

В обширной литературе, посвященной этому вопросу, встречаются несколько точек зрения на самое существо этого парадокса. Ряд исследователей (М. Леонтович (1951), А. Самойлович (1955), П. Шамбадаль (1963), С. Фрайер (1973) и др.) усматривает существо парадокса в невозможности предельного перехода в выражении (10.1.1) к тождественным газам. Действительно, выражение (10.1.1) не содержит никаких параметров различия газов. Поэтому из него с необходимостью следует наличие скачка энтропии при смешении порций одного и того же газа. Сам Гиббс, придерживавшийся Больцмановской (вероятностной) трактовки энтропии, не видел в этом ничего странного, поскольку «смесь одного и того же рода газовых масс принципиально отлична от смеси газовых масс разных родов» из-за отсутствия информации, позволяющей хотя бы в принципе разделить их. Однако такой аргумент явно неприемлем с позиций термодинамики, для которой исходная информация о системе ограничивается заданием термического и калорического уравнений состояния, идентичных для идеальных газов.

Некоторые исследователи называют парадоксом саму теорему Гиббса. Согласно ей, энтропия смеси равна сумме энтропий отдельных газов, каждый из которых занимает объем всей смеси при той же температуре. Это положение обосновывалось Гиббсом с помощью мысленного эксперимента по обратимому разделению газовой смеси с использованием воображаемых полупроницаемых перегородок. Однако применение в термодинамике мысленного эксперимента для обоснования какого-либо положения допустимо лишь тогда, когда его выводы не противоречат теории (К. Путилов, 1974). Поэтому многим исследователям такое «доказательство» не казалось убедительным. Отсюда – многочисленные попытки более строгого доказательства положения об аддитивности энтропии в концепции Гиббса. Предложенные до сих пор доказательства упомянутой теоремы сводятся к двум основным группам:

а) метод полупроницаемых перегородок, которым помимо самого Гиббса пользовались Рэлей (Rauleich, 1875), Больцман (L. Boltzmann, 1878), Виедбург (A. Wiedeburg, 1894), Бик (A. Bik, 1903), Тамман (B. Tamman, 1924), Нернст (V. Nernst, 1929), П. Шамбадаль (P. Chambadal, 1963), Б. Кедров (1969) и др.

б) метод газового столба в поле тяготения, который использовали, в частности, Лоренц (H. Lorenz, 1927) и Шредингер (E. Schrödinger, 1946).

Все эти способы имели целью определение работы обратимого разделения смеси и в конечном счете явно или неявно опирались на существование идеальных перегородок, способных обеспечить так называемое «мембран-

ное равновесие» (когда давление смеси по одну сторону от мембраны уравновешивается парциальным давлением одного из компонентов по другую сторону мембраны). Характерно, что во всех мысленных экспериментах подобного рода последующие исследователи обнаруживали ряд нестрогостей и сомнительных допущений. Более того, с помощью подобных рассуждений с использованием «несимметричных» полупроницаемых перегородок (пропускающих газ только в одном направлении) были получены результаты, прямо противоположные теореме Гиббса (П. Шамбадаль, 1963). Они доказывали аддитивность энтропий компонентов, найденных при полном давлении и температуре смеси, при которой скачок энтропии не возникает вовсе.

Ряд исследователей (В. Любошиц, М. Подгорецкий, Л. Гельфер, 1971, 1975; Э. Геворкян, Р. Геворкян, 1975, 1976) занимают по отношению к парадоксу Гиббса промежуточную позицию, считая скачок энтропии вполне естественным для газов, изменяющих свои свойства дискретно. В таком случае неясно, следует ли считать различными (с точки зрения термодинамики) изотопы (вещества, отличающиеся молекулярной массой, но одинаковые по химическим свойствам), изобары (отличающиеся химическими свойствами, но имеющие одинаковую молекулярную массу), изомеры (отличающиеся только продолжительностью жизни в возбужденном состоянии), оптические антиподы (отличающиеся в оптическом отношении вследствие различной пространственной группировки молекул) и т.п.

В соответствии с отношением исследователей к парадоксу Гиббса изменяется и смысл того, что авторы понимают под его «разрешением». Подавляющее большинство исследователей принимают утверждение о существовании энтропии смешения за истинное утверждение, выглядящее необычным и неправдоподобным. Эти исследователи вслед за Гиббсом объясняют скачок энтропии при смешении принципиальной невозможностью последующего разделения смеси газовых масс одного и того же рода, принципиальным отличием физических и химических свойств газов в отношении характера их изменения (М. Планк, 1925), дискретным изменением свойств атомов (Е. Шрёдингер, 1946; Р. Кубо, 1970; А. Самойлович, 1955; А. Зоммерфельд, 1955; Л. Терлецкий, 1966; И. Базаров, 1976); наличием скачка плотности газов при смешении (Р. Лелушиер, 1975); необходимостью затраты определенной работы по созданию парциальных давлений (Б. Кедров, 1969) и т.п. Другая часть исследователей видит разрешение парадокса Гиббса в доказательстве зависимости энтропии смешения от степени различия газов (В. Любошиц, М. Подгорецкий, 1971; Ю. Варшавский, А. Шейнин, 1968; Р. Геворкян, Э. Геворкян, 1976), например, для смесей одних и тех же газов непрерывно сближающегося состава.

И лишь незначительная часть исследователей (J. Van der Vaals, F. Konstamm, 1911; P. Postma, 1927; P. Chambadal, 1963; А. Вейник, 1967; В. Casper, S. Fraier, 1973; М. Biot, 1977) к которым относится и автор (В. Эткин, 1973, 1991) отрицают существование какого-либо изменения энтропии при смешении невзаимодействующих газов, что и является наиболее радикальным разрешением указанного парадокса.

10.2. Термодинамическая недопустимость парадокса Гиббса

Уже неоднократно высказывался целый ряд аргументов, свидетельствующих о том, что парадокс Гиббса является в действительности паралогизмом – ошибочным утверждением, выглядящим правдоподобным благодаря убежденности в неизбежном возрастании энтропии в любом необратимом процессе. Здесь нет возможности воспроизвести их все. Поэтому мы ограничимся лишь теми, которые носят общий, методологический характер и потому представляются нам наиболее убедительными.

Классическую термодинамику, рассматривающую только закрытые системы, интересовало, как известно, только изменение энтропии, а не ее абсолютное значение. Это изменение энтропии в ходе какого-либо процесса не зависело от того, рассматриваем ли мы систему как смесь k -х идеальных газов или как совокупность тех же идеальных газов, разделенных подвижной теплопроницаемой перегородкой, поскольку с термостатической точки зрения все свойства системы определяются исключительно ее термическим и калорическим уравнениями состояния. Это изменение энтропии для системы произвольного и неизменного (в целом) состава определяется известным выражением

$$\Delta S = \sum_k N_k R_\mu \ln T/T_0 - \sum_k N_k R_\mu \ln p/p_0, \quad (10.2.1)$$

где T_0 , p_0 и T , p – абсолютная температура и давление смеси в начале и конце какого-либо процесса.

Из тождественности уравнений (10.2.1) для смеси или совокупности чистых газов следует, что с позиций термостатики они обладают одним и тем же числом степеней свободы. Последнее определяется числом независимых переменных состояния и равно для газов двум (термическая и механическая степени свободы). Следовательно, термодинамические свойства рассматриваемой системы (будь то смесь или совокупность чистых газов) в полной мере характеризуются двумя (термическим и калорическим) уравнениями состояния, имеющими вид:

$$pV = MRT; \quad U = C_v T, \quad (10.2.2)$$

где R , $C_v = \sum_k N_k c_{vk}$ – газовая постоянная и полная изохорная теплоемкость системы, найденные экспериментально без знания ее состава и изучения свойств каждого из ее компонентов в отдельности. В этих условиях задание любых других свойств системы, например ее состава, является излишним. Это признавал и сам Гиббс, отмечая, что для системы неизменного состава «состояние полностью характеризуется полной массой M , так что знание состава системы не является необходимым условием для построения уравнений ее состояния». Следовательно, энтропия смеси газов и энтропия составной системы как функция их состояния определяется любыми двумя параметрами ее состояния (T , p или T , V) и в силу их неизменности в процессе изобарно-изотермического смешения остается неизменной. Таким образом, с термостатической точки зрения в системе

не происходило никакого процесса, тем более что никаких энергетических эффектов при этом не наблюдалось. Действительно, совокупная система, располагающая двумя степенями свободы, еще до смешения находилась в полном (термическом и механическом) равновесии. Это хорошо понимал Гиббс, замечая, что «проблемы термодинамики относятся именно к состояниям систем, определенным столь неполным образом». Поэтому совершенно обоснована точка зрения Ван дер Ваальса (1911), который по поводу смеси изотопов заметил: «Однако с термостатической точки зрения смесь таких веществ следовало бы рассматривать как одно вещество, и, поскольку энтропия определена термостатически, нет никаких оснований говорить о возрастании энтропии при диффузии».

Другое противоречие обнаруживается при термодинамическом рассмотрении проблемы аддитивности энтропийных констант в процессе смешения. Действительно, основанием для выражения (10.1.1) послужила Гиббсу аналогия фундаментального уравнения для энтропии смеси с законом Дальтона

$$p = \sum_k M_k R_\mu T / V \quad (10.2.3)$$

По поводу уравнения (10.1.1) Гиббс замечает, что оно выражает известный принцип, согласно которому давление газовой смеси равно сумме давлений, которые имели бы компоненты этой смеси газов, если бы они существовали отдельно при том же объеме и той же температуре. Таким образом, Гиббс явным образом опирался на свойство аддитивности энтропии каждого компонента, выражаемое соотношением $S = \sum_k N_k s_k$.

Выясним теперь, удовлетворяет ли этому соотношению выражение (10.1.1), если величину s_{ok} принимать неизменной в процессах изменения состава системы. Известно, что свойство аддитивности (суммируемости) какой-либо экстенсивной величины предполагает независимость ее удельного значения от массы. Иными словами, аддитивные величины являются однородными функциями массы, т.е. удовлетворяют теореме Эйлера, имеющей применительно к энтропии вид:

$$\partial S_k(N_k) / \partial N_k = S_k(N_k) / N_k. \quad (10.2.4)$$

Выражение (10.2.4) совместимо с (10.1.1), когда производная $(\partial S_k / \partial N_k)$ не зависима от N_k . Нетрудно, однако, видеть, что при $s_{ok} = \text{const}$ энтропия S_k какого-либо компонента не удовлетворяет этому требованию. Действительно, из (10.1.1) следует

$$\partial S_k(N_k) / \partial N_k = s_k(N_k) - R_\mu, \quad (10.2.5)$$

т.е. является функцией N_k . Следовательно, принятие Гиббсом величины s_{ok} за постоянную величину, имеющую одинаковое значение до и после смешения, необоснованно.

Еще одним противоречием является обнаруженная Б. Кедровым (1969) зависимость изменений энтропии смеси идеальных газов от пути процесса. Пусть в сосуде А находится смесь из двух молей водорода H_2 и

двух молей хлора Cl_2 . Сосуд содержится в темноте, так что химическая реакция в нем практически «заторможена». Разделим эту смесь перегородкой на две равные части и в одной из них путем освещения вызовем изобарно-изотермическую химическую реакцию с образованием двух молекул HCl . В результате химической реакции энтропия этой части системы изменится на некоторую величину ΔS_x . Устраним теперь перегородку между первой половиной системы, содержащей смесь H_2 и Cl_2 , и второй половиной, содержащей газ HCl . В силу того, что газы в обеих половинах сосуда различны, по теории смешения Гиббса произойдет увеличение энтропии системы на некоторую величину $\Delta S_{\text{см}}$. Осветим теперь обе половины сосуда – произойдет дальнейшая реакция с образованием еще одного моля HCl и дальнейшим изменением энтропии на ΔS_x . Суммарное изменение энтропии в трех указанных процессах, приведших к образованию двух молей HCl , равно $2\Delta S_x + \Delta S_{\text{см}}$. Однако те же два моля HCl можно было получить, освещая сразу всю смесь, т.е. не производя ее разделения с последующим смешением. В таком случае энтропия смеси изменилась бы, очевидно, только на величину $2\Delta S_x$. Поскольку начальное и конечное состояние системы и тепловой эффект реакции в обоих вариантах были одинаковы, налицо противоречие.

Следующее противоречие обнаруживается при использовании энтропии смешения для подсчета потерь технической работоспособности систем (их эксергии) Ex при смешении газов. Согласно теории смешения Гиббса, которая не содержит никаких параметров различия газов, потеря эксергии $\Delta Ex_{\text{см}}$ при смешении веществ, находящихся в идеально-газовом состоянии (т.е. подчиняющихся уравнению Клапейрона), определяется исключительно энтропией смешения $\Delta S_{\text{см}}$ и температурой окружающей среды T_o , и не зависит от химической природы смешиваемых веществ:

$$\Delta Ex_{\text{см}} = T_o \Delta S_{\text{см}}. \quad (10.2.6)$$

Рассмотрим, однако, топливный элемент, на электроды которого раздельно подается, например, кислород и водород под небольшим давлением (так, чтобы их состояние не отличалось от идеально-газового). В обратимых топливных элементах химическое сродство реализуется, как известно, в виде работы электрического тока, которая в идеале равна величине химического сродства A_r . Осуществим теперь частичное или полное смешение кислорода и водорода перед подачей их к электродам топливного элемента, т.е. будем подавать на них не чистые газы, а некоторую водородно-кислородную смесь. Подобные опыты осуществлялись неоднократно и приводили, как известно, к снижению напряжения, развиваемого топливным элементом, вплоть до полного исчезновения тока во внешней цепи. Следовательно, действительные потери работоспособности топливных элементов зависят от природы смешиваемых газов (их химического сродства) достигают величины 100 %, когда реакция становится термодинамически необратимой. Этот пример замечателен еще тем, что позволяет различить потери в процессе смешения и в ходе дальнейших химических превращений. Согласно ему, основные потери возникают не

в процессе смешения газов, а в последующей за этим химической реакции, которая вследствие этого становится термодинамически необратимой. Поэтому правильнее было бы говорить в данном случае не о потерях при смешении, а о потерях *вследствие* смешения.

Неприемлемость результата, полученного Гиббсом, выявляется и при оценке работоспособности какого-либо вещества, концентрация которого отличается от концентрации его же в окружающей среде¹. Классическая термодинамика в соответствии с теорией Гиббса дает следующее выражение для эксергии рабочего тела в потоке Ex_p (J. Szargut, R. Petela, 1968):

$$Ex_p = H - H_0 - T_0(S - S_0) + R_c T_0 \sum_k \ln p_k / p_{ok}, \quad (10.2.7)$$

где H , H_0 и S , S_0 – энтальпии и энтропии рабочего тела (газа) в исходном состоянии и в состоянии равновесия с окружающей средой; p_k , p_{ok} – парциальные давления i -го вещества в исходной смеси и в окружающей среде.

Последнее слагаемое этого выражения определяет так называемую «химическую» (точнее, концентрационную) эксергию, обусловленную разностью парциальных давлений k -х веществ в системе p_k и окружающей среде p_{ok} . Предполагается, что она может быть реализована с помощью полупроницаемых перегородок, позволяющих обратимым изотермическим путем расширять газ от давления p_k до давления p_{ok} в расширительной машине с получением тепла из окружающей среды и совершением полезной внешней работы.

Как следует из этого выражения, эксергия единицы массы какого-либо идеального газа не зависит от его химической природы и стремится к бесконечности по мере понижения его концентрации в окружающей среде. Неприемлемость такого следствия очевидна.

Таким образом, оценивая подход Гиббса к теории смешения газов, приходится признать, что он не дает ответа не только на важнейший вопрос о критериях различия или тождественности смешиваемых газов, но и на теоретическую величину работы, которую надо затратить на разделение смеси. Опыт показывает, что работа разделения газов даже без учета несовершенства аппаратуры тем больше, чем меньше различие между компонентами смеси. В частности, при изготовлении ядерного горючего путем разделения газовой смеси, содержащей 99.3 % $U^{238}F_6$ и 0.7 % $U^{235}F_6$ требуется теоретически (с учетом энтропии смешения) 0.023 кВтч энергии на 1 кг второго компонента. Однако действительная затрата энергии достигает $1.2 \cdot 10^6$ кВтч, т.е. приблизительно в пятьдесят миллионов раз больше (J. Ackeret, 1959). Таким образом, энтропия смешения Гиббса не может служить основой даже для приблизительной оценки теоретической работы разделения смеси.

¹ Это позволяет в принципе построить двигатель, использующий разность этих концентраций.

10.3. Смещение начала отсчета энтропии в процессе смешения как причина ее «скачка»

Далеко не все исследователи парадокса Гиббса связывали его с переходом к исследованию открытых систем в концепции Гиббса. Действительно, если рассматривать энтропию смеси идеальных газов или составной системы с позиции «догиббсовской» термодинамики закрытых систем как функцию состава, т.е. $S = S(T, P, N_k)$, то энтропия в процессе смешения останется неизменной, поскольку температура, давление и числа молей N_k (массы M_k) всех компонентов системы остаются при этом неизменными. Иными словами, при рассмотрении процесса диффузии в ее изначальном смысле как процесса выравнивания концентраций в закрытой системе энтропия остается неизменной, несмотря на необратимость этого процесса.

Рассмотрим теперь процесс изобарно–изотермического смешения в концепции Гиббса, который рассматривал его как процесс изменения состава каждой из открытых подсистем вследствие обмена между ними k -ми веществами (т.е. как процесс массообмена между ними). В таком случае вследствие появления дополнительных степеней свободы (связанных с обменом k -ми веществами) полный дифференциал энтропии системы принимает вид:

$$dS = (\partial S/\partial T)dT + (\partial S/\partial p)dp + \sum_k (\partial S/\partial N_k)dN_k. \quad (10.3.1)$$

Первая и вторая частная производные энтропии в этом выражении определяются в условиях постоянства состава и массы всей системы ($M_k = \text{const}$, $\sum_k M_k = \text{const}$) и могут быть найдены из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики закрытых систем. В частности, для производной энтропии по температуре из (10.1.1) с привлечением калорического уравнения состояния (10.2.2) находим:

$$(\partial S/\partial T)_{V,N} = C_v/T; (\partial S/\partial P)_{T,N} = -MR_c/P. \quad (10.3.2)$$

Что же касается производной $(\partial S/\partial N_k)_{T,V}$, то она не может быть определена только на основании законов термодинамики закрытых систем. Для ее нахождения необходимо привлечь соотношение (6.5.1). Из него следует, что

$$(\partial S/\partial N_k)_{T,V} = s_k, \quad (10.3.3)$$

где s_k – парциальная молярная энтропия k -го компонента, т.е. величина, характеризующая возрастание энтропии S открытой системы при изобарно-изотермическом вводе в нее одного моля k -го вещества и неизменном числе молей других, j -х веществ ($k \neq j$).

Таким образом, в открытых системах выражение полного дифференциала энтропии $S = S(T, P, N_k)$ имеет вид:

$$dS = (C_v/T)dT + (MR/V)dV + \sum_k s_k dN_k. \quad (10.3.4)$$

Интегрирование этого выражения от произвольного начального состояния с энтропией S_0 в предположении постоянства C_v и с учетом очевидного при $N = \text{const}$ соотношения $dV/V = dv/v$ приводит к выражению

$$S = C_v \ln T + NR_\mu \ln v + \sum_k s_k dN_k + S_0. \quad (10.3.5)$$

Это выражение отличается от предложенного Гиббсом (10.1.1) наличием в нем третьего члена правой части, отражающего изменение энтропии при смешении газов. Им-то и пренебрег Гиббс, интегрируя выражение (10.3.4) только по переменным T и V . В результате он определил энтропию с точностью до некоторой функции состояния $S_0(N_k)$, т.е. получил не энтропийную константу, а некоторую функцию состава как сумму двух последних членов правой части выражения (10.3.5). Эта величина с необходимостью изменяется в процессе смешения по мере диффузии k -х газов.

Несложно показать, что в процессе смешения в концепции Гиббса одновременно и в равной мере изменяются как энтропия смеси, так и начало ее отсчета, т.е. величина $S_0(N_k)$.

Рассмотрим ту самую составную систему, которой пользовался Кедров в мысленном эксперименте со смешением H_2 и Cl_2 . Положим вслед за Гиббсом $s_{ok} = 0$, $S_0 = 0$. Переведем данную систему произвольным квазистатическим (например, изохорным) процессом в состояние с температурой T_1 и объемом V_1 . Энтропия системы при этом возрастет на величину $\Delta S_{0-1} = \sum_k N_k R_\mu \ln T_1/T_0$. Устраним теперь перегородку и осуществим изобарно-изотермическое смешение, в котором объем системы останется неизменным ($V_1 = V_2$), а энтропия, в соответствии с теорией Гиббса, возрастет на некоторую величину $\Delta S_{см}$ и станет равной $S_2 = S_1 + \Delta S_{см}$. Охладим теперь полученную смесь до состояния с температурой $T_3 = T_0$. Теперь энтропия уменьшится на величину $\Delta S_{2-3} = -\Delta S_{0-1}$. Система вновь вернулась в состояние с той же температурой и объемом, однако теперь энтропия в этом состоянии (которое мы приняли за начальное) равна $S_3 = S_2 + \Delta S_{2-3} = S_0 + \Delta S_{см}$. Таким образом, значение энтропии смеси при параметрах начала отсчета изменилось точно на ту же величину энтропии смешения! Иными словами, *в процессе диффузии, рассматриваемой в концепции Гиббса, скачок испытывает не энтропия, а начало ее отсчета!* Иного результата не следовало и ожидать, поскольку энтропия смешения Гиббса не зависит от температуры, и следовательно, одинакова как в текущем состоянии, так и в произвольном начале ее отсчета. В самом деле, применяя выражение (18.1.1) к произвольному началу отсчета энтропии, любой непредвзятый исследователь придет к выводу, что это начало отсчета также претерпело точно такой же скачок. Таким образом, скачок энтропии, если он действительно имеет место, в равной степени относится и к началу отсчета энтропии, поскольку этот скачок зависит лишь от соотношения объемов смешиваемых газов до и после смешения. Однако, справедливости ради, надо отметить, что во времена Гиббса проблема выбора начала отсчета энтропии и определения абсолютного значения энтропии, приведшая к установлению третьего начала термодинамики, еще не возникала. Именно это обстоятельство и послужило, на наш взгляд, причиной возникновения парадокса Гиббса. Казалось бы, этого не могли не заметить после-

дующие поколения исследователей, знавшие третий закон термодинамики, поскольку именно он устанавливает начало отсчета энтропии всех конденсированных веществ. В самом деле, согласно третьему началу термодинамики, «по мере приближения температуры к абсолютному нулю энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах 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» (И. Базаров, 1976). Таким образом, скачок начала отсчета энтропии, являющийся следствием рассмотрения процесса смешения в концепции Гиббса, приводит к противоречию с третьим началом термодинамики. Это обстоятельство, не отмеченное, насколько нам известно, другими исследователями, и обнаруживает паралогизм парадокса Гиббса.

В свете изложенного становится понятным, почему одни исследователи приходили путем мысленных экспериментов к необходимости рассчитывать энтропию смеси по полному объему смеси и парциальному давлению компонентов, а другие – по полному давлению и температуре смеси. Дело в том, что обе эти точки зрения в равной мере справедливы и применимы, поскольку ни та, ни другая не приводят к возникновению скачка энтропии при смешении не взаимодействующих газов.

Следовательно, и с позиций энергодинамики вывод Гиббса о скачкообразном возрастании энтропии при смешении идеальных газов предстает как ошибочное утверждение, обусловленное произволом в выборе начала отсчета энтропии открытых систем, т.е. нарушением третьего начала термодинамики. Этот результат показывает, что в термодинамике парадокс Гиббса не имеет места, какое бы содержание мы в него ни вкладывали. Что же касается статистической и информационной энтропии, то здесь этот скачок не является чем-то парадоксальным, поскольку число возможных перестановок частиц зависит от того, считаем ли мы газы тождественными или различимыми.

10.4. Энергодинамическая теория процессов смесеобразования

Теория смешения газов должна дать решение двух проблем: нахождение полезной (свободной) энергии конкретной смеси и величины работы, которая необходима для их разделения. Ответ, который дает теория смешения Гиббса, не решает ни одной из этих задач. Это и побуждает к рассмотрению этого вопроса с позиций энергодинамики. Последняя рассматривает смешение как необратимый процесс выравнивания концентраций компонентов по объему системы, оставляющий их количество для системы в целом неизменным. Это соответствует точному значению термина «диффузия» (от латинского *diffusion* – растекание). Такое перераспределение компонентов сопровождается изменением момента их распределения k -х веществ Z_k . Как и всякий необратимый процесс, он может поддерживаться воздействием извне, например, путем ввода k -х веществ через границы системы. Однако он независим от процесса переноса этих веществ через границы системы (диффузии через границы), т.е. от диффузии в концеп-

ции Гиббса. Последнюю во избежание путаницы мы назвали ранее *избирательным массообменным* системы. Этот процесс сопровождается изменением массы всей системы $M = \sum_k M_k$ или числа молей в ней $N = \sum_k N_k$. В отличие от него, диффузия оставляет M и N неизменными. Действительно, выравнивание распределения компонент смеси можно осуществить и в отсутствие переноса веществ через границы системы, как это происходит, например, под влиянием электрического или центробежного полей. Таким образом, смешение – это особый, качественно отличный и несводимый к другим необратимый процесс, и его нельзя рассматривать путем «подгонки» под какой-либо другой процесс.

Координатой процесса диффузии k -го независимого вещества является момент его распределения $\mathbf{Z}_k$, а движущей силой $\mathbf{X}_k$ – градиент концентрации потенциала компонента, который определяется условиями однозначности процесса смешения и, согласно п. 9.1, имеет смысл отрицательного градиента диффузионного, осмотического и т.п. потенциала. Процесс диффузии необратим и сопровождается тепловыми и объемными эффектами, приводящими к возникновению внутренних источников энтропии и объема. Чтобы найти эти источники, представим энтропию и объем смеси S и V через их парциальные молярные величины s_k и v_k :

$$S = \sum_k N_k s_k; \quad V = \sum_k N_k v_k, \quad (10.4.1)$$

и, учитывая выражение (9.1.3), находим:

$$\Delta S_{\text{см}} = \sum_k N_k (s_k - s_{k0}); \quad \Delta V_{\text{см}} = \sum_k N_k (v_k - v_{k0}). \quad (10.4.2)$$

Фигурирующая в этом выражении величина $(s_k - s_{k0})$ характеризует изменение энтропии k -го чистого вещества s_{k0} в процессе смесеобразования, а соответствующая ей теплота

$$q_k^* = T(s_k - s_{k0}) \quad (10.4.3)$$

– тепловые эффекты, возникающие при смешении взаимодействующих компонентов¹. Эти эффекты обусловлены отличием парциальной молярной энтропии (определяемой действительным приращением энтропии смеси s_k при изобарно-изотермическом вводе единицы этого вещества) и энтропией s_{k0} , привнесенной извне молекулами чистого k -го вещества. Последнее означает, что величина принадлежит, следовательно, к термодинамическим функциям смешения. Аналогичным образом разность $\sum_k N_k (v_k - v_{k0})$ характеризует объемные эффекты, возникающие при смешении взаимодействующих компонентов, а величина

$$w_k^* = p(v_k - v_{k0}) \quad (10.4.4)$$

¹ В теории необратимых процессов (ТНП) величина q_k^* вводится как один из коэффициентов переноса L_{kj} , а ее трактовка как энергии, переносимой молекулами k -го вещества в отсутствие градиента температуры, становится возможной лишь «апостериори» (по результатам экспериментов).

– работу объемной деформации, сопровождающую эти эффекты. Для не-
взаимодействующих веществ ($s_k - s_{k0}$; $v_k - v_{k0}$) тепловые и объемные эффекты
при вводе k -го вещества отсутствуют ($q_k^* = w_k^* = 0$), что подтверждает сделан-
ный выше вывод об отсутствии энтропии смешения идеальных газов.

Таким образом, мерой необратимости процесса смешения могут слу-
жить тепловые и объемные эффекты q_k^* и w_k^* , описываемые выражениями
(10.4.3) и (10.4.4). Эти соотношения позволяют ответить на все вопросы,
поставленные выше перед термодинамической теорией смешения. Соглас-
но им, теоретическая работа разделения смеси зависит от природы разде-
ляемых газов и для невзаимодействующих газов обращается в нуль вместе
с разностью $s_k - s_{k0}$. Это обстоятельство приводит к необходимости раз-
личать векторную и скалярную стадию процесса диссипации энергии.
Поясним сказанное на примере топливного элемента, реализующего хими-
ческое сродство реагентов в форме электрической работы. Если перед
подачей реагентов на электроды топливного элемента допустить их полное
смешение, ЭДС топливного элемента упадет, как известно, до нуля. Про-
цесс смешения имеет векторную природу соответственно тензорному рангу
его координат $\mathbf{Z}_k$. Хотя эта стадия необратима и сопровождается объемны-
ми и тепловыми эффектами смешения, она лишь ненамного изменяет ве-
личину химического сродства реагентов. Однако эта стадия приводит к
тому, что последующая гомогенная химическая реакция становится термо-
динамически необратимой и сопровождается не разделением зарядов и
совершением полезной работы, а выделением эквивалентного этой работе
количества тепла. Таким образом, к утрате работоспособности привело
самопроизвольное установление пространственной однородности химиче-
ски реагирующей системы, а не сама последующая химическая реакция.
К началу этой реакции химическая энергия оказалась уже рассеянной, и ей
оставалось только лишь превратиться в тепловую. Иными словами, хими-
ческая энергия реагирующей смеси уже оказалась менее упорядоченной,
чем исходная энергия пространственно разделенных реагентов. Это связано
с тем, что вместо макронеоднородной системы мы получили микронеодно-
родную, различающуюся лишь структурой (конфигурацией) составляющих
ее молекул и атомов. Однако это еще не тепловая энергия продуктов реак-
ции! Таким образом, мы приходим к необходимости различать макрофизи-
ческую стадию процесса диссипации, связанную с исчезновением про-
странственной неоднородности системы (математически это выражается
«скаляризацией» процесса, т.е. утратой его векторной природы), и стадию
микрофизическую, связанную с уменьшением масштаба неоднородности
вплоть до получения тепловой формы энергии. Если воспользоваться урав-
нением баланса векторов смещения (2.6.2), то первую стадию можно
охарактеризовать величиной

$$W^{\pi} = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d_u \mathbf{R}_j, \quad (10.4.5)$$

которую можно назвать «макроработой диссипации».

Вторая, микрофизическая стадия процесса диссипации отражает де-
струкцию химически реагирующей системы. Эта стадия также сопровож-
дается совершением внутренней «работы дисгрегации» (в терминологии

Р. Клаузиуса). Однако эта работа носит уже скалярный характер и должна быть охарактеризована как неупорядоченная. Именно эта работа в соответствии с (14.2.3) определяет убыль свободной энергии химически реагирующей смеси. В общем случае к этой категории работ следует отнести не только работу скалярной химической реакции, но и любую работу, связанную с перестройкой его молекулярной, кристаллической, кластерной и т.п. структуры.

Следовательно, стандартное сродство гомогенной химической реакции расходуется частично на приготовление реакционной смеси (векторная стадия процесса, не подчиняющаяся стехиометрическим соотношениям), а затем – на проведение собственно химической реакции (В. Эткин, 1991). Возможно, это и является причиной, по которой стандартное сродство реакции не может выполнять роль ее термодинамической силы (Г. Гладышев, 1991). Во всяком случае, возможность различать тепловые эффекты смешения и последующей химической реакции может послужить стимулом для последующих исследований.

Глава 11

ПАРАЛОГИЗМ ТЕОРИИ «ТЕПЛОВОЙ СМЕРТИ» ВСЕЛЕННОЙ

Среди мировоззренческих проблем классической термодинамики вывод о неизбежности тепловой смерти Вселенной занимает ведущее место. Эта проблема уже не раз была предметом острых дискуссий как физиков, так и философов. В этой главе мы рассмотрим этот вопрос с более общих позиций энергодинамики и постараемся вскрыть истоки того заблуждения, которое привело к концепции тепловой смерти Вселенной, противоречащей сегодняшней картине мира.

11.1. Происхождение и сущность теории «тепловой смерти» Вселенной

Автором теории тепловой смерти Вселенной является основоположник термодинамики Р. Клаузиус, который пришел к такому выводу на основании сформулированного им принципа возрастания энтропии. Само по себе понятие энтропии было введено им в связи с необходимостью отыскания координаты процесса обратимого теплообмена, т.е. физической величины, с необходимостью изменяющейся в этом процессе и остающейся неизменной в его отсутствие. Так бы и оставаться этой величине в скромной роли одного из независимых аргументов энергии системы. Однако Клаузиус заметил, что в отличие от других координат состояния (массы, объема, заряда, импульса) энтропия не остается неизменной в изолированных системах и самопроизвольно возрастает по мере приближения таких систем к равновесию. Это необычное свойство энтропии как единственной известной на то время несохраняющейся величины до поры до времени удерживало Клаузиуса от публикации результатов своего ис-

следования. Однако стремление использовать это свойство энтропии для отыскания критериев эволюции и равновесия термодинамических систем привели к тому, что Клаузиус не только возвел принцип возрастания энтропии в ранг второго закона термодинамики, но и распространил его на всю Вселенную. Такая экстраполяция принципа возрастания энтропии ярче всего проявилась в его крылатой фразе: *«Энергия Вселенной неизменна. Энтропия Вселенной возрастает»*. Современники Клаузиуса сразу усмотрели в этом выводе далеко идущие последствия, начиная от признания божественного «сотворения Вселенной» и кончая неизбежностью ее «тепловой смерти». Немалому числу исследователей такая экстраполяция принципа возрастания энтропии уже в то время казалась крайне неубедительной (Я.М. Гельфер, 1979). Однако несмотря на периодически возникающие жаркие дискуссии по этому поводу статус принципа возрастания энтропии практически не изменился. В этой связи представляет интерес выяснить, каким образом энтропия из независимого параметра равновесной системы, не изменяющегося в адиабатических процессах, превратилась в функцию неравновесного состояния Вселенной в целом.

Одной из этих причин является, как ни странно, отсутствие других, не зависящих от энтропии критериев эволюции термодинамических систем. Известно, что реальные процессы, протекающие с конечной скоростью, представляют собой последовательность неравновесных состояний. Неизбежные в таком случае процессы релаксации вызывают самопроизвольные изменения параметров состояния. Впервые это обстоятельство нашло отражение в уравнении баланса энтропии (4.3.2) и явилось основанием для провозглашения принципа возрастания энтропии. Теперь мы имеем возможность показать, что аналогичный принцип можно выдвинуть и в отношении других координат состояния поливариантной системы, не обладающих свойством сохранения в изолированных системах.

Как мы показали в главе 9, кпд любой циклической машины, преобразующей энергию какого-либо источника, подчиняется тем же закономерностям, что и для тепловой машины. В таком случае тот ход рассуждений, который применил Клаузиус при обосновании принципа возрастания энтропии (глава 4), можно распространить и на нетепловые машины. Рассмотрим произвольный цикл нетепловой машины, заменив на рис. 4.1 координаты T и S на Ψ_i и Θ_i . Следуя Клаузиусу, разобьем этот цикл серией вертикальных линий (аналогов адиабаты) на ряд элементарных обратимых циклов, подобных циклу Карно. В каждом из таких циклов подвод энергии U_i' осуществляется при постоянной величине потенциала ψ_i' , а отвод энергии данного рода U_i'' — при постоянном значении ψ_i'' . Тогда в соответствии с (9.5.5) кпд элементарного цикла будет определяться соотношением:

$$\eta_i = W_j/U_i' = 1 - \psi_i''/\psi_i'. \quad (11.1.1)$$

Примем вслед за Клаузиусом, что кпд η_i любой необратимой машины меньше, чем у обратимой (при тех же значениях потенциала источника и приемника энергии 1-го рода ψ_i' и ψ_i''). В таком случае в соотношении (11.1.1) знак равенства должен быть заменен неравенством:

$$\eta_i \equiv 1 - dU_i''/dU_i' < 1 - \psi_i''/\psi_i' . \quad (11.1.2)$$

Учитывая знаки $U_i' < 0$; $U_i'' > 0$, на основании (11.1.2) имеем $dU_i'/\psi_i' + dU_i''/\psi_i'' > 0$, т.е.

$$d\Theta_i > dU_i/\psi_i. \quad (11.1.3)$$

Таким образом, энтропия является отнюдь не единственным параметром, самопроизвольно изменяющимся вследствие необратимости. Таким же образом ведут себя, в частности, массы k -х веществ M_k (вследствие фазовых переходов и химических реакций), их импульсы $M_k v_k$ (вследствие затухания относительного движения), объем V (при расширении в пустоту), векторы поляризации $\mathbf{P}$ и намагничивания $\mathbf{M}$ (вследствие релаксации) и т.д. Поэтому прав А. А. Гухман (1947), говоря о том, что энтропия стала критерием эволюции только в силу ряда исторических причин. Этому способствовал ряд других заблуждений, изложенных ниже.

11.2. Искажение связи энтропии с диссипацией и необратимостью

Необратимость давно стала «камнем преткновения» многих физиков и философов. Одни из них считают ее результатом взаимодействия большого числа обратимых элементарных процессов, другие связывают ее с невоспроизводимостью граничных и начальных условий, третьи – с некоммутативностью процедуры измерений и невозможностью в связи с этим возврата в исходное состояние, четвертые – с нарушением симметрии некоторых физических законов при перемене знака времени, пятые – со статистической природой времени и т.д. Между тем основоположники термодинамики Р. Клаузиус и В. Томсон понимали необратимость лишь как следствие утраты системой работоспособности (снижения КПД тепловых машин). Эта необратимость является следствием диссипации энергии с переходом ее упорядоченных форм в тепловую. Всякий диссипативный процесс такого рода необратим постольку, поскольку «рассеянная» теплота не может быть целиком превращена в работу. Мы будем называть такую необратимость термодинамической. Именно к таким необратимым процессам относится принцип возрастания энтропии в термодинамике.

Иного рода необратимость, связанная с «ветвлением траектории» (К. Денбиг, 1989). Если бы система обладала единственной степенью свободы, и все протекающие в ней процессы вызывались единственной движущей силой, то их траектория описывалась бы единственной линией. В таком случае для возврата системы в исходное состояние было бы достаточно обратить знак этой единственной силы. Однако для систем со многими степенями свободы в соответствии с теорией необратимых процессов при протекании какого-либо нестатического процесса преодолеваются все имеющиеся в системе термодинамические силы того же тензорного ранга. При этом в зависимости от природы преодолеваемых сил (механические, электрические, химические, поверхностные, магнитные и т.п.) происходят процессы превращения энергии не только в тепловую, но и в другие

ее формы. В таком случае даже в отсутствие диссипации обращение знака движущей силы любого из этих процессов уже не позволит возвратиться к началу процесса. Для этого потребуются уже обращение знака и величины всех термодинамических сил, преодолеваемых в ходе прямого процесса. Это в общем случае невозможно, поскольку в любом обратном процессе наблюдается то же «ветвление» траекторий, как и в прямом процессе. В результате вместо одной линии мы получаем все более запутанный клубок таких линий. Вследствие этого поливариантные системы, подверженные действию многих сил, могут развиваться необратимо (т.е. односторонне), никогда не возвращаясь точно в исходное состояние. Именно таково, по современным представлениям, развитие Вселенной.

Далее, необратимость может явиться следствием предельного перехода к бесконечному числу частиц вследствие невозможности восстановить их первоначальное распределение. Наконец, необратимость может возникнуть в системе бесконечных размеров типа Вселенной вследствие того, что «сигнал» не возвращается в систему или возвращается в нее с задержкой.

Таким образом, современное содержание понятия необратимости много шире его трактовки Клаузиусом и Томсоном. Эту широту и философское звучание понятию необратимости придал М. Планк, который понимал под ней «невозможность вернуть всю природу в то состояние, в котором она находилась к началу процесса» (М. Планк, 1935). В этом его требовании слились воедино различные аспекты проблемы необратимости. С общенаучной точки зрения необратимы все процессы, подчиняющиеся причинно-следственным отношениям, ибо следствие не может породить причину. Со статистико-механической точки зрения необратимы все процессы, увеличивающие вероятность состояния. С позиций теории информации необратимы все процессы, сопровождающиеся снижением определенности наших знаний о состоянии системы. В термодинамике необратимы все процессы, приводящие к превращению упорядоченных форм энергии в тепловую. Объем этих понятий различен. Поэтому следует различать необратимость термодинамическую, связанную с ростом термодинамической энтропии; статистическую, обусловленную ростом статистической энтропии, и необратимость информационную, связанную с ростом информационной энтропии. В смешении этих аспектов необратимости и соответствующих им понятий энтропии и кроются, на наш взгляд, гносеологические корни тех заблуждений, которые привели к абсолютизации принципа возрастания энтропии и к выводу о неизбежной «тепловой смерти Вселенной».

Итак, трактовка энтропии как антипода понятий «организация», «упорядоченность», «сложность» и т.п. не только исказило истинную связь этого понятия с необратимостью и диссипацией, но и привело к невероятной путанице понятий. Эта путаница послужила причиной целого ряда паралогизмов термодинамики. Некоторые из них рассмотрены в настоящей книге.

11.3. Неадекватность термодинамической и статистико-информационной энтропии

В мировой литературе едва ли найдется еще одно понятие, которое вызвало бы столько же споров, кривотолков и инсинуаций, как энтропия. Об энтропии написаны десятки книг и сотни статей. Это понятие давно перешагнуло границы физики и проникло в самые сокровенные области человеческой мысли. Появилась статистическая, информационная, математическая, лингвистическая, интеллектуальная и т.п. энтропии. Невероятно запутанные трактовки этого понятия привели к столь тесному переплетению истины и заблуждений, что к настоящему времени стало практически невозможно вскрыть его исторические, гносеологические и прагматические корни. К тому же отсутствие альтернативы понятию энтропии делало эту задачу бесперспективной. Однако с введением более универсального, физического более наглядного и более удобного в практическом использовании критерия упорядоченной энергии как обобщения понятия свободной энергии Гиббса на открытые поливариантные системы появилась надежда раз и навсегда сбросить путы, связанные с понятием энтропии и ее кривотолками.

Как было показано в главе 4, энтропия является всего-навсего одной из независимых координат состояния, служащей экстенсивной мерой количества хаотического движения в системе. Эта величина состоит в таком же соотношении со связанной энергией Гельмгольца TS , как и количество упорядоченного движения Mv – с его «живой силой» Mv^2 (удвоенной кинетической энергией). Количество хаотического движения изменяется только в теплопроцессе¹, в то время как энергия системы – в результате любых процессов в ней. Количество внутренней тепловой энергии U_T или связанной TS энергии изменяется вследствие подвода тепла Q извне или выделения в системе теплоты диссипации Q^D . Однако выделение Q^D и связанный с этим рост энтропии – всего лишь часть изменений состояния, обусловленных диссипацией энергии. В частности, при резании металлов или дроблении твердых материалов часть совершаемой при этом работы затрачивается на деструкцию материала и изменение их поверхностной (потенциальной) энергии. В результате коэффициент выхода тепла (отношение выделившегося тепла к затраченной работе) в таких процессах оказывается меньшим единицы. Следовательно, диссипация энергии (уменьшение ее свободной (превратимой) части может превышать количество выделившегося тепла и потому не определяется только возрастанием энтропии. Казалось бы, этим и исчерпывается вопрос об энтропии как об одном из параметров, возрастающих при диссипации энергии. Однако в 1911 г. Л. Больцман, справедливо не желавший смириться с неизбежностью «тепловой смерти Вселенной», предложил иное обоснование этого принципа. Оно исходило из предположения, что возрастание энтропии в необратимых процессах отражает стремление природы к более вероятному состоянию. В случае идеального газа невзаимодействующих частиц это соответствует такому распределению их по скоростям, которое реализуется наибольшим

¹ Напомним, что под «теплопроцессом» мы вслед за К. М. Путиловым понимаем процесс, связанный с изменением внутренней тепловой энергии (см. главу 4).

числом способов (т.е. наиболее вероятно). В таком случае зависимость между энтропией S и упомянутой «термодинамической вероятностью состояния» $\dot{W}$ имеет вид

$$S = k_B \ln \dot{W}, \quad (11.3.1)$$

где k_B – константа, названная впоследствии именем Больцмана.

Согласно этому выражению, энтропия термодинамических систем пропорциональна логарифму вероятности их состояния $\dot{W}$. Основным допущением при выводе выражения (11.3.1) явилось предположение, что наиболее вероятное распределение каких-либо частиц по скоростям является одновременно и равновесным. Основанием для этого послужило то, что обе названные величины (энтропия S и термодинамическая вероятность состояния $\dot{W}$) аддитивны и достигают экстремума в состоянии равновесия. Поскольку же наибольшему значению $\dot{W}$ соответствует состояние «молекулярного хаоса», энтропия в концепции Больцмана приобрела смысл меры неупорядоченности состояния системы. Так, в результате интуитивных представлений о тепловом равновесии энтропия из координаты обратимого теплообмена превратилась во всеобщую меру «хаоса».

В связи с этим естественен вопрос, в какой мере вообще обоснован принцип Больцмана, предполагающий пропорциональность энтропии логарифму вероятности состояния? Ведь из наличия корреляции между этими величинами вовсе не следует, что они связаны однозначной функциональной зависимостью типа (11.3.1). К тому же энтропия – не единственная величина, самопроизвольно изменяющаяся в одном направлении. Точно так же изменяются в изолированной системе многие из независимых координат Θ_i , а также такие функции состояния, как энергия Гельмгольца F и Гиббса G , которые гораздо полнее отражают изменение, чем связанная энергия TS . К тому же они, в отличие от энтропии, изменяются в том же направлении, что и «интеграл столкновений» Больцмана. Казалось бы, именно их и следовало бы связывать с вероятностью состояния, а не энтропию как один из независимых аргументов этих характеристических функций. Кроме того, вовсе не факт, что термодинамическое равновесие можно отождествить с состоянием, характеризующимся максимальным числом перестановок молекул.

Подобных вопросов к Л. Больцману возникает, вообще говоря, множество (П. Шамбадаль, 1967). Все они свидетельствуют о том, что энтропия стала мерой «хаоса» только в силу субъективных причин.

Мы не будем обсуждать здесь вопрос, в какой мере допустимо вообще «обоснование» феноменологической (т.е. базирующейся на опыте) термодинамики методами статистической механики, в которой «имеется много неясностей» (Р. Кубо, 1968). Не будем выяснять также, насколько соответствует исходным принципам термодинамики «принцип Больцмана», отождествляющий термодинамическую энтропию с логарифмом вероятности состояния, и насколько корректны те предположения, которые лежат в основе статистической энтропии Больцмана. Отметим только различия в их физическом смысле и поведении. Начнем с того, что в термодинамике энтропия является носителем тепловой формы движения, т.е.

величиной, способной передаваться через границы системы в процессе теплообмена или массообмена между ней и окружающей средой. Это обстоятельство в термодинамике неравновесных процессов отражается понятием «потока энтропии», аналогичного потоку вещества, заряда и т.п. Говорить же о переносе через границы системы «вероятности состояния» совершенно бессмысленно. Далее, как показывает математическое моделирование процессов смешения, тенденция к возрастанию вероятности распределения частиц в этом процессе возникает уже при числе молекул, равном или большем трех при сколь угодно малом взаимодействии между ними, т.е. в условиях, когда совершенно неуместно говорить вообще о термодинамической системе. Поэтому достижение наиболее вероятного состояния еще не является достаточным признаком термодинамического равновесия. Иными словами, равновесие и хаос – понятия различимые. Особое место в этом плане занимают метастабильные состояния, которые не соответствуют максимуму вероятности, однако являются разновидностью равновесных состояний.

В качестве дополнительных примеров различного поведения термодинамической и статистической энтропии можно привести также самопроизвольное образование кристаллов льда в переохлажденной жидкости или выпадение осадка в пересыщенном растворе, сопровождающиеся упорядочением ее структуры (т.е. понижением энтропии Больцмана и Гиббса), и одновременно – повышением температуры и возрастанием энтропии термодинамической. Недавно ученые из университета имени Фурье и института Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция) получили вещество, которое затвердевает при нагреве и плавится при охлаждении, т.е. ведет себя прямо противоположно статистической энтропии. Наконец, при помещении системы в поле внешних потенциальных сил ее состояние также становится более упорядоченным, в то время как термодинамическая энтропия остается при этом неизменной (ибо воздействие таких сил является адиабатическим). Отличие термодинамической и статистической энтропии проявляется и при оценке ее величины по температуре заполняющего Вселенную «реликтового» излучения. Если статистическая температура этого излучения, найденная по средней скорости движения космических частиц, превышает 2000 К, то термодинамическая температура, найденная из его спектральных характеристик, меньше 3 К. Таким образом, к настоящему времени накопилось достаточно много экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что понятия термодинамической и статистической энтропии – далеко не одно и то же.

Еще дальше по своему физическому содержанию понятие информационной энтропии, которое было введено Шенноном (1949), как считают многие исследователи, лишь «благодаря небрежному применению этого термина». Он установил, что количество информации о системе, полученное при измерениях, связано с происходящими при этом изменениями вероятности состояния системы таким же соотношением (с точностью до знака), как и для статистической энтропии. Это формальное сходство выражений для термодинамической энтропии и уменьшением количества информации привело его (а вслед за Бриллюэном (1955) – и других исследователей) к их необоснованному отождествлению.

Действительно, понятие информации неоднозначно и даже теперь находится еще в стадии становления. Одно из ранних определений этого понятия – семантическое – означает новое знание, полученное извне. Это определение довольно субъективно, т.к. количество информации в одном и том же сообщении различно для людей, имеющих разные знания. Совсем иной смысл имеет информация в смысле Фишера, полностью исключаяющая из рассмотрения содержательную (смысловую) сторону вопроса. Она связана с ожиданием разрешения какой-либо неопределенности и математически выражается отрицательным логарифмом вероятности какого-либо исхода эксперимента (чем выше математическое ожидание какого-либо результата эксперимента, тем меньше новой информации можно извлечь из этого результата. И наоборот, чем выше энтропия S источника информации, тем больше информации можно получить от него). Иного рода информация в смысле Шеннона, понимаемая как вероятность получения достоверной информации по какому-либо каналу связи с учетом неизбежных помех. Четвертый вид информации – это информация в смысле Бриллюэна, называемая также «структурной» или связанной. Под ней понимают разность энтропии системы S в ее текущем и равновесном состоянии, т.е. «дефицит энтропии» по сравнению с ее максимальной величиной в состоянии равновесия. Именно эта структурная информация связана с понятием информационной энтропии как меры неопределенности наших знаний о системе. Именно ее дефицит воспринимается многими как мера порядка, еще сохранившегося в какой-либо системе. Заметим, что в отличие от предыдущих определений, характеризующих информацию как функцию процесса (познания, получения результатов эксперимента, передачи информации и т.п.), структурная информация ближе к понятию функции состояния, которым оперирует термодинамика. Действительно, чем выше уровень организации системы (т.е. чем дальше система от равновесия), тем больше будущий прирост ее энтропии в процессе перехода к равновесию (т.е. дефицит энтропии). В этом смысле передача системе структурной информации связана некоторым образом с ее упорядочиванием, т.е. с совершением над ней работы. В таком случае информационная энтропия является всего лишь неудачным заменителем понятия свободной энергии или полезной работы в термодинамике.

Таким образом, диапазон применения термина «информация» очень широк – от меры упорядоченности элементов какой-либо системы до содержательности сигналов, воспринимаемых живым существом из внешнего мира. В общем случае информационная энтропия связана с процессом получения информации и не является параметром состояния в отличие от термодинамической энтропии. В результате исследователи, которые более внимательно рассмотрели этот вопрос, пришли к выводу, что эти два понятия энтропии являются, несмотря на сходство, явно различными, и их отождествление может произойти лишь от недопонимания. Во всяком случае, использование одного и того же термина (энтропия) для различных величин лишь вводит в заблуждение (И. П. Базаров, 1991).

11.4. Недопустимость абсолютизации принципа возрастания энтропии

Вполне закономерен вопрос о том, какие чисто термодинамические аргументы легли в основу столь широких обобщений принципа возрастания энтропии? Как мы сейчас начинаем догадываться, общих доказательств этого принципа нет и не может быть по самому существу дела. Начнем с постулата Клазиуса о том, что теплота «сама собой» не может переходить от холодного тела к более нагретому. Для явлений окружающего нас макромира этот постулат вполне очевиден. Но для изолированной системы, каковой по современным взглядам является Вселенная, все процессы в принципе превосходят «сами собой», в том числе и процессы удаления какой-либо ее области от равновесия, поскольку никаких воздействий извне для такой системы не существует уже по самому определению. Таким образом, постулат Клазиуса заведомо неприемлем для изолированных систем.

Покажем теперь, что, оставаясь в рамках равновесной термодинамики, т.е. не вводя дополнительных параметров неравновесности R_i , изменяющихся в условиях $U, V = \text{const}$, невозможно математически корректно обосновать принцип возрастания энтропии. Рассмотрим весьма распространенный случай термодинамических систем, для которых энергия системы U является функцией энтропии S (или температуры T) и объема V , т.е. $U = U(S, V)$. Тогда, рассматривая энтропию как обратную функцию $S = S(U, V)$, найдем, что для изолированных систем ($U, V = \text{const}$), к которым относится принцип возрастания энтропии, энтропия также не меняется. Физически это довольно очевидно: в равновесной системе не могут возникнуть процессы релаксации, приводящие к переходу упорядоченной энергии в хаотическую. Особенно очевидно это с позиций энергодинамики, согласно которой энтропия изменяется лишь тогда, когда изменяется «связанная» (т.е. внутренняя тепловая) энергия системы. При этом безразлично, почему изменяется эта энергия – в результате теплообмена системы или вследствие самопроизвольного превращения в нее других, упорядоченных форм энергии. Выражение диссипативной функции (5.3.3) в теории необратимых процессов со всей очевидностью вскрывает несостоятельность попыток доказательства роста термодинамической энтропии в необратимых процессах, не имеющих отношения к появлению внутренних источников тепла. Действительно, необратимы любые диссипативные процессы. Однако далеко не всякий необратимый процесс диссипативен. В частности, необратим процесс перемешивания изотопов или изомеров одного и того же сорта атомов, находящихся при одинаковой температуре и давлении. Но этот процесс не сопровождается выделением тепла и потерей работоспособности, поскольку система невзаимодействующих газов, обладающая всего лишь двумя степенями свободы, еще до смешения находилась в полном (термическом и механическом) равновесии. Для взаимодействующих же газов, как показано в предыдущей главе, процесс смешения сопровождается выделением «теплоты смешения» и появлением внутренних источников энтропии. Такие источники возникают во всех процессах, связанных с превращением упорядоченных форм энергии в анер-

гию. Именно это происходит, например, при смешении газов, находящихся при различной температуре и потому обладающих определенной полезной энергией.

Далее, как было показано в главе 9, внутренние источники имеются в принципе не только у энтропии, но и у многих чисто «термостатических» переменных (в частности, у масс k -х веществ M_k , которые могут возникать или исчезать в ходе химических реакций, у объема V , который может возрастать самопроизвольно в процессе расширения системы в область с пониженным давлением (а в соответствии с СТО – и при релятивистском ускорении системы). Имеются они и у параметров, характеризующих дефекты структуры материалов, например, число дислокаций, размер кристаллических зерен, зародышей новой фазы и т. п., а также у всех без исключения координат Z_i процессов релаксации. Поэтому с современной точки зрения у Больцмана не было никаких оснований считать именно энтропию мерилom вероятности состояния. В самом деле, в соответствии с (5.3.3) энтропия возрастает только в диссипативных процессах и притом только в тех из них, в которых происходит превращение упорядоченных форм энергии в тепловую. Иными словами, выделение теплоты диссипации и связанный с этим рост энтропии – всего лишь часть изменений состояния, связанных с диссипацией энергии и тем более с необратимостью. Это обстоятельство еще раз подчеркивает тот вывод, что возрастание энтропии не может служить мерилom не только «любой и всякой» необратимости, но даже и «диссипации вообще».

В рамках этой книги нет возможности проанализировать все частные примеры, на которые обычно ссылаются при обосновании принципа возрастания энтропии. Поэтому сошлемся лишь на вывод, сделанный одним из известных исследователей принципов термодинамики К. Путиловым (1971): «В классических и позднейших исследованиях по термодинамике мы не находим не подчиненного статистике безупречно строгого доказательства термодинамических неравенств (за исключением, пожалуй, того хода рассуждений, который был разработан Планком)¹ ... Что же касается чисто термодинамических выводов неравенств из невозможности перпетуум-мобиле второго рода или из других достаточно широких формулировок второго начала, то они подчас оказывались настолько нестрогими, что многие авторы склонны были усматривать в этой части термодинамики неисправимый логический изъян. Этим и объясняется, что в ряде солидных руководств отрицается возможность чисто термодинамического, не основанного на статистике, обоснования теоремы о возрастании энтропии».

Это замечание касается также рассуждений, основанных на «само собой разумеющемся» утверждении о том, что КПД любой необратимой машины меньше чем у обратимой, которые несостоятельны даже для тепловых машин. Достаточно представить себе тепловую машину, источником тепла для которой служат резервуары, содержащие различные изотопы, изомеры или изобары одного и того же идеального газа при одинаковой температуре.

¹ Этот случай относится к процессу термической релаксации двух подсистем с различными температурами, в котором полезная энергия термически неоднородной системы переходит в рассеянную энергию в полном соответствии с термодинамикой.

При их изотермическом смешении температура источника тепла, а следовательно, и КПД тепловой машины не изменяется, хотя сам по себе процесс смешения в системе источник тепла – рабочее тело – теплоприемник был необратимым. Точно так же не изменится КПД и при изотермическом дросселировании газа, являющегося источником тепла, хотя и этот процесс необратим. Эти примеры еще раз подчеркивают, что внутренние источники энтропии возникают лишь в тех случаях, когда диссипативная работа (против сил рассеяния) $W^{\text{д}} = W_0 - W_{\text{н}}$ сопровождается выделением тепла диссипации $Q^{\text{д}}$. Если это превращение отсутствует, источники энтропии не возникают. Однако равенство $W^{\text{д}} = Q^{\text{д}}$ может и нарушаться, как это имело место в упомянутых процессах резания металлов или дробления материалов. При этом переход части энергии в процессе диссипации в деформационную, поверхностную и др. нетепловые формы энергии может быть обнаружен экспериментально, например, по разности изотермических теплот растворения исходного и деформированного материала¹. Существуют также процессы, в которых самопроизвольное превращение одних форм упорядоченной энергии в другие сопровождается уменьшением энтропии. Одним из таких процессов, как будет показано в главе 13, является релятивистское ускорение тел в их относительном движении, сопровождающееся упорядочиванием их внутреннего состояния. Поэтому «вопрос о физических основаниях закона монотонного возрастания энтропии остается ... открытым» (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1973).

11.5. Необоснованность экстраполяции принципа возрастания энтропии на Вселенную

Вероятностное истолкование второго начала термодинамики, данное Л. Больцманом, выглядело поначалу спасательным кругом в попытках навязать Вселенной трагическую судьбу. Согласно больцмановской трактовке второго начала, стремление Вселенной к тепловому равновесию отражает лишь наиболее вероятное, но вовсе не обязательное направление ее эволюции. В отдельных областях бесконечной Вселенной возможны крупномасштабные флуктуации – спонтанные отклонения от равновесия, сопровождающиеся локальным понижением энтропии. В таком случае энтропия Вселенной возрастает лишь в среднем, а мир, в котором живем мы, представляет собой гигантскую флуктуацию.

Однако теперь, после накопления опытных фактов, такая концепция эволюции Вселенной представляется все менее обоснованной. По этому поводу в одном из наиболее солидных руководств по термодинамике (М. П. Вукалович, И. И. Новиков, 1968) отмечается: «Несмотря на в общем прогрессивный характер идей Л. Больцмана, необходимо все же указать на известную метафизичность его флуктуационной гипотезы. Недостаток этой гипотезы заключается в том, что подобная гигантская флуктуация слишком маловероятна для того, чтобы она осуществилась. Метафизичность же ее

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

видна из следующего. Согласно этой гипотезе все развитие Вселенной сводится к случайным отклонениям (флуктуациям) от состояния термодинамического равновесия, в котором пребывает Вселенная. На самом деле это, конечно, не так. Развитие Вселенной есть непрерывный сложный процесс, примером которого является образование новых звездных систем... В самом широком смысле сегодняшняя картина мира не позволяет считать развитие Вселенной ее переходом ко все более вероятным состояниям».

В этой связи встает вопрос о допустимости экстраполяции каких-либо положений термодинамики на системы, уравнения состояния или хотя бы число степеней свободы которых неизвестны. В самом деле, термодинамика черпает знания о свойствах объекта исследования из уравнений состояния и переноса, привлекаемых ею извне как своего рода условия однозначности. Эти уравнения отражают взаимосвязь параметров различных степеней свободы исследуемой системы. Во времена Клаузиуса и Томсона, когда рассматривались простейшие термомеханические системы типа идеальных или реальных газов, было вполне естественным принять в качестве критерия эволюции энтропию S как количественную меру теплового движения, поскольку в таких системах единственным следствием приближения к равновесию являлось возрастание связанной энергии. Однако в поливариантных системах типа Вселенной, которая помимо тепловой обладает другими формами энергии (кинетической, гравитационной, химической, лучистой, внутриатомной, внутриядерной, и т.п.), сведение всего многообразия проявлений необратимости к росту энтропии выглядит по меньшей мере странным. Оглядываясь назад, трудно удержаться от недоумения по поводу того, каким образом энтропия S из аргумента одной из характеристической функции состояния (свободной энергии Гельмгольца $F = U - TS$) превратилась в глобальную функцию состояния всей Вселенной. Ведь для такой системы, обладающей несравненно большим числом степеней свободы и к тому же пространственно неоднородной, необходимо было рассматривать энтропию как функцию значительно большего числа переменных $S = S(U, \Theta_i, \mathbf{R}_i)$, где $i = 1, 2, \dots, n$. При этом энергия системы U как один из независимых аргументов этой функции должна была оставаться неизменной при любых изменениях параметров Θ_i и $\mathbf{R}_i$. В этих условиях корректное доказательство принципа возрастания энтропии должно было бы, очевидно, опираться на знание энтропии как функции *всех* независимых параметров ее состояния Θ_i и $\mathbf{R}_i$. Обычно вид этой функции устанавливается уравнениями состояния исследуемой системы. Однако для Вселенной в целом такие уравнения не были известны Клаузиусу и остаются неизвестными до сегодняшнего дня. В частности, параметры неоднородности $\mathbf{R}_i$ отсутствовали как в классической термодинамике, так и в теории необратимых процессов, базирующейся на гипотезе локального равновесия. В этих условиях о независимости энергии системы U от других параметров состояния Θ_i не могло идти и речи, поскольку это означало бы просто прекращение всех процессов в ней. Поэтому экстраполяцию Клаузиусом выводов, относящихся к простейшим изолированным системам, на всю Вселенную нельзя оценить иначе как нарушение методологических принципов термодинамики.

Позже (в главах 13 и 19) мы увидим, что энтропия астрофизических объектов как мера тепловой формы движения в них может уменьшаться в результате целого ряда самопроизвольных процессов (ускорения материальных частиц до релятивистских скоростей, при коллапсе звезд и, напротив, при их взрыве и рассеивании энергии в виде направленного излучения. Для таких (нетермодинамических) систем необходим отказ от энтропийных критериев эволюции и замены их более представительными функциями состояния таких систем. Такой подход не только устраняет вывод о неизбежности тепловой смерти Вселенной, но и позволяет найти критерии ее «самоупорядочивания».

Глава 12

ПАРАЛОГИЗМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ АБСОЛЮТНЫХ ТЕМПЕРАТУР

Понятие отрицательной спиновой температуры было введено в теоретическую физику первоначально как некое изящное представление, позволяющее «перекинуть мостик» между ядерным магнетизмом и термодинамикой. Целесообразность такого представления оценивалась возможностью интерпретации экспериментальных данных. Однако вскоре обнаружилось, что подобная экстраполяция понятий и методов термодинамики приводит к конфликту с принципом исключения вечного двигателя 2-го рода и к необходимости его «инверсии». Задача настоящей главы – показать ошибочность подобных представлений и наметить пути устранения методологических ошибок, приведших к ним.

12.1. Происхождение понятия отрицательной абсолютной температуры

Понятие отрицательной абсолютной температуры было введено во второй половине XX в. после открытия подсистем, в которых с помощью инверсии магнитного поля или высокочастотного импульса удавалось создать «инверсию заселенностей» энергетических уровней. Под ней понимается состояние, в котором преобладающее число носителей энергии (в данном случае ядерных спинов) находится, в противоположность обычному состоянию, на более высоком энергетическом уровне (Н. Рамсей, 1956; И. Базаров, 1976). Некоторые из таких подсистем обладают достаточной самостоятельностью в том смысле, что «частицы», составляющие систему ядерных спинов, весьма быстро приходят в равновесие между собой и, напротив, достаточно медленно – с остальной частью системы (кристаллической решеткой). Исследования показали, что такого рода подсистемы можно выделить в составе многих тел, в частности, в ряде кристаллов. Такова, например, система ядерных магнитов ионов лития в кристаллах фторида лития (LiF).

В последующем понятие температуры стало применяться и для описания спиновых систем с инверсной заселенностью, в которых температуре

пришлось приписать отрицательное значение. Основанием для этого послужила все та же статистическая трактовка понятий энтропии и абсолютной температуры. 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 $(\partial U/\partial S_c)$ для статистически определенной внутренней энергии U_c и энтропии S_c с известным определением термодинамической температуры

$$T \equiv (\partial U/\partial S)_V, \quad (12.1.1)$$

придем к заключению, что параметр распределения β в уравнении Больцмана для заселенности n_i какого-либо i -го энергетического уровня ε_i

$$n_i = n_0 \exp(-\beta \varepsilon_i) \quad (12.1.2)$$

связан с абсолютной температурой T простым соотношением $\beta = 1/k_B T$, где k_B – константа Больцмана. Отсюда следует, что заселенность n_0 «нулевого» уровня энергии ε_0 соотносится с заселенностью n_i i -го энергетического уровня ε_i следующим образом:

$$n_i/n_0 = \exp[(\varepsilon_0 - \varepsilon_i)/k_B T]. \quad (12.1.3)$$

Если $T > 0$, то заселенность более высоких энергетических уровней в соответствии с (9.3.3) убывает по экспоненциальному закону. Однако если будет получено равновесное состояние с инверсной заселенностью, когда большинство частиц находится на верхнем энергетическом уровне, то такому состоянию следует приписать отрицательное значение статистически определенной абсолютной температуры $T < 0$. Таким образом, со статистико-механических позиций применение понятия температуры (положительной и отрицательной) к спиновым подсистемам выглядит не менее обоснованным, чем, скажем, понятие электронной температуры в плазме или магнитной температуры в магнетиках (Н. Рамсей, 1956).

Следует отметить, что существование систем с инверсной заселенностью уровней является в настоящее время твердо установленным фактом. В таких установках, как лазеры, она создается «подкачкой» их энергией микроволнового излучения, благодаря чему создается стационарное неравновесное состояние системы. Однако инверсной заселенности еще недостаточно, чтобы говорить об отрицательной абсолютной температуре. Важно, чтобы система находилась в равновесии при инверсной заселенности. Для этого необходимо, во-первых, чтобы частицы, составляющие такую подсистему, приходили во внутреннее равновесие между собой значительно быстрее, чем с окружающей средой или с остальной частью системы. Во-вторых, энергетический спектр таких подсистем должен быть ограничен сверху, чтобы достижение инверсной заселенности не требовало подвода бесконечного количества энергии. Первой подсистемой, удовлетворившей этим требованиям, явилась упомянутая выше система

ядерных спинов ионов лития в кристаллах фторида лития (LiF). Если кристаллы LiF поместить в магнитное поле, ядерные магниты смогут занять в принципе четыре разных энергетических уровня, в том числе по направлению поля (нижний энергетический уровень), поперек поля и антипараллельно полю (верхний энергетический уровень). Если теперь быстро изменить направление внешнего поля (как это было в опытах Е. Персела и Р. Паунда, 1951), то ядерные магниты оказываются неспособными последовать за ним, и большая их часть окажется в верхнем энергетическом состоянии – произойдет инверсия заселенности. После небольших и быстро затухающих колебаний ядерные магниты приходят в равновесие друг с другом. Это совершается за время t_2 , много меньшее времени t_1 установления равновесия подсистемы спинов с кристаллической решеткой LiF (от 5 до 30 мин.), что позволяет говорить об известной «самостоятельности» поведения спиновой подсистемы.

В опытах было установлено также (Е. Персел, Р. Паунд, 1951), что если кристалл LiF убрать из магнитного поля и поместить его в слабое магнитное поле Земли, а затем через несколько секунд вернуть в исходное поле, то его намагниченность окажется ненамного ниже первоначальной. Персел и Паунд повторили тот же эксперимент с подсистемой, начальная намагниченность которой была противоположна полю. При этом после помещения образца в поле Земли и возвращения его в сильное магнитное поле восстанавливалась не только величина намагниченности, но и ее ориентация, противоположная полю. Наиболее удивительным здесь было то, что пребывание образца в поле, значительно более слабом, чем локальные поля в установке, не приводит к полному разрушению намагниченности. Последнее обстоятельство дало им основание для заключения о существовании двух различных типов взаимодействия: спин-спинового, приводящего к быстрому установлению внутреннего равновесия в системе ядерных магнитов, и спин-решеточного взаимодействия неизвестной природы. Это взаимодействие и было уподоблено теплообмену. При этом кристаллическая решетка была принята за термостат, а процесс размагничивания системы спинов – за его охлаждение. При такой интерпретации пришлось допустить, что состояния с отрицательной абсолютной температурой продолжают термодинамическую шкалу температур за область $T=\infty$, и (что значительно важнее!) сделать заключение об «инверсии» в таких системах принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода (Н. Рамсей, 1956).

12.2. «Инверсия» второго начала в области отрицательных абсолютных температур

Упомянутая «инверсия» состоит в утверждении возможности полного превращения в таких системах теплоты в работу и в невозможности, напротив, полного превращения работы в теплоту (М. Земанский, 1968; И. Базаров, 1991). Действительно, представим себе цикл Карно, осуществляемый при температурах горячего и холодного тел $T_г$ и $T_х$, меньших абсолютного нуля. Термический КПД обратимой машины Карно при этом выразится соотношением:

$$\eta_i^K = 1 - Q_x/Q_r = 1 - T_x/T_r. \quad (12.2.1)$$

По Рамсею, горячим в области $T < 0$ следует считать тело с большей температурой (т.е. с меньшей по абсолютной величине отрицательной температурой). При этом $T_x/T_r > 1$, т.е. термический КПД будет отрицательным, а абсолютная величина $|Q_x| > |Q_r|$. Этот «удивительный» (по справедливому замечанию Рамсея) 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. При этом цикл по-прежнему будет осуществляться по часовой стрелке (ибо $dS = dQ_x/T_x < 0$ при $T_x < 0$). По закону сохранения энергии, для совершения положительной работы количество тепла $|Q_x|$ должно быть больше $|Q_r|$. Поскольку же с помощью теплового контакта между теплоисточником и теплоприемником все тепло Q_r , 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. Наряду с этим Рамсей сделал также вывод о невозможности полного превращения теплоты в работу. Тем самым претерпели «инверсию» все основные положения принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. Самое удивительное, что вывод о 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 (9.3.4) не применимо в области $T < 0$. Но тогда утрачивают силу и все выводы, основанные на нем! Несмотря на этот «порочный круг», утверждение об «инверсии» принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода проникло на страницы учебников (М. Вукалович, И. Новиков, 1968) и воспроизводится даже в лучших из них (И. Базаров, 1991). Так, у последнего находим: «Вечный двигатель 2-го рода, т.е. устройство, которое полностью превращало бы в работу тепло какого-либо тела (без передачи части этого тепла другим телам) невозможен, причем это утверждение не допускает обращения в случае обычных систем с $T > 0$ и допускает обращение для необычных систем при $T < 0$ ». Это обстоятельство вынуждает критически отнестись к интерпретации экспериментальных данных и ее соответствию методологическим принципам энергодинамики. В этом отношении сразу обращает на себя внимание нарушение принципа различимости процессов. Это нарушение состоит в том, что обнаруженный в эксперименте особый, качественно отличный и несводимый к другим процесс спин-решеточной релаксации был интерпретирован как теплообмен. Это ведет к «недоопределению» системы, поскольку вместо введения специфических параметров спин-решеточной релаксации системы были использованы параметры термической степени свободы. Между тем в случае спин-решеточного взаимодействия речь идет не о теплообмене (т.е. обмене между телами, разделенными в пространстве, внутренней тепловой энергией), а о перераспределении энергии по механическим степеням свободы одних и тех же атомов в кристаллической решетке LiF. То обстоятельство, что между тепловой формой движения и ориентацией спинов существует определенная связь, еще не дает основа-

ний приписывать эту форму спиновой системе, тем более что охлаждение конденсированных сред до абсолютного нуля температур не приводит к исчезновению собственного момента вращения ядер. Существование этого взаимодействия приводит к несоответствию условий эксперимента определения понятия температуры в термодинамике (9.3.1). Действительно, согласно (9.3.1), отрицательные значения термодинамической температуры могут быть достигнуты только в том случае, когда система путем обратного теплообмена будет переведена в состояние с большей внутренней энергией U и с меньшей энтропией S . Между тем оба известных способа достижения инверсной заселенности в системе ядерных спинов (инверсия внешнего магнитного поля и воздействие радиочастотным импульсом) не удовлетворяют этим условиям. В первом способе изменение направления внешнего магнитного поля осуществляется, как это подчеркивается Перселом, настолько быстро, что ядерные спины не успевают изменить свою ориентацию. Следовательно, внутреннее состояние системы (в том числе ее энтропия S) оставались при этом неизменными – изменялась лишь внешняя потенциальная (зеемановская) энергия спинов в магнитном поле, входящая в гамильтониан системы наряду с энергией спин-спинового взаимодействия. Внутренняя же энергия системы U , которая по определению не зависит от положения системы как целого во внешних полях, оставалась при этом неизменной. В противном случае (при изменении U) нарушалось бы условие постоянства в выражении (9.3.1) координат всех видов работы, а не только объема. Это касается и другого способа инверсии заселенности, достигаемого с помощью высокочастотного (180-градусного) импульса. Это воздействие никак нельзя отнести к категории теплообмена, поскольку оно так же имеет направленный характер и соответствует адиабатическому процессу совершения над системой внешней работы.

Другое замечание касается правомерности присвоения системе ядерных спинов энтропии S в качестве координаты ее состояния. Как известно, в термодинамике необходимым условием для существования у какой-либо системы энтропии является наличие в окрестности произвольного состояния этой системы других состояний, которые не достижимы из него адиабатическим путем. Смысл этого положения, известного как «аксиома адиабатической недостижимости», состоит в признании того очевидного факта, что тепловое взаимодействие приводит к таким изменениям состояния, которые не могут быть достигнуты каким-либо другим квазистатическим путем (И. Базаров, 1991). Между тем, как показали те же опыты Рамсея, охлаждение кристалла LiF до температуры жидкого гелия в нулевом поле дает тот же эффект, что и адиабатическое размагничивание образца. Отсутствие в данном случае «адиабатической недостижимости» исключает возможность приложения к спиновым системам основанной на адиабатической недостижимости «математически наиболее строгой и логически последовательной» системы обоснования существования энтропии (И. Базаров, 1991). Здесь мы имеем еще один пример несоответствия понятий термодинамической и статистико-механической энтропии.

Особенно показательными в этом отношении явились весьма сложные и изящные опыты по «смешению» двух противоположно поляризованных спиновых систем (^7Li и ^{19}F) кристалла LiF (А. Абрагам, У. Проктор,

1959). Эти эксперименты подтвердили (с приемлемой точностью) справедливость закона сохранения момента количества движения при спин-спиновом взаимодействии и показали, что «температура» смеси определяется выражением:

$$T = (\sum_i C_i / T_i) / \sum_i C_i, \quad (12.2.2)$$

где T_i – температура какой-либо части спиновой системы; C_i – весовой коэффициент, названный экспериментаторами «спиновой теплоемкостью». Как следует из выражения (12.2.2), в нем со «спиновой теплоемкостью» C_i сопряжена величина, обратная абсолютной температуре. Таким образом, смешение спиновых систем с различной «температурой» отнюдь не подчиняется обычным для таких случаев законам сохранения. Напротив, понятие средневзвешенной величины в (12.2.2) относится не к температуре, а к обратной ей величине, имеющей в данном случае смысл ядерной намагниченности Z_m и относящейся к совсем иной степени свободы спиновой системы. Это обстоятельство еще раз подтверждает необходимость введения дополнительных переменных состояния при обнаружении новой степени свободы.

Во всяком случае, вовсе не случайно ряд исследователей полагает, что понятие спиновой температуры (положительной или отрицательной) лишено физического смысла термодинамической температуры и часто вводит в заблуждение (А. Абрагам, У. Проктор, 1959). Поэтому изложенная выше интерпретация результатов упомянутых экспериментов более напоминает «изложение как бы правил игры в спиновую температуру» (М. Гольцман, 1972).

12.3. Нетепловой характер спин–спинового взаимодействия

Как уже отмечалось выше, рассмотрение тех же экспериментов с позиций энергодинамики приводит к выводу о несводимости обнаруженного в этих экспериментах спин-спинового и спин-решеточного взаимодействия к теплообмену и его принадлежность к специфическому классу взаимодействий, названных в главе 2 *ориентационным*. Это взаимодействие обусловлено наличием ориентационной составляющей энергии системы $E = E(\varphi_i)$, т.е. той ее упорядоченной части, которая зависит от взаимного расположения тел. Известно, что различные положения тела в пространстве и его различные ориентации в нем с механической точки зрения не эквивалентны (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1973). К сожалению, изучению ориентационной составляющей энергии системы $E = E(\varphi_i)$ до настоящего времени уделялось недостаточно внимания. Возможно, это связано с тем, что для решения многих практических задач законы движения тел было удобнее сводить к законам движения отдельных материальных точек, ориентация которых в пространстве уже не имела значения. В таком случае можно было ограничиться рассмотрением так называемых центральных полей, потенциальная энергия которых $E(\mathbf{R})$ зависела только от расстояния между телами (от радиус-вектора центра их инерции $\mathbf{R}$). Однако у вращающихся тел и тел с несферической симметрией их энергия определяется не только положением, но и ориентацией, т.е. $E = E(\mathbf{R}_i, \varphi_i)$. Это относится и к потенциальной энергии

взаимодействия между частицами, которая зависит от взаимной ориентации их спинов. Именно энергетическая выгодность состояния с определенной взаимной ориентацией спинов предопределяет характер ряда химических превращений (в частности, образование орто- или параводорода), объясняет ферромагнетизм и антиферромагнетизм. Так, в молекулах водорода) энергетически выгоднее состояние, в котором спины валентных электронов соединяющихся атомов антипараллельны. Напротив, в ферромагнетике более низкой энергией обладает состояние, в котором спины электронов в незаполненных оболочках соседних атомов (и их магнитные моменты) параллельны, благодаря чему возникает спонтанная намагниченность. Поэтому при описании ряда макрофизических свойств веществ необходимо учитывать протекающие в них процессы ориентации (переориентации) спинов ядерных частиц. В энергодинамике эти процессы описываются последней суммой уравнения закона сохранения энергии (2.4.5). Их специфика состоит в данном случае в передаче упорядоченной ориентации одной подсистемы ядерных спинов другой (в том числе противоположно ориентированной) и в установлении при этом единой «средневзвешенной» ориентации двух спиновых подсистем. Специфичность этого взаимодействия признается и квантовой механикой, согласно которой главную роль в установлении спин-спинового равновесия играет некоторое особое взаимодействие, приписываемое так называемым *обменными силами*. Эти силы становятся заметными только тогда, когда среднее расстояние между частицами становится сравнимым с длиной волны де Бройля. Их влияние проявляется даже в том случае, если прямым силовым (электрическим, магнитным) взаимодействием частиц можно пренебречь. Природа этих сил не раскрыта, однако с позиций энергодинамики это не столь важно, поскольку для их определения достаточно существования зависимости $E = E(\mathbf{R}_i, \varphi_i)$. Выясним теперь, как будет выглядеть описание спиновых систем с учетом наличия ориентационной степени свободы.

12.4. Описание спиновых систем с позиций энергодинамики

Известно, что ядерные частицы при своем вращении испытывают прецессию, т.е. движение, при котором их оси вращения образуют с вектором направления внешнего поля $\mathbf{H}$ пространственно ориентированный угол φ_c . С термодинамической точки зрения это означает необходимость учета в ее уравнениях еще одной степени свободы, зависящей не только от суммарного собственного момента количества движения ядер исследуемых веществ $\mathbf{L}_c$, но и от его ориентации в пространстве (угла φ_c). В зависимости от этого угла проекция спинов $\mathbf{I}_c$ i -х элементарных частиц на выбранное направление в пространстве (например, на направление внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$) изменяется от $-\mathbf{I}_c$ до $+\mathbf{I}_c$ (что соответствует $\varphi_c = 180^\circ$ и $\varphi_c = 0^\circ$). Следовательно, суммарный момент $\mathbf{L}_c$ связан со спином $\mathbf{I}_c$ соотношением:

$$\mathbf{L}_c = \sum_i \hbar \mathbf{I}_c \cos \varphi_c, \quad (12.4.1)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка.

Наряду с этим, как известно, ядра, атомы и молекулы конденсированных веществ обладают некоторым магнитным моментом $\mathbf{Z}_M$, обусловленным главным образом орбитальным движением электронов вокруг ядра и их спинами. Таким образом, внутренняя энергия U конденсированных веществ зависит в общем случае не только от их температуры (или энтропии S) и от их магнитного момента $\mathbf{Z}_M$, но и от взаимной ориентации спинов (угла φ_c). Параметры S , $\mathbf{Z}_M$ и φ_c являются в принципе независимыми, так что энергия E конденсированных веществ как функция их состояния имеет вид $E = E(S, \mathbf{Z}_M, \varphi_c)$, а ее полный дифференциал выражается соотношением:

$$dE \equiv TdS - \mathbf{H}d\mathbf{Z}_M - \mathbf{M}_c d\varphi_c, \quad (12.4.2)$$

где $T \equiv (\partial E / \partial S)$ – абсолютная температура системы; $\mathbf{H} \equiv (\partial E / \partial \mathbf{Z}_M)$ – напряженность внешнего магнитного поля; $\mathbf{M}_c \equiv (\partial U / \partial \varphi_c)$ – ориентационный момент. В этом выражении член $\mathbf{M}_c d\varphi_c$ характеризует работу, связанную с ориентационной поляризацией системы ядерных спинов (подобно тому как член $\mathbf{H}d\mathbf{M}$ определяет работу, связанную с намагничиванием системы). Отсюда на основании свойств полного дифференциала следуют дополнительные дифференциальные соотношения вида

$$(\partial \mathbf{Z}_M / \partial \varphi_c)_H = (\partial \mathbf{Z}_M / \partial \mathbf{H})_{\varphi_c}. \quad (12.4.3)$$

Согласно этому соотношению, угол ориентационной поляризации системы ядерных спинов φ_c изменяется под влиянием внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ в той же мере, что и намагниченность системы $\mathbf{Z}_M$ – вследствие переориентации спиновой системы (изменения момента количества движения $\mathbf{L}_c$). Поскольку же в условиях постоянства магнитного поля $\mathbf{H}$ изменение $\mathbf{Z}_M$ может быть обусловлено лишь изменением ядерной намагниченности (дипольного магнитного момента ядер) $\mathbf{Z}_я$, который связан с суммарным моментом количества движения $\mathbf{L}_c$ так называемым гиромагнитным отношением γ_c

$$\mathbf{Z}_я = \gamma \mathbf{L}_c, \quad (12.4.4)$$

то вместо (12.4.2) можно написать

$$(\partial \varphi_c / \partial \mathbf{H})_L = \gamma_c. \quad (12.4.5)$$

Таким образом, ориентационная поляризация системы ядерных спинов под влиянием внешнего магнитного поля действительно имеет место и выражается тем же гиромагнитным отношением γ_c . Отличие от нуля левой и правой частей соотношения (12.4.3) подтверждает обоснованность учета дополнительной степени свободы, связанной с ориентацией спиновых систем. Таким образом, признание факта существования ориентационных процессов и связанной с ней дополнительной степени свободы конденсированных веществ приводит к результатам, согласующимся с опытом. Тем самым энергодинамика устраняет паралогизм отрицательных абсолютных температур, еще раз подтверждая незыблемость законов термодинамики.

ПАРАЛОГИЗМЫ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

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 (1907), и А.Эйнштейн согласился с его преобразованиями. А затем произошел редкий для физики случай, когда спустя полстолетия обнаружилось, что преобразования Планка ведут к абсурдному результату. Последовавшие за этим бурные дискуссии не только не привели к однозначному результату, но и выявили такой разноречивой в определениях и трактовках основополагающих понятий энергии, теплоты, работы, что возникла необходимость полностью перестроить основы термодинамики. Это обстоятельство в свое время послужило одним из стимулов разработки энергодинамики. В этой главе возникающая ситуация будет проанализирована именно с этих позиций.

13.1. Неоднозначность релятивистских преобразований термодинамических величин

В соответствии с общим принципом относительности Лоренца–Пуанкаре–Эйнштейна все физические законы следует записывать в форме, инвариантной по отношению к любой инерциальной системе координат. Пересмотр законов термодинамики под этим углом осуществил впервые М.Планк (1907). Он исходил из того, что первый и второй законы термодинамики должны оставаться справедливыми и для преобразованных величин в произвольной системе отсчета. Опираясь на известные из механики выражения для преобразования энергии U и работы ускорения dW_w , он пришел к выводу, что теплоту Q и абсолютную температуру T следует преобразовывать в соответствии с выражениями:

$$Q' = Q\gamma; T' = T\gamma, \quad (13.1.1)$$

где Q' , T' – теплота и температура в системе отсчета, движущейся относительно наблюдателя со скоростью w ; $\gamma = (1 - w^2/c^2)^{-1/2}$ – множитель Лоренца, c – скорость света в вакууме.

Что же касается энтропии S , то по Планку она должна оставаться лоренц-инвариантной, поскольку равномерное ускорение всех частей системы относится к адиабатическим процессам. Найденные Планком соотношения ни у кого не вызывали сомнения, пока в 1963 г. Х.Отт не обнаружил абсурдность этого результата с точки зрения термодинамики. Действительно, если разогнать источник тепла с температурой T_r до скорости w , использовать его тепло Q'_r в релятивистской машине Карно (с быстро движущимся резервуаром тепла) и затем вновь затормозить до скорости $w = 0$, то

результат указанных операций должен в точности совпадать с работой классической машины Карно. Однако этого не происходит. Для разгона источника с собственной массой M требуется затратить работу W_w' , соответствующую увеличению его кинетической энергии $\Delta E^k = M' - M$, которая с учетом релятивистской формулы Эйнштейна $M' = M/\gamma$ равна $W_w' = Mc^2(1/\gamma - 1)$. После отвода от источника тепла Q_r его масса покоя изменится на величину $\Delta M = Q_r'/c^2$, и при торможении источника будет возвращена работа $W_w'' = (Mc^2 - Q_r')(1/\gamma - 1)$. Отсюда следует, что на разгон источника и его торможение будет затрачена работа

$$\Delta W_w = W_w' - W_w'' = Q_r'(1/\gamma - 1).$$

Если эту работу вычесть из работы релятивистской машины W_w' , найдем:

$$W_w = Q_r(1 - T_x/T_r) - Q_r(\gamma - 1/\gamma). \quad (13.1.2)$$

Этот результат не соответствует классическому выражению

$$W_w = Q_r(1 - T_x/T_r),$$

что указывает на некорректность преобразований Планка. Поэтому Х. Отт предложил иные преобразования для теплоты и работы

$$Q' = Q/\gamma; \quad T' = T/\gamma, \quad (13.1.3)$$

позволяющие устранить это несоответствие.

Различие между преобразованиями Планка и Отта связано с неоднозначным определением ускоряющих сил (Меллер, 1970). Действительно, М. Планк при получении релятивистского выражения работы пользовался определением силы как производной от количества движения:

$$\mathbf{F}_w = d(M\mathbf{w}_m/\gamma)/dt, \quad (13.1.4)$$

которое включает под знак производной массу системы M . В этом случае в расчетах появляется дополнительная «планковская сила», обусловленная увеличением массы и необходимая для поддержания постоянной скорости тела при сообщении ему тепла. Эта сила обладает рядом необычных свойств (не подчиняется обычным правилам преобразования силы) и лишена ясного физического смысла. Однако благодаря ей принцип равенства действия и противодействия совпадает с законом сохранения импульса.

Напротив, Отт применял выражение силы в виде

$$\mathbf{F}_w = M d(\mathbf{w}_m/\gamma)/dt. \quad (13.1.5)$$

Различие выражений (13.1.4) и (13.1.5) отражается, естественно, и на релятивистском преобразовании теплоты, которая за неимением независи-

мого определения обычно находится «по обратному балансу» (т.е. как «то, что не работа»).

Статья Х. Отта не была замечена при его жизни. Однако вскоре к такому же выводу независимо от Х. Отта пришел Х. Арзельс (1966). В отличие от Отта, он счел неправильными и формулы преобразования энергии и импульса, вытекающие из релятивистской механики упругих тел. На этот раз работа была замечена, и последовала лавина публикаций, приведших к оживленной дискуссии на международных симпозиумах в Брюсселе (1968) и Питтсбурге (1969). Эти дискуссии обнаружили такой хаос в области определения базовых понятий и концепций термодинамики, что Х. Арзельс заявил о «современном кризисе термодинамики». И дело здесь не только в отсутствии единства в релятивистских преобразованиях энергии, теплоты и работы, а в *нежелании исследователей возвращаться к основаниям термодинамики всякий раз, когда возникает необходимость обобщения ее методов на более общий класс систем*. Это проявляется, в частности, в появлении работ, авторы которых пытаются «примирить» различные преобразования. Они предлагают «комбинированные» выражения для теплоты Q' , переходящие по желанию либо в (13.1.1), либо в (13.1.6). Договариваются даже до того, что применение той или иной формулы зависит от положения термометра в пространстве (И. Базаров, 1983). Между тем решение этого вопроса имеет принципиальное значение, поскольку имеющиеся противоречия представляют прямую угрозу статусу термодинамики как наиболее последовательной логически и математически строгой теории.

13.2. Неинвариантность выражения КПД релятивистского цикла Карно

Возникшие разногласия в релятивистской термодинамике затрагивают не только методологические аспекты термодинамики – они касаются важнейших следствий теории тепловых машин и принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. Если следовать рассуждениям М. Планка, можно представить себе релятивистскую машину Карно в виде цилиндра с газом под поршнем, действие которой отличается от классической машины Карно лишь ускорением рабочего тела после его адиабатического сжатия и торможением после получения тепла Q'_r от движущегося резервуара. Выберем такую систему отсчета, в которой теплоприемник покоится. Пусть вначале цилиндр с газом движется вместе с теплоисточником, получая от него тепло Q'_r при температуре T'_r . Затем цилиндр с газом замедляется адиабатически до состояния покоя, и температура газа становится равной T_r . После этого газ в цилиндре расширяется адиабатически до температуры теплоприемника T_x , отдает ему некоторое количество тепла Q_x при температуре T_x и вновь адиабатически сжимается до температуры T_r . Вслед за этим цилиндр с газом вновь ускоряется, и цикл повторяется. В силу инвариантности энтропии для такого цикла соблюдаются очевидные равенства

$$Q'_r/T'_r = Q_r/T_r = Q_x/T_x. \quad (13.2.1)$$

Работа $W_{\text{ц}}'$, совершаемая релятивистским циклом Карно, равна

$$W_{\text{ц}}' = Q_{\text{г}}' - Q_{\text{х}} = Q_{\text{г}}(1 - T_{\text{х}}/T_{\text{г}}') = Q_{\text{г}}(\gamma - T_{\text{х}}/T_{\text{г}}). \quad (13.2.2)$$

Отсюда, с учетом (13.1.1) и (13.1.2), следует выражение термического кпд релятивистского цикла Карно (М. Планк, 1907):

$$\eta_{\text{т}}^{\text{К}} \equiv W_{\text{ц}}'/Q_{\text{г}}' = 1 - T_{\text{х}}/T_{\text{г}}\gamma. \quad (13.2.3)$$

Таким образом, преобразования Планка не оставляли инвариантным выражение кпд цикла Карно $\eta_{\text{т}}^{\text{К}}$, которое является одной из математических формулировок второго начала термодинамики. По Планку, температура движущегося источника всегда ниже измеренной в неподвижной системе отсчета, и в соответствии с его преобразованиями кпд релятивистского цикла Карно (13.2.3) всегда меньше, чем у классического. Более того, при определенных γ этот кпд может оказаться даже отрицательным. Напротив, по Отту, температура движущегося источника всегда выше, и его машина Карно имеет более высокий кпд, чем классическая:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{К}}_{(\text{Отт})} = 1 - T_{\text{х}}\gamma/T_{\text{г}}. \quad (13.2.4)$$

Отсюда следует, что даже при равенстве температур теплоисточника и теплоприемника в собственной системе отсчета машина Отта будет производить работу. При $\gamma \rightarrow 1$ кпд этой машины будет приближаться к единице независимо от температур источника и приемника тепла. Неинвариантность термического кпд идеального цикла Карно, которое выражает один из фундаментальнейших принципов природы – принцип исключенного вечного двигателя 2-го рода – выглядит явным паралогизмом, особенно если учесть, что получен этот вывод в рамках СТО, исходящей из требования инвариантности всех законов природы в любой инерциальной системе отсчета. Именно поэтому целесообразно обсудить этот вопрос с более общих позиций энергодинамики.

Прежде всего речь пойдет об утверждении Планка о лоренц-инвариантности энтропии. Это утверждение основано на адиабатичности процесса ускорения. Однако этот аргумент касается только обратимой части изменения энтропии $d_{\text{е}}S$ и не учитывает возможности появления ее внутренних источников или стоков $d_{\text{и}}S$. Между тем согласно обобщенному соотношению Гиббса–Дюгема (2.5.17), при возрастании в системе каких-либо потенциалов Ψ_i в ней неизбежно возникают процессы, сопровождающиеся понижением потенциалов Ψ_j других степеней свободы. В уравнениях баланса термостатических координат (2.4.1) это отражается наличием у них внутренних источников (или стоков) $d_{\text{и}}\Theta_i$. Такие источники или стоки имеются в принципе у всех несохраняющихся координат. Применительно к энтропии они означают, что помимо внутренних источников энтропии (вследствие трения, высокочастотного и индукционного нагрева, химических и фазовых превращений и т.п.) существуют и ее стоки. К ним относятся в первую очередь изменение энтропии в результате приобретения

телом релятивистских скоростей. Совершенно очевидно, что по мере приближения скорости движения какой-либо части системы к своему пределу (скорости света в вакууме) хаотическое движение его частиц относительно центра ее инерции «вырождается» (прекращается). Это означает вырождение теплового движения, поскольку в противном случае часть частиц должна была бы двигаться со скоростью выше скорости света. Это ведет к уменьшению энтропии в любом ее понимании – и как термоимпульса, и как меры «хаоса». Соответственно понижается и абсолютная температура, что соответствует преобразованию Планка (13.1.1)¹. Следующее замечание касается термического КПД релятивистской тепловой машины. По своему изначальному смыслу (до представления через температуры теплоисточника и теплоприемника) он выражается отношением работы цикла $W'_\text{ц}$ к полученному от источника теплу $Q'_\text{г}$. Согласно принципу эквивалентности теплоты и работы, лежащему в основе закона сохранения энергии, это отношение не зависит от положения наблюдателя или его движения относительно исследуемой системы, поскольку последнее не может изменить физических процессов, протекающих внутри системы. Это следует и из инвариантности физических законов, справедливой для поступательного движения системы. Представляет интерес показать, что несмотря на расхождение этой позиции с релятивистской термодинамикой, она позволяет разрешить возникшие противоречия.

13.3. Релятивистская машина Карно как комбинированный двигатель

Нетрудно убедиться, что релятивистская машина Карно не представляет собой чисто тепловой машины. Действительно, рабочее тело такой машины получает наряду с теплотой $Q'_\text{г}$ кинетическую энергию

$$\Delta E^k = Q'_\text{г}(1/\gamma_\text{г} - 1),$$

необходимую для поддержания его скорости в процессе подвода тепла и связанного с этим увеличения массы покоя $\Delta M = Q'_\text{г}/c^2$. Поэтому такая машина представляет собой комбинацию чисто теплового двигателя, совершающего работу $W'_\text{т}$ за счет источника тепла $Q'_\text{г}$, и механического двигателя, совершающего работу $W'_\text{ц}$ за счет кинетической энергии ΔE^k , полученной от источника в процессе подвода тепла. Эта работа в общем случае движущегося теплоприемника определяется выражением:

$$W_\text{в} = \Delta E^k = \Delta M(c^2/\gamma_\text{г} - c^2/\gamma_\text{х}), \quad (13.3.1)$$

где $\gamma_\text{х} = (1 - v_\text{х}^2/c^2)^{-1/2}$, $v_\text{х}$ – относительная скорость движения теплоприемника.

¹ Это обстоятельство наводит на мысль, что температура так называемого «реликтового» излучения Вселенной на самом деле представляет собой среднemasсовое значение температуры излучения (0 °K) и вещества звезд.

Воспользуемся теперь данным в главе 9 определением кпд машин, получающих энергию от нескольких источников различной природы. Согласно (9.6.4), кпд такого «комбинированного» двигателя должен определяться отношением суммарной работы $W'_t + W'_w$ к суммарному количеству подведенной к нему энергии $Q'_t + E^k$, т.е. выражением:

$$\eta_{(t+w)} = (W'_t + W'_w) / (Q'_t + E^k) = \eta_t \gamma_t + \eta_w (1 - \gamma_t), \quad (13.3.2)$$

где

$$\eta_t = W'_t / Q'_t; \quad \eta_w = W'_w / E^k = 1 - \gamma_t / \gamma_x \quad (13.3.3)$$

– абсолютные кпд соответственно обычной тепловой машины Карно, получающей тепло Q'_t от неподвижного источника и работающей в интервале температур T_t и T_x , и «механического» двигателя, совершающего полезную работу за счет торможения рабочего тела с увеличенной в процессе подвода тепла массой и работающей в интервале кинетических потенциалов $\Psi'_w = c^2/\gamma_t$, $\Psi''_w = c^2/\gamma_x$. Легко видеть, что кпд такой «комбинированной» машины (13.3.2) является «средневзвешенной» величиной из кпд η_t и η_w , т.е. принимает промежуточное значение, стремясь к η_t при $\gamma_t \rightarrow 1$ и к η_w при $\gamma_t \rightarrow 0$. Таким образом, в рассмотренных частных случаях мы имеем дело с чисто тепловой и чисто механической машиной, так что одна из причин возникших недоразумений связана с произвольной экстраполяцией понятия тепловой машины на системы с быстро движущимися источниками тепла вместо рассмотрения комбинированного двигателя. Вместе с тем остается открытым вопрос о необходимости вообще релятивистских преобразований термодинамических величин в энергодинамике, рассматривающей в качестве объекта исследования всю совокупность взаимодействующих (взаимно движущихся) материальных тел или частиц.

13.4. Энергодинамика как теория «абсолютности»

В противоположность классической термодинамике, которая рассматривает равновесные системы, сводя тем самым все изменения их состояния к процессам внешнего энергообмена, энергодинамика позволяет изучать свойства изолированных систем, для которых все процессы являются внутренними. Энергия таких систем является функцией состояния самой этой системы и не может зависеть от состояния окружающей среды. В противном случае она, очевидно, изменялась бы и при изменении состояния этой среды вопреки изоляции системы и закону сохранения энергии. В таком случае становится совершенно очевидным, что никакое движение изолированной системы относительно окружающей среды не может вызвать в ней какие-либо процессы – они являются следствием действия только внутренних сил $\mathbf{F}_i$ и вызванных ими энергетических превращений в ней. Иными словами, состояние изолированных систем может быть описано только в *собственной системе отсчета*. Эта система отсчета не должна зависеть от природы измерительного тела и изменяться при про-

течении в системе или вне ее каких-либо процессов. Такие системы и соответствующие им шкалы принято называть *абсолютными*.

Впервые необходимость нахождения абсолютных шкал была осознана в механике жидкостей и газов в отношении *давления*. С появлением классической термодинамики возникла необходимость знания *абсолютной температуры* T . С переходом к следованию открытых термомеханических систем понадобилось знание начала отсчета энтропии S , что привело к введению третьего начала термодинамики. Тем же путем можно обосновать необходимость измерения в абсолютных шкалах и других параметров – ψ_i и Θ_i . В энергодинамике за начало их отсчета для любой i -й формы энергии U_i принимается состояние, характеризующееся полным вырождением (прекращением) движения или взаимодействия данного рода. В частности, абсолютный нуль температуры и энтропии соответствует полному вырождению теплового движения.

Характерно, что в энергодинамике требование отыскания абсолютных шкал стало относиться к любым параметрам системы, в том числе и к параметрам пространственной неоднородности $\mathbf{F}_i$ и $\mathbf{R}_i$. Действительно, если бы параметры $\mathbf{F}_i$ и $\mathbf{R}_i$ (или $\mathbf{X}_i$ и $\mathbf{Z}_i$) изменялись вследствие смещения начала их отсчета, энергия изолированной системы U как функция этих переменных также изменялась бы, что противоречило бы *закону ее сохранения*. Для нахождения абсолютной системы отсчета параметров было необходимо учесть внутренние процессы перераспределения массы, заряда, импульса, энтропии и т.п., протекающие в пространственно неоднородных системах и приводящие к изменению положения центров величин $\mathbf{R}_i$ и $\mathbf{Z}_i$ даже в отсутствие внешних сил. С этой целью за начало отсчета параметров пространственной неоднородности в энергодинамике принимается положение центров этих величин $\mathbf{R}_{i0}$ при однородном распределении параметров Θ_i , т.е. в состоянии *полного внутреннего равновесия*. В изолированных системах это положение не может быть изменено никаким способом. Такой подход позволяет найти абсолютную шкалу и для скорости. Абсолютная скорость в такой системе определяется относительно ее центра инерции при однородном распределении количества движения (или в отсутствие последнего).

Едва ли необходимо доказывать, что абсолютные величины не зависят от наблюдателя. Поэтому в случае несовпадения результатов измерения при применении различных преобразований координат их коррекция должна осуществляться переходом в собственную систему отсчета. В этом отношении энергодинамику можно рассматривать как своего рода теорию «*абсолютности*». Согласно этой теории, все соотношения имеют смысл только в той системе отсчета, в которой определено понятие энергии системы.

Расхождение в подходах СТО и энергодинамики очевидно. Одним из оснований для этого является особое значение для энергодинамики процессов превращения энергии поступательного движения макроскопических частей системы во вращательное движение (и наоборот). Для вращающихся систем, как известно, инерциальных систем не существует. Поэтому к таким системам принцип относительности Пуанкаре–Лоренца–Эйнштейна, требующий инвариантности записи физических законов по отношению к любой инерциальной системе отсчета, с очевидностью непри-

меним. Напротив, для вращательного движения существует преимущественная система отсчета — это системы центра инерции (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1973). Поэтому в энергодинамике употребляются именно такие системы отсчета, в которых законы физических явлений выглядят особенно просто.

Принципиально важно, что энергодинамика не искажает сути явления. Например, с позиций СТО совершенно безразлично, движется ли система относительно наблюдателя или наблюдатель движется относительно системы. Поэтому исследователь, базируясь на СТО, отнесет причину возникновения тока в неподвижном проводнике с движущимся относительно него магнитом к действию чисто магнитных сил, а при движении проводника относительно магнита — к чисто электрическим силам (Р. Фейнман, 1977). Энергодинамика же, использующая абсолютную систему отсчета, позволяет установить истинную комбинацию действующих сил.

О том, насколько могут отличаться выводы СТО и энергодинамики, свидетельствует простой пример. Предположим, что какие-либо две части изолированной системы с одинаковой массой m пришли в относительное движение. Тогда в соответствии с законом сохранения массы и релятивистским соотношением между массой и энергией $m' = m/\gamma$ возрастание инерционной массы на величину $2(m' - m) = 2m(1/\gamma - 1)$ будет осуществляться за счет равного ей уменьшения массы покоя системы $M - 2m' = M - 2m/\gamma$. Приравнявая эти изменения массы, находим:

$$\gamma = 4m/(M + 2m). \quad (13.4.1)$$

Согласно (13.4.1), $\gamma = 0$ ($v = c$) лишь при $m = 0$. Отсюда следует, что достичь какой-либо конечной массой m скорости света *невозможно*. Между тем, согласно данным астрофизики, суммарная масса потока фотонов, движущихся со световыми скоростями, во Вселенной отнюдь не равна нулю. Этот пример свидетельствует о принципиальной неприменимости СТО, базирующейся на преобразованиях Лоренца, к изолированным системам. Причина этого очевидна: никакая часть системы не может приобрести бесконечную массу, коль скоро это осуществляется за счет конечной массы других частей системы. Таким образом, если рассматривать в качестве системы не материальную точку (как в СТО), а изолированную систему в целом и использовать при этом вытекающую из СТО зависимость массы от скорости, то обнаружить ее противоречие с опытом не столь уж сложно. Полученный результат подтверждает мысль, высказанную ранее академиком И. Таммом (1956): «Никто не может, конечно, предсказать, каким будет дальнейшее развитие физики, но одно, мне кажется, можно утверждать с несомненностью — идеи Эйнштейна, его анализ понятий пространства и времени и взаимосвязи пространственно-временных соотношений с находящейся в пространстве и времени материей могут претерпеть в дальнейшем глубокие изменения». Позднее (в главе 21) будет дано иное объяснение кажущегося изменения массы при $\gamma \rightarrow 1$.

Заключение к третьей части

Рассмотрение с более общих позиций энергодинамики ряда обобщений термодинамики, осуществленных без какой-либо корректировки ее базовых понятий и принципов, обнаруживает в каждом из ее приложений паралогизмы, ставящие под угрозу ее статус логически безупречной и непреложной в своих следствиях теории. Эти паралогизмы обусловлены выходом за строгие рамки применимости классического термодинамического метода, базирующегося на концепции равновесия и обратимости. Отказ от введения дополнительных переменных неравновесного состояния при исследовании пространственно неоднородных сред и систем, обладающих дополнительными степенями свободы, привел к тяжелым последствиям. Они проявились в сужении идеи о невозможности создания вечного двигателя до утверждения об исключительности свойств источников теплоты, в признании необходимости «инверсии» принципа исключенного вечного двигателя в системах с отрицательными абсолютными температурами, в неинвариантности выражения КПД релятивистского цикла Карно, в отрицании возможности термодинамического решения проблемы термодинамических неравенств, в приписывании негэнтропии свойств меры упорядоченности систем, в искажении связи термодинамической энтропии с диссипацией и необратимостью, в экстраполяции принципа возрастания энтропии на всю Вселенную, в приложении теории относительности к абсолютным величинам и т.д. Особенно тяжелыми оказались последствия отступления от методологических принципов термодинамики для открытых систем, что проявилось в неадекватности критериев материального равновесия, в подмене условий материального равновесия условиями стационарности теории необратимых процессов, в утрате свободной энергией свойств потенциала, в отрицании применимости к таким системам принципа исключенного вечного двигателя и т.д. Устранение этих противоречий открывает возможность дальнейшего расширения сферы применимости термодинамических методов.

НЕТРИВИАЛЬНЫЕ СЛЕДСТВИЯ ЭНЕРГОДИНАМИКИ

Глава 14

ТЕОРИЯ ПОДОБИЯ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

Использование математического аппарата энергодинамики, пригодного для исследования процессов с любой степенью необратимости, позволяет поставить вопрос об установлении общих закономерностей нестатических процессов преобразования энергии и тем самым осуществить синтез теории необратимых процессов переноса с технической термодинамикой, изучающей процессы преобразования энергии в тепловых машинах.

В этой главе приводятся новые результаты, полученные в области теории тепловых и нетепловых, циклических и нециклических, прямых и обратных машин, при приложении к ним методов энергодинамики. Тем самым будет сделан еще один шаг в направлении создания единой теории реальных процессов.

14.1. Единство процессов переноса и преобразования энергии

Введение времени и мощности (производительности) процесса как физических параметров в уравнения энергодинамики (п. 2.3) позволяет использовать ее математический аппарат для выявления общих закономерностей нестатических (протекающих при конечной скорости) процессов преобразования энергии. Рассмотрим с этой целью систему произвольного объема V , в которой осуществляется установившийся процесс преобразования некоторой i -й формы энергии в j -ю. Как было показано в главе 2, этот процесс описывается второй суммой уравнения закона сохранения энергии в форме (2.3.7), члены которой характеризуют мощность процессов энергопревращения в системе.

Членам этой суммы можно придать более привычный вид, учитывая, что процессы перераспределения соответствуют разложению $\nabla \cdot (\psi_i \mathbf{j}_i^e)$ в (2.3.6) в условиях $\nabla \cdot \mathbf{j}_i^e = 0$. Для системы в целом это условие принимает вид $\int \nabla \cdot \mathbf{j}_i^e dV = 0$. Переходя в этом выражении от интеграла по объему к интегралу $\int \mathbf{j}_i^e \cdot \mathbf{n} df = 0$ по замкнутой поверхности f системы, находим, что при $j_i^e \neq 0$ это условие указывает на существование участков этой поверхности f' и f'' , с противоположным знаком произведения $\mathbf{j}_i^e \cdot \mathbf{n}$, т.е. на существование потоков $\mathbf{j}_i'$ и $\mathbf{j}_i''$, входящих в систему и выходящих из него. При этом, как было показано в (9.5.5), часть 3:

$$\int \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} df = \int \mathbf{j}_i' \cdot \mathbf{n} df' + \int \mathbf{j}_i'' \cdot \mathbf{n} df'' = J_i'' - J_i' = 0,$$

где $J_i' = \int \mathbf{j}_i' \cdot \mathbf{n} df' \leq 0$ и $J_i'' = \int \mathbf{j}_i'' \cdot \mathbf{n} df'' \geq 0$ – потоки (расходы) энергоносителя на входе и выходе системы.

Таким образом, совершение полезной внешней W^e , связано с наличием потоков энергоносителя J_i' и J_i'' на входе и выходе системы т.е. с «транзитным» потоком энергоносителя J_i^e , который пересекает систему, не изменяя своей величины. Это положение можно проиллюстрировать на примере электрической машины, у которой входной ток, как известно, равен выходному току. Столь же очевидно это и для циклической тепловой машины (рис. 4.1), поскольку в любом цикле возрастание энтропии в процессе подвода тепла ΔS_{1-2} численно равно убыли ее ΔS_{2-1} в процессе отвода тепла теплоприемнику. Поэтому в установившемся режиме потоки энтропии $J_s^e = \Delta S / \Delta t$ на входе и выходе установки также одинаковы. Именно это обстоятельство и послужило С. Карно основанием для сравнения тепловой машины с мельничным колесом (гидравлической машиной).

Для тепловых машин эту роль выполняет поток энтропии J_s^e от источника тепла с температурой T к теплоприемнику с температурой T'' ; для электрических машин – электрический ток J_e^e , сопряженный с перепадом электрического потенциала $\Delta\phi$; для концентрационных элементов – поток вещества J_k^e , пересекающий границы системы с различным значением химического потенциала; для механических двигателей – поток газа или жидкости между областями с различным значением энтальпии или давления и т.п. Этот отличительный признак процессов энергопревращения – перенос соответствующей термостатической величины Θ_i в поле сил X_i – характерен и для микронеоднородных систем. Действительно, само понятие потока какой-либо величины через границы системы предполагает, что в ней имеются области, откуда поток «вытекает», и куда он «втекает», т.е. подсистемы, противоположным образом изменяющие свои свойства в процессе преобразования энергии. Роль таких подсистем могут играть электроны и «дырки» в полупроводниках, положительные и отрицательные ионы в электролитах, противоположные заряды или полюса электрических и магнитных диполей, смещающиеся в противоположные стороны элементы объема деформируемых тел и т.п.

Это означает, что любая система, участвующая в процессе преобразования энергии (будь то источник технически пригодной энергии, само преобразующее устройство или объект работы), всегда должна рассматриваться как расширенная (неоднородная) система, различные части которой противоположным образом изменяют свое состояние. Такие изменения состояния и представляют собой в самом широком смысле ту «компенсацию» за процесс преобразования энергии, необходимость которой доказывал Р. Клаузиус.

Приведенное в части 3 выражение (9.5.6)

$$N_i = - \int J_i^e d\psi_i = J_i^e (\psi_i' - \psi_i'')$$

справедливо как для i -й (преобразуемой), так и для j -й (преобразованной) формы энергии. Это означает, что любое энергопреобразующее устройство (как циклическое, так и нециклическое) представляет собой систему, «пронизываемую» потоками энергоносителя как преобразуемой $\mathbf{J}_i$, так и преобразованной $\mathbf{J}_j$ форм энергии. Такая «двухпоточная» система в электротехнике

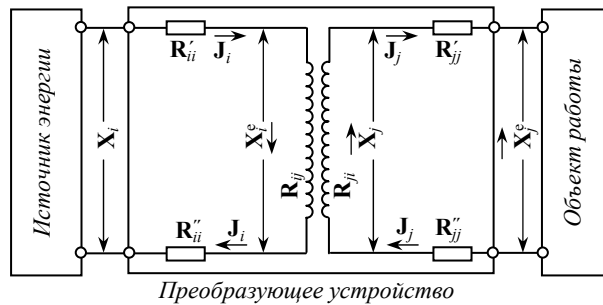


Рис. 14.1. Электрическая схема замещения энергопреобразующей системы.

и радиотехнике изображается как «четыреполюсник», т.е. устройство с двумя парами клемм входа и выхода. Для наглядности электрическая «схема замещения» энергопреобразующей системы изображена на рис. 14.1.

Изображенное на этом рисунке энергопреобразующее устройство (центральная часть рисунка) как бы «пронизывается» двумя разнородными потоками энергоносителя J_i и J_j . Тем самым подчеркивается, что это устройство взаимодействует не с одним, а с двумя объектами: с *источником технически пригодной энергии* (инергии) и с *объектом работы*. Принципиальное отличие четырехполюсника от принятого в термостатике представления о тепловой машине как о совокупности источника тепла, рабочего тела и приемника тепла состоит в том, что в четырехполюснике преобразующее устройство (аналог рабочего тела) контактирует с двумя «расширенными» системами, каждая из которых неравновесна и включает в себя источники и приемники энергоносителя (подобно расширенной системе). Задачей энергопреобразующего устройства в такой схеме является *использование пространственной неоднородности в одних материальных объектах (источнике инергии) для создания искусственной неоднородности в других (объекте работы)*.

Функциональное деление участвующих в процессе преобразования энергии материальных объектов подчеркивает *неразрывное единство процессов переноса и преобразования энергии* и обеспечивает необходимую общность постановки задачи о термодинамическом совершенстве процесса преобразования энергии в тепловых и нетепловых, циклических и нециклических машинах.

Такой подход чрезвычайно важен, поскольку в природе не всегда можно отделить источники и приемники какого-либо вида энергии с такой же легкостью, с какой мы разделяем теплоисточники и теплоприемники. Очень сложно выделить источники и приемники энергии в таких, например, средах, как гомогенная химически реагирующая смесь, поляризованные или намагниченные среды, диссоциированные газы, упруго деформированные тела и т.п. Тем не менее, как известно, они способны при определенных условиях совершать полезную работу. Восприятие их как единого неравновесного целого способствует формированию правильного мировоззрения и пониманию того, что все без исключения источники энергии, используемой человеком, принадлежат в конечном счете именно окружающей среде и обусловлены имеющейся в ней пространственной неоднородностью.

родностью. Отсюда следует не только возможность, но и неизбежность использования энергии окружающей нас природной среды. Кажущееся противоречие этого вывода с классической термодинамикой (ее вторым началом), исключающим возможность использования тепла окружающей среды, обусловлено лишь тем, что последняя упрощенно рассматривает эту среду как нечто однородное. Именно к такой среде относится предложенное Оствальдом понятие вечного двигателя 2-го рода как тепловой машины, использующей практически неисчерпаемый источник тепла Мирового океана. Теперь, когда существуют энергетические установки, использующие разность температур поверхностных и глубинных слоев океана, т.е. часть этого поистине неисчерпаемого источника тепла, ограниченность постановки задачи и выводов равновесной термодинамики не вызывает сомнений.

14.2. Универсальный показатель совершенства преобразователей энергии

Вытекающая из (9.5.6) необходимость располагать как источниками, так и приемниками энтропии, заряда, вещества, импульса и т.п. еще раз подчеркивает универсальность принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. Следствием этого положения является возможность оценки *степени преобразования энергии* в любом энергопреобразующем устройстве по отношению мощности этого процесса N_i к потоку энергии на входе в преобразователь J_e' :

$$\eta_i = N_i/J_e' = N_i = 1 - \bar{\psi}_i''/\bar{\psi}_i', \quad (14.2.1)$$

где $\bar{\psi}_i'$, $\bar{\psi}_i''$ – среднеинтегральные значения обобщенного потенциала на входе и выходе установки¹.

Этот показатель относится к классу так называемых «абсолютных кпд». Подобно термическому кпд абсолютные кпд определяются исключительно соотношением средних значений соответствующего обобщенного потенциала и при постоянстве этого соотношения не зависят от свойств рабочего тела, конструкции и других характеристик энергопреобразующей системы. Поскольку источники энергии с потенциалом $\bar{\psi}_i' = \infty$ или приемники энергии с потенциалом $\bar{\psi}_i'' = 0$ физически нереализуемы, то достичь 100-процентного абсолютного кпд невозможно даже в обратимых процессах. Этот вывод обобщает известную теорему Карно для идеальных тепловых машин, еще раз подтверждая вывод о том, что законы преобразования теплоты, установленные термодинамикой, являются всего лишь частным случаем универсальных законов природы, справедливых для любых форм энергии.

Покажем теперь, что выражение (14.2.1) сохраняет силу и для циклических тепловых машин. Для этого установим взаимосвязь так называемых «среднотермодинамических» температур в процессах подвода и отвода тепла

¹ Поскольку отдельные части энергопреобразующей установки ориентированы в пространстве произвольным образом, в этой главе мы для простоты перейдем к абсолютным величинам потоков и сил.

$\bar{T}_1$ и $\bar{T}_2$ со среднеинтегральными (усредненными по сечению потоков энтропии) температурами на входе и выходе установки T_s' и T_s'' . Если ΔS_1 и ΔS_2 характеризуют изменение энтропии рабочего тела в процессе подвода и отвода тепла Q_1 , Q_2 в каком-либо цикле, а Δt_1 и Δt_2 – длительности этих процессов, то полные потоки тепла J_q' и J_q'' и энтропии J_s' и J_s'' определяются выражениями:

$$J_q' = Q_1 / \Delta t_1 ; J_q'' = Q_2 / \Delta t_2 ; \quad (14.2.2)$$

$$J_s' = \Delta S_1 / \Delta t_1 ; J_s'' = \Delta S_2 / \Delta t_2 . \quad (14.2.3)$$

Принимая во внимание, что потоки тепла и энтропии связаны между собой соотношением $J_q = T_s J_s$, найдем:

$$\bar{T}_1 = Q_1 / \Delta S_1 = J_q' / J_s' = T_s' , \quad (14.2.4)$$

$$\bar{T}_2 = Q_2 / \Delta S_2 = J_q'' / J_s'' = T_s'' . \quad (14.2.5)$$

Тождественность температур, усредненных по времени подвода тепла к рабочему телу в теплообменном аппарате, температурам, усредненным по поверхности теплообмена, позволяет выразить термический КПД произвольного цикла через параметры потока тепла:

$$\eta_t = 1 - Q_2 / Q_1 = 1 - T_2 / T_1 = 1 - \bar{T}_s'' / \bar{T}_s' . \quad (14.2.6)$$

Следовательно,

$$J_s' = J_q' / T_s' = J_s'' = J_q'' / T_s'' . \quad (14.2.7)$$

Таким образом, проводя границу энергопреобразующего устройства по поверхности теплообмена с теплоисточником и теплоприемником, действие циклической тепловой машины можно свести к действию установки прямого преобразования теплоты той же теоретической мощности N^e :

$$N^e = J_q' \eta_t = J_s' (T_s' - T_s'') = J_s' \Delta T_s , \quad (14.2.8)$$

где $\Delta T_s = T_s' - T_s''$ – движущая сила процесса переноса и преобразования тепла, определяемая параметрами источника и приемника энергии.

Единство выражения абсолютных КПД тепловых и нетепловых, циклических и нециклических машин (14.2.1) показывает, что эта величина не зависит ни от вида преобразуемой энергии и конструкции энергопреобразующего устройства, ни от природы рабочего тела машины или его параметров. Поэтому величину η_i , как и η_t , строго говоря, вообще не следовало бы называть «коэффициентом полезного действия машины». Для циклических машин эта величина определяется исключительно параметрами источника и приемника энергии на границе с рабочим телом, т.е. параметрами потока энергии, а не свойствами самой машины. Иными словами, «абсолютные» КПД характеризуют скорее те возможности, которые предоставляет природа благодаря имеющейся в ней пространственной неоднородности в распреде-

лении какого-либо интенсивного свойства. Эти кпд характеризуют лишь максимальную «степень преобразуемости» данной формы энергии, которая достигается в той же самой установке при квазистатическом характере процессов в ней (когда все процессы «обратимы»). Согласно теореме Карно, этот кпд уже не зависит от свойств рабочего тела энергопреобразующего устройства, т.е. относится к некоторой абстрактной (идеализированной) машине, не существующей в природе. Поскольку все обратимые процессы бесконечно медленны, мощность такой машины бесконечно мала. Поэтому в энергодинамике, имеющей дело с реальными процессами и установками, мы будем избегать применения термина «кпд» в отношении величины η_i , называя ее «*степенью превратимости энергии*».

Иной смысл имеют так называемые «относительные» кпд. В классической термодинамике это понятие вводится в основном для оценки совершенства отдельных процессов в теплоэнергетических установках, например процессов расширения рабочего тела. Такие кпд имеют смысл отношения действительно совершаемой в процессе работы W_i к ее теоретически возможному значению W_i^t (А. Андриященко, 1985). Именно такими (относительными) кпд оперируют все другие дисциплины, кроме термодинамики. Для нециклических машин, совершающих один вид полезной работы, эти кпд действительно отражают степень термодинамического совершенства установки (т.е. потери в них). То обстоятельство, что термодинамика оперирует абсолютными кпд, в то время как другие дисциплины – относительными, не раз служило источником недоразумения. Нередко приходится слышать сетования на низкий кпд тепловых электростанций и на «расточительный» сброс до 60 % тепла топлива в окружающую среду, в то время как кпд топливных элементов, электрических и многих других машин достигает 90 % и более. При этом говорящим даже не приходит в голову, что отвод тепла Q_2 в цикле является не потерей, а *необходимым условием осуществления самого процесса преобразования энергии*, так что к «потерям с отработанным теплом» можно отнести лишь ее долю, отдаваемую сверх определенного минимума.

Для методологически единого подхода к преобразователям любых форм энергии следует обобщить понятие относительного кпд на все виды энергопреобразующих устройств. С этой целью рассмотрим отношение мощности на выходе N_j и на входе N_i преобразующего устройства:

$$\eta_N = N_j/N_i = X_j J_j^e / X_i J_i^e \leq 1. \quad (14.2.9)$$

Это выражение весьма близко по смыслу к понятию относительного внутреннего кпд тепловых машин в классической термодинамике, переходя в него после умножения числителя и знаменателя (14.2.9) на произвольный отрезок времени Δt . В таком случае числитель (14.2.9) характеризует действительно совершаемую машиной полезную работу $W_i = X_j J_j^e \Delta t$, а знаменатель – ее теоретически возможное значение $W_i^t = X_i J_i^e \Delta t$. Мы будем называть отношение (14.2.9) «мощностным» кпд энергопреобразующего устройства. Это соотношение вытекает и из закона сохранения энергии в форме (2.3.9) для циклической установки ($dU/dt = 0$), если учесть, что $W_i \leq W_i^t$. Поэтому именно относительный кпд отражает термодинамическое со-

вершенство установки, т.е. степень реализации ею тех возможностей, которые предоставляет ей источник технически пригодной (упорядоченной) энергии – работы $W_{\text{ц}}$. Отнесение же работы $W_{\text{ц}}$ только к той части этого тепла $Q_{\text{ц}}$, которое имеет один знак, с математической точки зрения является искусственным приемом. Тем более это касается нетепловых машин, в которых выделение источников и приемников энергии просто невозможно (таковы, в частности, поляризованные, намагниченные и т.п. тела). В этих условиях уместно говорить только об отношении действительной мощности установки N_j к теоретически возможной, что и выражает мощностной кпд (14.2.9).

Другое преимущество мощностного кпд (помимо его универсальности) состоит в его применимости к анализу многофункциональных установок, осуществляющих одновременное преобразование нескольких видов энергии. Кроме того, он в одинаковой мере применим как к прямым, так и к обратным циклам, для которых понятие относительного кпд утрачивает смысл в связи с тем, что потребляемая в этом процессе мощность больше теоретически необходимой. Наконец, его применение делает установки более сопоставимыми по степени совершенства протекающих в них процессов, поскольку этот кпд учитывает все виды потерь – как при переносе энергии от источника к преобразующему устройству, так и при преобразовании энергии в самом этом устройстве.

Чтобы показать нетривиальность этого понятия, сопоставим η_N с так называемым *«эксергетическим кпд технических систем преобразования энергии и вещества»* η_{ex} (Бродянский, 1991). Последний характеризует отношение потоков эксергии на выходе и входе установки. Понятие *эксергии* как меры работоспособности системы по отношению к окружающей среде рассматривалось нами в главе 1. Потоки эксергии также имеют размерность мощности, что роднит эксергетический кпд с мощностным. Однако эксергетический кпд не всегда связан с преобразованием одного вида энергии в другой ввиду наличия так называемых «транзитных» потоков эксергии. Такова, например, эксергия потока какого-либо вещества, пересекающего реактор и не принимающего участия в протекающих в нем химических превращениях. Поэтому отношение потоков эксергии еще не характеризуют эффективность преобразования энергии в установке. Кроме того, эксергетический кпд зависит от величины самой эксергии в ее обычном понимании, т.е. от выбора начала отсчета той или иной формы эксергии. Это делает эксергетический кпд неоднозначным, что ограничивает применение этой функции работоспособности при анализе эффективности силовых и технологических установок.

Представление мощностного кпд через потоки J_i^e и J_j^e , относящиеся исключительно к процессам преобразования энергии, устраняет эти недостатки эксергетического кпд. Дальнейшее рассмотрение подтвердит, что именно мощностной кпд не только соответствует общефизическому смыслу этого понятия, но и дает наиболее объективную оценку термодинамической эффективности любых преобразователей энергии.

14.3. Кинетические уравнения процессов энергопревращения.

Антисимметрия соотношений взаимности в них

Как было показано выше, любое устройство, преобразующее некоторую i -ю форму энергии в j -ю, представляет собой двухпоточную систему, т.е. характеризуется наличием потока энергоносителя как преобразуемой J_i , так и преобразованной форм энергии J_j . При этом отличительной чертой процессов преобразования энергии является взаимосвязь потоков J_i и J_j . В существовании такой связи можно убедиться на основании закона сохранения энергии, сопоставляя между собой выражения преобразуемой и преобразованной мощности:

$$N_i = N_i^d + N_i^e = N_j^d + N_j^e. \quad (14.3.1)$$

Это соотношение представляет собой уравнение баланса мощности. Согласно ему, подводимая к установке мощность N_i расходуется на преодоление как одноименных сил рассеяния X_i , так и на преодоление «чужеродных» сил X_j , т.е. не только преобразуется в другую форму полезной энергии N_i^e , но и частично рассеивается на сопротивлениях при входе в установку (эти потери обозначаются через N_i^d). В свою очередь, преобразованная в j -ю форму мощность N_j^e также частично теряется во вторичной цепи схемы замещения (рис. 14.1), уменьшая тем самым полезную мощность на выходе установки N_j^e , связанную с преодолением полезных сил X_j^e . Поскольку же в силу закона сохранения энергии

$$N_i^e = X_j J_i^e = N_j^e = X_i J_j^e,$$

то потоки J_i^e и J_j^e оказываются взаимосвязанными. Эта взаимосвязь проявляется в том, что каждый из потоков J_i и J_j оказывается зависящим от обеих действующих в системе активных сил X_i и X_j . Последнее означает, что кинетические уравнения процесса преобразования энергии следует записать априори в виде феноменологических законов Онсагера (5.1.6):

$$J_i = L_{ij} X_i + L_{ij} X_j, \quad (14.3.2)$$

$$J_j = L_{ji} X_i + L_{jj} X_j. \quad (14.3.3)$$

Число феноменологических коэффициентов в этих уравнениях можно сократить, применив к ним соотношения взаимности. Однако предварительно целесообразно убедиться в неизменно антисимметричном характере соотношений взаимности (5.5.3) для процессов полезного преобразования энергии. С этой целью учтем различие знака работы, совершенной над энергопреобразующей установкой (последняя в соответствии с правилом знаков в термодинамике отрицательна, т.е. $dW_i = -X_i dZ_i < 0$), и работы, совершенной этой установкой над объектом работы $dW_j = X_j dZ_j > 0$. С учетом знака выражение полного дифференциала упорядоченной энергии системы имеет вид:

$$dE = -X_i dZ_i + X_j dZ_j. \quad (14.3.4)$$

Повторяя те же рассуждения, что и в п. 5.5 при выводе соотношений взаимности, на основании свойств полного дифференциала упорядоченной энергии E приходим к антисимметричным соотношениям взаимности:

$$(\partial J_i / \partial X_j) = -L_{ij} = (\partial J_j / \partial X_i) = L_{ji}. \quad (14.3.5)$$

Предложенное доказательство так называемых «соотношений взаимности Казимира» отличается от предложенных ранее (В. Эткин, 1993) особой простотой и наглядностью. Учет в них противоположного знака работ dW_i и dW_j приводит к тому, что кинетические уравнения (14.3.2) и (14.3.3) приобретают вид:

$$J_i = L_{ij} X_i - L_{ji} X_j, \quad (14.3.6)$$

$$J_j = L_{ji} X_i - L_{ij} X_j. \quad (14.3.7)$$

Такой характер кинетических уравнений (с различным знаком его членов) более соответствует понятию феноменологических (основанных на опыте) законов, нежели исходные уравнения (14.3.2) и (14.3.3). Общеизвестно уменьшение потока первичного энергоносителя J_i (например, тока в первичной обмотке трансформатора) по мере увеличения преодолеваемых сил X_j (с приближением к режиму «холостого хода»), или, напротив, увеличение этого потока по мере уменьшения этих сил (с приближением к режиму «короткого замыкания»). Аналогичным образом, общеизвестно возрастание потока вторичного энергоносителя (например, тока во вторичной обмотке трансформатора) по мере увеличения напряжения в источнике X_i и его уменьшение по мере снижения сопротивления вторичной цепи и уменьшения X_j .

Приведенное здесь доказательство соотношений взаимности основывается на законе сохранения энергии и потому справедливо всегда, когда сохраняют силу линейные феноменологические законы (14.3.2) и (14.3.3). Это обстоятельство проливает новый свет на происхождение антисимметричных соотношений взаимности Казимира, вскрывая смысл требования различной четности сил относительно инверсии времени. Действительно, для сил рассеяния, не изменяющих знака при обращении времени (т.е. для так называемых «сил α -типа») справедливы, как показано выше, условия симметрии Онсагера. Когда же часть сил имеют обратимый характер (т.е. относятся к «силам β -типа»), соотношения взаимности Онсагера уступают место условиям антисимметрии (14.3.5). Вместе с тем предпринятое рассмотрение показывает, что область применимости соотношений Казимира в действительности не ограничивается случаем действия сил различной четности (α и β -типа). В самом деле, предположим, что мы имеем дело с процессами превращения энергии, носящими чисто диссипативный характер. Таковы, в частности, явления теплопроводности, электропроводности, диффузии и вязкого трения, описываемые законами Фурье, Ома, Фика и Ньютона, единственным следствием которых является перенос вещества и энергии. В таком случае все члены кинетического уравнения (5.4.1), описывающего векторные явления, имеют один и тот же знак $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i > 0$, определяемый их вкладом в диссипативную функцию

(5.3.3). При этом соотношения взаимности (5.5.4), определяющие величину и знак феноменологических коэффициентов L_{ij} в линейных кинетических уравнениях (5.4.1), дают для них неизменно положительное значение феноменологических коэффициентов $L_{ij} > 0$ и приводят к соотношениям взаимности Онсагера $L_{ij} = L_{ji}$.

Таким образом, для линейных процессов переноса, носящих чисто диссипативный характер, матрица феноменологических коэффициентов всегда симметрична. Иной характер приобретают соотношения взаимности, если в процессе переноса наблюдаются полезные (обратимые) энергопревращения, т.е. совершается упорядоченная работа против каких-либо сил, отличных от сил рассеяния. В этом случае в системе наблюдаются явления типа «восходящей диффузии» (переноса компонентов в сторону увеличения их концентрации), упорядочивания системы и т.п. Эти процессы приводят к появлению градиентов или перепадов температур, давлений, концентраций, электрических потенциалов и т.п., т.е. к отклонению систем от состояния внутреннего равновесия по некоторым ее степеням свободы на фоне общего стремления системы к равновесию. Такова, вообще говоря, природа всех так называемых «эффектов наложения», изучаемых теорией необратимых процессов. Как мы убедимся в дальнейшем, такого рода эффекты носят антидиссипативный характер. К ним относятся и процессы полезного преобразования i -й формы энергии в j -ю в различных машинах. Это существенно расширяет сферу применимости антисимметричных соотношений взаимности (В. Эткин, 1993).

Выясним теперь, какой характер приобретают соотношения между феноменологическими коэффициентами L_{ij} в более общем случае, когда эти коэффициенты являются некоторыми функциями сопряженных с ними термодинамических сил X_j , так что кинетические уравнения (14.3.6) и (14.3.7) нелинейны. Применяя к ним обобщенные соотношения взаимности (14.3.5), найдем, что в этом случае

$$(\partial J_j / \partial X_j) = L_{ij}(X_j) + \sum_j X_j (\partial L_{ij}(X_j) / \partial X_j), \quad (14.3.8)$$

так что обобщенные соотношения взаимности принимают вид:

$$L_{ij}(X_j) + \sum_j X_j (\partial L_{ij} / \partial X_j) = L_{ji}(X_j) + \sum_j X_j (\partial L_{ji} / \partial X_j). \quad (14.3.9)$$

Отсюда следует, что условия симметрии Онсагера–Казимира $L_{ij} = \pm L_{ji}$ выполняются и в тех случаях, когда диагональные феноменологические коэффициенты

$$L_{ii} = L_{ij}(X_j), \quad L_{jj} = L_{ji}(X_i),$$

т.е. являются некоторыми функциями сопряженных с ними сил, а линейны *только недиагональные члены феноменологических законов*, отражающие эффекты наложения. Действительно, если недиагональные коэффициенты L_{ij} , L_{ji} постоянны, то в соотношениях (14.3.9) все дополнительные слагаемые обращаются в нуль. Иными словами, для выполнения условий симметрии или антисимметрии достаточно линейности недиагональных чле-

нов уравнений (14.3.6) и (14.3.7), которые ответственны за эффекты наложения. Наглядным образом это будет показано нами на примере явлений встречной диффузии и фильтрации идеальных газов в мембране конечной толщины (глава 15).

Представляет интерес подтвердить справедливость антисимметричных соотношений взаимности на конкретных примерах процессов полезного энергопревращения. В качестве одного из них рассмотрим термоэлектрические генераторы (ТЭГ), действие которых основано на термоэлектрических эффектах Зеебека и Пельтье. Если соединить концы двух разнородных проводников A и B , и в разрыв одного из них включить источник тока или нагрузку, то в образовавшейся термоцепи наряду с гомогенным эффектом Томсона (возникновением градиента электрического потенциала вдоль обесточенного проводника с неоднородным полем температур) будут наблюдаться так называемые гетерогенные эффекты. Один из них возникает, когда горячий и холодный спаи термодпары поддерживаются при различных температурах T_1 и $T_2 < T_1$. Он состоит в возникновении электродвижущей силы $X_e = -\Delta\varphi$, пропорциональной разности температур $X_q = -\Delta T = T_1 - T_2$ и достигающей максимальной величины в отсутствие электрического тока J_e (Хаазе, 1967):

$$(\Delta\varphi/\Delta T)_{ст} = \varepsilon_{AB}/T \quad (J_e = 0), \quad (14.3.10)$$

где ε_{AB} – так называемая термоэлектрическая сила термоцепи из проводников A и B , зависящая от их природы и средней температуры термоэлемента T .

Другой эффект возникает при пропускании через спаи тока J_e и проявляется в поглощении или выделении спаем тепла Пельтье, поток которого J_q пропорционален силе тока J_e и температуре спая T :

$$J_q = \varepsilon_{AB} J_e T. \quad (14.3.11)$$

Если спаи термоцепи поддерживать при различных температурах, то возникающий электрический ток J_e приводит к поглощению тепла $J_q' = \varepsilon_{AB} J_e T_1$ в спае A и выделению тепла $J_q'' = \varepsilon_{AB} J_e T_2$ в спае B . Тогда в отсутствие побочных процессов термоэлемент уподобится циклическому тепловому двигателю, рабочим телом которого являются свободные электроны, циркулирующие в термоцепи. Зависимость коэффициентов теплопроводности λ и электропроводности σ_e ветвей термоцепи от полей температур вдоль проводников (и, следовательно, от связанных с ними электрических полей) делает феноменологические законы ТЭГ, строго говоря, нелинейными. Однако упомянутая нелинейность сосредоточена в их диагональных членах, так что феноменологические законы ТЭГ принимают вид (Хаазе, 1967):

$$J_q = L_{qq}(X_q) X_q - L_{qe} X_e, \quad (14.3.12)$$

$$J_e = L_{eq} X_q - L_{ee}(X_e) X_e, \quad (14.3.13)$$

где $L_{qq}(X_q)$, $L_{ee}(X_e)$ – коэффициенты, обратные соответственно полному термическому и электрическому сопротивлению ветвей термоцепи, рассматриваемых как функция их среднеинтегральной температуры; L_{qe} , L_{eq} –

перекрестные феноменологические коэффициенты, считающиеся постоянными. Здесь, как и в уравнениях (14.3.6) и (14.3.7), учтено то обстоятельство, что с падением напряжения на выходе ТЭГ X_e ток J_e в нагрузке и поток тепла Пельтье возрастают.

Чтобы убедиться в том, что условия антисимметрии $L_{qe} = -L_{eq}$ для ТЭГ выполняются и в случае зависимости коэффициентов L_{qq} и L_{ee} от сопряженных с ними сил, применим соответствующую левой части выражения (14.3.5) операцию дифференцирования к уравнению (14.2.12). Учитывая постоянство $L_{qq}(X_q)$ при $X_q = \text{const}$, имеем:

$$(\partial J_q / \partial X_e) = -L_{qe}. \quad (14.3.14)$$

Применяя аналогичным образом правую часть (14.3.5), находим:

$$(\partial J_e / \partial X_q) = L_{eq}. \quad (14.3.15)$$

Таким образом, соотношения взаимности Казимира $L_{eq} = -L_{qe}$ для ТЭГ сохраняют силу и при нелинейном характере основных членов уравнений (14.3.12) и (14.3.14).

Важным следствием антисимметрии матрицы феноменологических коэффициентов для процессов полезного преобразования энергии является отсутствие ограничений на величину перекрестных феноменологических коэффициентов, которые вытекают в ТНП из условия положительной определенности их матрицы (5.1.9). Действительно, при $L_{ij} = -L_{ji}$ условие (5.1.9) удовлетворяется при любых значениях коэффициентов L_{ij} и L_{ji} . Как будет показано чуть ниже, это обстоятельство имеет принципиальное значение, снимая не свойственные энергопреобразующим системам ограничения на величину их КПД.

14.4. Критерии подобия процессов преобразования энергии

Единство феноменологических законов (14.3.6) и (14.3.7), описывающих процессы преобразования различных форм энергии, и их независимость от аппаратного оформления установок, осуществляющих такие процессы, позволяет заложить основы теории подобия линейных энергопреобразующих систем. Математическая модель такой системы включает наряду с уравнениями (14.3.6) и (14.3.7) *условия однозначности* исследуемых процессов. Последние содержат:

а) коэффициенты проводимости L_{ij} или сопротивления R_{ij} ($i, j = 1, 2$), характеризующие транспортные свойства системы (аналог теплофизических свойств в теории теплообмена);

б) *граничные условия*, определяемые в рассматриваемом случае величиной движущих сил в текущем режиме X_i, X_j либо значениями потоков на этих режимах J_i, J_j ;

в) *начальные условия*, задаваемые величиной этих сил или потоков на «холостом ходу» установки (при $J_j = 0$) X_{j0}, J_{i0}, J_{j0} и в режиме «короткого замыкания» (при $X_j = 0$) J_{ik}, J_{jk} .

Эти условия однозначности позволяют сформировать ряд безразмерных критериев подобия энергопреобразующих систем. Из практических соображений уравнения (14.3.6) и (14.3.7) удобнее выразить через коэффициенты сопротивления R_{ij} , представив эти уравнения в виде:

$$X_i = R_{ii} J_j - R_{ij} J_j ; \quad (14.4.1)$$

$$X_j = R_{ji} J_j - R_{jj} J_j . \quad (14.4.2)$$

Рассмотрим эти уравнения совместно с условиями однозначности. Полагая $J_{j0} = 0$, $X_i = X_{i0}$, $X_i = X_{i0}$, найдем из них:

$$X_{i0} / X_{i0} = R_{jj} / R_{ii} ; \quad J_j = X_{j0} / R_{ji} ; \quad J_j = (X_j - X_{j0}) / R_{jj} . \quad (14.4.3)$$

Аналогичным образом в режиме «короткого замыкания» ($X_j = 0$, $J_j = J_{jk}$, $J_j = J_{jk}$) из (14.4.2) имеем:

$$J_{jk} / J_{ik} = R_{ji} / R_{jj} . \quad (14.4.4)$$

После подстановки уравнений (14.4.1) и (14.4.2) в выражение мощностного КПД (14.2.11) и ряда преобразований с использованием соотношений (14.4.3) и (14.4.4) получим:

$$\eta_N = (X_j / X_{j0}) / [1 + R_{ii} R_{jj} / R_{ji}^2 (1 - X_j / X_{j0})] . \quad (14.4.5)$$

Это выражение позволяет свести условия однозначности, характеризующие транспортные свойства энергоустановки, в один безразмерный комплекс:

$$\Phi = R_{ji}^2 / R_{ii} R_{jj} . \quad (14.4.6)$$

Этот комплекс аналогичен соотношению реактивных и активных сопротивлений, известному в радиотехнике как добротность контура, и совпадает (с точностью до температурного множителя) с «коэффициентом добротности» Φ , введенным А. Иоффе в качестве обобщающей характеристики термоэлектрических генераторов (ТЭГ). Поэтому он был назван нами *критерием добротности установки* (В. Эткин, 1990). Его значение колеблется от нуля до бесконечности ($0 < \Phi < \infty$), возрастая с уменьшением «активных» сопротивлений (со стороны сил рассеяния) R_{ii} и R_{jj} и увеличением «реактивных» сопротивлений R_{ji} (со стороны полезных сил). Подобно термическим сопротивлениям, эти сопротивления зависят от транспортных свойств системы (сечений и длин линий передачи тепла, вещества, заряда и т.д., от свойств примененных материалов и величин коэффициентов переноса и т.п.), т.е. в конечном счете от конструктивного совершенства установки, зависящего косвенно и от затрат в процессе ее изготовления. На этом основании этот критерий можно было бы назвать также *критерием конструктивного совершенства установки* (кратко – «критерием конструктивности»).

Другой безразмерный критерий можно составить из граничных условий, задаваемых значением сил X_j , X_{j0} или потоков J_j , J_{jk} :

$$B = J_j / J_{jk} = 1 - X_j / X_{j0}. \quad (14.4.7)$$

Этот критерий зависит исключительно от нагрузки установки (аналога «тока нагрузки») и изменяется от нуля в режиме холостого хода ($J_j = 0$) до единицы в режиме «короткого замыкания» ($X_j = 0$). Поэтому он был назван нами *критерием нагрузки установки* (В. Эткин, 1990, 1991).

Используя эти критерии, выражению (14.4.5) можно придать вид *критериального уравнения процесса энергопревращения*:

$$\eta_N = (1 - B) / (1 + 1/B\Phi). \quad (14.4.8)$$

Это уравнение устанавливает зависимость термодинамического критерия совершенства установки от ее нагрузки B при неизменных параметрах источника технически пригодной энергии. Тем самым сделан еще один шаг на пути приближения термодинамической оценки эффективности технических систем к реальности.

14.5. Универсальные нагрузочные характеристики преобразователей энергии

Подобно теории подобия процессов теплообмена, критериальное уравнение процессов энергопревращения (14.4.8) позволяет переносить результаты исследований эффективности одних технических систем на другие (малоизученные). Для этого целесообразно построить на основе критериального уравнения (14.4.8) обобщенную нагрузочную характеристику линейных энергопреобразующих систем. Такая характеристика представлена на рис. 14.2. Сплошными линиями на нем показана зависимость мощностного кпд установки η_N от критерия нагрузки B при различных значениях критерия

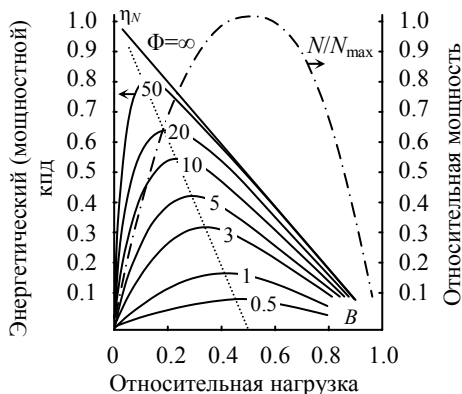


Рис. 14.2. Универсальные нагрузочные характеристики линейных систем.

добротности Φ , а штрих-пунктирной линией — зависимость от нагрузки ее выходной мощности N_j . Как следует из рисунка, в отсутствие потерь энергии ($\Phi = \infty$) и квазистатическом характере процесса ее преобразования ($B \rightarrow 0$) кпд установки достигает, как и следовало ожидать, единицы. Однако во всех остальных случаях мощностной кпд обращается в нуль дважды: на «холостом ходу» установки ($B=0$, $J_j=0$) и в режиме «короткого замыкания» ($B=1$, $X_j=0$). Это обстоятельство явилось следствием учета наряду с потерями от

необратимого энергообмена (в том числе теплообмена) и трения всевозможных «утечек» энергии¹, имеющих место и на холостом ходу установки, в частности, затрат энергии на собственные нужды установки. По мере возрастания нагрузок и удаления от режима «холостого хода» кпд возрастает, достигая при определенной нагрузке максимума. При этом максимумы кпд лежат на одной (штриховой) линии, соединяющей режимы с «нулевой» выходной мощностью ($B=0$, $\eta_N=1$ и $B=0.5$, $\eta_N=0$). Наличие максимумов кпд объясняется изменением соотношения между скоростью полезных и диссипативных энергопревращений в системе и отражает факт существования у всех типов преобразователей энергии наиболее экономичных нагрузок, принимаемых обычно за *номинальные*.

Чтобы найти номинальные нагрузки B_n , приравняем нулю производную от выражения (14.4.8) по B . После некоторых преобразований найдем:

$$B_n = (\sqrt{1+\Phi} - 1)/\Phi. \quad (14.5.1)$$

Значение максимального кпд зависит при этом исключительно от величины критерия добротности. Действительно, подставляя выражение (14.5.1) в критериальное уравнение (14.4.8), после несложных преобразований получим:

$$\eta_N^{\max} = (\sqrt{1+\Phi} - 1)/(\sqrt{1+\Phi} + 1). \quad (14.5.2)$$

Как видим, с повышением добротности установки (в том числе путем дополнительных капиталовложений) номинальные режимы смещаются в сторону уменьшения нагрузок. Однако на частичных нагрузках (ниже номинальных) мощностью кпд падает при этом еще резче. В этом отношении выводы энергодинамики также соответствуют известному положению о нецелесообразности эксплуатации высокоэффективных энергоустановок на частичных нагрузках. Для выяснения влияния фактора нагрузки на выходную мощность установки подставим выражение (14.4.8) в соотношение $N_j = N_i \eta_N$:

$$N_j = X_{j0} J_{jk} B(1 - B). \quad (14.5.3)$$

Поскольку при $B = 0.5$ мощность N_j максимальна ($N_j = N_j^{\max}$), то величина $X_{j0} J_{jk} = 4 N_j$, и вместо (14.5.3) можно записать:

$$N_j / N_j^{\max} = 4 B(1 - B). \quad (14.5.4)$$

Характер этой зависимости показан на том же рис. 14.2 штрих-пунктирной кривой. Как следует из него, при кпд $\eta_N = 1$ выходная мощность любой тепловой машины равна нулю по причине отсутствия теплообмена между источниками тепла и рабочим телом и достигает максимума при относи-

¹ Эти потери не могут быть учтены путем традиционного введения постоянных относительных кпд процессов совершения работы, поскольку в режиме «холостого хода» указанные потери равны нулю.

тельной нагрузке $B = 0.5$. Соответствующий этим нагрузкам кпд установки можно найти, подставляя это значение нагрузки в выражение (14.4.8):

$$\eta_{(N=\max)} = 1/(2 + 4/\Phi) . \quad (14.5.5)$$

Согласно этому выражению, мощностной кпд линейных преобразователей энергии в режиме максимальной мощности не превышает 50 % для всех форм энергии. При этом разница в кпд установок с различной добротностью по мере приближения к режимам с максимальной выходной мощностью уменьшается и может стать практически незаметной. Это обстоятельство вскрывает бесперспективность погони за высокими кпд энергоустановок, предназначенных для покрытия пиковой мощности или работы на форсированных режимах. Рис. 14.2. показывает также, что с ростом добротности установки зависимость ее кпд от нагрузки становится все более ощутимой, а режимы с максимальным кпд и с максимальной выходной мощностью все более отдаляются.

Другим важным выводом из нагрузочных характеристик является возможность нахождения критерия добротности (конструктивности) установки Φ по положению максимума мощностного кпд η_N . Приравнявая нулю производную от выражения (14.4.8), найдем:

$$\Phi = (1 - 2B_{\text{опт}})/B_{\text{опт}}^2 . \quad (14.5.6)$$

где $B_{\text{опт}}$ – оптимальная нагрузка, соответствующая максимуму кпд η_N .

Еще одним важным выводом из нагрузочных характеристик является косвенное подтверждение антисимметрии соотношений взаимности. Действительно, если бы для энергопреобразующих установок были справедливы условия симметрии Онсагера, то из них на основании положительной определенности матрицы феноменологических коэффициентов (5.1.9) последовали бы известные ограничения на соотношение диагональных и недиагональных феноменологических коэффициентов $L_{ij}^2/L_{ii}L_{jj} \leq 1$ или $\Phi = R_{ji}^2/R_{ii}R_{jj} \leq 1$. В соответствии с рис. 14.2 это означает, что мощностной кпд любых преобразователей энергии в максимуме не может быть выше $\approx 17.5\%$. Между тем известно множество установок, для которых этот кпд превышает этот предел. Указанное противоречие снимается, если $L_{ij} = -L_{ji}$, поскольку в этом случае условие (5.1.9) означает лишь требование положительности этих коэффициентов ($L_{ii}L_{jj} \geq 0$).

Универсальные нагрузочные характеристики очень удобны, когда ставится вопрос о сопоставимости различных типов установок при выборе наиболее перспективных из них. Поскольку эта оценка зависит от нагрузки установки, колеблющейся в процессе ее эксплуатации в значительных пределах, для такого сопоставления требуется знание их нагрузочных характеристик, без которых такое сопоставление было бы неполным. Покажем это на примере гидразин-кислородного электрохимического генератора тока (ЭХГ). При эксплуатации этого топливного элемента получено напряжение холостого хода (ЭДС) $X_{j0} = 1.6$ В, которое снижается по мере возрастания нагрузки и при мощности $N_j = 2$ кВт составляет $X_j = 0.85$ В. Коэффициенты использования топлива и окислителя составляют в установке

соответственно $\eta_t = 0.8$ и $\eta_k = 0.9$ (Б. Нестеров и др., 1980). Чтобы найти мощностной кпд ЭХГ, вычислим сначала относительную нагрузку топливного элемента $B = 1 - X_j/X_{j0} = 1 - 0.85/1.6 = 0.47$. Для идеального ЭХГ (с добротностью $\Phi = \infty$) при такой нагрузке в соответствии с рис. 14.2 η_N не превышает 0.51. Учитывая средний коэффициент использования реагентов $\eta_p = 0.85$, найдем, что эффективный кпд этого генератора $\eta_e = \eta_N \eta_p = 0.51 \cdot 0.85 = 0.43$. Детальные расчеты с анализом баланса потоков эксергии дают для этого ЭХГ значение эксергетического кпд $\eta_m = 0.41$ (В. Эткин, 1991), т.е. весьма близкую величину. Вместе с тем такой экспресс-анализ выявляет важность учета нагрузки установок при выяснении их перспективности. Если в рассматриваемом примере оценивать эффективность ЭХГ в режиме с максимальным мощностным кпд, равным $\eta_N \cong 0.85$, то это кардинально изменило бы ситуацию в его пользу.

14.6. Подобие нагрузочных характеристик реальных установок

Представляет интерес подтвердить подобие нагрузочных характеристик ряда разнотипных преобразователей энергии. В качестве одного из примеров рассмотрим двигательную установку космических ракет (РКД). Для космических аппаратов, движущихся в отсутствие аэродинамического сопротивления воздуха и сил тяготения, полезная работа состоит в ускорении dv/dt корабля массой M под действием силы тяги двигателей $\mathbf{R}$. Эта сила определяется известным выражением (Фаворский и др., 1970):

$$\mathbf{R} = Gw + F_c(p_c - p_o) = Gw_3 = R_y \mathbf{g}G, \quad (14.6.1)$$

где G – расход газа через сопло, кг/с.; w , w_3 – истинная и эквивалентная скорость истечения газа; p_c , p_o – соответственно давление продуктов сгорания на выходе из сопла и в окружающей среде, Н/м²; R_y , $\mathbf{g}$ – удельная тяга (удельный импульс) двигателя (с) и ускорение свободного падения.

В общем случае полетов в атмосфере или в поле сил тяжести часть N_j^A преобразованной мощности N_j расходуется на преодоление сил сопротивления окружающей среды. В таком случае полезным эффектом считается перемещение летательного аппарата, а величина N_j определяется как скалярное произведение силы тяги R на путь, пройденный за единицу времени под действием этой силы. Для космических аппаратов, стартующих с орбиты Земли и имеющих начальную орбитальную скорость $\mathbf{v}_o$, этот путь, очевидно, равен скорости перемещения корабля относительно стартовой системы координат $\mathbf{v}_k = \mathbf{v} - \mathbf{v}_o$, поскольку при $\mathbf{v} = \mathbf{v}_o$ никакой работы не совершается:

$$N_j = R \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_o). \quad (14.6.2)$$

Это выражение приемлемо и для двигателей, корректирующих орбиту спутников, а также для летательных аппаратов, стартующих с поверхности Земли (где $\mathbf{v}_o = 0$). Если учесть, что векторы $\mathbf{R}$ и $\mathbf{v}$ антипараллельны (так что задачу можно рассматривать как одномерную), то выходную мощность

N_j можно представить в виде произведения скалярной термодинамической силы $X_j = |\mathbf{R}| = R$ как движущей силы процесса перемещения или ускорения летательного аппарата на скалярный поток $J_j = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_0| = v - v_0$ как на обобщенную скорость процесса перемещения.

Для нахождения потоков и сил преобразуемой формы энергии воспользуемся первым началом термодинамики для единицы массы движущихся газов. Согласно ему, в адиабатических условиях протекания процессов в камере сгорания и соплах удельная полезная работа перемещения корабля относительно стартовой системы координат определяется разностью энтальпий торможения продуктов сгорания на входе в камеру сгорания $h_c^* = h_c + v_c^2/2$ и на выходе из сопла $h_k^* = h_k + v_k^2/2$. В соответствии с этим подводимая к двигателю мощность определяется выражением:

$$N_i = G(h_c^* - h_k^*). \quad (14.6.3)$$

Это выражение также можно представить в виде произведения скалярного потока газа $J_i = G$ как обобщенной скорости процесса на скалярную термодинамическую силу $X_i = -\Delta h^*$. Разность энтальпий $\Delta h = h_k - h_c$ определяет, как известно, теоретическую скорость w_t истечения газов из сопла ($w_t^2/2 = h_k - h_c$), которая связана с действительной скоростью истечения w относительным внутренним кпд $\eta_{oi} = w^2/w_t^2$. Учитывая, что для космических двигателей эквивалентная скорость истечения газа из сопел w_0 практически равна действительной скорости истечения w , а абсолютная скорость истечения рабочего тела на выходе из сопла в стартовой системе координат v_c равна разности между w и скоростью корабля в этой системе координат v , величину X_i можно представить в виде:

$$h_k^* - h_c^* = \mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) + (1/\eta_{oi} - 1) w^2/2. \quad (14.6.4)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения определяет полезную составляющую термодинамической силы $X_i^e = \mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$, связанную с ускорением корабля, а второе – диссипативную составляющую, связанную с рассеянием исходной энергии в камере сгорания и соплах РКД (включая потери от неполного расширения, диссоциации и ионизации рабочего тела, а также потери на трение) $X_i^r = (1/\eta_{oi} - 1) w^2/2$. Полезная составляющая силы $X_i^e = -\mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$ пропорциональна потоку $J_j = v - v_0$ с постоянным коэффициентом пропорциональности $-R_{ij} = w$, диссипативная – квадрату скорости (и, соответственно, расходу $G = J_i$). Это обуславливает нелинейность зависимости $X_i = X_i(J_i)$. Однако эта нелинейность сосредоточена в диагональном члене, который можно представить в виде $X_i^r = R_{ii} G = [(1/\eta_{oi} - 1) w^2/2G] G$, где диагональный феноменологический коэффициент сопротивления $R_{ii} = (1/\eta_{oi} - 1) w^2/2G = R_{ii}(G)$, т.е. является функцией сопряженного с ним потока.

Аналогичным образом сила тяги $X_j = R$ в общем случае полетов в атмосфере или в поле тяжести может быть представлена в виде суммы полезной составляющей $X_j^e = Gw$, связанной с ускорением корабля и пропорциональной потоку $J_i = G$ с коэффициентом пропорциональности $R_{ji} = w$, и дис-

сипативной составляющей X_j^r , связанной с преодолением сопротивления атмосферы и зависящей от скорости полета $J_j = v - v_0$. Эта зависимость также нелинейна, однако она может быть представлена в псевдолинейной форме $R_{jj}(J_j) J_j$ с коэффициентом пропорциональности $R_{jj}(J_j)$, зависящим от приращения скорости Δv .

Таким образом, феноменологические законы РКД можно представить в содержательных переменных в виде:

$$-\Delta h^* = R_{ii}(G)G - w(v - v_0), \quad (14.6.5)$$

$$R = wG - R_{jj}(v - v_0). \quad (14.6.6)$$

Здесь отрицательный знак при втором члене уравнения (14.6.5) учитывает противоположную направленность силы X_i и скорости полета $v - v_0$. В соответствии с этим уравнением, при $\Delta h^* = \text{const}$ увеличение скорости полета требует увеличения расхода рабочего тела G , что соответствует действительности. Аналогичным образом отрицательный знак во втором члене (14.6.6) учитывает то обстоятельство, что при постоянной тяге двигателей R и постоянном расходе рабочего тела G увеличение скорости полета $v - v_0$ требует увеличения скорости реактивной струи w , что также вполне естественно. Такой характер феноменологических законов РКД приводит к антисимметрии соотношений взаимности. Действительно, применяя соотношения (14.3.5) к уравнениям (14.6.5) и (14.6.6), имеем:

$$(\partial X_i / \partial J_j) = -R_{ij} = (\partial X_j / \partial J_i) = R_{ji} = w. \quad (14.6.7)$$

То обстоятельство, что нелинейные законы преобразования механических форм энергии в двигателях ракет вполне укладываются в рамки энергодинамики, существенно расширяет сферу ее применимости и позволяет распространить предлагаемые ею методы анализа на сложные механические системы, что представляется весьма важным (В. Бурдаков, 1985).

Найдем теперь мощностной кпд таких двигателей, используя полученные выше выражения входной и выходной мощности установки. Записывая выражение (14.6.4) в более простой форме

$$h_k^* - h_c^* = w^2/2\eta_{oi} + v^2/2, \quad (14.6.8)$$

найдем, что мощностной кпд ракетной установки (РКД) η_N имеет вид:

$$\eta_N = w(v - v_0) / (w^2/2\eta_{oi} + v^2/2). \quad (14.6.9)$$

При $v_0 = 0$ и $\eta_{oi} = 1$ это соотношение переходит в известное выражение пропульсивного (тягового) кпд летательного аппарата (Алемасов, 1962). От полного кпд ракетной силовой установки оно отличается тем, что в нем вместо абсолютной скорости полета v фигурирует приращение скорости за время полета $(v - v_0)$. Тем самым учитывается то обстоятельство, что поддержание скорости полета $v = v_0$ в отсутствие сил аэродинамического сопротивления не требует затрат работы. Выражению (14.6.2) можно придать

более общий вид, введя в качестве критерия нагрузки двигательной установки соотношение $B = v_o/v$:

$$\eta_N = 2B(1 - B)/[B^2(w/v_o)^2/2\eta_{oi} + v_o/w] . \quad (14.6.10)$$

Соответствующая этому выражению зависимость показана на рис. 14.3. Нетрудно видеть, что ее характер полностью соответствует универсальным нагрузочным характеристикам рис. 14.2, несмотря на нелинейный характер феноменологических законов РКД (14.6.5) и (14.6.6). Рисунок 14.3 показывает, что кпд установки как функция

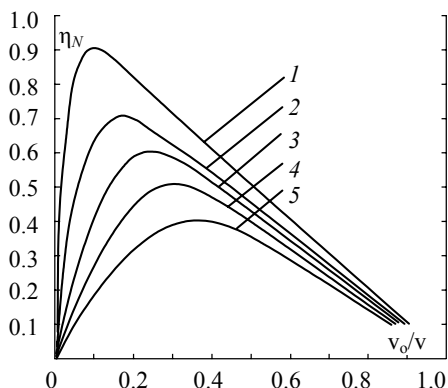


Рис. 14.3. Обобщенная зависимость кпд ракетных двигателей от скорости полета. 1, 2, 3, 4, 5 — $R_{уд}/v_o = 1.0, 0.5, 0.2, 0.15, 0.1$

относительной нагрузки B (относительной скорости полета v_o/v) обращается в нуль дважды: при $B=0$ и при $B=1$. Первый случай соответствует полетам с околосветовыми скоростями, когда дальнейшее приращение скорости полета становится невозможным ($J_j = J_{jk}$, как в режиме «короткого замыкания»). Такая ситуация представляет теоретический интерес для космических ракет с солнечными парусами (Фаворский и др., 1970), тяга которых падает до нуля по мере приближения скорости полета к скорости света.

Противоположный случай ($B=1$) характерен для любых ракетных двигателей в момент их старта, когда скорость полета равна стартовой ($v = v_o$). С ростом скорости полета кривая кпд проходит через максимум, положение которого зависит от отношения v_o/w и от степени совершенства внутренних процессов в двигателе.

В качестве другого примера сопоставим индивидуальную характеристику термоэмиссионного преобразователя энергии (ТЭП), построенную на основе универсальной нагрузочной характеристики рис. 14.2 по известной величине критерия добротности Φ , с экспериментально найденной зависимостью мощности и эффективного кпд одного из таких преобразователей от напряжения на его выходе $\Delta\phi$ (М. Трайбус, 1970). При нахождении критерия добротности ТЭП будем исходить из его характеристик, согласно которым эффективный кпд ТЭП η_e при температурах катода и анода соответственно 2200 и 30 °С равен в максимуме 11 %. Учитывая, что при этих температурах теоретический кпд идеального ТЭП $\eta_i^k \approx 0.88$, найдем, что этому эффективному кпд соответствует мощностной кпд $\eta_N = 12.5\%$. Этого в принципе достаточно, чтобы из серии кривых рис. 14.2 выбрать и построить индивидуальную нагрузочную характеристику ТЭП. Чтобы сопоставить с ней экспериментальную зависимость эффективного кпд η_e от напряжения на выходе ТЭП, необходимо осуществить ее пересчет в обобщенную форму $\eta_N = \eta_N(B)$. Это несложно сделать, соотнося напряжение на выходе ТЭП $\Delta\phi$ с напряжением «холостого хода» (ЭДС ТЭП) $\Delta\phi_o = 0.9$ В, поскольку для ТЭП $B = 1 - \Delta\phi/\Delta\phi_o$. Результаты такого

пересчета представлены на рис. 14.4. Светлыми точками на этом рисунке обозначены экспериментальные значения эффективного КПД, треугольниками – удельной мощности ТЭП. Как следует из рисунка, в целом характер кривых $\eta_N = \eta_N(B)$ и $N = N(B)$ вполне соответствует универсальным нагрузочным характеристикам.

В качестве еще одного примера, подтверждающего универсальный характер нагрузочных характеристик рис. 14.2, могут служить экспериментально найденные нагрузочные

характеристики вихревых энерготоров делителей газов на основе эффекта Ранка–Хильша. Явление энергетического разделения однородного газа на «холодный» и «горячий» потоки, получившее название «вихревого эффекта» или эффекта Ранка–Хильша, было открыто в 1933 г. французским инженером-металлургом Ж. Ранком и затем более детально исследовано Р. Хильшем (Hilsch, 1946). Вихревая труба (ВТ), в которой обнаруживается эффект Ранка–Хильша, представляет собой гладкую цилиндрическую или коническую трубу, один из торцов которой закрыт диафрагмой с центральным отверстием, а другой снабжен дросселем с регулируемым размером кольцевой щели, расположенной по периметру трубы. Труба снабжена тангенциальными соплами, расположенными чаще всего вблизи диафрагмы. Через сопла в трубу подается сжатый термически однородный газ, который образует в трубе два вихря, дрейфующих в разные стороны трубы. Один из них, периферийный, вращается с примерно постоянной окружной скоростью $v_\tau = \omega r = \text{const}$ (где ω – угловая скорость; r – текущий радиус вихря) и дрейфует в сторону дросселя, покидая его при достаточном прикрытии дросселя заметно подогретым, а другой, центральный вихрь, вращается по законам твердого тела $v_\tau/r = \text{const}$ и смещается в сторону диафрагмы, покидая ее охлажденным. Величина эффекта охлаждения может достигать 60–70 °С и более, что обуславливает повышенный интерес к вихревому эффекту со стороны как теоретиков, так и практиков. В настоящее время имеется обширный материал по экспериментальному исследованию этого эффекта. Одни из наиболее полных данных натурных испытаний вихревой трубы (Бирюк, 1993) представлены на рис. 14.5. Пунктирные кривые на этом рисунке отражают зависимость температурного коэффициента разделения $\eta_T = 1 - T_r/T_x$ (где T_r , T_x – абсолютные температуры «горячего» и «холодного» потоков) от относительной

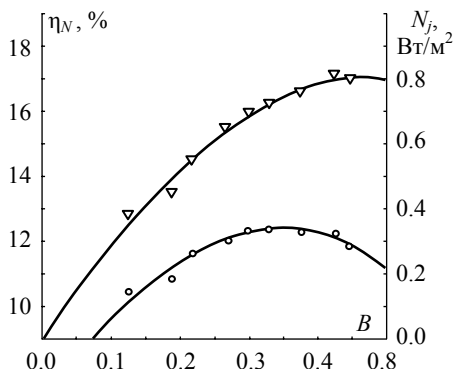


Рис. 14.4. Нагрузочные характеристики термоэмиссионных преобразователей.

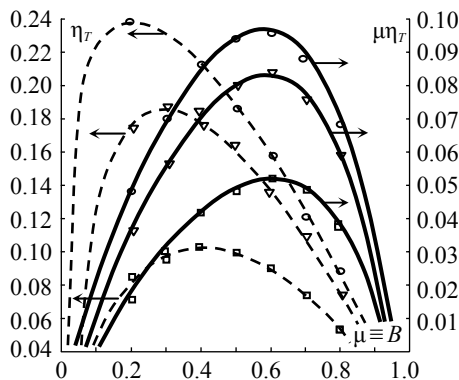


Рис. 14.5. Нагрузочная характеристика вихревого энерготора делителя.

нагрузки установки, определяемой долей холодного воздуха $\mu \equiv B$ при различных соотношениях давлений газа перед и за соплом $\pi = p_1/p_2 = 2; 5; 7$. При этом величина относительной нагрузки изменялась в диапазоне от нуля (на «холостом ходу») до единицы (аналог режима «короткого замыкания»). Сплошные линии на этом рисунке отражают зависимость нагрузки от $B \equiv \mu$ «хладопроизводительности» вихревой трубы $\mu\eta_t$, отнесенной к единице расхода исходного газа и измеряемой произведением доли холодного воздуха μ на температурный коэффициент разделения η_t . Поскольку последняя величина представляет собой упорядоченную энергию выходного потока газа, отнесенную к единице его расхода, кривые рис. 14.5 при заданной величине π представляют собой не что иное, как построенные в определенном масштабе индивидуальные нагрузочные характеристики вихревой трубы. Нетрудно заметить, что характер кривых $\eta_t = \eta_t(B)$ и $\mu\eta_t = \mu\eta_t(B)$ удовлетворительно воспроизводит универсальные нагрузочные характеристики линейных энергопреобразующих систем $\eta_N = \eta_N(B)$ и $N = N(B)$, несмотря на нелинейность процесса расширения газа в соплах вихревой установки. Характерно, что максимумы экономичности установки η_t с увеличением π (аналог критерия добротности Φ) смещаются в сторону уменьшения относительных нагрузок $B = \mu$, а максимумы производительности $B\eta_t$ приходятся на одну и ту же величину B , как это и следовало из теории подобия процессов энергопревращения. Таким образом, нелинейность протекающих в вихревой трубе процессов сказалась главным образом на положении указанных максимумов. В частности, положение максимума производительности изменилось от $B = 0.5$ до $B = 0.55 \dots 0.6$. Это позволяет использовать выводы энергодинамики для анализа реальных установок, облегчая выбор оптимальных режимов их эксплуатации.

Факт существования режимов с максимальным кпд и максимальной мощностью подтверждают также кривые кпд электротехнических преобразователей энергии, характеристики насосов и вентиляторов, скоростные характеристики двигателей внутреннего сгорания и т.п. Все это свидетельствует о том, что энергодинамика правильно отражает общие закономерности нестатических процессов преобразования энергии, делая в этом отношении еще один шаг на пути к реальности.

Глава 15

НАХОЖДЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЭФФЕКТОВ НАЛОЖЕНИЯ

Взросший интерес техники к явлениям на стыках наук обусловлен возможностью использования в новых технологиях большого числа разнообразных термомеханических, термодиффузионных, термоэлектрических, термомагнитных, электромеханических, гальваномагнитных и обратных им эффектов, возникающих при одновременном протекании в одних и тех же областях пространства разнородных нестатических процессов.

В этой главе будет предложен новый метод нахождения и описания этих эффектов, состоящий в нахождении для каждого из независимых про-

цессов переноса результирующей силы, с исчезновением которой этот процесс прекращается. Это позволяет резко упростить термодинамическое описание необратимых процессов и сократить число необходимых для такого описания кинетических коэффициентов. Метод проливает новый свет на происхождение так называемых стационарных эффектов наложения разнородных процессов, которые будут получены здесь из условий частичного (неполного) равновесия как результат взаимной компенсации составляющих этой результирующей силы.

Эффективность предложенного метода и справедливость полученных в рамках энергодинамики следствий будет подтверждена здесь большим числом экспериментальных данных.

15.1. Доказательство существования результирующей движущих сил независимого процесса переноса

Распространяя формальную теорию скорости Л. Онсагера на векторные процессы переноса, Х. Казимир (1945) и И. Пригожин (1947) придерживались той же концепции, согласно которой любой из независимых потоков $\mathbf{J}_i$ линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил $\mathbf{X}_j$. При этом они использовали те же законы Онсагера (5.1.6), лишь заменив в них скалярные потоки J_i и силы X_j векторными величинами $\mathbf{J}_i$ и $\mathbf{X}_j$. Полученные таким образом кинетические уравнения (5.4.1) дополняли известные законы Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п. «недиагональными» членами $L_{ij}\mathbf{X}_j$, которые характеризуют вклад «чужеродной» силы $\mathbf{X}_j$ в i -й поток $\mathbf{J}_i$ ($j \neq i$). Например, для описания явления термодиффузии (возникновения потока k -го вещества под действием градиента температуры), к правой части закона диффузии Фика прибавлялся линейный член, пропорциональный градиенту температуры. Это равносильно представлению потока $\mathbf{J}_i$ в виде суммы нескольких слагаемых $\mathbf{J}_{ij} = L_{ij} \mathbf{X}_j$:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \mathbf{J}_{ij} = \sum_j L_{ij} \mathbf{X}_j. \quad (15.1.1)$$

Такое описание соответствует представлению о том, что разнородные «потоки», протекающие одновременно в одних и тех же областях пространства, как бы «накладываются» друг на друга (С. Р. де Гроот, П. Мазур, 1964), взаимно «увлекая» и усиливая друг друга (А. Вейник, 1973; Н. Булатов, А. Лундин, 1984). Более полувека это представление не вызывало каких-либо возражений и воспроизводилось во всех руководствах по термодинамике необратимых процессов с той лишь оговоркой, что в соответствии с принципом симметрии Кюри взаимодействовать (налагаться) могут только процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга и вида (С. де Гроот, П. Мазур, 1964 и др.). Этот принцип, обоснованный впервые П. Кюри (1947), утверждал, что благодаря возможной пространственной симметрии в анизотропных системах число коэффициентов в линейных уравнениях уменьшается таким образом, что не все декартовы компоненты потоков зависят от компонент сил. Однако он оказался важным и для изотропных систем. Как показали де Гроот и

Мазур, в изотропных системах декартовы компоненты термодинамических сил различного тензорного ранга и вида преобразуются при вращении и инверсии таким образом, что сохраняются только связи между потоками и силами одинакового тензорного ранга. Таким образом, для изотропных систем принцип Кюри может быть сформулирован следующим образом: *в изотропных системах явления, описываемые термодинамическими силами и потоками различного тензорного ранга и вида, не влияют друг на друга* (И. Дьярмати, 1974). Иными словами, любой векторный поток $\mathbf{J}_i$ может зависеть только от сил векторной природы.

Не смутило исследователей и то обстоятельство, что этот постулат Л. Онсагера 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. О единственности движущей силы свидетельствовали и те самые уравнения анизотропной теплопроводности и электропроводности (см. ниже), которые послужили, по собственному признанию Л. Онсагера, прообразом его «феноменологических» законов. В этих уравнениях под знаком суммы также фигурировали компоненты единственной движущей силы – соответственно градиента температуры и напряженности электрического поля. Наконец, не было секретом, что упомянутые «эффекты наложения» достигают максимума в так называемых стационарных состояниях, когда некоторые (так называемые «незафиксированные») потоки попросту исчезают и потому в принципе не могут налагаться на оставшиеся потоки. Например, в растворах электролитов, в которых имеют место явления электропроводности и диффузии, разность электрических потенциалов (эффект Квинке) была максимальна тогда, когда ток прекращается (Хаазе, 1967). Точно так же обстояло дело с эффектом Соре – возникновением градиента концентрации k -го вещества в первоначально однородной системе при создании в ней градиента температуры, где указанный градиент концентраций достигал максимума при исчезновении диффузионных потоков. Следовательно, причину возникновения подобных эффектов наложения следовало искать где угодно, но только не во взаимодействии (наложении) самих необратимых явлений. В самом деле, возникновение градиентов или перепадов каких-либо потенциалов означал удаление системы от равновесия данного рода, т.е. возникновение в системе антидиссипативных процессов. Между тем любые релаксационные явления всегда направлены в сторону установления равновесия. Иными словами, составляющие $\mathbf{J}_{ij}$ обобщенной скорости $\mathbf{J}_i$ любого релаксационного процесса в (5.1.3) всегда имеют один и тот же знак. Поэтому обращение в нуль какого-либо из потоков $\mathbf{J}_i$ в стационарном состоянии могло быть вызвано только взаимной компенсацией составляющих $\mathbf{J}_{ij}$ этого потока. Между тем в уравнениях (5.1.1) все члены заведомо имеют один и тот же знак, поскольку они отражают релаксационные процессы. Следовательно, возникновение «эффектов наложения» могло быть объяснено только возникновением в системе антидиссипативных процессов. Однако изучение таких процессов явно выходило за рамки теории Онсагера. Поэтому такое предположение не могло возникнуть в ее недрах.

Чтобы вскрыть ошибочность постулата Онсагера, обратим внимание на то, что коэффициенты L_{ii} и L_{ji} при составляющих $\mathbf{J}_{ii} = L_{ii} \mathbf{X}_i$ и $\mathbf{J}_{ji} = L_{ji} \mathbf{X}_i$ потоков (15.1.1) выражаются через одноименные компоненты $\mathbf{J}_{ii}$ и $\mathbf{J}_{ji}$ потока $\mathbf{J}_i$:

$$L_{ii} = d\mathbf{J}_{ii}/d\mathbf{X}_i; L_{ji} = d\mathbf{J}_{ji}/d\mathbf{X}_i. \quad (15.1.2)$$

Согласно (15.1.2), между диагональными L_{ii} и недиагональными («перекрестными») коэффициентами L_{ii} матричной формы уравнений переноса существует простая связь:

$$L_{ji} = L_{ii} (d\mathbf{J}_{ji}/d\mathbf{J}_{ii}). \quad (15.1.3)$$

Но при $\mathbf{X}_j = \text{const}$, $d\mathbf{J}_{ji} = d\mathbf{J}_j$ и $d\mathbf{J}_{ii} = d\mathbf{J}_i$, поэтому вместо (15.1.3) можно написать:

$$L_{ji} = L_{ii} (\partial\mathbf{J}_j/\partial\mathbf{J}_i)_{X_j}. \quad (15.1.4)$$

Отсюда следует, что если потоки $\mathbf{J}_i$ и $\mathbf{J}_j$ не взаимосвязаны, то при $\mathbf{X}_j = \text{const}$ коэффициенты L_{ji} обращаются в нуль вместе с производной $(\partial\mathbf{J}_j/\partial\mathbf{J}_i)_{X_j}$. Последнее означает, что для независимых потоков $\mathbf{J}_i$ и $\mathbf{J}_j$ соотношения взаимности удовлетворяются тривиально ($L_{ij} = L_{ji} = 0$), как того и следовало ожидать. Иными словами, в отсутствие одноименной потоку $\mathbf{J}_i$ движущей силы $\mathbf{X}_i$ никакая другая сила не может вызвать этот поток, если он действительно независим. Поскольку же независимость потоков $\mathbf{J}_i$ и $\mathbf{J}_j$ заложена в основание теории Онсагера самим определением понятия потока $\mathbf{J}_i$ как производной по времени от независимого параметра системы α_i , неизбежен вывод, что эта теория не свободна от внутренних противоречий. В главе 14 мы убедились в том, что соотношения взаимности Онсагера и кинетические уравнения (5.1.6) действительно справедливы для взаимосвязанных потоков. Однако там наличие такой взаимосвязи было обусловлено законом сохранения энергии в процессах ее взаимопревращения. В общем же случае такая взаимосвязь должна быть отражена в условиях однозначности и никоим образом не может быть постулирована априори.

Итак, в отсутствие дополнительных наложенных связей постулат Онсагера следует заменить положением, согласно которому *обобщенная скорость какого-либо необратимого процесса (поток $\mathbf{J}_i$) зависит лишь от компонент единственной (результатирующей) движущей силы $\mathbf{F}_i$* . Это положение соответствует кинетическим уравнениям переноса вида (2.6.11):

$$\mathbf{J}_i = K_i(\mathbf{F}_i - \mathbf{F}_{i0}) = L_i(\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_{i0}), (i = 1, 2, \dots, n_i) \quad (15.1.5)$$

где коэффициенты $\bar{K}_{ij} = K_i(\Psi_j, \mathbf{F}_i)$ в отличие от (5.4.1), являются произвольными функциями термостатических параметров (температуры, давления, концентраций k -х веществ и т.д.), а также любых сил $\mathbf{F}_i$. Принципиальное отличие уравнений (15.1.5) помимо их нелинейности и возможности учета «порогового» значения сил $\mathbf{F}_{i0}$ состоит в том, что оно содержит единственный кинетический $\bar{K}_{ij}$ коэффициент, что значительно упрощает изучение кинетики процессов переноса.

Справедливости ради следует отметить, что возможность приведения кинетических уравнений (5.4.1) к диагональной форме (15.1.5), содержащей единственную движущую силу, не противоречит ТНП, согласно которой для этого необходимо и достаточно линейности законов (5.4.1) и симметрии матрицы феноменологических коэффициентов в них (С. де Гроот, П. Мазур, 1964). Однако эта процедура, осуществляемая в ТНП путем линейного преобразования потоков и сил, не дает никаких преимуществ, поскольку не уменьшает числа независимых феноменологических коэффициентов L_{ij} в исходных уравнениях и не снимает ограничений, свойственных линейной ТНП. В отличие от ТНП, энергодинамика позволяет непосредственно находить обобщенную форму уравнений Фурье, Ома, Дарси, Фика, Ньютона и т.п. путем замены фигурирующих в них сил более общей (результатирующей) движущей силой $\mathbf{F}_i$ или $\mathbf{X}_i$.

Существование такой силы предполагает наличие у сил $\mathbf{F}_i$ или $\mathbf{X}_i$ компонент $\mathbf{F}_{ij} = \Theta_j \mathbf{X}_{ij}$, как это имеет место в уравнениях анизотропной теплопроводности и электропроводности. Поэтому законы (15.1.5) можно записать в форме:

$$\mathbf{J}_i = K_i(\mathbf{F}_j) \sum_j \mathbf{F}_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (15.1.6)$$

Немаловажно, что компоненты $\mathbf{F}_{ij}$ результирующей силы $\mathbf{F}_j$ в уравнениях (15.1.6) имеют одинаковую размерность и единый физический смысл силы в ее традиционном (ньютоновском) понимании. Это позволяет суммировать их в любом наборе применительно к явлениям различной природы и находить таким образом результирующую силу для различных поливариантных систем. Естественно, что такие «диагональные» законы можно преобразовать к их исходной (матричной) форме (5.4.1), если внести коэффициенты $K_i(\mathbf{F}_j)$ под знак суммы и заменить произведение $\Theta_j K_i(\mathbf{F}_j)$ коэффициентом L_{ij} . Полученные таким образом «феноменологические» коэффициенты L_{ij} уже не будут, естественно, ни чисто кинетическими, ни чисто термодинамическими величинами, что и подчеркивается особо в ТНП (С. де Гроот, П. Мазур, 1964). Однако при таком «обратном» преобразовании будет утрачена возможность раздельного изучения влияния термодинамических и кинетических факторов на процесс переноса, которая сама по себе имеет немаловажное значение. Позднее мы увидим, что «диагональная» форма законов переноса (15.1.6) позволяет сократить число чисто кинетических коэффициентов в уравнениях переноса и делает излишним предположение об их постоянстве. Однако главным преимуществом такого подхода явится возможность выразить эффекты наложения исключительно через термодинамические переменные и дать им более простое объяснение как следствия взаимной компенсации разнородных составляющих результирующей силы. Кроме того, нахождение результирующей движущей силы какого-либо процесса переноса позволяет в ряде случаев осуществить раздельное изучение влияния на этот процесс кинетических и термодинамических факторов.

15.2. Нахождение эффектов наложения из условий частичного равновесия

Прекращение макропроцессов в сложных (поливариантных) физико-химических, биологических, экологических и т.п. системах, обладающих многими степенями свободы, практически никогда не достигается одновременно по всем присущим им степеням свободы. Обычно сначала наступает равновесие какого-либо одного (i -го) рода, характеризующееся прекращением i -го процесса, затем – равновесие j -го рода и т.д. Состояние, характеризующееся прекращением части процессов, часто называют «неполным», «текущим» или «промежуточным» равновесием. Мы будем называть его «частичным равновесием i -го рода», что позволит уточнить вид равновесия (термическое, барическое, диффузионное, электрическое и т.п.). Таково состояние механического (конкретнее, барического) равновесия, наступающего значительно раньше других термодинамических процессов и характеризующееся отсутствием объемной деформации подсистем или системы в целом¹, а также состояние термического равновесия в системах, где имеет место более медленный процесс диффузии. От стационарного состояния k -го порядка, в котором неизменность параметров во времени поддерживается внешними силами, частичное равновесие отличается тем, что не требует приложения внешних сил, и параметры в этом состоянии – непостоянны.

Как известно, понятие о порядке стационарного состояния было введено после доказательства Пригожиным (1960) теоремы, согласно которой минимальное производство энтропии соответствует состоянию, когда потоки $\mathbf{J}_j$, соответствующие незафиксированным силам $\mathbf{X}_j$, исчезают. Если в системе, описываемой n независимыми силами $\mathbf{X}_i$ ($i=1, 2, \dots, n$), k из них поддерживаются постоянными (при помощи каких-либо внешних воздействий), то такое состояние называют стационарным состоянием k -го порядка. Согласно этому определению, когда силы $\mathbf{X}_j$ с номерами $k+1$, $k+2$ и т.п. не зафиксированы, сопряженные с ними потоки $\mathbf{J}_j$ исчезают, и система самопроизвольно переходит в стационарное состояние меньшего порядка (с меньшим производством энтропии), пока, наконец, не достигнет стационарного состояния нулевого порядка – равновесия (где производство энтропии равно нулю). В этой связи все эффекты наложения, возникающие в системе при исчезновении какого-либо i -го потока $\mathbf{J}_i$, стали называться стационарными эффектами. Формальное отличие их от условий равновесия состоит в том, что в их аналитических выражениях присутствуют феноменологические коэффициенты L_{ij} , тогда как классические условия равновесия выражаются исключительно через термодинамические переменные.

Причины появления коэффициентов L_{ij} в условиях стационарности трудно понять, если находить их из феноменологических законов Онсагера (5.1.6). Для простейшего случая с двумя потоками $\mathbf{J}_i$ и $\mathbf{J}_j$ эти уравнения имеют вид:

¹ Такое уточнение необходимо, чтобы отличить его от равновесия внутри потока жидкости, слои которой движутся с одинаковой скоростью (без обмена импульсом), также относящегося к категории механического равновесия.

$$\mathbf{J}_i = L_{ij} \mathbf{X}_i + L_{ji} \mathbf{X}_j, \quad (15.2.1)$$

$$\mathbf{J}_i = L_{ji} \mathbf{X}_i + L_{ij} \mathbf{X}_j. \quad (15.2.2)$$

Из (15.2.2), в частности, следует, что в состоянии с $\mathbf{J}_i = 0$ стационарный эффект выражается соотношением:

$$(\mathbf{X}_j / \mathbf{X}_i)_{\text{ст}} = -L_{ij} / L_{ji}. \quad (15.2.3)$$

Как следует из (15.2.3), многочисленные эффекты наложения разнородных процессов выражаются в ТНП эмпирическими коэффициентами, зависящими от кинетических факторов, величина которых, в отличие от термодинамических параметров, заранее неизвестна. Поэтому ТНП не в состоянии предсказать величину этих эффектов. Однако еще более важно, что для изолированных систем, биосистем, колебательных процессов, химически реагирующих сред с одновременно протекающими в них реакциями и т.д. характерны нестационарные состояния. К таким системам существующая теория стационарных необратимых процессов (ТНП) неприменима. Это вынуждает искать иные методы исследования возникающих в них эффектов наложения. Таковы методы, основанные на условиях частичного равновесия, которые могут быть найдены и для нестационарных в целом систем. Эти методы базируются на представлении феноменологических законов в «диагональной» форме (15.1.5). Из этих уравнений следует, что процесс i -го рода прекращается ($\mathbf{J}_i = 0$), когда компоненты $\mathbf{F}_{ij}$ результирующей силы $\mathbf{F}_i$ взаимно компенсируют друг друга:

$$\mathbf{F}_i = \sum_j \mathbf{F}_{ij} = 0, \quad (15.2.4)$$

В частном случае $j = 1, 2$; $\mathbf{F}_i = \Theta_j \mathbf{X}_j + \Theta_j \mathbf{X}_j = 0$, и мы имеем:

$$\mathbf{F}_i = \Theta_j \mathbf{X}_j + \Theta_j \mathbf{X}_j = 0, \quad (15.2.5)$$

откуда следует:

$$(\mathbf{X}_j / \mathbf{X}_i)_{\text{ст}} = -\Theta_j / \Theta_j. \quad (15.2.6)$$

Такую структуру, как будет показано ниже, имеют все без исключения эффекты наложения, описываемые в рамках энергодинамики. Эти соотношения уже не содержат кинетических коэффициентов и потому относятся к условиям частичного равновесия подобно равновесию в поле центробежных сил или в гравитационном поле. Возможность исследования нестационарных процессов значительно расширяет сферу применимости теории необратимых процессов.

15.3. Предсказание величины эффектов наложения по известным термодинамическим параметрам

Особенности предлагаемого метода удобно рассмотреть на достаточно общем классе явлений диффузионного перемешивания k -го вещества в закрытой гетерогенной системе неизменного объема. В рассматриваемой непрерывной системе наряду с процессом внешнего теплообмена могут осуществляться внутренние процессы теплопроводности, электропроводности и диффузии. Рассмотрим для конкретности процесс диффузии k -го независимого компонента внутри такой системы. Диагональная форма кинетического уравнения такого процесса, именуемая в дальнейшем для краткости энергодинамической, имеет вид:

$$\mathbf{J}_k = K_k \sum_i \mathbf{F}_{ki} = L_k \mathbf{X}_k. \quad (15.3.1)$$

В соответствии с (6.5.6) интегральной движущей силой этого процесса является перепад диффузионного потенциала k -го компонента $X_k = -\Delta\zeta_k$. Чтобы раскрыть выражение $\mathbf{X}_k$, используем связь диффузионного и химического потенциалов $\zeta_k = \mu_k + Ts_{ko}$ (6.5.6). Отсюда:

$$d\zeta_k = d\mu_k + Tds_{ko}. \quad (15.3.2)$$

Рассматривая (15.3.2) с выражением полного дифференциала химического потенциала p, T, c_ℓ :

$$d\mu_k = \sum_k (\partial\mu_k/\partial c_\ell) dc_\ell - s_k dT + v_k dp, \quad (15.3.3)$$

находим, что при $p, T = \text{const}$ концентрационная зависимость диффузионного потенциала совпадает с аналогичной зависимостью химического потенциала $d\zeta_k = d\mu_k$, поскольку $s_{ko} = s_{ko}(p, T)$:

$$[d\zeta_k]_{p,T} = [d\mu_k]_{p,T} = \sum_k \mu_{k\ell} dc_\ell, \quad (15.3.4)$$

где $\mu_{k\ell}$ – сокращенное обозначение производной $\partial\mu_k/\partial c_\ell$. Благодаря этому в общем случае имеем:

$$d\zeta_k = \sum_k \mu_{k\ell} dc_\ell - (s_k - s_{ko})dT + v_k dp. \quad (15.3.5)$$

Отсюда следует развернутое выражение результирующей движущей силы диффузии:

$$\mathbf{F}_k = - [\sum_k \mu_{k\ell} \nabla c_\ell + (s_k - s_{ko}) \nabla T - v_k \nabla p]. \quad (15.3.6)$$

Здесь $\mathbf{F}_{k\ell} = \sum_k \mu_{k\ell} \nabla c_\ell$ – составляющая результирующей силы $\mathbf{F}_k$, ответственная за обычную (концентрационную) диффузию; $\mathbf{F}_{kT} = (s_{ko} - s_k) \nabla T$ – составляющая, ответственная за термодиффузию (перенос вещества за счет

градиента температуры); $\mathbf{F}_{kp} = v_k \nabla p$ – составляющая, ответственная за бародиффузию (перенос вещества за счет градиента давлений).

Таким образом, развернутая форма кинетического уравнения диффузии имеет вид:

$$\mathbf{J}_k = K_k [\sum_{\ell} \mu_{k\ell} \nabla c_{\ell} + (s_{k0} - s_k) \nabla T + v_k \nabla p]. \quad (15.3.7)$$

Рассмотрим в качестве примера эффект Соре – явление возникновения градиента концентраций ∇c_k в бинарной смеси, находящейся в состоянии механического равновесия ($\nabla p = 0$), в которой создан градиент температуры ∇T . Это явление обусловлено отсутствием баланса составляющих $\mathbf{F}_{kT}$ и $\mathbf{F}_{kp}$ результирующей силы $\mathbf{F}_k$, что вызывает поток независимого k -го компонента. При наступлении частичного равновесия ($\mathbf{J}_k = 0$) из (15.3.7) непосредственно следует выражение стационарного эффекта Соре:

$$(\nabla c_k / \nabla T)_{\text{ст}} = -q_k^* / T \mu_{kk}, \quad (15.3.8)$$

где $q_k^* = T(s_k - s_{k0})$ – так называемая теплота переноса k -го компонента; $\mu_{kk} = (\partial \mu_k / \partial c_k)$. Обратное этому соотношение

$$(\nabla T / \nabla c_k)_{\text{ст}} = -T \mu_{kk} / q_k^* \quad (15.3.9)$$

характеризует стационарный эффект Дюфура (возникновение разности температур в результате диффузии компонентов).

Аналогичным образом из (15.3.6) может быть предсказано возникновение так называемых термомеханических эффектов в сплошных средах, проявляющихся в возникновении потока газа или жидкости под действием разности температур. Один из них – эффект Кнудсена, возникающий в сосудах с изначально одинаковыми давлениями идеального газа, после соединения их капилляром. При прекращении перетока газа в сосудах устанавливаются стационарные перепады температуры и давления (а в капилляре – их градиенты). Связь между ними (стационарный эффект Кнудсена) может быть установлена непосредственно из (15.3.6). Для этого случая $\nabla c_k = 0$, и в силу взаимной компенсации двух последних членов следует:

$$(\nabla p / \nabla T)_{\text{ст}} = -q_k^* / T v. \quad (15.3.10)$$

Этот эффект объясняется с позиций энергодинамики отличием энтропии $\underline{s}_k$ газа, находящегося в порах или капиллярах мембраны, от ее значения вне их (в сосудах) s_{k0} . С особой отчетливостью проявляется это в эффекте Кнудсена (1910), когда разность давлений Δp исчезает по мере увеличения диаметра капилляра или ширины щели, соединяющих сосуды с газом различной температуры (Хаазе, 1967). При этом неизменно отрицательная величина теплоты переноса q_k^* в эффекте Кнудсена свидетельствует о том, что энтропия газа $\underline{s}_k$, переносимого через систему капилляров, меньше энтропии того же газа в «свободном» состоянии s_{k0} . Последнее естественно, поскольку переносимый через капилляры газ лишен части степеней свободы механического движения молекул (т.е. более упорядочен).

Подобным же образом может быть предсказан седиментационный эффект, широко используемый при обогащении урана в центрифугах. Разделение компонентов обусловлено в них возникновением градиента давления ∇p , который создается в бинарных растворах центробежными силами. В состоянии седиментационного равновесия в центробежном поле первый и третий члены выражения (15.3.6) при $\nabla T = 0$ взаимно компенсируются, и мы непосредственно получаем выражение стационарного эффекта в виде:

$$(\nabla c_k / \nabla p)_{\text{ст}} = -v_k / \mu_{kk}. \quad (15.3.11)$$

Характерно, что этот результат получен в рамках линейной теории необратимых процессов также из условий равновесия, в то время как эффекты Соре, Дюфура, Кнудсена и т.п. – из условий стационарности. Это говорит о непоследовательности ТНП. Об этом свидетельствует и то обстоятельство, что названные эффекты сохраняют свой вид и после того, как была обеспечена независимость обоих потоков (тепла и вещества).

Таким образом, предложенный метод позволяет предсказывать величину эффектов наложения в состояниях частичного равновесия по известным термодинамическим параметрам Θ_i и Θ_j (В. Эткин, 1999) или же находить трудноизмеримые термодинамические параметры типа $s_{k\ell}$, $\mu_{k\ell}$ и т.п. на основе измерения стационарных эффектов наложения типа (15.2.6).

15.4. Упрощение феноменологических законов без применения соотношений взаимности Онсагера

Как было показано в главе 5, приложение неравновесной термодинамики (ТНП) к исследованию эффектов наложения (взаимодействия) необратимых процессов различной природы начинается с составления уравнений баланса массы, импульса, заряда, момента количества движения и энергии с целью последующего выделения из них членов, определяющих скорость возрастания энтропии в исследуемой системе и нахождения из него сомножителей, которые можно интерпретировать как обобщенные скорости необратимых процессов (потоки $\mathbf{J}_j$) и их движущие силы $\mathbf{X}_i$. Для составления таких уравнений требуется основательное знание всего комплекса научных дисциплин, чьи уравнения содержат (в отличие от термодинамики) время в качестве физического параметра и чьи процессы влияют на производство энтропии. Затем на основании этих уравнений баланса составляется аналогичное уравнение баланса энтропии типа (5.3.1) или (5.3.2) с последующим выделением из него членов, относящихся к «производству» энтропии, и разбиением их на потоки и силы. Такое разбиение на сомножители может быть осуществлено разными способами, что предполагает определенный произвол в выборе потоков и термодинамических сил, их размерности и соответствующего ей смысла. Следующим шагом является составление кинетических уравнений (феноменологических законов) Онсагера (5.1.6) для конкретных исследуемых процессов. Эти уравнения рассматриваются затем совместно с условиями симметрии Онсагера (5.1.7) или (5.1.8), которые устанавливают взаимосвязь потоков $\mathbf{J}_i$ и $\mathbf{J}_j$. И лишь

затем находятся выражения так называемых «стационарных эффектов наложения», соответствующих исчезновению одного из потоков $\mathbf{J}_i$ или $\mathbf{J}_j$ при сохранении неравновесного состояния системы.

Таким образом, нахождение эффектов наложения на основе теории необратимых процессов представляет собой довольно сложную много-стадийную задачу с привлечением всего арсенала знаний многих специальных дисциплин. Тем привлекательнее предлагаемый метод, позволяющий решать эту задачу кратчайшим путем. Это становится возможным благодаря тому, что уравнения энергодинамики типа (2.5.9) уже содержат в себе время, потоки и термодинамические силы, и потому не нуждаются в составлении громоздких уравнений баланса массы, заряда, импульса, энергии и энтропии. Кроме того, энергодинамика устраняет какой бы то ни было произвол в выборе движущих сил и обобщенных скоростей любых (скалярных и векторных) процессов – их смысл и размерность однозначно определяется характером координаты Θ_i как количественной меры носителя данной формы энергии. При этом согласно (2.5.8) термодинамические силы выражаются исключительно через отрицательные градиенты сопряженного с Θ_i обобщенного потенциала, а потоки $\mathbf{J}_i$ или $\mathbf{j}_i$ – представляют собой произведение этих величин на скорость их переноса под действием сил $\mathbf{X}_i$.

Далее, энергодинамика значительно упрощает феноменологические законы, приводя их к так называемой «диагональной форме» (15.1.5), которая содержит минимальное число кинетических коэффициентов $\bar{K}_{ij}$. Эти законы основаны на доказанном в предыдущем параграфе положении о существовании для каждого независимого процесса единственной (результатирующей) силы, с исчезновением которой процесс данного рода прекращается.

В качестве примера рассмотрим уравнения многокомпонентной изобарно–изотермической диффузии, для которых Л. Онсагер (1945) предложил феноменологические законы вида:

$$\mathbf{j}_i = -\sum_j L_{ij} \nabla \mu_j, \quad (i, j = 1, 2, \dots, K-1). \quad (15.4.1)$$

Это уравнение предполагает, что поток $\mathbf{j}_k$ любого из $K-1$ независимых (подчеркнуто нами) компонентов системы тем не менее зависит от всех действующих в системе термодинамических сил, в качестве которых в случае изобарно–изотермической диффузии рассматривались отрицательные градиенты химического потенциала каждого из таких j -х компонентов μ_j . Дополнительные (недиагональные) члены $i \neq j$ первой суммы этого выражения были введены Л. Онсагером для учета взаимосвязи потоков, которой он объяснял явление «восходящей диффузии» – переноса вещества в сторону возрастания его концентрации.

Поскольку химический потенциал μ_j любого из j -х веществ является функцией температуры T , давления p и концентрации c_k независимых k -х компонентов, то его дифференциал $d\mu_j$ в условиях $p, T = \text{const}$ характеризует исключительно его концентрационную зависимость, которую можно представить в виде

$$d\mu_j = \sum_k (\partial \mu_j / \partial c_k) dc_k = \sum_k \mu_{jk} dc_k, \quad (15.4.2)$$

где μ_{jk} – сокращенное обозначение производной $\partial\mu_j/\partial c_k$. Поэтому уравнение (15.4.1) фактически имеет вид:

$$\mathbf{j}_i = -\sum_j L_{ij} \sum_k \mu_{jk} \nabla c_k, \quad (i, j, k = 1, 2, \dots, K-1) \quad (15.4.3)$$

т.е. содержит удвоенную сумму членов, что резко усложняет нахождение и без того трудноопределимых перекрестных феноменологических коэффициентов. Формальное упрощение формы записи этих уравнений в виде

$$\mathbf{j}_i = -\sum_j D'_{ik} \nabla c_k, \quad (i, j, k = 1, 2, \dots, K-1) \quad (15.4.4)$$

путем введения коэффициентов диффузии

$$D'_{ik} = \sum_j L_{ij} \mu_{jk} \quad (15.4.5)$$

не меняет существа дела, поскольку сохраняет прежнее число кинетических L_{ij} и термодинамических μ_{jk} факторов, влияющих на диффузию i -го компонента. Наличие в выражении (15.4.3) двойной суммы с числом слагаемых $K(K-1)$ приводит к чрезвычайно сложной зависимости между указанными величинами и делает постановку задачи о нахождении недиагональных коэффициентов диффузии D'_{ik} в металлах и сплавах при существующих методах экспериментального определения полей концентраций примесей (включая рентгеноструктурный анализ) математически некорректной (Криштал, Волков, 1985). Это вынуждает исследователей прибегать к ряду допущений. При изучении диффузии в металлах чаще всего пренебрегают обеими суммами (15.4.3) и используют так называемое приближение Бирченалла–Мейля

$$\mathbf{j}_i = -(L_{ij} R_\mu T / a_i) \nabla a_i = -D_i^* \nabla a_i, \quad (15.4.6)$$

или приближение Даркена

$$\mathbf{j}_i = -D_i^* (\partial a_i / \partial c_i) \nabla c_i = -D_i \nabla c_i, \quad (15.4.7)$$

в которых химический потенциал $\mu_i = \mu_i^0 + R_\mu T \ln a_i$ представлен известным образом через его стандартное значение μ_i^0 и активность данного компонента по Льюису a_i , а зависимость i -го диффузионного потока от градиентов концентраций других компонентов учитывается косвенно через выражения «истинных» $D_i = L_{ii} R_\mu T / a_i$ или «эффективных» $D_i = D_i^* (\partial a_i / \partial c_i)$ коэффициентов диффузии с помощью ряда эмпирических или полуэмпирических соотношений (М. Криштал, 1972). Без этих дополнительных соотношений уравнения (15.4.6) и (15.4.7) не могут описать явление восходящей диффузии, появление скачков концентрации на границе зоны сварки, возникновение объемных эффектов типа эффекта Киркендала (перемещение границы диффузионной пары) и т.п. Поэтому представляет интерес сопоставить предложенные упрощения с теми, которые вытекают из энергодинамики.

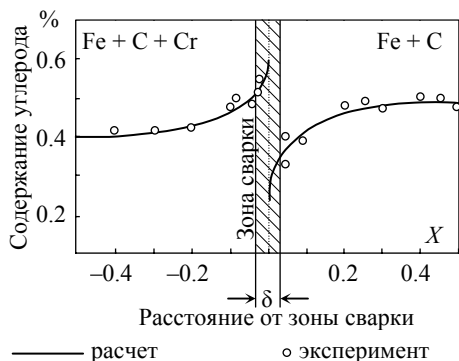


Рис. 15.1. Восходящая диффузия углерода в сплавах.

Рассмотрим в качестве примера произвольную прерывную систему типа сварной диффузионной пары (рис. 15.1). Такая пара образуется в результате диффузионной сварки в вакууме двух пластин различного состава. Одна из подсистем (левая) представляет собой трехкомпонентную систему, содержащую наряду с железом (Fe) хром (Cr) и углерод (C), другая – железо и углерод. Точками на рисунке обозначены экспериментально найденные значения атомных концентраций компонентов.

Как следует из рисунка, в процессе высокотемпературного отжига рассматриваемой системы (Fe + Cr + C) – (Fe + C) наблюдается перенос углерода в сторону увеличения его концентрации (восходящая диффузия углерода), в результате чего в зоне диффузионной сварки (область толщиной δ) образуется скачок его концентрации. Этот скачок уже нельзя объяснить возникновением так называемой «диссипативной структуры» (в терминологии И. Пригожина), поддерживаемой протекающими в системе необратимыми процессами, поскольку в данном случае система в целом закрыта и никакая из термодинамических сил $-\nabla c_k$ в ней искусственно не поддерживается. Это означает, что установившееся распределение концентраций веществ в системе относится в действительности к частичному равновесию.

Применим энергодинамический подход к описанию явления восходящей диффузии. С позиций энергодинамики для потока любого независимого компонента $\mathbf{j}_i$ существует единственная движущая сила, которая порождает этот поток со всеми сопутствующими ему эффектами наложения. Для процесса изобарно-изотермической диффузии в сплошных средах в соответствии с (15.3.5) результирующей движущей силой процесса является отрицательный градиент диффузионного потенциала ζ_k . Однако поскольку $\zeta_k = \mu_k + Ts_{k0} - pv_{k0}$, то при $p, T = \text{const}$ концентрационная зависимость диффузионного и химического потенциалов совпадает, так как $[d\zeta_k]_{p,T} = [d\mu_k]_{p,T}$. Поэтому движущей силой концентрационной диффузии может по-прежнему оставаться отрицательный градиент химического потенциала i -го компонента, т.е. $\mathbf{X}_D = -\nabla \mu_i$. Поскольку этот потенциал является функцией концентраций всех независимых компонентов системы, обобщенный закон диффузии Фика имеет вид:

$$\mathbf{j}_i = -L_{ii} \sum_k \mu_{ik} \nabla c_k = -\sum_k D_{ik} \nabla c_k, \quad (15.4.8)$$

где $D_{ik} = L_{ii} \mu_{ik}$ – обобщенные коэффициенты диффузии. Это выражение отличается значительно более простой формой представления коэффициентов диффузии, следствия которой допускают непосредственную экспериментальную проверку при современных средствах исследования диффузии в

металлах. Одним из таких следствий является простое соотношение между термодинамическими μ_{ik} и кинетическими L_{ij} факторами диффузии

$$D_{ii}/\mu_{ii} = D_{ik}/\mu_{ik}. \quad (15.4.9)$$

Такого рода взаимосвязь была установлена ранее в приближении Даркена (Brown, Kirkaldy, 1969). Используем теперь условие одновременного исчезновения потока $\mathbf{j}_i$ и его термодинамической силы $\mathbf{X}_D$. Это условие должно быть отнесено к состоянию частичного (неполного) равновесия, поскольку оно наступает для сравнительно быстро диффундирующих компонентов при продолжающемся перераспределении других компонентов (в данном случае хрома). Это состояние характеризуется, как показывает опыт (рис. 15.1), скачком концентрации углерода на границе сварки. Для его описания удобнее перейти к интегральной форме движущей силы диффузии $\mathbf{X}_D^c = -\Delta\mu_k = -\sum_k \bar{\mu}_{ik} \Delta c_k$, где $\bar{\mu}_{ik}$ – среднее значение коэффициента μ_{ik} . При этом из выражения (15.4.9) при $\mathbf{X}_D^c = 0$ находим:

$$\sum_k \bar{\mu}_{ik} \Delta c_k = 0. \quad (15.4.10)$$

В частном случае трехкомпонентных систем с медленно движущимся третьим компонентом имеем:

$$D_{23}^{\text{cp}} = D_{22}^{\text{cp}} (c_2' - c_2'')/(c_3'' - c_3'), \quad (15.4.11)$$

где c_2' , c_2'' , c_3' , c_3'' – концентрации примесей по обе стороны границы сварки.

Это соотношение свидетельствует о возникновении скачков концентрации быстро диффундирующего вещества ($c_2' - c_2''$) при наступлении его равновесного распределения, что подтверждается опытом. Еще одно соотношение можно получить на основе выражения

$$\Delta\mu_i = -\sum_k \bar{\mu}_{ik} \Delta c_k. \quad (15.4.12)$$

Сопоставляя (15.4.12) с аналогичным выражением для бинарной системы $\Delta\mu_i = -\mu_{ii}^{\text{cp}} \Delta c_i$ и используя соотношение (16.4.9), найдем выражение

Таблица 15.1

Коэффициент распределения углерода в аустените

Содержание компонентов			Эксперимент, ат., %				Расчет
С, ат., %		Сг, ат., %	I	II	III	Средн.	Ат., %
Железо	Сплав	Сплав					
2.28	7.81	6.38	0.35	0.57	0.38	0.44	0.47
2.21	4.76	6.58	0.52	0.46	0.41	0.46	0.44
1.15	2.85	6.70	0.43	0.41	0.40	0.41	0.42
0.74	1.64	6.78	0.47	0.38	0.41	0.42	0.41

так называемого «коэффициента распределения» i -го компонента $\alpha_i \equiv c_i'/c_i''$, представляющего собой соотношение его концентраций в бинарной и исследуемой системе:

$$\alpha_i = 1 + \sum_k \chi_{ik} c_k, \quad (15.4.13)$$

где $\chi_{ik} = D_{ik}/D_{ii}c_k$ – так называемый параметр взаимного влияния i -го и k -го компонентов.

Это выражение отличается от ряда эмпирических соотношений типа формулы Вагнера (М. Криштал, 1972) и представляет принципиальный интерес, поскольку оно непосредственно связывает равновесные концентрации с трудноизмеримыми «недиагональными» коэффициентами диффузии D_{ik} (В. Эткин, 1994). Для его проверки привлечем имеющиеся в достаточном количестве данные по распределению углерода в системе (Fe + 6.5 %Cr + 0.4 %C) – (Fe + 0.49 %C) после пятичасового отжига при температуре 1000°С (табл. 15.1).

Коэффициент взаимного влияния углерода (второй компонент) и хрома (третий компонент) в рассматриваемом диапазоне концентраций остается практически постоянным и равным $\chi_{23} = -10.9$ (Chipman, Bruch, 1968). Расчетные значения f найдены из выражения (15.4.11) и сопоставлены в этой таблице с данными трех независимых экспериментов (М. Криштал, 1972; Chipman, Bruch, 1968; Shenk, Kaiser, 1960). Как следует из таблицы, согласие результатов расчета со средними экспериментальными данными вполне удовлетворительное. Следует отметить, что ранее этот результат был получен методом уравнивания активностей (предполагающим равенство активностей a_k' и a_k'' в обеих частях пары в состоянии частичного равновесия) и подтвержден экспериментально на ряде металлических сплавов на основе железа¹, что иллюстрируются рис. 15.1 (Криштал, 1972).

В качестве другого примера рассмотрим трехкомпонентную систему Fe + Si + Cr, представляющую не только теоретический, но и практический интерес в связи с силицированием хромистых сталей. Исследовались диф-

Таблица 15.2

Расчетные и экспериментальные значения коэффициента распределения кремния в сварных диффузионных парах

Содержание		Отношение	Параметр	Коэффициент распределения	
Si, %	Cr, %	D_{23}/D_{22}	χ_{23}	Расчет	Эксперимент
1.0	6.7	0.03	3.00	1.20	1.30
2.0	6.7	0.07	3.50	1.20	1.2
3.0	6.7	0.11	3.66	1.26	1.33
4.0	6.7	0.15	3.75	1.26	1.33
3.0	1.0	0.10	3.33	1.04	1.15

¹ Нетрудно заметить, что метод уравнивания активностей исходит из тех же предпосылок, что и энергодинамика.

фузионные пары (Fe + Si) – (Fe + Cr) с различным содержанием кремния и хрома. Экспериментальное значение α определялось как отношение концентраций кремния соответственно в железе и в сплаве; отношение D_{23}/D_{22} находилось из выражения (15.4.11). Данные экспериментов и расчетов приведены в табл. 15.2.

Следует подчеркнуть, что теоретические расчеты подобных систем, образующих растворы замещения, особенно сложны, поэтому возможность находить «перекрестные» коэффициенты диффузии, характеризующие их взаимное влияние, имеет немаловажное практическое значение.

Данные этой таблицы свидетельствуют о достаточно хорошем совпадении экспериментальных и расчетных значений α . Небольшое систематическое отклонение расчетных значений α от экспериментальных может быть объяснено пренебрежением в расчетах величиной c_3' в выражении (15.4.11). Таким образом, данные рассмотренных экспериментов подтверждают, что диагональная форма законов многокомпонентной диффузии содержит в себе всю информацию об эффектах наложения, несмотря на то, что она намного проще постулированной Онсагером. Тем самым еще раз подтверждается вывод энергодинамики о единственности движущих сил невзаимосвязанных необратимых процессов (Эткин, 1989) и о необходимости замены для таких процессов постулата Л. Онсагера утверждением о зависимости каждого потока лишь от всех компонент результирующей термодинамической силы. Поскольку все слагаемые этой силы X_i имеют один и тот же тензорный ранг, такое уточнение физического содержания постулата Онсагера заведомо соответствует принципу Кюри, который исключает взаимосвязь явлений различного (нечетного) тензорного ранга. Именно такую (результирующую) силу и следовало бы назвать термодинамической, поскольку сам факт ее существования, а также конкретный вид ее для каждого независимого процесса определяется основным уравнением энергодинамики. Нахождение такой силы позволяет избежать «переопределения» потока как функции термодинамических сил, допущенного в выражении (15.4.1), и сохранить простую форму известных законов теплопроводности, электропроводности, диффузии, фильтрации, переноса импульса при их обобщении на случай наложения разнородных явлений. Это существенно облегчает термодинамический анализ налагающихся процессов.

15.5. Исследование мембранных процессов в условиях нарушения соотношений взаимности

Известно (С. де Гроот, П. Мазур, 1974 и др.), что условия симметрии Онсагера $L_{ij} = L_{ji}$ или антисимметрии Онсагера–Казимира $L_{ij} = -L_{ji}$ нарушаются, если коэффициенты L_{ij} и L_{ji} непостоянны, т.е. зависят от параметров системы и в особенности от термодинамических сил X_i и X_j . Это обстоятельство существенно ограничивает сферу применимости существующей теории необратимых процессов, поскольку существование такой зависимости не оставляет сомнений. Иначе обстоит дело, когда уравнения переноса представлены в диагональной форме (15.1.6), а эффекты наложения находятся из условий частичного равновесия. В таком случае, как показано

выше, кинетические коэффициенты сокращаются, а эффекты наложения находятся из условия взаимной компенсации составляющих результирующей силы, не требуя при этом использования соотношений взаимности.

Покажем это на достаточно общем примере многокомпонентных систем, разделенных на две подсистемы пористой перегородкой, капилляром, вентилем, мембраной конечной толщины и т.п. (рис. 15.2). Перегородка

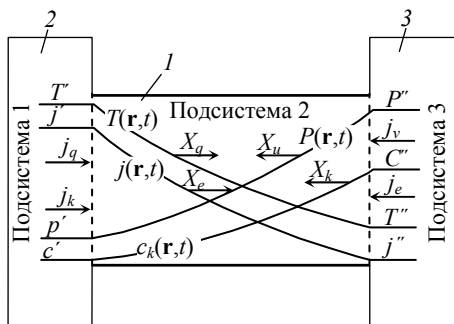


Рис. 15.2. Комбинированная (прерывно-непрерывная) система.

1 – мембрана (сплошная среда); 2, 3 – резервуары тепла и вещества.

имеет в общем случае конечные размеры и потому рассматривается как одна из подсистем такой «комбинированной» (прерывно-непрерывной) системы. Система в целом представляет собой пространственно неоднородную среду, отличающуюся непрерывным изменением температур T , давлений p , концентраций c_k и т.п. по толщине мембраны и практически однородным (внутренне равновесным) распределением этих параметров T' , p' , c_k' и T'' , p'' , c_k'' и т.д. вне мембраны.

Рассмотрение возникающих в такой системе эффектов удобнее начать с простейшего случая однокомпонентной среды ($c_k' = c_k'' = 1$, $v_k = v$), имеющей изначально одинаковое давление по обе стороны пористой перегородки ($p' = p''$). Если в такой системе создается перепад температур ($\Delta T \neq 0$), то возникает поток газа или жидкости через перегородку, приводящий к возникновению перепада давлений. Это явление впервые описал Феддерсен (1873), наблюдавший поток воздуха через гипсовую стенку в направлении более высокой температуры и назвавший его термодиффузией. В настоящее время это явление называют термоосмосом. Термоосмос прекращается, когда обе компоненты осмотической силы $F_{kT} = (s_{k0} - s_k)\Delta T$ и $F_{kp} = -v_k \Delta p$ взаимно уравниваются. Отсюда с учетом соотношения $(s_{k0} - s_k) = q_k^*/T$ (где q_k^* – так называемая теплота переноса k -го компонента) непосредственно следует известное выражение стационарного эффекта Феддерсена (Гроот, 1956):

$$(\Delta p / \Delta T)_{\text{ст}} = -q_k^* / T v_k. \quad (15.5.1)$$

Известно и обратное явление – возникновение разности температур по обе стороны перегородки при продавливании через нее воздуха или другого газа. Оба эти эффекта имеют единую природу с эффектом Кнудсена (1910), а также с эффектом Аллена и Джонса (1938) в жидком гелии II (с фонтанным эффектом), состоящем в истечении гелия из сосуда, закрытого пористой пробкой, при его незначительном нагреве (Хаазе, 1967). Если для этого случая предположить (London, 1938), что сверхтекучая компонента гелия II, проходящая через пористую пробку или капилляр, обладает нулевой энтропией ($s_{k0} = 0$), выражение (15.5.1) примет вид:

$$(\Delta p / \Delta T)_{\text{ст}} = s_k / v_k, \quad (15.5.2)$$

что соответствует результату, полученному ранее Х. Лондоном «псевдо-термостатическим» путем. Известно и обратное явление – возникновение перепада температур при создании разности давлений по обе стороны перегородки, которое получило название механокалорического эффекта (Даунта–Мендельсона).

В изотермических системах ($\Delta T = 0$) при создании на мембране перепада давления Δp возникает явление обратного осмоса – разделение бинарного раствора с выделением из него k -го компонента (обычно растворителя). Это явление находит все более широкое применение в установках для очистки воды. Возникающая при этом стационарная разность концентраций k -го компонента описывается выражением:

$$(\Delta c_k / \Delta p)_{\text{ст}} = -v_k / \mu_{kk} . \quad (15.5.3)$$

Известно и обратное явление – возникновение осмотической разности давлений (осмотического давления) Δp при перераспределении k -го компонента, играющее важную роль в биологических системах. Оба эти эффекта не включают в себя теплоту переноса и являются обратимыми.

Рассмотрим теперь еще более сложный случай, когда мембрана проницаема (хотя и в различной степени) для обоих компонентов. В такой системе возникают потоки 1-го и 2-го компонентов $\mathbf{J}_1$ и $\mathbf{J}_2$, энергодинамические законы переноса которых приобретают ввиду $\Delta c_2 = -\Delta c_1$ форму:

$$\mathbf{J}_1 = -L_1 [\Sigma_k \mu_{11} \Delta c_1 + (s_1 - s_{10}) \Delta T + v_1 \Delta p] ; \quad (15.5.4)$$

$$\mathbf{J}_2 = -L_2 [\Sigma_k \mu_{21} \Delta c_1 + (s_2 - s_{20}) \Delta T + v_2 \Delta p] . \quad (15.5.5)$$

Разделение в таких системах смеси на компоненты за счет поддержания разности температур иногда называют термоэффузией, чтобы отличить это явление от термодиффузии (перераспределения компонентов в отсутствие мембран и конвективного потока жидкости или газа (С. де Гроот, 1956)). Принимая во внимание взаимосвязь производных химического потенциала $\mu_{21} = -(c_1/c_2)\mu_{11}$, вытекающую из соотношения Гиббса–Дюгема при $p, T = \text{const}$, и разрешая систему уравнений (15.5. 4)... (15.5. 5) относительно Δc_1 и ΔT , найдем выражение для стационарного термоэффузионного эффекта:

$$(\Delta c_1 / \Delta T)_{\text{ст}} = (v_1 q_2^* - v_2 q_1^*) / T v \mu_{11} . \quad (15.5.6)$$

Аналогичным образом, разрешая ту же систему уравнений относительно Δp и ΔT , найдем с учетом $(s_{10} - s_1) = q_1^*$; $(s_{20} - s_2) = q_2^*$ выражение стационарного термомеханического эффекта (Р. Хаазе, 1967):

$$(\Delta p / \Delta T)_{\text{ст}} = -(c_1 q_1^* + c_2 q_2^*) / v , \quad (15.5.7)$$

где $v = c_1 v_1 + c_2 v_2$.

Все эти результаты соответствуют полученным в рамках линейной теории необратимых процессов. Однако теперь для этого не пришлось прибе-

гать к соотношениям взаимности Онсагера–Казимира и предполагать линейность феноменологических законов, а также постоянство феноменологических коэффициентов (их независимость от термостатических параметров). Напротив, довольно очевидно, что процессы в рассмотренной системе являются нелинейными, поскольку коэффициенты теплопроводности, электропроводности, диффузии, фильтрации и вязкого трения в эмпирических законах Фурье, Ома, Фика, Дарси и Ньютона зависят от температуры, давления, состава и ряда других параметров, меняющихся по толщине мембраны. Это нарушает требование их постоянства, которое в теории Онсагера носит принципиальный характер и составляет существенную часть его принципа (С. де Гроот, П. Мазур, 1964). Действительно, силы X_i в его теории определялись отклонением параметров системы ψ_i (температуры, давления, концентраций компонентов и т.п.) от их равновесного значения и потому являлись функциями этих параметров. В таком случае зависимость коэффициентов L_{ij} от этих параметров означает неявную зависимость их и от сил X_j , т.е. нелинейность феноменологических законов (5.1.6). Это нарушает условия применимости статистико–механического обоснования симметрии матрицы феноменологических коэффициентов, использованного Онсагером, и тем самым исключает возможность их применения к мембранным процессам. Тем более важно, что предложенный метод не требует применения соотношений Онсагера, нарушающихся в таких системах. Полученные здесь аналитические выражения эффектов наложения не зависят от того, линейны или нелинейны феноменологические законы (5.1.7), соблюдаются или не соблюдаются в них соотношения взаимности Онсагера–Казимира. Это означает, что указанные эффекты носят более фундаментальный характер.

Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что все указанные эффекты достигают максимального значения в стационарных состояниях, когда один из потоков (чаще всего поток k -го компонента) исчезает и поэтому попросту не может налагаться на оставшиеся потоки. Это еще раз свидетельствует о несостоятельности данной в ТНП трактовки этих эффектов как следствия наложения (взаимодействия) потоков. Как выясняется при ближайшем рассмотрении, эти эффекты возникают вследствие суперпозиции движущих сил, т.е. точно так же, как это происходит в механике и в других дисциплинах. Принципиальная разница между этими двумя трактовками состоит в том, что в энергодинамике эффекты наложения являются функциями состояния, а не процесса, и возникают из условий частного равновесия, а не из условий стационарности какого-либо порядка.

Глава 16

НОВЫЕ КОНЦЕПЦИИ В ХИМИИ И БИОЛОГИИ

Одним из наиболее значимых приложений классической термодинамики явилась химия (термохимия). Эта дисциплина, как известно, имеет дело в основном с внутренними необратимыми процессами изменения состава системы при химических превращениях, фазовых переходах, образовании растворов, смесей и т.п. Между тем методы классической термоди-

намики применимы, как известно, только к равновесным системам. Впервые эту трудность преодолел Вант-Гофф (1884), который представил химическую реакцию как квазистатический (термодинамически обратимый) процесс, осуществляемый в «ящике равновесия» (получившем впоследствии название «ящика Вант-Гоффа»).

Следующий крупный шаг в направлении изучения реальных (необратимых) процессов сделал Гиббс, распространивший классическую термодинамику на открытые системы. Он ввел понятие компонентов системы, массы M_k или числа молей N_k , которые в открытых системах являются независимыми переменными. Это позволило свести внутренние процессы в закрытой системе к процессам обмена k -ми веществами между частями (подсистемами), предполагаемыми открытыми и равновесными. Так возникла физическая химия, добившаяся огромных успехов в изучении внутренних процессов в гетерогенных по составу и другим свойствам системах.

Однако возможность подмены внутренних необратимых процессов обратимыми процессами внешнего энергообмена далеко не всегда бесспорна и очевидна. В особенности это касается процессов диффузионного перемешивания, характеризующегося выравниванием концентраций компонентов при неизменном их количестве и сохранении состава системы в целом. Замена этих процессов обратимыми процессами обмена k -ми веществами между системой и окружающей средой означает переход к качественно иным процессам *изменения состава* системы, которые принципиально отличаются от химических реакций *отсутствием стехиометрического соотношения* между компонентами. Эти процессы смесеобразования сопровождают и химические реакции, вследствие чего истинное сродство этих реакций уже не определяется убылью энергии Гиббса.

Как было показано в главе 10, подмена процессов смесеобразования диффузией веществ через границы системы явилась причиной возникновения парадокса Гиббса. Это делает необходимым рассмотрение этих процессов *такими, какие они есть*, без идеализации и использования мысленных экспериментов.

Аналогичная картина характерна и для биологии. Один из наиболее характерных признаков живых систем – протекание в них процессов структурирования, характеризующихся повышением степени их гетерогенности (неоднородности) и усилением взаимосвязей между ними. В конце XIX в. крупный германский эмбриолог Г. Дриш на основании большого экспериментального материала доказал, что процессы образования биоструктур определяются не только и не столько свойствами самих клеток, сколько их положением в развивающемся зародыше, взятом как единое целое. Отсюда следовало, что свойства целостной живой системы не есть сумма свойств ее частей, и их следует рассматривать как единую пространственно неоднородную систему. Эта концепция отражена в принципах теоретической биологии, сформулированных Э. Бауэром. Первый его принцип гласит: «Все живые системы никогда не находятся в равновесии и выполняют за счет своей свободной энергии постоянно работу против равновесия, требуемого законами физики и химии при существующих внешних условиях». Это и обуславливает необходимость рассмотрения этих вопросов с позиций энергодинамики.

16.1. Векторная природа обратимых биохимических реакций

Химические реакции в гомогенных системах, описываемые последним членом (9.1.4), имеют скалярную природу. Это исключает возможность совершения полезной (упорядоченной) работы, поскольку в соответствии с выражением (2.3.7) такую работу могут совершать только силы векторной природы $\mathbf{F}_i$ или $\mathbf{X}_i$, осуществляющие перенос объекта приложения этих сил на расстояние $d\mathbf{R}_i$. Справедливость этого положения подтверждается всем имеющимся опытом работы различных энергетических установок. Не являются исключением и химические источники тока, в которых с этой целью осуществляется пространственное разделение реагентов и соответственно электродов. В отсутствие этого химические реакции неизбежно приобретают термодинамически необратимый характер, а их химическое сродство реализуется в виде эквивалентного работе количества выделяемого тепла диссипации. Это объясняет, почему в теории необратимых процессов сродство гомогенных химических реакций целиком относится к источникам тепла диссипации (5.1.3). Тем не менее найденная по величине химического сродства ЭДС гальванических или топливных элементов соответствовала их экспериментальным значениям. Это не приводило к каким-либо конфликтам до тех пор, пока не обнаружилось его противоречие принципу Кюри. Этот принцип, как уже отмечалось в главе 5, вытекает из условий сохранения связей при преобразованиях координат и исключает возможность сопряжения (взаимосвязи) явлений различного тензорного ранга и вида. Применительно к процессам переноса это означает, что обобщенная скорость какого-либо процесса (поток $\mathbf{J}_i$) в уравнениях типа (6.4.1) может зависеть лишь от термодинамических сил $\mathbf{X}_j$ того же (или четного) тензорного ранга (С. де Гроот, П. Мазур, 1967). В рассматриваемом случае это означает, что гомогенные химические реакции не могут взаимодействовать с процессами переноса, имеющими векторную природу. Из-за отсутствия в классической термодинамике понятия внутренней работы это обстоятельство длительное время оставалось незамеченным и до сих пор затрудняет осознание невозможности измерения полезной работы W^e убылью энергии Гиббса.

Указанный конфликт разрешает энергодинамика, устанавливающая различие тензорного ранга движущих сил и координат упорядоченных и неупорядоченных работ и векторную природу процессов переноса и превращения химической энергии веществ в биологических мембранах. Чтобы показать это, рассмотрим произвольную r -ю химическую реакцию с k -ми веществами, протекающую в открытой системе типа проточного реактора, топливного элемента, клеточной мембраны и т.п. В этом случае поток $\mathbf{J}_k$ k -го вещества связан с общим потоком реагирующей смеси $\mathbf{J}_c$ очевидным соотношением $\mathbf{J}_k = \mathbf{J}_c c_k$, где $c_k = N_k/N$ – текущее (локальное) значение молярной концентрации k -го вещества в данном сечении проточного реактора. Выражая известным образом c_k через его значение на входе в реактор c_{k0} , степень полноты r -й реакции ξ_r и стехиометрические коэффициенты k -х веществ в данной реакции v_{kr} (Р. Хаазе, 1967, И. Дьярмати, 1974), имеем:

$$c_k = c_{k0} + \sum_r v_{kr} \xi_r. \quad (16.1.1)$$

Согласно этому выражению, изменение концентрации k -го вещества c_k в открытой системе происходит как вследствие диффузии через границы системы веществ, не участвующих в химических реакциях (т.е. путем равновесного массообмена), так и вследствие внутренних химических превращений. Пусть теперь движущая сила переноса реагирующей смеси k -х веществ $\mathbf{X}_c$ выражается отрицательным градиентом химического потенциала смеси $\mathbf{X}_c = -\nabla\mu_c = -\sum_k \nabla(\mu_k c_k)$. После подстановки этой силы в выражение (16.1.1) находим, что она представляет собой алгебраическую сумму движущих сил процессов двоякого рода:

$$\mathbf{X}_c = -\sum_k \nabla(\mu_k c_{k0}) - \sum_r \nabla\psi_r = \sum_k \mathbf{X}_k + \sum_r \mathbf{X}_r. \quad (16.1.2)$$

Здесь $\psi_r = A_r(1 - \xi_r)$ – локальный потенциал r -й поточной реакции; $\mathbf{X}_k = -\nabla(\mu_k c_{k0})$ – движущая сила процесса переноса k -х веществ, не участвующих в химической реакции (процесса диффузии); $\mathbf{X}_r = -\nabla\psi_r$ – движущая сила r -й поточной реакции. Обе эти силы заведомо имеют один и тот же тензорный ранг, что указывает на векторную природу таких реакций.

Из (16.1.2) следует также, что каждому слагаемому его первой суммы, в том числе члену $\sum_r A_r d\xi_r$ выражения (16.1.3), описывающему r -е скалярные химические реакции в гомогенных средах, соответствует дополнительное слагаемое второй суммы $\sum_r \mathbf{X}_r \cdot \mathbf{J}_r$, имеющее векторную природу и описывающее в данном случае химические реакции, осуществляемые в потоке (в гальванических и топливных элементах, клеточных мембранах, ящике Вант-Гоффа и т.п.). При этом смысл движущих сил таких реакций $\mathbf{X}_r$ и их обобщенных скоростей (потоков реагентов $\mathbf{J}_r$) однозначно определяется общим выражением $\mathbf{X}_i \equiv -\nabla\psi_i$ и $\mathbf{J}_i = \Theta_i \mathbf{v}_i$. В данном случае движущей силой i -й химической реакции является, как и в других случаях, отрицательный градиент локального потенциала этой реакции $\psi_r = A_r(1 - \xi_r)$ в рассматриваемом сечении проточного реактора или клеточной мембраны, а обобщенная скорость процесса имеет смысл потока реагентов $\mathbf{J}_r$, участвующих в данной реакции:

$$\mathbf{J}_r = -L_r \sum_i \nabla\psi_i, \quad (16.1.3)$$

Таким образом, в условиях пространственного разделения реагентов химические реакции приобретают направленный (векторный) характер, что и обуславливает их взаимодействие с процессами переноса в полном соответствии с принципом Кюри. В справедливости этого принципа в случае химических реакций легко убедиться, предварительно смешав реагенты перед подачей их на электроды топливного или гальванического элемента: ЭДС их при этом упадет до нуля, а реакция примет термодинамически необратимый характер.

16.2. Связь момента распределения валентных электронов с периодической системой элементов

Материальным объектом, изучаемым химией, являются, строго говоря, пространственные структуры, образованные соответственно атомами одного или разного типа (гомосоединения и гетеросоединения). Эти соединения образуют определенную последовательность атомов, фиксированную в пространстве и времени. Атомы в этой последовательности не мигрируют и не нарушают ее цельности, что и определяет устойчивость соединений более высокого структурного уровня. В настоящее время основной мерой структурной организации атомов в мире химических веществ является энтропия. Как показывают расчеты, для инертных газов энтропии максимальны и с ростом упорядоченности атомов в структуре соединения уменьшаются. При этом для всех химических элементов полимерной структуры¹ энтропии минимальны (Ю. Черкинский, 1992) и подчиняются эмпирическому правилу *линейной логарифмики*:

$$S^0 = -31.8 + 19.2 \ln N_A, \quad (16.2.1)$$

где N_A – заряд атома, соответствующий порядковому номеру данного элемента в периодической системе.

В соответствии с (16.2.1) молярная величина энтропии с возрастанием степени полимеризации закономерно уменьшается. Такого рода линейные зависимости прослеживаются для всех химических элементов. Однако энтропия, найденная из соотношений типа (16.2.1), не отражает периодичности изменения свойств элементов, связанной с гетерогенностью их структуры. В этом отношении энергодинамика предоставляет некоторые дополнительные возможности. С ее позиций изучение свойств таких пространственно неоднородных структурированных систем, как совокупность атомов или их соединений, не может быть осуществлено без учета пространственного распределения их экстенсивных свойств. В частности, изучение химических свойств элементов требует учета распределения электронов в атомах химических элементов. Известно, что эти свойства определяются числом электронов во внешней оболочке. При этом элементы, имеющие одинаковое количество валентных электронов во внешней оболочке, принадлежат к одной группе периодической системы. Это позволяет ограничиться учетом распределения валентных электронов. Последнее может быть описано теми же моментами распределения Z_i , что и другие физические свойства гетерогенных систем. Положение радиуса-вектора центра совокупности валентных электронов $\mathbf{R}_e$ в некоторый момент времени определяется известным выражением:

$$\mathbf{R}_e = \Theta_e^{-1} \sum_i \mathbf{r}_{ie} d\Theta_{ie}, \quad (16.2.2)$$

где $\mathbf{r}_{ie}$ – радиус-вектор центра элементарного заряда $d\Theta_{ie}$ (в данном случае – электрона с зарядом $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл).

¹ Типичными полимерами являются такие элементы, как бор, углерод, кремний, фосфор, сера, мышьяк, селен, кислород, гомологи алифатического ряда и т.п.

Аналогичным образом определяется положение радиуса-вектора $\mathbf{R}_{\text{eo}}$ центра той же совокупности валентных электронов при их равномерном распределении. Приняв это положение за начало отсчета моментов распределения электронов ($\mathbf{R}_{\text{eo}} = 0$), найдем, что искомым «момент распределения», характеризующий неравномерность распределения валентных электронов, выражается соотношением:

$$\mathbf{Z}_e = \Theta_e \mathbf{R}_e = e n_A \mathbf{R}_e, \quad (16.2.3)$$

где n_A — число валентных электронов.

Рассмотрим теперь совокупность валентных электронов какого-либо одиночного атома химического элемента. Чем полнее заполнена его внешняя электронная оболочка, тем, очевидно, симметричнее распределение электронов и тем меньше результирующая векторов смещения отдельных валентных электронов $\mathbf{R}_e$. В частности, для нейтральных элементов, имеющих полностью заполненную оболочку, эта результирующая в любой момент времени оказывается близкой или равной нулю. Иначе обстоит дело, когда внешняя оболочка занята валентными электронами лишь частично. В таком случае взаимно компенсируются проекции $\mathbf{R}_e$ только тех электронов, которые находятся в диаметрально противоположных квадрантах, и центр совокупности валентных электронов оказывается смещенным относительно центра массы атома. При этом атом образует «динамический» (постоянно изменяющийся по величине и направлению) электрический диполь. Естественно предположить, что именно этим и обусловлена химическая активность электронейтральных в целом атомов.

Для вычисления моментов распределения $\mathbf{Z}_e$ представим внешнюю электронную оболочку атома в виде некоторого электронного «облака», мысленно разбив ее на 8 квадрантов (в соответствии с максимальным числом валентных электронов). При этом будем исходить из того, что в каждом квадранте в любой момент времени находится только один электрон, что согласуется с принципом Паули (запрещающим существование электронов атома с одинаковым квантовым состоянием). Поскольку в классической модели электроны вращаются вокруг ядра, естественно предположить также, что это правило сохраняется и при их движении, т.е. в каждый момент времени в каждом квадранте оболочки находится только один электрон. В соответствии с этим разместим для облегчения расчетов валентные электроны оболочки атома с номером N_A с известным радиусом $\mathbf{R}_e$ в центрах этих квадрантов. В этом случае координаты валентных электронов r_x , r_y и r_z относительно центра сферы будут одинаковыми по модулю для всех осей декартовой системы координат и равными $\pm \mathbf{R}_A \cos 45^\circ$. При этом во внешней оболочке атома возможны 8 независимых маршрутов, следуя по которым электроны никогда не оказываются одновременно в любом из 8 квадрантов. Чем меньше валентных электронов у атома, тем большее число квадрантов оказывается свободными. Естественно, что ввиду хаотического движения атомов речь может идти только о среднестатистической величине модулей векторов момента распределения $|\mathbf{Z}_e|$ и векторов смещения электронной оболочки $\mathbf{R}_e$.

Смещение $\mathbf{R}_e$ зависит от ковалентного радиуса атома $\mathbf{R}_A$, числа валентных электронов n_A , их траекторий и взаимного расположения в каждый момент времени. Ввиду вероятностного характера и чрезвычайной сложности одновременного учета этих факторов примем $\mathbf{R}_e$ линейно зависящим от «коэффициента заполнения оболочки» $k_z = n_A/8$. Чтобы установить вид этой зависимости, учтем, что для одновалентного атома ($i=1$), электрон которого в некоторый момент времени находится, скажем, во втором квадранте, его проекции x_i, y_i, z_i на оси x, y, z равны соответственно $-R_A \cos 45^\circ, R_A \cos 45^\circ, R_A \cos 45^\circ$, что соответствует величине $R_e = R_A \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = R_A$. Если же электронная оболочка заполнена полностью, проекции диаметрально расположенных электронов взаимно компенсируются ($\Sigma x_i, \Sigma y_i, \Sigma z_i = 0$), и $\mathbf{R}_e = 0$. Для остальных случаев (когда $2 \leq n_A \leq 8$) можно принять в линейном приближении $R_e = R_A(1 - k_z)$, что соответствует выражению для момента распределения валентных электронов вида:

$$\mathbf{Z}_e = en_A \mathbf{R}_e (1 - k_z), (n_A = 2, 3, \dots, 8). \quad (16.2.4)$$

Полученная зависимость позволяет сопоставить между собой элементы периодической системы с целью обнаружения связи между моментами распределения их валентных электронов и известными свойствами этих элементов. Результаты таких расчетов для химических элементов периодической системы отражены на рис. 16.1.

В расчетах использованы имеющиеся в литературе (Periodic table of the elements. – VWR Scientific Products, 2000) данные об атомных (ковалентных) радиусах химических элементов периодической системы.

Как следует из рисунка, число периодов и групп элементов в них совпадает с таблицей Менделеева. При этом периодическая зависимость момента распределения валентных электронов во внешней оболочке атомов прослеживается более наглядно, чем в этой таблице. Как и в таблице Менделеева,

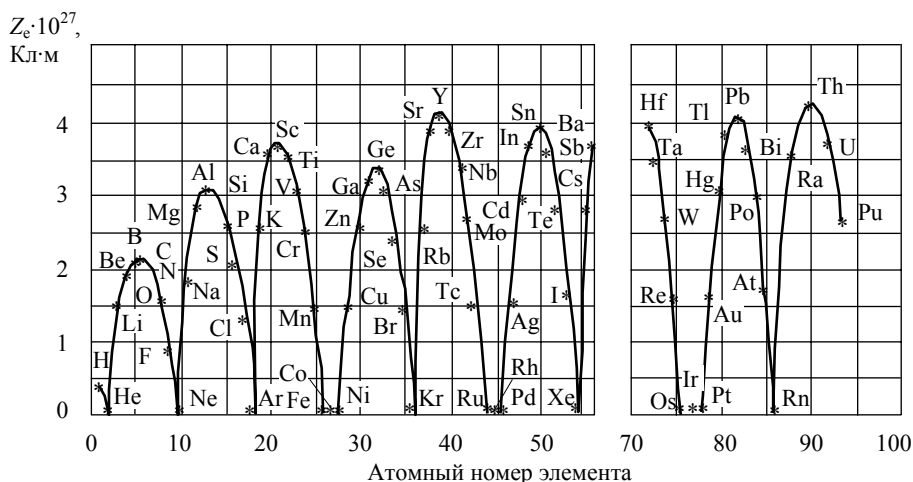


Рис. 16.1. Периодичность распределения валентных электронов и свойств химических элементов.

свойства элементов в группах и подгруппах с ростом их среднего атомного номера закономерно изменяются в сторону повышения химической активности, что выражается в увеличении (в среднем) величины максимума Z_e . В то же время на рис. 16.1 наблюдается плавное увеличение момента распределения валентных электронов Z_e в ряду или периоде до некоторого максимума с последующим столь же плавным уменьшением его до нуля при полном заполнении оболочки. Такой характер изменения момента распределения валентных электронов обусловлен, с одной стороны, увеличением заряда оболочки с ростом валентности, а с другой стороны – снижением пространственной анизотропии по мере заполнения оболочки. Такое поведение элементов находит свое объяснение как в квантовой теории строения атома, так и в энергодинамике. В частности, в элементах 1-й группы состояние с большей величиной Z может быть получено только за счет возбуждения электрона из заполненной оболочки, что маловероятно. Соответственно и на рис. 16.1 эти элементы в своем периоде обладают самым низким уровнем пространственной анизотропии Z_e . Поэтому эти элементы не могут образовать устойчивую молекулу.

Атомы 2-й группы, могут вести себя различным образом в зависимости от расположения валентных электронов. Если они находятся в противоположных квадрантах, величина Z_e для них равна нулю. В таком состоянии (называемом в квантовой теории «нормальным», обладающим нулевым спином) атомы также не могут вступать в химические соединения. Однако валентные электроны могут оказаться и в двух соседних квадрантах, где плечо момента Z_e у них удваивается (то же происходит и со спинами). В таком состоянии, соответствующем валентности, равной 2, они обладают более высокой активностью.

У элементов 3-й группы два из трех валентных электрона могут оказаться в противоположных квадрантах, где плечи их моментов компенсируются. В таком состоянии элемент ведет себя как одновалентный. Если же все три электрона оказываются в соседних квадрантах, плечо момента Z_e у них утраивается, и они ведут себя как трехвалентные. Это же следует и из квантовой теории.

В элементах 4-й группы обе пары валентных электронов могут оказаться в противоположных квадрантах. Тогда плечо момента Z_e равно нулю, и элементы этой группы не вступают в химические соединения. Это соответствует наблюдаемым случаям снижения активности металлов. Столь же маловероятно состояние, при котором все четыре валентных электрона оказываются на одной половине сферической оболочки. Тогда плечо момента Z_e становится максимальным, и элемент приобретает наивысшую валентность. Это эквивалентно приобретению валентными электронами спина, равного 2.

В элементах 5-й группы любые два валентных электрона обязательно окажутся в противоположных квадрантах, и тогда плечо момента их распределения окажется таким же, как и у элементов 3-й группы. Однако в связи с увеличением их атомного номера и соответственно радиуса атома R_A величина Z_e оказывается у них больше, чем у элементов 3-й группы.

Аналогичным образом у элементов 6-й и 7-й группы расположение орбит электронов может быть таким, что вследствие оппозиции части электронов эти элементы могут вести себя как двух, четырех и шести валент-

ные. В среднем же плечи их моментов эквивалентны элементам соответственно 2-й и 1-й группы, что и объясняет относительное повышение активности неметаллов. И лишь для 8-й группы, где плечи моментов валентных электронов всегда взаимно компенсируются, пространственная асимметрия распределения электронов исчезает, обуславливая их инертность.

Таким образом, особенности периодической системы элементов могут быть объяснены и с позиций энергодинамики. Обращает, однако, на себя внимание совершенно однотипный характер изменения распределения валентных электронов во всех периодах. Характерно при этом, что геометрический фактор (ковалентный радиус атома R_A) не нарушает общий характер этой зависимости. При этом упомянутый выше резкий переход к инертным газам на графике рисунка 16.1 отсутствует вовсе. Далее, в таблицах периодических свойств элементов группа лантаноидов (с атомным номером от 57 до 71) обычно занимает одну клеточку, т.е. относится к одному ряду элементов. На рис. 16.1 это отражается разрывом графика на два участка. Однако, как следует из рисунка, активность элементов изменяется с периодом 8 атомных номеров. Следовательно, внутри группы лантаноидов должно наблюдаться 3 пика активности. Два из них, локализованные вблизи Ва и Hf, отчетливо просматриваются на рисунке. Это означает, что группа лантаноидов в действительности занимает не одну клеточку, а три ряда 6-го периода таблицы Менделеева. Столь же отчетливо наблюдается на рисунке спад активности в группе актиноидов, следующих за Рс, приходящийся ориентировочно на элементы с атомным номером 95 и 103 (америций и лоуренсий).

Таким образом, здесь мы сталкиваемся с неизвестным еще, но вполне закономерным явлением, подтверждающим связь параметров пространственной неоднородности со структурой и свойствами объекта исследования, а в данном случае – с химической активностью элементов. Это позволяет сделать еще один шаг к изучению процессов перестройки структуры вещества при его переходе с атомного структурного уровня на полимерный.

16.3. Взаимосвязь процессов активного и пассивного транспорта в биосистемах

Одной из важнейших задач современной биофизики являются определения законов, описывающих принципы и процессы функционирования живых организмов. Энергодинамика наиболее соответствует этим целям. Во-первых, каждая клетка биосистемы рассматривается ею как пространственно неоднородная система, представляющая собой такой же полноценный микроорганизм, как и образуемые этими клетками органы и организмы в целом. Во-вторых, в отличие от неравновесной термодинамики она не ограничивается изучением диссипативных процессов и рассматривает наряду с ними процессы полезного преобразования энергии, неразрывно связанные с жизнедеятельностью биоорганизмов (Э. Бауэр, 1930). В-третьих, она не ограничена стационарными неравновесными состояниями, как ТНП, и позволяет исследовать циклические изменения состояния, характерные для биоорганизмов на всех стадиях их эволюции. В-четвертых, она применима и к состояниям, которые, подобно биосистемам, весьма да-

леки от равновесия. Поэтому методы энергодинамики наиболее адекватны кругу задач, решаемых биофизикой и биоэнергетикой.

Одной из таких задач является нахождение движущих сил и обобщенных скоростей биологических процессов. Особую роль среди них играют реакции синтеза аденозинтрифосфата (АТФ) из молекул углеводов и жиров, содержащихся в питательных веществах, и реакции его последующего расщепления. Биохимические реакции синтеза АТФ протекают с затратой полезной работы и сопровождаются удалением клетки и системы в целом от состояния равновесия. Это достигается активным транспортом веществ в биологических мембранах, (т.е. переносом их в сторону возрастающей концентрации). Созданные таким путем перепады химических потенциалов осуществляют затем пассивный транспорт реагентов в зону реакции. Сочетание этих процессов обеспечивает циклический процесс синтеза и последующего расщепления АТФ, в ходе которых осуществляется потребление и выделение энергии.

В настоящее время нахождение таких сил и скоростей осуществляется на основе выражения для скорости возникновения энтропии (5.1.4). Между тем использование теории необратимых процессов к анализу обратимых явлений является приемом с заведомо негодными средствами. Полезная работа, совершаемая биосистемами в процессе своей жизнедеятельности, относится, согласно классической термодинамике, к адиабатическим процессам, которые в принципе не могут вызвать изменения энтропии. Поэтому производство энтропии не может дать правильной величины движущих сил биологических процессов, поскольку обратимая составляющая последних не влияет на энтропию. Если, например, попытаться определить из (5.1.4) величину ЭДС обратимого гальванического элемента, последняя окажется близкой к нулю, как и само производство энтропии в этом частном случае.

Более того, выражение (5.1.4) не может служить основой даже для определения знака этих сил. Действительно, в процессах активного транспорта перенос k -х веществ осуществляется в сторону их повышенной концентрации, т.е. потоки $\mathbf{J}_k$ направлены навстречу движущим силам $\mathbf{X}_k$. При этом произведение $\mathbf{X}_k \cdot \mathbf{J}_k$ отрицательно. Между тем все слагаемые выражения (5.1.4) сугубо положительны, поскольку они характеризуют вклад любого из независимых необратимых процессов в производство энтропии. В этом легко убедиться, заметив, что знак производной $\mathbf{X}_i = (\partial S / \partial \alpha_i)$ всегда совпадает со знаком силы, так как производство энтропии всегда неотрицательно. В этих случаях ситуацию $\mathbf{X}_k \cdot \mathbf{J}_k < 0$ авторы многих руководств трактуют как «производство негэнтропии», «потребление негаэнтропии» и т.п., что представляет собой с позиций классической термодинамики явную несурзность.

Выход из положения дает энергодинамика, предлагающая более общий метод нахождения движущих сил как производных от энергии системы. В таком случае члены второй суммы (2.2.6) могут иметь различный знак в зависимости от того, совершает ли система работу ($\mathbf{X}_i d\mathbf{Z}_i > 0$) или работа совершается над системой ($\mathbf{X}_i d\mathbf{Z}_i < 0$). Это освобождает от насилия над термодинамикой при приложении уравнения (5.1.4) к биосистемам, потребляющим упорядоченную энергию из окружающей среды.

Серьезным преимуществом энергодинамики является возможность находить из ее уравнений результирующую $\mathbf{F} = \sum_i \mathbf{F}_i$ сил различной природы, что позволяет непосредственно получать наиболее простую диагональную форму кинетических законов (2.6.11) с минимальным числом коэффициентов переноса $\bar{K}_{ij}$ в них.

В частности, в условиях постоянства температуры и давления законы пассивного транспорта k -х веществ в биологических мембранах конечной толщины принимают вид:

$$J_k = L_k(X_k)X_k = -L_k \Delta\zeta_k. \quad (16.3.1)$$

Здесь $X_k = -\Delta\zeta_k$ – перепад диффузионного потенциала на мембране; L_k – коэффициенты осмотической диффузии k -го вещества, зависящие от полей температуры, давления и концентрации всех независимых компонентов системы. Эта зависимость означает, что уравнения переноса (16.2.1) нелинейны, поскольку с изменением $\mathbf{X}_k$ изменяются и сами эти поля, и зависящие от них коэффициенты L_k . Однако при диагональной форме законов (16.3.1) эта нелинейность уже не препятствует нахождению эффектов наложения. Покажем это на примере одновременно протекающих процессов фильтрации и осмотической диффузии k -х веществ в биологической мембране. В этом случае объемный (фильтрационный) поток $\mathbf{J}_v$ и потоки k -х веществ $\mathbf{J}_k$ взаимосвязаны ($\mathbf{J}_v = \sum_k v_k \mathbf{J}_k$). Это особенно очевидно для бинарной системы, где независим только один из потоков (скажем, поток растворителя $\mathbf{J}_v = v_1 \mathbf{J}_1$). Этот поток вызывается единственной движущей силой $\mathbf{X}_k = -\Delta\zeta_k$. Используя выражение полного дифференциала этого потенциала (15.3.5), запишем закон (16.3.1) в виде

$$J_k = -L_k[\sum_k \mu_{k\ell} \Delta c_\ell + (s_{k0} - s_k) \Delta T + v_k \Delta p], \quad (16.3.2)$$

где $\mu_{k\ell}$ – сокращенное обозначение производной $(\partial\zeta_k/\partial c_\ell) = (\partial\mu_k/\partial c_\ell)$. Отсюда в условиях $T = \text{const}$, $\mathbf{J}_k = 0$ следует выражение стационарного эффекта возникновения осмотического давления $\Delta\pi_s$:

$$(\Delta\pi_s/\Delta c_2)_{\text{ст}} = -(\partial\mu_\ell/\partial c_2)/v_1, \quad (16.3.3)$$

где $\Delta c_{2\text{ст}}$ – стационарный перепад концентраций примеси по обе стороны мембраны. Это выражение позволяет использовать вместо трудноизмеримой величины $(\partial\mu_\ell/\partial c_2)\Delta c_2$ в выражении (16.3.3) экспериментально найденную величину $-\Delta\pi_s (v_1 \Delta c_2/\Delta c_{2\text{ст}})$. В таком случае законы фильтрации и осмотической диффузии в биологических мембранах примут вид, предложенный ранее в работах (А. Katchalsky, Р. Curran, 1967):

$$\mathbf{J}_v = L_v(\Delta p - \sigma_c \Delta\pi_s); \quad (16.3.4)$$

$$\mathbf{J}_k = L_k(\Delta p - \sigma_c \Delta\pi_s), \quad (16.3.5)$$

где $\sigma_c = \Delta c_2/\Delta c_{2\text{ст}}$ – так называемый коэффициент избирательности.

Как видим, здесь благодаря представлению законов активного транспорта в диагональной форме (16.3.1) эффекты сопряжения потоков в таких процессах могут быть найдены без использования условий симметрии Онсагера (5.1.7) или более общих дифференциальных соотношений взаимности (5.5.3). Однако еще более важным является то, что эти эффекты могут быть выражены исключительно через термодинамические переменные. Это позволяет предложить новый метод нахождения трудноизмеримых термодинамических параметров на основе измерения стационарных эффектов наложения. В частности, измеряя в эксперименте величину $v_1(\Delta\pi_s/\Delta c_2)_{ст}$, можно из соотношения (16.3.3) найти концентрационную зависимость химического потенциала $(\partial\mu_1/\partial c_2)$, не поддающуюся расчету.

16.4. Роль упорядоченной энергии в жизнедеятельности биосистем

Несмотря на заметные успехи в объяснении законов функционирования биологических систем с позиций теории необратимых процессов и синергетики (А. Рубин, 1964; С. Р. Кеплен, Э. Эссиг, 1968; Л. Блюменфельд, 1977; И. Пригожин, 1977; А. К. Приц, 1980; Д. Николс, 1985; Дж. Эдсол, Х. Готфренд, 1986; Г. Гладышев, 1988 и др.), исследование проблем эволюции на строгой физико-математической основе встречает большие трудности. Значительная часть их связана с тем, что в открытых системах отсутствуют потенциальные функции состояния, изменение которых могло бы служить достаточно общими и строгими критериями развития (онтогенеза) и эволюции (филогенеза) биосистем. Энтропия S для этой цели неприменима, поскольку в биосистемах, обменивающихся с окружающей средой веществом, она может изменяться вследствие теплообмена или массообмена и, напротив, оставаться неизменной, если удаление системы от равновесия или приближение к нему обусловлено совершением полезной работы. Как известно из классической термодинамики, отклонить систему от равновесия можно только путем совершения над ней полезной работы, которая относится к адиабатическим воздействиям и в принципе не может изменить энтропии системы. 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), в то время как процессы эволюции в принципе нестационарны и по большей части подчиняются экспоненциальным (нелинейным) законам. Наконец, во всех случаях, когда над биосистемой совершается полезная работа, потоки $\mathbf{J}_i$ оказываются направленными против термодинамических сил $\mathbf{X}_i$, а произведение $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ становится отрицательным. При нахождении таких сил и потоков из ТНП на основе выражения для скорости возникновения энтропии (5.1.4) вклад членов $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ в производство энтропии также приобретает отрицательный знак. Это трактуется обычно как уменьшение энтропии биосистемы, что противоречит классической термодинамике и влечет за собой искажение физического смысла процессов упорядочивания биологических систем. В результате эволюция таких систем преподносится как

следствие «возникновения порядка из хаоса» вместо признания очевидного факта подпитки биосистем упорядоченной энергией извне. Положение отягчается отсутствием в термодинамике открытых систем потенциальных функций их состояния, что ограничивает возможности применения метода термодинамических потенциалов к биологическим, экологическим, космологическим и т.п. системам.

Решение указанной проблемы дает энергодинамика, которая вводит понятие упорядоченной энергии E как функции внешних координат $\mathbf{R}_i$ пространственно неоднородной системы. Благодаря объединению объекта исследования и окружающей его среды в единое неравновесное целое и представлению упорядоченной энергии в функции переменных состояния такой «расширенной» системы эта характеристическая функция становится наиболее общей мерой полезной работоспособности открытых и закрытых, простых и сложных, гомогенных и гетерогенных систем. Рассмотрим те дополнительные возможности, которые предоставляет введение понятия упорядоченной энергии E как превратимой части энергии пространственно неоднородной системы и наиболее общей меры удаленности ее от состояния равновесия. Прежде всего покажем, что представление функции работоспособности через потоки энергоносителя в форме (14.1.2) позволяет получить более коротким путем те же результаты, что и эксергия в ее традиционном понимании.

Предположим, что мы имеем источник тепла Q с постоянной температурой T_1 и окружающую среду с температурой T_0 , служащую теплоприемником столь большой емкости, что поток энтропии не изменяет ее интенсивных параметров. Мощность тепловой машины, использующей такой источник энергии, может быть найдена на основании уравнения (14.1.2). Поток энтропии $J_s^e = dS/dt$ через машину связан с потоком тепла на ее входе $J_q = dQ/dt$ простым соотношением $J_s^e = J_q/T_1$. В таком случае, интегрируя выражение (14.1.2) в интервале температур $T_1 - T_0$ в предположении постоянства J_s^e (что эквивалентно предположению об обратимости тепловой машины Карно, построенной на этих источниках тепла), найдем:

$$N_q = - \int (J_q/T_1) dT = (1 - T_0/T_1) \int dQ/dt, \quad (16.4.1)$$

что соответствует выражению эксергии источника тепла (А. Андрющенко, 1975) $W_{\max}^e = Q(1 - T_0/T_1)$.

Аналогичным образом можно получить выражение эксергии рабочего тела, учитывая, что в этом случае источник вещества с химическим потенциалом μ_1 обменивается с окружающей средой не только массой M (поток массы $J_m^r = dM/dt$), но и энтропией S , так что мощность преобразователя энергии определяется суммой:

$$N_r = - \int J_m^e d\mu - \int J_s^e dT. \quad (16.4.2)$$

Интегрируя это выражение в интервале температур $T_1 - T_0$ и химических потенциалов $\mu_1 - \mu_0$ (где $\mu_1 = h_1 - T_1 s_1$; $\mu_0 = h_0 - T_0 s_0$), найдем:

$$N_r = [(h_1 - T_1 s_1) - (h_0 - T_0 s_0)] dM/dt, \quad (16.4.3)$$

что соответствует выражению эксергии рабочего тела (А. Андрющенко, 1975) $W_{\max}^e = H_1 - H_0 - T_0 (S_1 - S_0)$. Тем же путем можно найти и химическую энергию реагирующих систем.

Тождественность результатов, полученных на основе обеих представлений функции работоспособности обусловлено тем, что эти представления определяют одну и ту же величину. Однако в отличие от эксергии, выражения (16.4.1) и (16.4.3) позволяют находить величину максимально возможной работы и в условиях непостоянства параметров системы. Таким образом, понятие упорядоченной энергии является дальнейшим обобщением понятия эксергии. Это придает ей все преимущества характеристической функции. Прежде всего ее величина как функции состояния не зависит от пути перехода системы в равновесное состояние. Это освобождает от необходимости придумывания способов обратимого перехода из одного состояния системы в другое, что было характерно для любых функций работоспособности классической термодинамики.

Далее, упорядоченная энергия расширенной системы U выражается непосредственно через потоки энергоносителя и термодинамические силы $\mathbf{X}_i$. Благодаря этому она может быть найдена в граничных условиях, заданных потоками $\mathbf{J}_i$ или силами $\mathbf{X}_i$, т.е. подобных таковым в теории тепломассообмена. Еще одно преимущество упорядоченной энергии состоит в том, что она может быть дифференцирована по степеням свободы системы. Немаловажно также, что в отличие от энергии Гиббса или Гельмгольца убыль упорядоченной энергии E определяет величину полезной работы в любых условиях протекания процесса (а не только при $T, p = \text{const}$ или $T, V = \text{const}$). Это также расширяет возможности приложения метода термодинамических потенциалов. Благодаря всем этим достоинствам упорядоченная энергия становится одним из наиболее универсальных термодинамических потенциалов.

Будучи функцией состояния самой исследуемой системы (вне зависимости от окружающей среды) упорядоченная энергия незаменима там, где требуется определить «запас» ее энергии в отсутствие «подпитки» теплотой или веществами «со стороны». Это весьма важно при определении упорядоченной энергии «автономной» системы, не нуждающейся в использовании окружающей среды. При этом внешняя энергия позволяет оценить запас упорядоченной энергии для каждой из ее составляющих $E_i = \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{Z}_i$. Это облегчает анализ процессов преобразования энергии системы из одной ее формы в другую.

Чтобы показать универсальность упорядоченной энергии как критерия равновесия и устойчивости, воспользуемся выражением ее полного дифференциала (2.5.12). Для сравнения результатов с уже известными удобнее перейти к удельным величинам упорядоченной энергии ε_i и выразить удельную работу w_i через термостатические переменные. Поскольку в соответствии с (2.5.12) силы $\mathbf{x}_i = -\nabla \psi_i$, а изменение удельных моментов распределения $\mathbf{z}_i$ в процессах перераспределения $d\mathbf{z}_i = \theta_i d\mathbf{r}_i$, то в общем случае нестационарных процессов элементарная работа

$$-d\varepsilon_i = \dot{d}w_i = \mathbf{x}_i \cdot d\mathbf{z}_i = -\theta_i d\psi_i, \quad (16.4.4)$$

где $d_r\psi_i = (d\mathbf{r}_i \cdot \nabla)\psi_i$ – изменение потенциала ψ_i в направлении переноса энергоносителя Θ_i ¹.

В таком случае критерии равновесия и устойчивости любой степени свободы системы принимают соответственно вид:

$$\delta\epsilon_i = -\theta_i d_r\psi_i = 0, \delta^2\epsilon_i = -(\partial\theta_i/\partial_r\psi_i) > 0. \quad (16.4.5)$$

Применим это соотношение для установления конкретных условий равновесия и устойчивости различных систем. В частном случае механической степени свободы имеем $\Theta_i = -v$, $\psi_i = p$. Отсюда следует, что в равновесии давление во всех точках системы одинаково ($\nabla p = 0$), а $(\partial v/\partial_r p) < 0$, т.е. удельный объем газа уменьшается по мере повышения давления. Нетрудно видеть, что эти условия эквивалентны известным условиям механического равновесия и механической устойчивости классической термодинамики (И. П. Базаров, 1991). Аналогичным образом для термической степени свободы ($\theta_i = s$, $\psi_i = T$) находим: $\nabla T = 0$, $(\partial s/\partial_r T) > 0$, что означает равенство температур во всех частях системы и возрастание энтропии по мере увеличения температуры. Такой же вид имеют и условия электростатического равновесия ($\nabla\phi = 0$, $(\partial\theta_e/\partial_r\phi) > 0$, означающие равенство электрического потенциала ϕ во всех точках проводника и увеличение заряда по мере роста электрического потенциала.

Рассмотрим теперь условия материального равновесия, т.е. равновесного распределения k -го вещества между частями системы. Если исходить, как это обычно делается, из соотношения Гиббса (6.5.1), то потенциалом k -го компонента является его химический потенциал μ_k . При этом условия материального равновесия принимают вид $\nabla\mu_k = 0$, что соответствует найденным Гиббсом условиям $\mu_k' = \mu_k''$. Однако с учетом тепловых и объемных эффектов смещения потенциалом компонента при $p, T = \text{const}$ является диффузионный потенциал ζ_k (глава 9). В таком случае условия материального равновесия Гиббса уступают место равенству диффузионных потенциалов $\zeta_k' = \zeta_k''$.

Таковы же в принципе и условия фазового равновесия, отличающиеся лишь требованием обращения в нуль не градиента, а перепада диффузионного потенциала (ввиду прерывности системы). Таким образом, условием материального и фазового равновесия является равенство диффузионного потенциала на границе раздела подсистем. Характерно, что при этом тепловые и объемные эффекты смещения при фазовых переходах имеют смысл теплоты и работы фазового перехода (подобно теплоте испарения и работе расширения при парообразовании).

Таким образом, все известные из термодинамики условия равновесия и устойчивости могут быть найдены из экстремума одной-единственной функции состояния – упорядоченной энергии системы. Другое преимущество этого критерия состоит в его применимости к открытым и закрытым, изолированным и неизолированным, гомогенным и гетерогенным, простым и сложным системам независимо от набора термостатических переменных, принимаемых за независимые.

¹ Таково, в частности, выражение полезной работы газа в потоке $\dot{A}w_p^e = -v d_r p$, где $\theta_i = v$ (переносимый объем газа), $\psi_i = p$ (его давление).

Метод нахождения условий равновесия, основанных на применении упорядоченной энергии, является не только более прямым и кратким, нежели метод, основанный на принципе максимума энтропии. Как следовало из условий равновесия (4.6.6), равенство давлений, химических, электрических и других потенциалов в состоянии равновесия имеет место только тогда, когда выполнено условие (4.6.7) $T' = T''$. Отсюда обычно делают вывод о том, что условия теплового равновесия имеют более фундаментальное значение по сравнению с другими¹. В частности, утверждается, что материальное равновесие в принципе не может установиться, если не выполняются условия теплового равновесия, поскольку «теплонепроницаемая мембрана является одновременно и массонепроницаемой» (Р. Хаазе, 1964). Этот вывод опровергается опытами по отжигу сварной диффузионной пары (глава 15), согласно которым поток одного из подвижных компонентов может прекратиться и в отсутствие теплового равновесия. Кроме того, когда рассматриваются внутренние процессы (как, например в процессах диффузионного перемешивания) наличие каких-либо мембран вовсе не обязательно. Очевидная независимость параметров $\mathbf{Z}_i$ и $\mathbf{Z}_j$ в выражении полного дифференциала упорядоченной энергии (2.5.12), однозначно свидетельствует о независимости условий частичного равновесия одного (i -го) рода от равновесия иного (j -го) рода, опровергая расхожее мнение об особой роли теплового равновесия.

Еще одним преимуществом упорядоченной энергии является возможность отличить устойчивое равновесие от метастабильного (относительно устойчивого) и лабильного (абсолютно неустойчивого) равновесия. Для метастабильного состояния равновесие может быть нарушено только при конечных изменениях параметров системы $\Delta\theta_i$ и $\Delta\mathbf{z}_j$:

$$\delta^2\varepsilon_i = -(\partial\mathbf{x}_i/\partial\mathbf{z}_i) > 0 \text{ при } \Delta\theta_i, \Delta\mathbf{z}_j \neq 0, \varepsilon_i > 0, \quad (16.4.6)$$

а для лабильных – при их бесконечно малых изменениях:

$$\delta^2\varepsilon_i = -(\partial\mathbf{x}_i/\partial\mathbf{z}_i) > 0 \text{ при } d\theta_i, d\mathbf{z}_j \neq 0, \varepsilon_i > 0. \quad (16.4.7)$$

Для возникновения какого-либо процесса в системе, находящейся в состоянии заторможенного или метастабильного равновесия, необходимо преодолеть некоторый «энергетический барьер». Такой «барьер» существует, вообще говоря, для большинства форм энергии. Для тепловой формы энергии это проявляется в необходимости создания определенной разности температур (например определенного перегрева или переохлаждения одной из фаз для начала процесса фазового перехода); для возникновения механического движения тел – преодоление «трения покоя»; для возникновения химических и биохимических процессов – подвод «энергии актива-

¹ Заметим, что этот вывод является следствием рассмотрения энтропии не как независимой переменной (каковой она является в трактовке Клаузиуса), а как функции состояния $S = S(U, V, \Theta_i)$, изменяющейся вместе с энергией системы в адиабатических процессах ($V, \Theta_i = \text{var}$). Такая экстраполяция понятия энтропии, оставаясь незамеченной, приводит к целому ряду недоразумений.

ции»; для осуществления самопроизвольной реакции деления тяжелых ядер урана – введение достаточного количества быстрых нейтронов; для термоядерных реакций – повышение температуры до уровня в десятки миллионов градусов и т.д. Величина такого барьера учитывается в кинетических уравнениях введением «порогового» значения силы F_{io} , ниже которого процесс не возникает.

С введением понятия упорядоченной энергии становится также предельно ясным, что в реальных процессах форма подвода энергии к системе и форма ее восприятия системой – отнюдь не одно и то же. Выясняется, что дело не только в том, в какой форме (упорядоченной или неупорядоченной) *подведена* энергия к системе, но и в том, как она *воспринята* системой. В частности, подвод и отвод рассеянного тепла (неупорядоченной энергии) может изменить внешнюю энергию системы так же, как и совершенная над ней работа. Можно, например, неравномерно охлаждать какое-нибудь тело. Тогда в нем появятся части (подсистемы) с разной температурой, способные выполнять роль источников и приемников тепла. Такое тело приобретет способность совершать полезную внешнюю работу до установления в нем теплового равновесия. Сама же форма восприятия системой подведенной извне энергии определяется во многом свойствами самой системы, т.е. тем, какие силы противопоставит система внешнему воздействию. Если это силы, имеющие результирующую F_i , подводимая энергия хотя бы частично будет воспринята системой как упорядоченная работа над ней. Такова, например, лучистая энергия, часть которой затрачивается на фотосинтез растений, а часть (в диапазоне теплового излучения) – воспринимается как теплота. Если же результирующая сила отсутствует, внешнее воздействие на систему будет воспринято ею как неупорядоченная работа. Эта работа может пополнить только равновесную часть энергии системы – ее неупорядоченную энергию. Все это имеет отношение не только к техническим, но и биологическим системам, поскольку в основе их жизнедеятельности лежит совершаемая ими внешняя работа.

16.5. Максимум инергии как критерий зрелости биоорганизмов

Биологические объекты относятся к категории открытых систем, развивающихся благодаря обмену с окружающей средой не столько энергией, сколько веществом. Именно процессы метаболизма (обмена веществами), сопряженные с протекающими в биосистемах химическими реакциями, являются источником упорядоченной энергии, которой они располагают.

Вместе с тем процессы энергопревращения в неравновесных биосистемах имеют свою специфику. Хотя в каждом элементе поверхности клеточной мембраны эти процессы, как уже отмечалось, носят векторный (направленный) характер для всей хаотической совокупности клеток, составляющих организм, невозможно выделить какое-либо преобладающее направление. Это означает, что для биосистемы в целом химические реакции имеют скалярный характер. В таком случае общей мерой удаленности биосистемы от состояния равновесия и основным источником жизнедеятельности биосистемы является ее упорядоченная энергия.

Чтобы выделить в составе упорядоченной энергии какой-либо системы E часть, связанную с гетерогенными реакциями, воспользуемся соотношением (16.1.1). Согласно ему, равновесная концентрация k -го вещества $\bar{c}_k$ (при $\xi_r = 1$) равна $\bar{c}_k = c_{k0} + \sum_r \nu_{kr}$. Подставляя это выражение в соотношение (16.1.1), имеем:

$$c_k = \bar{c}_k - \sum_r \nu_{kr} (1 - \xi_r). \quad (16.5.1)$$

После умножения (16.5.1) на μ_k и суммирования по всем k -м компонентам несложно найти выражение химического потенциала смеси μ_c :

$$\mu_c \equiv \sum_k \mu_k c_k = \sum_k \mu_k \bar{c}_k + \sum_r A_r (1 - \xi_r). \quad (16.5.2)$$

Это выражение представляет химический потенциал в виде суммы равновесной $\sum_k \mu_k \bar{c}_k$ и неравновесной $\sum_r A_r (1 - \xi_r)$ составляющих. Эти составляющие отражают независимые процессы, поскольку массообмен одновременно и в равной мере изменяет как c_k , так и $\bar{c}_k$, оставляя ξ_r неизменной, а химические реакции, напротив, изменяют координаты ξ_r , оставляя неизменными $\bar{c}_k$. Заметим попутно, что и в выражении (9.1.4) последний член отличен от нуля постольку, поскольку химические потенциалы вводимых в систему реагентов μ_k не равны их равновесным значениям $\bar{\mu}_{ik}$ (при $\xi_r = 1$). Таким образом, в локально неравновесных системах можно выделить как равновесную, так и неравновесную часть химической энергии $U_x = \sum_k \mu_k M_k$. Вводя для общности описания в качестве координаты r -й реакции величину $Z_r = M \nu_{kr} (1 - \xi_r)$, имеем:

$$U_x = \sum_k \mu_k \bar{M}_k + \sum_r A_r Z_r. \quad (16.5.3)$$

Таким образом, энергию химически реагирующих сред также можно разложить на неравновесную (превратимую) часть, которую в соответствии с принятой здесь классификацией следует назвать *упорядоченной химической энергией*

$$E_x = \sum_r E_r = \sum_r A_r Z_r, \quad (16.5.4)$$

и на равновесную (непревратимую) часть этой энергии, т.е. *неупорядоченную химическую энергию*:

$$\bar{U}_x = \sum_k \mu_k \bar{M}_k. \quad (16.5.5)$$

Упорядоченная химическая энергия системы E_x характеризует превратимую часть химической энергии независимо от того, каким будет это энергопревращение—диссипативным или полезным (обратимым). Последнее состоит в совершении полезной внутренней работы, т.е. в превращении одних форм химической энергии в другие, необходимые для обеспечения жизнедеятельности биоорганизмов. Именно в этом состоит специфика биоэнергетики. Строго говоря, химические реакции также обусловлены пространственной неоднородностью в распределении атомов химических

элементов в химических соединениях. В этом смысле химия была и остается наукой о процессах перестройки структуры вещества. На молекулярном уровне этот процесс имеет векторную природу. Однако на макроуровне химическая реакция приобретает скалярный характер вследствие хаотичного расположения и движения всей совокупности атомов и молекул.

Своеобразным аналогом химических реакций являются процессы перестройки структуры вещества. От неравновесных фазовых переходов 1-го рода эти процессы отличает лишь наличие в них обратимой (полезной) составляющей, т.е. переход одного вида энергии не только в теплоту, но и в неупорядоченную энергию иного вида. Таковы, в частности, процессы образования биологических структур, иногда называемые «самосборкой» (Г. Гладышев, 1976).

Нетрудно видеть, что энергия E_x обладает всеми свойствами характеристической функции состояния. Убыль ее определяет работу, совершаемую в ходе химической реакции

$$-dE_x = \sum_r A_r d\xi_r. \quad (16.5.6)$$

Таким образом, упорядоченная химическая энергия системы E_x обладает свойствами термодинамического потенциала. При этом, в отличие от энергии Гиббса, использование ее в этом качестве не требует указания характера процесса ($p, T = \text{const}$). Далее, производная от E_x по координате реакции Z_r согласно (16.5.4) определяет движущую силу реакции – ее сродство:

$$A_r = (\partial E_x / \partial Z_r). \quad (16.5.7)$$

Метод нахождения условий химического равновесия, основанный на применении упорядоченной химической энергии

$$(\partial E_x / \partial \lambda_r) = 0, A_r = 0, \quad (16.5.8)$$

является более прямым и кратким, нежели основанный на принципе максимума энтропии, поскольку не требует постоянства равновесных параметров Θ_i . Это относится и к использованию упорядоченной химической энергии в качестве критерия устойчивости системы

$$\delta^2 E_x = -(\partial A_r / \partial \xi_r) > 0. \quad (16.5.9)$$

Другим преимуществом инергии является возможность отличить истинное равновесие $E_x = 0$ от состояния так называемого «заторможенного» равновесия (когда химические превращения прекращаются в связи с отсутствием ферментов или катализаторов), а также от так называемого «метастабильного» (относительно устойчивого) и «лабильного» (абсолютно неустойчивого) равновесия. Эти состояния отличаются от истинного (полного) равновесия тем, что в них упорядоченная химическая энергия $E_x > 0$, однако, может убывать, если к системе подвести некоторую «энергию активации». Такой «энергетический барьер» существует, вообще говоря, для

большинства форм энергии. Для тепловой формы энергии это проявляется в необходимости создания определенной разности температур (например определенного перегрева или переохлаждения одной из фаз для начала процесса фазового перехода), для возникновения механического движения тел – преодоление «трения покоя», для возникновения химических и биохимических процессов – подвод «энергии активации», для осуществления самопроизвольной реакции деления тяжелых ядер урана – введение достаточного количества быстрых нейтронов, для термоядерных реакций – повышение температуры до уровня в десятки миллионов градусов и т.д.

Наличие таких критериев существенно расширяет возможности применения термодинамического метода потенциалов в его приложении к биосистемам. В качестве примера рассмотрим применение упорядоченной химической энергии для выработки критерия зрелости организмов в онтогенезе. Известно, что развитие биосистем может осуществляться двумя путями – экстенсивным и интенсивным (Д. Лурье, Х. Вагенсберг, 1984.). В первом случае, характерном, например, для планктонных популяций, поток энергии, потребляемой биомассой, стремится к максимуму, достижимому в данных условиях окружающей среды. Для второго пути, более характерного для живых организмов, в процессе филогенеза возрастает потребление свободной энергии (инергии) из окружающей среды на единицу массы или объема биосистемы благодаря совершенствованию ее структуры и повышению производительности процессов преобразования энергии в них. Соответственно этому и работоспособность отдельного организма зависит как от его общей массы, так и от его удельной работоспособности. Поскольку с возрастом масса организма M увеличивается, а его удельная работоспособность (на единицу массы) с возрастом понижается из-за старения организма, общая работоспособность отдельного организма как их произведение наиболее точно соответствует понятию зрелости организма в онтогенезе (Э. Лайфут, 1977; Е. Рудаков, 1978)¹.

Это положение иллюстрируется рис. 16.2 на котором изображены кривые роста массы системы M , ее удельной химической инергии ϵ_x и общей инергии системы $E_x = M\epsilon_x$ в долях от их максимальных значений. Известно, что по мере развития организма масса его возрастает, достигает максимума и затем плавно понижается вплоть до момента его смерти за счет уменьшения содержания воды в тканях организма (Г. Гладышев, 1988). Что же касается средней величины удельной инергии системы, то она, как и удельная свободная энергия Гиббса, неуклонно уменьшается в полном соответствии со

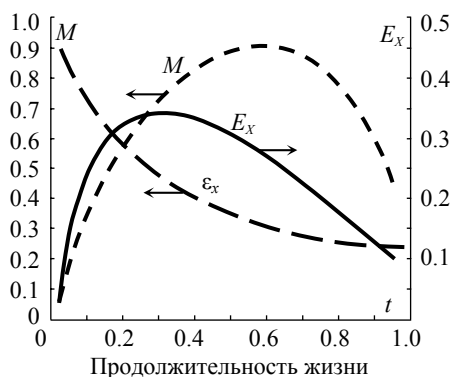


Рис. 16.2. Инергия как критерий зрелости организма.

¹ Уместно также отметить перспективность использования понятия инергии для оценки «экологической емкости» (buffering capacity) и «степени развития экосистем».

вторым началом термодинамики в связи с изменением состава биотканей. Такой характер этих кривых приводит к тому, что инергия системы в целом E_x как их произведение достигает максимума значительно раньше, чем вес. Последнее обстоятельство подтверждается многочисленными наблюдениями и может считаться твердо установленным фактом.

16.6. Подтверждение единства технических и биохимических преобразователей энергии

Изучение мускульных преобразователей химической энергии в механическую в ряде руководств по биоэнергетике основано на применении к биосистемам формализма теории необратимых процессов (С. Кеплен, Э. Эссиг, 1968; А. Рубин, 1984 и др.). В соответствии с этим кинетические уравнения процессов метаболизма и преобразования энергии в мускульных движителях записываются в форме линейных феноменологических законов Онсагера (5.1.6), в которых потоки J_i и силы X_j находятся из выражения для скорости возникновения энтропии (5.1.4). Это выглядит вполне логично до тех пор, пока исследователь не сталкивается с неоднозначностью кпд таких преобразователей в связи с тем, что в соответствии с (5.1.4) производство энтропии может быть разложено на составляющие $J_i X_i$ и $J_j X_j$ произвольным образом (С. Де Гроот, Р. Мазур, 1964). Действительно, единственным требованием ТНП при выборе потоков и сил является сохранение общего производства энтропии (инвариантность диссипативной функции (5.3.3), характеризующей мощность процессов рассеяния). Сомнения в применимости ТНП еще более возрастает, когда разнородные силы X_j и X_i относятся к одним и тем же (четным или нечетным) функциям времени. В таком случае согласно ТНП должны выполняться условия симметрии Онсагера (а не Казимира), для которых требование положительной определенности матрицы феноменологических коэффициентов выражается в ограничении $(R_{ij} + R_{ji})^2 < 4R_{ii}R_{jj}$. В таком случае, как было показано в главе 14, кпд любых (в том числе биологических) преобразователей энергии в максимуме не может превышать примерно 17.5%, чего в действительности, естественно, не происходит. Все дело в том, что в процессах преобразования энергии, в отличие от процессов переноса, разнородные потоки J_i и J_j взаимосвязаны. Наличие такой связи легко обнаружить на основе закона сохранения энергии в форме (2.3.9), из которой следует, что в стационарных условиях при обратимом преобразовании i -й формы энергии в j -ю имеет место равенство мощностей на входе и выходе преобразователя:

$$X_i \cdot J_i = - X_j \cdot J_j. \quad (16.6.1)$$

Указанная взаимосвязь отвечает дифференциальным соотношениям взаимности, которые для процессов преобразования энергии носят неизменно антисимметричный характер:

$$\partial J_i / \partial X_j = - \partial J_j / \partial X_i. \quad (16.6.2)$$

Такой характер соотношений взаимности обусловлен различным знаком работы, совершаемой силами $\mathbf{X}_i$ и $\mathbf{X}_j$ и не зависит от их принадлежности к четным или нечетным функциям времени (т.е. от условий антисимметрии, сформулированных Казимиром исходя из соображений статистико-механического характера). Эта антисимметрия имеет принципиальное значение потому, что приводит к различному знаку членов феноменологических законов преобразования энергии, которые в линейном приближении приобретают вид:

$$\mathbf{J}_i = L_{ij} \mathbf{X}_i - L_{ij} \mathbf{X}_j. \quad (16.6.3)$$

$$\mathbf{J}_j = L_{ji} \mathbf{X}_i - L_{ji} \mathbf{X}_j. \quad (16.6.4)$$

В отличие от феноменологических законов Онсагера, эти уравнения отражают уменьшение потока первичного энергоносителя $\mathbf{J}_i$ с приближением к режиму «холостого хода» (т.е. по мере возрастания преодолеваемой силы $\mathbf{X}_j$). Поэтому для процессов преобразования энергии именно эти уравнения, а не постулированные Л. Онсагером законы (5.1.6), следовало бы называть феноменологическими (т.е. действительно основанными на опыте).

Рассмотрим в качестве примера элемент мышцы – фибриллу, преобразующую химическую энергию в механическую. В таком случае обобщенная скорость первичного процесса $\mathbf{J}_i$ имеет смысл потока веществ $\mathbf{J}_r$, участвующих в данной химической реакции, а сопряженного процесса $\mathbf{J}_j$ – скорости сокращения мышцы. Каждый из этих потоков в соответствии с (16.6.3) и (16.6.4) зависит от обеих сил, в качестве первой из которых $\mathbf{X}_i$ в данном случае выступает отрицательный градиент химического сродства реакции – $\text{grad}(A_r \lambda_r)$, а в качестве другой – сила сжатия фибриллы $\mathbf{X}_j$. Заметим, что в случае, когда химическая реакция идет до конца ($\xi_r = 1$), сила $\mathbf{X}_i$ равна сродству химической реакции A_r .

Законы (16.6.3) и (16.6.4) удобнее представить в безразмерной форме, не содержащей феноменологических коэффициентов. Для этого рассмотрим режим так называемого «изометрического сокращения мышцы» (аналог режима холостого хода двигателя или сварочного трансформатора). В этом режиме сила $\mathbf{X}_j$ достигает своего предельного значения $\mathbf{X}_{j0}$ (напряжения холостого хода), при котором $\mathbf{J}_j = 0$. Ему противоположен так называемый «режим ненагруженного сокращения мышцы» (аналог режима короткого замыкания вторичной обмотки трансформатора), когда $\mathbf{X}_j = 0$ и $\mathbf{J}_j$ равен току короткого замыкания $\mathbf{J}_{jk}$. Выражая $\mathbf{X}_{j0}$ и $\mathbf{J}_{jk}$ в соответствии с уравнениями (16.6.3) и (16.6.4) через феноменологические коэффициенты, находим в условиях постоянства $\mathbf{X}_i$:

$$\mathbf{X}_j / \mathbf{X}_{j0} + \mathbf{J}_j / \mathbf{J}_{jk} = 1. \quad (16.6.5)$$

Такая форма феноменологических законов еще более подчеркивает единство процессов преобразования любых форм энергии. В более общем случае, когда феноменологические коэффициенты являются некоторыми степенными функциями сопряженных с ними сил $L_{ii} = L_{ii}(\mathbf{X}_j / \mathbf{X}_{j0})^n$ и

$L_{jj} = L_{jj}(\mathbf{J}_j/\mathbf{J}_{jk})^n$, где n – экспериментальная величина, эти уравнения становятся нелинейными:

$$(\mathbf{X}_j/\mathbf{X}_{j0})^{1+n} = (1 - \mathbf{J}_j/\mathbf{J}_{jk})^{1+n}. \quad (16.6.6)$$

Характер таких полуэмпирических законов при различном значении показателя степени $(1+n)$, равном соответственно 1.0, 1.15, 1.3, 1.5 показан на рисунке 16.3 в виде кривых 1, 2, 3, 4. Как следует из рисунка, при $n=0$ зависимость $\mathbf{X}_j/\mathbf{X}_{j0}$ от $\mathbf{J}_j/\mathbf{J}_{jk}$ линейная (кривая 1). С возрастанием показателя степени « n », т.е. с усилением зависимости феноменологических коэффициентов от сил, эта зависимость становится все более нелинейной. Однако эта нелинейность обусловлена исключительно нелинейностью самих законов (16.6.3) и (16.6.4) и никоим образом не связана с фактом сопряжения скоростей обоих процессов, т.е. потоков $\mathbf{J}_i$ и $\mathbf{J}_j$, как это представляют иногда (Кеплен, Эссиг, 1968). Для сравнения приведем эмпирическое уравнение Хилла, которое довольно точно описывает характеристики мышц, взятых у различных видов животных:

$$(\mathbf{X}_j/\mathbf{X}_{j0} + \alpha_0)(\mathbf{J}_j/\mathbf{J}_{jk} + \alpha_0) = (1 - \alpha_0)\alpha_0, \quad (16.6.7)$$

где α_0 – величина, названная Хиллом «показателем эффективности» мышц. Она связана с отношением $q_x = L_{ii}/(L_{ii}L_{jj})^{0.5}$, названным им «коэффициентом сопряжения потоков», соотношением $q_x = 1/(1 + \alpha_0)^{0.5}$, т.е. является функцией введенного нами критерия добротности $\alpha_0 = \Phi - 1$. При этом характер кривых Хилла при различных значениях q_x вполне соответствует изображенным

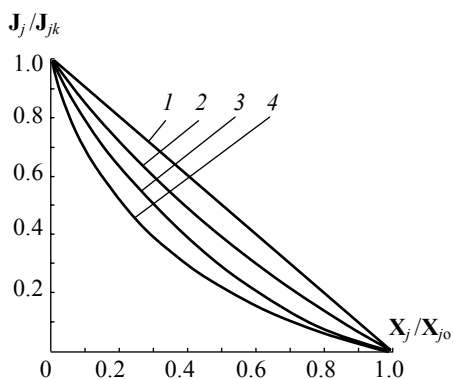


Рис. 16.3. Нагрузочная характеристика мускульного движителя.

на рисунке, т.е. с возрастанием коэффициента сопряжения q_x эти кривые становятся все более нелинейными. Вместе с тем кривые зависимости (16.6.6) принципиально отличаются от кривых Хилла трактовкой причин нелинейности феноменологических законов. У Хилла линейная зависимость $\mathbf{X}_j/\mathbf{X}_{j0}$ от $\mathbf{J}_j/\mathbf{J}_{jk}$ соответствует значению $L_{ii}/(L_{ii}L_{jj})^{0.5} = 0$ (или $\Phi = \infty$), т.е. тривиальному случаю $L_{ii} = -L_{ji} = 0$. Однако обращение коэффициента сопряжения в нуль означает отсутствие взаимосвязи потоков $\mathbf{J}_i$ и $\mathbf{J}_j$, т.е. отсутствие самого процесса преобразования

энергии! Так нелинейность феноменологических законов оказалась связанной с самой эффективностью мускульных движителей. Это обстоятельство еще раз подтверждает недопустимость формального переноса ТНП на процессы полезного преобразования энергии (В. Эткин, 1995).

ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА

В этой главе будет дано энергодинамическое описание и исследование ряда взаимосвязанных нелинейных необратимых процессов переноса, основанное на предложенном в предыдущей главе методе. Суть этого метода состоит в нахождении эффектов наложения необратимых процессов из условий частичного равновесия. В случае взаимосвязанных процессов он реализуется путем использования дифференциальных соотношений взаимности, позволяющих учесть вклад чужеродной силы в интересующее исследование явление и тем самым сделать такие процессы независимыми. Это позволяет найти для каждого из них результирующую движущую силу, с исчезновением которой этот процесс прекращается. Такой подход позволяет осуществить дальнейшее (по отношению к ТНП) сокращение числа содержащихся в этих законах кинетических коэффициентов и выразить эффекты наложения через термодинамические параметры точно так же, как это было сделано в главе 15 для независимых процессов.

Эффективность предложенного метода и справедливость полученных в рамках энергодинамики следствий будет подтверждена здесь на большом числе экспериментальных данных.

17.1. Соотношения взаимности в химических реакциях

Классическая термодинамика в соответствии со своими принципами рассматривала только начальное и конечное состояния химически реагирующей системы, не затрагивая кинетику химических реакций, т.е. скорость, с которой система переходит из начального в конечное состояние. Влияние факторов, определяющих эту скорость (таких, как температура, концентрации реагирующих веществ, присутствие катализаторов и др.) рассматривались химической кинетикой. Последняя в соответствии с законом действующих масс Гульдберга и Ваге постулировала, что скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов. Поскольку же любая химическая реакция протекает как в прямом, так и в обратном направлениях, ее результирующая скорость определялась разностью скоростей прямой ω_r' и обратной ω_r'' реакций:

$$w_r = \omega_r' - \omega_r'' = \omega_r' (1 - \omega_r''/\omega_r') . \quad (17.1.1)$$

Согласно принципу детального равновесия, реакция прекращается, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными. При этом сродство реакции A_r становится равным нулю. Отсюда следует, что

$$A_r = R_{\mu} T \ln (\omega_r''/\omega_r') , \quad (17.1.2)$$

где R_{μ} – универсальная газовая постоянная.

Рассматривая (17.1.1) и (17.1.2) совместно, кинетическим законам химических реакций можно придать вид экспоненциальных зависимостей вида:

$$w_r = \omega_r' [1 - \exp(-A_r/R_\mu T)] . \quad (17.1.3)$$

Эти уравнения носят название законов Гульдберга и Ваге. В них зависимость ω_r' от температуры в достаточно широком диапазоне описывается эмпирическим законом Аррениуса:

$$\omega_r = \omega_{r0} \exp(-E_a/RT) , \quad (17.1.4)$$

где ω_{r0} – множитель Аррениуса; E_a – энергия активации, необходимая для начала реакции.

Эта нелинейность химических реакций ведет к нарушению соотношений взаимности Онсагера–Казимира в них, что ограничивает сферу применимости теории необратимых процессов к химически реагирующим системам состояниями в непосредственной близости к равновесию. Предложенное в главе 5 термодинамическое обоснование более общих дифференциальных соотношений взаимности (5.5.3) позволяет преодолеть эту ограниченность. Рассмотрим в качестве примера случай взаимосвязанных химических реакций, подчиняющихся законам химической кинетики Гульдберга и Ваге (17.1.3). Обратимся к тому классу тройных уномолекулярных реакций, который был рассмотрен ранее (в линейном приближении) Онсагером (1931). Эти реакции с веществами L , M и N могут быть описаны двумя различными способами: либо по схеме двух линейно независимых реакций (Р. Хаазе, 1967),

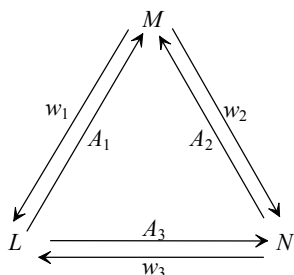
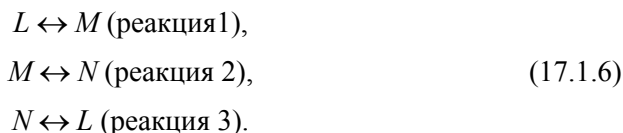


Рис. 17.1. Тройная уномолекулярная реакция.



либо по схеме линейно зависимых элементарных реакций (рис. 17.1):



Первая схема соответствует чисто макроскопическому подходу, при котором описывается только общий процесс с помощью математически не зависимых друг от друга уравнений реакции.

Вторая схема воспроизводит механизм реакции, т.е. действительный ход химического превращения (Р. Хаазе, 1967). Приведенные элементарные реакции протекают со скоростями соответственно w_1 , w_2 и w_3 , причем

для каждой из них в соответствии с законами Гульдберга и Вааге справедливы экспоненциальные кинетические уравнения:

$$\begin{aligned}w_1 &= \omega_1' [1 - \exp(-A_1/R_\mu T)] ; \\w_2 &= \omega_2' [1 - \exp(-A_2/R_\mu T)] ; \\w_3 &= \omega_3' [1 - \exp(-A_3/R_\mu T)] ,\end{aligned}\tag{17.1.7}$$

где ω_1' , ω_2' , ω_3' – скорости соответствующей прямой реакции; A_1 , A_2 , A_3 – текущие значения их сродства, причем в соответствии с законом Гесса $A_1 + A_2 = A_3$. Согласно этим уравнениям, диссипативная функция $T\sigma_s$ для рассматриваемой системы имеет вид:

$$T\sigma_s = w_1 A_1 + w_2 A_2 + w_3 A_3 .\tag{17.1.8}$$

В рассматриваемом случае скорости реакций и их сродства являются линейно зависимыми (т.е. представляют линейную комбинацию друг друга). В этом случае условия симметрии, как известно, не гарантируются (де Гроот, 1956). Поэтому введем две новые линейно независимые скорости:

$$w_\alpha = w_1 + w_2 ; w_\beta = w_2 + w_3 .\tag{17.1.9}$$

Этим скоростям соответствуют две независимые силы A_α и A_β , что позволяет преобразовать уравнения (17.1.7) при условии инвариантности диссипативной функции $T\sigma_s$ к виду :

$$w_\alpha = L_{11} [1 - \exp(-A_\alpha/R_\mu T)] + L_{12} [1 - \exp(-A_\beta/R_\mu T)] ,\tag{17.1.10}$$

$$w_\beta = L_{21} [1 - \exp(-A_\alpha/R_\mu T)] + L_{22} [1 - \exp(-A_\beta/R_\mu T)] .\tag{17.1.11}$$

Здесь

$$L_{11} = \omega_1' + \omega_2' ; L_{12} = \omega_3' \exp(-A_\alpha/R_\mu T) ;\tag{17.1.12}$$

$$L_{21} = \omega_3' \exp(-A_\beta/R_\mu T) ; L_{22} = \omega_1' + \omega_3' .\tag{17.1.13}$$

Таким образом, тройную реакцию вдали от равновесия можно описать двумя нелинейными кинетическими уравнениями с линейно независимыми скоростями и силами. При этом коэффициенты ω_1' , ω_2' и ω_3' , являющиеся функциями температуры, давления и концентраций, исходных для соответствующей реакции веществ, не зависят от ее сродства. В самом деле, в соответствии с (17.1.2) сродство A_r любой r -й реакции определяется соотношением скоростей прямой и обратной реакции и не зависит от каждой из них в отдельности. Следовательно, химические реакции описываются экспоненциальными кинетическими уравнениями с не зависящими от сил феноменологическими коэффициентами. В таком случае должны выполняться обобщенные соотношения взаимности (5.5.3), которые для нашего случая имеют вид:

$$\partial w_\alpha / \partial A_\beta = \partial w_\beta / \partial A_\alpha .\tag{17.1.14}$$

Чтобы убедиться в их справедливости, достаточно продифференцировать выражение для (17.1.10) по A_β с учетом независимости L_{11} и L_{12} от A_β и повторить аналогичную операцию с выражением (17.1.11) в отношении w_β . В результате получим (В. Эткин, 1982):

$$\partial w_\alpha / \partial A_\beta = \partial w_\beta / \partial A_\alpha = (\omega_3' / R_\mu T) \exp(-A_3 / R_\mu T). \quad (17.1.15)$$

Легко видеть, что с приближением к равновесию, когда A_1 , A_2 и A_3 стремятся одновременно к нулю, соотношение (17.1.15) переходит в известные условия симметрии Онсагера для химических реакций, имеющие вид:

$$L_{12} = L_{21} = \omega_3' / R_\mu T. \quad (17.1.16)$$

Этот пример показывает, что обобщенные соотношения взаимности не являются следствием условий симметрии Онсагера, как это принято считать, а напротив, сами эти условия вытекают из дифференциальных соотношений взаимности вблизи состояния равновесия, когда оказывается справедливым линейное приближение.

Таким образом, энергодинамика оказывается вполне совместимой с экспоненциальными законами химической кинетики Гульдберга и Ваге, что открывает дополнительные возможности термодинамического анализа процессов химической технологии и проблем эволюции биологических и экологических систем.

17.2. Исследование необратимых процессов в системах, далеких от равновесия

В неравновесных системах, разделенных на части (подсистемы) мембранами, капиллярами, вентилями и т.п., измерение градиентов температуры, давления, химического, электрического и т.п. потенциалов практически исключается. В этом случае термодинамические законы переноса приходится записывать в интегральной форме, в которой термодинамические силы представлены через перепады упомянутых потенциалов. В таком случае феноменологические коэффициенты K_k , являющиеся функциями термостатических переменных, становятся неявными функциями термодинамических сил F_k , поскольку последние в этом случае зависят от полей температур, давлений, концентраций и т.п. Такая зависимость делает законы переноса нелинейными, поскольку эти поля изменяются с изменением самих сил F_k . Как было показано на примере химических реакций, соотношения взаимности Онсагера в таких системах нарушаются тем больше, чем дальше система удалена от равновесия. Убедительным образом это было подтверждено в ходе весьма тщательных экспериментов, проведенных группой американских исследователей из Национальной лаборатории США по ядерной энергетике в Ок-Ридже и посвященных проблеме создания ядерных реакторов с газовым теплоносителем для космических летательных аппаратов (Ewans, Watson, Truitt, 1963; Mason, Wendt, Bresler,

1972). Рассматривалась система, состоящая из двух полостей, разделенных графитовой мембраной средней проницаемости. По одну сторону мембраны находился практически чистый аргон ($x_1 = 0.9711$), по другую – практически чистый гелий ($x_2 = 0.9917$). Оба газа поддерживались в состоянии с одинаковой температурой. В результате этого возникали встречные потоки аргона $\mathbf{J}_1$ и гелия $\mathbf{J}_2$ (моль/с) через мембрану. При создании на мембране перепада давлений Δp на процесс изотермической диффузии накладывается процесс фильтрации, приводящий к возникновению объемного потока $\mathbf{J}_V$ (см³/с). Изменяя величину и знак перепада давлений, можно было добиться стационарного состояния, при котором объемный поток прекращается¹.

В качестве независимых потоков исследователи рассматривали диффузионный поток $\mathbf{J}_D$ (см³/с) = $\mathbf{J}_1/n_1 - \mathbf{J}_2/n_2$ (где n_1, n_2 – молярные концентрации аргона и гелия, моль/см³), который не изменялся при фильтрации вследствие равенства в нем объемов $\mathbf{J}_1/n_1$ и $\mathbf{J}_2/n_2$, и объемный (фильтрационный) поток смеси газов $\mathbf{J}_V$ (см³/с) = $V_\mu (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)$, который не изменялся при диффузии вследствие равенства в нем потоков $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2$ (т.е. неизменности числа молей в подсистемах). В качестве движущей силы диффузии принимался перепад мольных долей одного из независимых компонентов системы (аргона) $X_D = -\Delta x_1$, остававшийся практически постоянным в ходе эксперимента, а в качестве движущей силы фильтрации – перепад общего давления $X_V = -\nabla p$. В таком случае феноменологические законы Онсагера имеют вид:

$$\mathbf{j}_D = -L_{DD} \nabla x_1 - L_{DP} \nabla p, \quad (17.2.1)$$

$$\mathbf{j}_V = -L_{PD} \nabla x_1 - L_{PP} \nabla p, \quad (17.2.2)$$

где $\mathbf{j}_D, \mathbf{j}_V$ – плотности соответственно диффузионного и фильтрационного потоков, см³/см²с; L_{DD}, L_{DP} – феноменологические коэффициенты проводимости диффузионного потока (1-й индекс), возникающего под действием соответственно сил диффузии и фильтрации (2-й индекс) и аналогично L_{PD} и L_{PP} – коэффициенты проводимости фильтрационного потока под действием тех же сил.

Однако чтобы использовать эти законы для случая мембраны конечной толщины, необходимо было перейти к интегральным силам, выраженным через перепады тех же величин Δx_1 и Δp . Для этого необходимо было знать зависимость локальных коэффициентов L_{DD}, L_{DP}, L_{PD} и L_{PP} от давления и молярной концентрации одного из газов n_1 . С этой целью исследователями привлекалась кинетическая теория переноса идеального газа Чепмена–Энскога. В этой теории, несколько модернизированной применительно к рассматриваемой промежуточной области между нормальной диффузией и течением Кнудсена, бинарный газ в пористой мембране представляется как трехкомпонентная система, одним из компонентов которой служит сам материал мембраны, как бы распределенный в потоке газа в виде более крупной взвешенной пыли. Указанная «пыле-газовая» модель заведомо содержала в себе условия симметрии Онсагера и давала явные выражения для коэффициентов диффузии и фильтрации:

¹ Нахождение этих условий и составляло основную задачу упомянутого исследования.

$$L_{DD} = (D_1/n_1\gamma_1 + D_2/n_2\gamma_2)/p(n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2), \quad (17.2.3)$$

$$L_{PD} = L_{DP} = (D_1 - D_2)/p(n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2), \quad (17.2.4)$$

$$L_{PP} = (n_1D_1 + n_2D_2)/p(n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2) + B_0/\nu. \quad (17.2.5)$$

Здесь $D_1 = (1/D_{1k} + 1/D_{12})$; $D_2 = (1/D_{2k} + 1/D_{12})$ – коэффициенты диффузии аргона и гелия; $\gamma_1 = D_1/D_{1k}$; $\gamma_2 = D_2/D_{2k}$; D_{1k} , D_{2k} – соответственно коэффициенты диффузии Кнудсена и взаимной диффузии аргона и гелия; B_0 – коэффициент, характеризующий проницаемость мембраны; ν – коэффициент динамической вязкости системы.

Указанная зависимость коэффициентов L_{ij} в соотношениях (17.2.3) – (17.2.5) от локального давления p и молярной концентрации n_1 и n_2 компонентов в мембране делала интегральные законы диффузии и фильтрации

$$j_D = -L_{DD}^{cp} \Delta x_1 - L_{DP}^{cp} \Delta p, \quad (17.2.6)$$

$$j_V = -L_{PD}^{cp} \Delta x_1 - L_{PP}^{cp} \Delta p \quad (17.2.7)$$

нелинейными, поскольку поля давлений и концентраций в мембране меняются с изменением величины силы Δx_1 и Δp , усредненные коэффициенты проводимости L_{DD}^{cp} , L_{DP}^{cp} , L_{PD}^{cp} и L_{PP}^{cp} также оказываются неявной функцией этих сил. Поэтому попутными задачами данного исследования являлась проверка применимости к данной системе линейной теории необратимых процессов и кинетической теории переноса идеального газа. Результаты одной серии таких экспериментов при неизменном среднем давлении газа $p = 1.96 \text{ кг/см}^2$ и неизменном составе газа приведены на рис. 17.2 в виде сплошных линий. Точками на этом рисунке обозначены экспериментальные значения тех же величин (Mason, Wendt, Bresler, 1972).

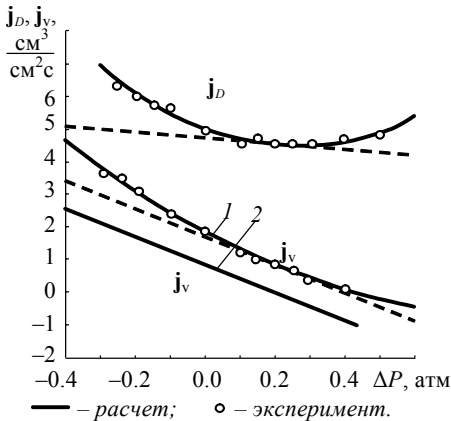


Рис. 17.2. Наложение потоков в графитовой мембране.

$$1 - \Delta x_{Ar} = 0.963; 2 - \Delta x_{Ar} = 0.$$

ные значения тех же величин (Mason, Wendt, Bresler, 1972). Как следует из рисунка, найденные расчетным путем на основе кинетической теории зависимости плотностей j_D и j_V диффузионного и фильтрационного потоков от перепада давления хорошо согласуются с данными экспериментов и имеют сложный нелинейный характер, соответствующий экспериментально найденному. Вместе с тем как эксперимент, так и расчеты обнаруживают нарушение в рассмотренной системе условий симметрии Онсагера, возрастающее по мере отклонения ее от равновесия. Действительно, тангенс угла наклона кривой j_D , определяющий величину коэффициента L_{DP} , изменяет не только свою величину, но и знак, в то время как вертикальные отрезки между кривыми $\Delta x_1 = 0.963$ и $\Delta x_1 = 0$, характеризующие величину симметричного ему коэффициента L_{PD} , изменяются значительно меньше и при этом вовсе не изменяют знака.

Лишь вблизи точки $\Delta p = 0.2$ атм, где объемный поток обращается в нуль, а кривые $\mathbf{j}_D$ и $\mathbf{j}_V$ могут быть достаточно точно аппроксимированы линейными феноменологическими законами, соотношения взаимности Онсагера выполняются относительно точно. Однако, как подчеркивают экспериментаторы, область справедливости линейных законов и соотношений взаимности Онсагера становится исчезающе малой, если интегрирование уравнений (17.2.6), (17.2.7) проводить в условиях, когда потоки $\mathbf{j}_D$ и $\mathbf{j}_V$ отнесены к среднеинтегральному значению концентрации аргона (что вытекает из требования ТНП об инвариантности диссипативной функции при переходе к новым силам и потокам). Характерно также, что на большей части кривых $\mathbf{j}_D$ и $\mathbf{j}_V$ (при $\Delta p > 0.2$ атм) тангенсы угла их наклона противоположны, что свидетельствует об антисимметричном характере соотношений взаимности. Это также находится в противоречии с ТНП, согласно которой условия антисимметрии появляются только в случае, когда силы $\mathbf{X}_D$ и $\mathbf{X}_V$ имеют различную четность относительно обращения времени (Г. Казимир, 1945). Между тем в данном случае эти силы не изменяют знака при обращении времени «вспять», т.е. обе относятся к четным функциям времени. Обращает на себя особое внимание то обстоятельство, что вблизи стационарного состояния ($\mathbf{j}_V = 0$) соотношения взаимности Онсагера выполняются, несмотря на предельно возможное отклонение системы от состояния материального равновесия ($\Delta x_1 \approx 1$), что свидетельствует о чрезмерности требования ТНП о непосредственной близости системы к равновесию. Таким образом, здесь мы имеем дело с ситуацией, когда не выполняется практически ни одно из известных положений линейной ТНП.

Тем больший интерес представляет проверка применимости в этих условиях энергодинамики. Сразу отметим, что выбранные выше независимые потоки диффузии и фильтрации $\mathbf{j}_D$ и $\mathbf{j}_V$, а также движущая сила фильтрационного потока $\mathbf{X}_V = -\nabla p$ соответствуют требованиям энергодинамики. Однако движущей силой диффузионного потока в условиях $S, V = \text{const}$ является отрицательный градиент диффузионного потенциала любого (например, первого) независимого компонента $\mathbf{X}_D = -\nabla \zeta_1$. Поскольку же при этом молярные энтропии s_{k0} и объемы v_{k0} остаются постоянными, то в соответствии с (15.3.2)

$$\mathbf{X}_D = -\nabla \zeta_{k1} = -\nabla \mu_1, \quad (17.2.8)$$

так что можно использовать известное представление химического потенциала идеального газа μ_i через его стандартное значение μ_i° и парциальное давление p_i

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R_\mu T \ln p_i. \quad (17.2.9)$$

Привлекая уравнение идеального газа $p_i = p x_i = n_i R_\mu T$ (где x_i , n_i , R_μ – соответственно молярная доля i -го газа, его молярная концентрация и универсальная газовая постоянная), движущей силе диффузии можно придать вид $\mathbf{X}_D = -(R_\mu T/p_i) \nabla p_i$. Таким образом, силы $\mathbf{X}_D$ и $\mathbf{X}_V$ в данном случае оказываются взаимосвязанными, так что локальные законы диффузии и фильтрации следует записать в матричной (онсагеровской) форме:

$$\mathbf{X}_D = R_{DD} \mathbf{j}_D + R_{DP} \mathbf{j}_V \quad (17.2.10)$$

$$\mathbf{X}_V = R_{PD} \mathbf{j}_D + R_{PP} \mathbf{j}_V \quad (17.2.11)$$

где R_{DD} , R_{DP} , R_{PD} , R_{PP} – феноменологические коэффициенты сопротивления, обратные феноменологическим коэффициентам проводимости L_{DD} , L_{DP} , L_{PD} и L_{PP} (С. де Гроот, П. Мазур, 1964).

Чтобы перейти к интегральной форме этих уравнений, в которой силы диффузии и фильтрации выражены перепадами давлений ($\bar{\mathbf{X}}_D = -\Delta p_1$; $\bar{\mathbf{X}}_V = -\Delta p$), воспользуемся теми же зависимостями феноменологических коэффициентов проводимости от давления и концентрации, что и в (12.2.3)–(12.2.5). Учитывая, что $\bar{\mathbf{X}}_D = \int \mathbf{X}_D d\ell$; $\bar{\mathbf{X}}_V = \int \mathbf{X}_V d\ell$, где ℓ – толщина мембраны, и, принимая во внимание постоянство потоков $\mathbf{j}_D$ и $\mathbf{j}_V$, находим, что переход к интегральной форме законов (17.2.3) и (17.2.4) сводится к вычислению коэффициентов полного сопротивления названным потокам $R_{ij}^c = \int R_{ij} d\ell = \int L_{ij}^{-1} d\ell$. Это приводит к псевдолинейным интегральным законам вида:

$$\bar{\mathbf{X}}_D = R_{DD}^c \mathbf{j}_D + R_{DP}^c \mathbf{j}_V \quad (17.2.12)$$

$$\bar{\mathbf{X}}_V = R_{PD}^c \mathbf{j}_D + R_{PP}^c \mathbf{j}_V \quad (17.2.13)$$

Отличие этих законов от (17.2.6) и (17.2.7) состоит в основном в зависимости движущей силы диффузии от перепада давлений на мембране, в результате чего нелинейность кривых $\mathbf{j}_D$ становится менее выраженной. Остается убедиться в справедливости для таких процессов обобщенных соотношений взаимности (5.5.3). Результаты расчетов, выполненных на ЭВМ с использованием выражений (17.2.3)–(17.2.5) для тех же условий эксперимента, представлены в табл. 17.1 (Эткин, 1983).

Как следует из таблицы, обобщенные соотношения взаимности (третий и четвертый столбцы таблицы) выполняются достаточно хорошо даже при близком к предельному отклонению системы от диффузионного равновесия. Вместе с тем результаты расчетов обнаруживают переход соотношений взаимности Онсагера в условия антисимметрии Казимира во всем диапазоне термодинамических сил. Это обстоятельство обусловлено тем, что градиенты концентраций аргона и гелия в мембране направлены встречно (т.е. имеют противоположный знак). При этом процесс выравнивания концентрации одного из компонентов системы (аргона) порождает явление «восходящей диффузии» другого компонента (гелия), т.е. вызывает движение последнего в сторону его повышенной концентрации. При этом два потока (аргона и гелия) становятся взаимосвязанными («сопряженными») таким образом, что усиление одного из них подавляет другой. Это означает, что в процессе релаксации одного компонента совершается полезная работа над другим компонентом. Поскольку теория необратимых процессов не рассматривает процессы совершения полезной работы, этот результат не мог быть предсказан ею. В этом отношении энергодинамика дополняет существующие представления о происхождении антисимметричных соотношений взаимности, включая в их круг случаи противодействия сил одной и той же четности. Из табл. 17.1 следует также, что условия антисимметрии

Таблица 17.1

**Соотношения взаимности в нелинейных процессах
встречной диффузии гелия и аргона**

Значения движущих сил, атм		Диф. соотношения взаимности, см ³ /см ² ·с·атм		Условия симметрии, Онсагера, см ³ /см ² ·с·атм	
X_D^c	X_V^c	$\partial j_D / \partial X_V^c$	$\partial j_V / \partial X_D^c$	L_{DV}^c	L_{VD}^c
0	0	– 1.75	1.75	– 1.749	1.749
0	0.5	– 1.77	1.77	– 1.765	1.915
0	0.9	– 1.83	1.82	– 1.837	2.12
0.5	0	– 1.91	1.905	– 1.875	1.85
0.5	0.5	– 1.70	1.76	– 1.786	1.97
0.5	0.9	– 1.21	1.25	– 1.81	2.15
– 0.5	0	– 1.75	1.77	– 1.835	1.745
– 0.5	0.5	– 2.87	2.96	– 1.85	2.08
– 0.5	0.9	– 4.51	4.55	– 1.89	2.21

выполняются вполне удовлетворительно вблизи стационарного состояния, соответствующего исчезновению объемного потока j_V , хотя система в целом при этом предельно отклонена от состояния материального равновесия (перепад концентраций близок к единице). Тем самым подтверждается вывод энергодинамики о том, что для выполнения условий симметрии Онсагера–Казимира достаточно линейности перекрестных членов феноменологических законов Онсагера, что соответствует частичному (в данном случае фильтрационному) равновесию. Таким образом, энергодинамика объясняет, почему в данном случае не оправдываются основные положения линейной теории необратимых процессов.

17.3. Упрощение законов переноса на основе дифференциальных соотношений взаимности

Серьезным преимуществом предлагаемого энергодинамикой метода исследования необратимых процессов является возможность приведения кинетических уравнений процессов переноса к «диагональной» форме, содержащей единственную (результатирующую) движущую силу. Это позволяет резко сократить число содержащихся в этих уравнениях кинетических (эмпирических) коэффициентов. Весьма убедительно можно показать это на примере взаимосвязи явлений анизотропной теплопроводности и электропроводности тел в магнитном поле.

Искусственная анизотропия – искривление линий тока и потока тепла в проводниках, находящихся в магнитном поле – порождает целый ряд эффектов, которые относят обычно к группе «термогальваномагнитных» и подразделяют на «термоэлектрические» (обусловленные взаимосвязью тепловых и электрических явлений), «гальваномагнитные» (обусловленные взаимосвязью электрического тока с магнитным полем) и «термомагнит-

ные» (обусловленные влиянием магнитного поля на поток тепла), а в зависимости от направления магнитного поля (вдоль или поперек проводника с током) – также на продольные и поперечные. При эмпирическом подходе к описанию таких явлений обычно ограничиваются случаем двухмерной задачи (потoki тепла и заряда лежат в плоскости x – y) и вводят тензоры теплопроводности и электропроводности, получая систему из 6 взаимосвязанных уравнений (равную суммарному числу компонент векторов электрического тока и теплового потока) с 36 эмпирическими коэффициентами (С. де Гроот, 1956). В силу изотропности системы в плоскости x – y независимыми из них остаются лишь 12 коэффициентов.

Именно эти законы послужили Онсагеру прообразом его «матричных» феноменологических законов (5.4.1). Согласно этим законам, в анизотропных средах компоненты векторов потока тепла и электрического заряда рассматриваются как независимые потоки, а компоненты векторов градиента температуры и электрического потенциала – как независимые термодинамические силы. Основанная на этом предположении линейная теория необратимых процессов (ТНП) устанавливает дополнительную взаимосвязь между некоторыми из названных выше явлений и сокращает число независимых эмпирических коэффициентов до 9 за счет применения условий симметрии Онсагера–Казимира (Р. Хаазе, 1967).

Энергодинамика же позволяет пойти еще дальше и путем нахождения термодинамической формы уравнений анизотропной теплопроводности и электропроводности сократить число названных коэффициентов более чем в два раза. Это становится возможным путем применения соотношений взаимности не *после*, а *до* установления окончательной (энергодинамической) формы уравнений анизотропной теплопроводности и электропроводности.

Согласно энергодинамике, учет явления искусственной анизотропии процесса электропроводности можно осуществить исходя из обычного определения работы как произведения силы на вызванное ею перемещение объекта ее приложения. Согласно выражению (5.3.3), в случае несовпадения направления действия этой силы с направлением перемещения, как это имеет место в анизотропных телах, диссипативную функцию (мощность процессов рассеяния) следует представить в виде:

$$N_d = \sum_i |\mathbf{X}_i| \cdot |\mathbf{j}_i| \cos \gamma_i, \quad (17.3.1)$$

где γ – угол между векторами $\mathbf{X}_i$ и $\mathbf{j}_i$.

Отсюда следует, что термодинамическая форма законов Ома и Фурье для тел с искусственной анизотропией требует учета угла γ_e между движущей силой анизотропной электропроводности $\mathbf{X}_e^a$ и вектором тока $\mathbf{j}_e$, а также угла γ_q между движущей силой анизотропной теплопроводности $\mathbf{X}_q^a$ и потоком энтропии $\mathbf{j}_s$:

$$\mathbf{j}_e = \sigma_e \mathbf{X}_e^a \cos \gamma_e = L_e (\mathbf{X}_e^a) \mathbf{X}_e^a, \quad (17.3.2)$$

$$\mathbf{j}_s = (\lambda/T) \mathbf{X}_q^a \cos \gamma_q = L_q (\mathbf{X}_q^a) \mathbf{X}_q^a, \quad (17.3.3)$$

где λ , σ_e – коэффициенты теплопроводности и электропроводности в отсутствие магнитного поля; $L_q(\mathbf{X}_q^a) = \lambda \cos \gamma_q / T$; $L_e(\mathbf{X}_e^a) = \sigma_e \cos \gamma_e$ – феноменологические коэффициенты, являющиеся некоторыми функциями термодинамических сил $\mathbf{X}_s^a$ и $\mathbf{X}_e^a$ в связи с зависимостью от них углов γ_q и γ_e .

Прежде чем получить развернутое выражение этих законов, найдем их термодинамическую форму в отсутствие анизотропии. Будем рассматривать явление электропроводности в металлах как частный случай процесса диффузии в многокомпонентной системе, когда единственным подвижным компонентом являются свободные электроны (Гроот, Мазур, 1964). Как известно, для многокомпонентной системы с компонентами, несущими электрический заряд ϑ_{ek} на единицу массы, химический потенциал μ_k уступает место электрохимическому потенциалу $\mu_k^* = \mu_k + \vartheta_{ek}\varphi$, где φ – электрический потенциал данной области системы. Поэтому, принимая «электронный газ», как обычно, за один из компонентов системы «свободные электроны + ионы», а условия однозначности процесса диффузии свободных электронов такими же, как и при диффузии k -го компонента, найдем, что в выражении термодинамической силы этого процесса $X_k = -\nabla \zeta_k$ появится дополнительный член $\vartheta_{ek}\nabla\varphi$

$$X_k = -[\sum_k \mu_{k\ell} \nabla c_\ell + (s_k - s_{k0}) \nabla T - (v_k - v_{k0}) \nabla p + \vartheta_{ek} \nabla \varphi]. \quad (17.3.4)$$

Поскольку в рассматриваемой системе имеет место механическое равновесие ($\nabla p = 0$) и отсутствует градиент концентрации ионов (второй компонент), т.е. $\nabla c_\ell = 0$, то выражение для диффузионного потока k -го компонента в электролитах примет вид:

$$\mathbf{j}_k = -L_{kk} [\vartheta_{ek} \nabla \varphi + (s_k - s_{k0}) \nabla T]. \quad (17.3.5)$$

Чтобы придать этому уравнению форму обобщенного закона Ома, необходимо перейти к потоку электрического заряда с k -м компонентом $\mathbf{j}_e = \vartheta_{ek} \mathbf{j}_k$ и одновременно ввести сопряженную с ним силу $\mathbf{X}_e$, исходя из условия сохранения произведения $\mathbf{j}_k \cdot \mathbf{X}_k$ (инвариантности диссипативной функции). Этому условию соответствует сила $\mathbf{X}_e = \mathbf{X}_k / \vartheta_{ek}$, так что обобщенный закон Ома принимает вид:

$$\mathbf{j}_e = \sigma_e \mathbf{X}_e = \sigma_e [\mathbf{E} + \mathbf{X}_{eq}], \quad (17.3.6)$$

где $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$ – электрическое поле; $\mathbf{X}_{eq} = -s_e^* \nabla T$ – термодинамическое представление так называемой «термодвижущей силы»; $s_e^* = (s_e - s_{eo})$ – удельная (отнесенная к единице электрического заряда) энтропия переноса электронов (Хаазе, 1967); $\sigma_e = L_{kk} \vartheta_{ek}^2$.

Таким образом, в проводниках с неоднородным полем температуры наряду с ЭДС появляется дополнительная сила $\mathbf{X}_{eq}$, ответственная за гомогенные термоэлектрические эффекты (Эткин, 1991). В магнитном поле к ней добавляется сила Лоренца $\mathbf{F}_l = \mathbf{v}_e \times \mathbf{B} = v_e \mathbf{j}_e \times \mathbf{B}$ (где $\mathbf{v}_e$, $\mathbf{B}$ – скорость переноса электронов и магнитная индукция, v_e , $\mathbf{j}_e$ – удельный объем «электронного газа» и плотность тока). Эта сила нормальна направлению тока и

потому не совершает никакой (в том числе диссипативной) работы. Однако именно она ответственна за искусственную анизотропию изначально изотропных проводников тепла и заряда, поскольку изменяет направление тока и потока тепла, а тем самым – величину проекции результирующей силы анизотропной электропроводности $\mathbf{X}_e^a = \mathbf{E} + \mathbf{X}_{eq} + \mathbf{F}_l$ на направление переноса электронов. С учетом этой силы получаем развернутую термодинамическую форму закона Ома:

$$\mathbf{j}_e = -\sigma_e \cos \gamma_e [\nabla \varphi + s_e^* \nabla T + v_e \mathbf{j}_e \times \mathbf{B}], \quad (17.3.7)$$

где

$$\cos \gamma_e = |\mathbf{X}_e| / |\mathbf{X}_e^a| = 1 - |\mathbf{F}_l| / |\mathbf{X}_e^a|. \quad (17.3.8)$$

Вытекающая отсюда зависимость $\cos \gamma_e$ от силы тока j_e делает закон анизотропной электропроводности (17.3.7), строго говоря, нелинейным.

Для нахождения термодинамической формы закона Фурье для случая анизотропной теплопроводности воспользуемся обобщенными соотношениями взаимности (5.5.3), которые для рассматриваемого случая имеют вид:

$$(\partial \mathbf{j}_e / \partial \mathbf{X}_q^a) = (\partial \mathbf{j}_s / \partial \mathbf{X}_e^a). \quad (17.3.9)$$

Принимая во внимание выражение (17.3.8) и учитывая независимость $\nabla \varphi$ от $\mathbf{X}_q^a$, найдем в условиях постоянства $\mathbf{X}_e^a$:

$$(\partial \mathbf{j}_e / \partial \mathbf{X}_q^a) = \mathbf{X}_e^a (\partial L_e / \partial \mathbf{X}_q^a) = \sigma_e \mathbf{X}_e^a (\partial \cos \gamma_e / \partial \mathbf{X}_q^a) = -\sigma_e s_e^*. \quad (17.3.10)$$

Тогда в соответствии с (17.3.9) с учетом постоянства составляющих $\mathbf{F}_l$ и $\mathbf{X}_{eq}$ силы $\mathbf{X}_e^a$ имеем:

$$(\partial \mathbf{j}_s / \partial \mathbf{X}_e^a) = (\partial \mathbf{j}_s / \partial \mathbf{E}) = -\sigma_e s_e^*. \quad (17.3.11)$$

Это означает, что в термодинамической форме закона Фурье (6.2.1), обобщенного на случай анизотропной теплопроводности, появляется дополнительный член $-\sigma_e s_e^* \mathbf{E}$:

$$\mathbf{j}_s = -(\lambda/T) \nabla T - \sigma_e s_e^* \mathbf{E}. \quad (17.3.12)$$

Найденная диагональная форма уравнений анизотропной теплопроводности и электропроводности позволяет получить все присущие таким системам эффекты наложения из условий равновесия, т.е. тем же методом, что и в предыдущей главе.

17.4. Дальнейшее сокращение числа кинетических коэффициентов в уравнениях переноса

Применим найденные уравнения анизотропной теплопроводности и электропроводности к нахождению аналитических выражений упомянутых выше эффектов наложения. Начнем с магниторезистивных эффектов, состоящих в изменении сопротивления проводников в присутствии магнитного поля и находящихся применение для измерения магнитного поля (в магнитометрах).

С позиций энергодинамики эти эффекты объясняются отклонением направления тока от электрического поля $\mathbf{E}$. Если для наглядности (рис. 17.3) направление поля $\mathbf{E}$ совместить с осью y , то в присутствии поперечного магнитного поля $\mathbf{B}$ направление тока $\mathbf{j}_e$ составит с осью x угол γ_e , а составляющая тока вдоль этой оси j_{ex} изменится в $\cos \gamma_e$ раз, что в сравнении с методикой нахождения коэффициента электропроводности $\sigma_e = \mathbf{j}_e / \mathbf{E}$ приведет к его снижению в поперечном магнитном поле до величины σ_e'' :

$$\sigma_e'' = j_{ex} / \nabla_x \varphi = \sigma_e \cos \gamma_e, \quad (17.4.1)$$

где $\nabla_x \varphi$ – проекция вектора $\nabla \varphi$ на ось x .

В качестве следующего шага рассмотрим термоэлектрические эффекты в присутствии магнитного поля. Пусть плоскость проводника на рис. 17.3 и направление тока в нем ориентированы в направлении магнитного поля, т.е. по оси z ($\mathbf{j}_e = j_{ez}$). Тогда угол между векторами $\mathbf{j}_e$ и $\mathbf{B}$ равен нулю, так что закон Ома (17.3.7) принимает, более простой вид:

$$j_{ez} = -\sigma_e \cos \gamma_e [\nabla_z \varphi + s_e^* \nabla_z T], \quad (17.4.2)$$

где $\nabla_z \varphi$, $\nabla_z T$ – проекции векторов $\nabla \varphi$ и ∇T на направление тока.

Как следует из этого выражения, электрический ток является результатом совместного действия термоэлектрической силы $s_e^* \nabla_z T$ и электрического поля $\nabla_z \varphi$. И наоборот, протекание тока по проводнику порождает в нем неоднородное температурное поле и выделение (или поглощение) поверхностью проводника теплоты Томсона $q_T^* = T s_e^*$, аналогичной теплоте переноса k -го компонента q_k^* . Это явление было впервые предсказано Томсоном в его теории термоэлектричества (1864 г.) и носит название эффекта Томсона.

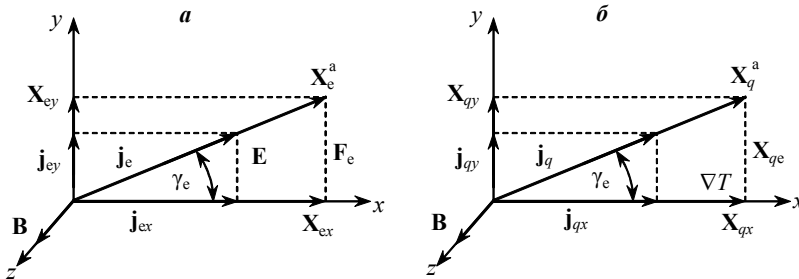


Рис. 17.3. Анизотропия теплопроводности и электропроводности.

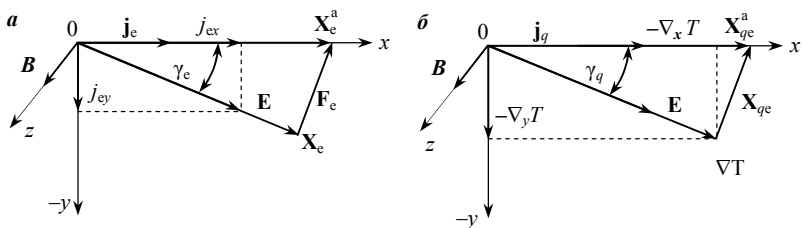


Рис.17.4. К нахождению термогальваномагнитных эффектов.

Из выражения удельной теплоты Томсона q_T^* следует, что величина эффекта Томсона пропорциональна плотности тока $\mathbf{j}_e$, а для проводника в целом – полному току смещения в нем, что находит экспериментальное подтверждение (Р. Хаазе, 1967). Представляет интерес стационарное состояние, поддерживаемое процессом теплопроводности и характеризующееся исчезновением тока ($j_{ez} = 0$) за счет взаимной компенсации составляющих термодинамической силы $\mathbf{X}_e$ в (17.3.7). Это явление получило название стационарного эффекта Томсона. Величина этого эффекта оценивается отношением градиентов электрического потенциала и температуры в обесточенном проводнике ($j_{ez} = 0$):

$$\alpha_T' = (\nabla_z \phi / \nabla_z T)_{\text{ст}} = s_e^*, \quad (17.4.3)$$

где α_T' – коэффициент термоэлектродвижущей силы¹.

Аналогичный эффект возникает и в поперечном магнитном поле, когда ток направлен вдоль оси x . В этом случае в законе Ома (17.3.7) $\mathbf{j}_e = j_{ex}$; $\nabla \phi = \nabla_x \phi$; $\nabla T = \nabla_x T$. В стационарных условиях ($j_{ez} = 0$) из (17.3.7) следует выражение для поперечного эффекта Томсона:

$$\alpha_T'' = -(\nabla_x \phi / \nabla_x T)_{\text{ст}} = s_e^*. \quad (17.4.4)$$

Перейдем теперь к рассмотрению термомагнитных эффектов. Один из них, эффект Риги–Ледюка, состоит в возникновении градиента температуры в направлении, нормальном тепловому потоку $\mathbf{j}_q$ и полю $\mathbf{B}$ в отсутствие тока ($\mathbf{j}_e = 0$). Этот эффект также обусловлен отмеченной выше анизотропией явления теплопроводности в магнитном поле. Совместив для удобства направление теплового потока с осью x и учитывая, что вектор ∇T образует в этом случае угол γ_q с осью x (рис. 17.4), найдем, что составляющие $\nabla_x T$ и $\nabla_y T$ связаны между собой очевидным соотношением:

$$\alpha_{\text{РЛ}} \mathbf{B} = (\nabla_y T / \nabla_x T) = \text{tg } \gamma_q (\mathbf{j}_e = 0), \quad (17.4.5)$$

где $\alpha_{\text{РЛ}}$ – коэффициент Риги–Ледюка.

¹ Далее везде в левой части выражения соответствующего эффекта будет стоять коэффициент, соответствующий эмпирическому описанию данного явления в монографии Р. Хаазе, 1967).

Этот эффект был открыт почти одновременно А. Риги и С. Ледюком (1887 г.). Его обычно представляют в виде произведения некоторой константы $\alpha_{\text{РЛ}}$ и магнитного поля $\mathbf{B}$, подчеркивая тем самым пропорциональность этого эффекта полю. Заметим, что последнее обстоятельство непосредственно следует из выражения (17.4.4), подтверждая тем самым выводы энергодинамики.

Другой термомагнитный эффект состоит в возникновении слабого электрического поля $\nabla_y \varphi$ в обесточенном проводнике при наличии в нем градиента температуры ∇T , обусловленного потоком тепла $\mathbf{j}_q$ в направлении, нормальном полю $\mathbf{B}$. Этот эффект открыт В. Нернстом и А. Эттинсхаузенем (1886 г.) и носит их имя. Его удобнее описать, если вектор ∇T ориентировать вдоль оси x (рис. 17.4). Тогда $\nabla T = \nabla_x T$, и искомое соотношение можно представить с учетом очевидного соотношения $\nabla_y \varphi / \nabla_x \varphi = \text{tg } \gamma_e$ (рис. 17.4) в виде:

$$\alpha_{\text{ЭН}} \mathbf{B} = - (\nabla_y \varphi / \nabla_x T) = - (\nabla_x \varphi / \nabla_x T) (\nabla_y \varphi / \nabla_x \varphi) = s_e^* \text{tg } \gamma_e, \quad (17.4.6)$$

где $\alpha_{\text{ЭН}}$ – постоянная Эттинсхаузена–Нернста. Пропорциональность этого эффекта полю $\mathbf{B}$ также подтверждается экспериментально.

Остановимся теперь на группе гальваномагнитных эффектов. Наиболее известный из них – эффект Холла, открытый им в 1879 г. Он состоит в возникновении электрического поля $\mathbf{E}$ в направлении, нормальном электрическому току $\mathbf{j}_e$ и полю $\mathbf{B}$. Для получения его аналитического выражения совместим ось x с направлением вектора плотности тока $\mathbf{j}_e$ (рис. 17.4). Тогда $j_{ey} = 0$; $\mathbf{j}_e = j_{ex}$, а сила $\mathbf{X}_e$ будет составлять с осью x угол γ_e , так что ее составляющая вдоль оси y станет равной $\nabla_y \varphi = \nabla_x \varphi \text{tg } \gamma_e$. Принимая во внимание, что в термически однородном проводнике $\mathbf{j}_e = -\sigma_e \nabla_x \varphi$, имеем:

$$\alpha_X \mathbf{B} = - (\nabla_y \varphi / j_{ex})_{\text{ст}} = \text{tg } \gamma_e / \sigma_e'' (j_{ey} = 0), \quad (17.4.7)$$

где α_X – постоянная Холла.

Из (17.4.7) непосредственно следует, что постоянная Холла есть не что иное как удельный объем, приходящийся на единицу электрического заряда (положительного или отрицательного). Поэтому знак эффекта Холла также зависит от знака носителей тока, а его величина – от их концентрации. Эти обстоятельства делают эффект Холла одним из наиболее продуктивных методов изучения энергетического спектра зарядов в металлах и полупроводниках. Он используется также для измерения напряженности магнитного поля, для умножения токов в аналоговых вычислительных машинах и в некоторых разновидностях магнитогидродинамических генераторов тока.

Другой эффект, открытый в 1887 г. также Нернстом и носящий его имя, состоит в возникновении градиента температуры $\nabla_x T$ по направлению тока $\mathbf{j}_e = j_{ex}$ при наличии поперечного магнитного поля, когда поток тепла $\mathbf{j}_q$ отсутствует. От термоэлектрического эффекта Томсона он отличается тем, что возникает в первоначально термически однородном проводнике. Этот эффект является следствием наступления стационарного состояния, при котором поток тепла прекращается. Тогда, заменяя в обобщенном

законе Фурье (17.4.5) произведение $\sigma_e \mathbf{E}$ на j_{ex} , найдем, что в этом состоянии $j_{sx} = -(\lambda''/T) \nabla_x T + s_e^* j_{ex} = 0$. Отсюда непосредственно следует, что

$$\alpha_H = (\nabla_x T / j_{ex})_{ст} = T s_e^* / \lambda'' \quad (j_{ey} = 0), \quad (17.4.8)$$

где α_H – постоянная Нернста; λ'' – коэффициент теплопроводности в поперечном магнитном поле.

Аналогичен эффекту Нернста и эффект возникновения градиента температуры $\nabla_z T$ в направлении магнитного поля, если ток направлен в ту же сторону $j_e = j_{ez}$, а система в обесточенном состоянии термически однородна. Это явление не имеет специфического названия; Р. Хаазе предложил назвать его эффектом Кельвина. Записывая, подобно предыдущему, закон Фурье для потока тепла вдоль оси z , имеем $j_{sz} = -(\lambda/T) \nabla_z T + s_e^* j_{ez}$, так что с наступлением стационарного состояния

$$\alpha_K = (\nabla_z T / j_{ez})_{ст} = T s_e^* / \lambda \quad (j_{ex} = 0), \quad (17.4.9)$$

где α_K – величина, которую Р. Хаазе предложил назвать постоянной Кельвина.

Наконец, среди гальваномагнитных эффектов имеется еще один, обнаруженный также Эттинсхаузенем в том же 1887 г. и состоящий в возникновении градиента температуры $\nabla_y T$ в направлении, нормальном току $\mathbf{j}_e = j_{ex}$ и полю $\mathbf{B}$. Он также обусловлен различной направленностью векторов $\mathbf{X}_e$ и ∇T . Если для ясности совместить ось x с направлением тока $\mathbf{j}_e$, то составляющие $\nabla_y T$ и $\nabla_x T$ будут соотноситься как $\tan \gamma_q$. Тогда, подставляя выражение $\nabla_y T \tan \gamma_q$ в (17.4.9) вместо $\nabla_x T$, найдем:

$$\alpha_{\Omega} \mathbf{B} = (\nabla_y T / j_{ex})_{ст} = T s_e^* \tan \gamma_q / \lambda'' \quad (j_{ey} = 0), \quad (17.4.10)$$

где α_{Ω} – постоянная Эттинсхаузена.

Таким образом, всю гамму терморезистивных, термоэлектрических, термомагнитных и гальваномагнитных эффектов в продольном и поперечном магнитном поле можно выразить, используя всего 4 феноменологических коэффициента (λ , λ'' , σ_e , σ_e''). Это существенно облегчает их теоретический анализ и экспериментальное исследование.

17.5. Установление дополнительных связей между эффектами наложения

Найденные выше термогальваномагнитные эффекты позволяют установить ряд соотношений между ними, полученных ранее в рамках теории необратимых процессов с помощью соотношений взаимности Онсагера–Казимира. К ним относится прежде всего соотношение Бриджмена (1929 г.), связывающее эффект Эттинсхаузена–Нернста с эффектом Эттинсхаузена:

$$T \alpha_{\Omega} = \lambda'' \alpha_{\Omega}. \quad (17.5.1)$$

Это соотношение можно получить и из энергодинамики, сопоставляя выражения (17.4.6) и (17.4.10). Другое соотношение связывает эффект Нернста с термоэлектрическим эффектом Томсона в поперечном магнитном поле:

$$\alpha_H = T \alpha_T'' / \lambda'' . \quad (17.5.2)$$

Это соотношение обобщает термоэлектрические эффекты на системы, находящиеся в поперечных магнитных полях. Его также можно получить непосредственным сопоставлением выражений (17.4.9) и (17.4.8). Подобное соотношение имеет место и в продольных магнитных полях :

$$\alpha_K = T \alpha_T' / \lambda . \quad (17.5.3)$$

Это выражение распространяет соотношения Томсона, полученные им для термопар, на отдельные проводники с током. Оно также может быть получено сопоставлением выражений (17.4.8) и (17.4.14).

Вместе с тем энергодинамика позволяет получить 5 дополнительных соотношений между термогальваномагнитными эффектами. Одно из таких соотношений непосредственно вытекает из сопоставления коэффициентов термоэдс в продольном и поперечном магнитном поле (17.4.8) и (17.4.9), что свидетельствует о тождественности продольного и поперечного эффектов Томсона:

$$\alpha_T' = \alpha_T'' = s_e^* . \quad (17.5.4)$$

Это положение, как и представление эффекта Томсона через энтропию переноса, не следовало из линейной теории необратимых процессов. Оно означает, что величина термоэдс не зависит от магнитного поля – изменяется лишь ее направление, причем в той же мере, что и направление создающего ее потока тепла. Отсюда следует физически важный вывод о совпадении углов γ_q и γ_e , т.е. о *единстве механизма воздействия магнитного поля на потоки тепла и электрического заряда*, что позволяет определять угол $\gamma = \gamma_e = \gamma_q$ путем измерения магниторезистивного эффекта (17.4.6).

Другое соотношение благодаря равенству $\gamma = \gamma_e = \gamma_q$ связывает эффекты Эттинсхаузена (17.4.10) с эффектом Нернста (17.4.8) :

$$\alpha_H \operatorname{tg} \gamma = \alpha_{\Sigma} \mathbf{B} . \quad (17.5.5)$$

Еще одно соотношение, связывающее эффекты Риги–Ледюка и Холла, можно получить, сопоставляя выражения (17.4.5) и (17.4.7) с учетом равенства $\gamma_e = \gamma_q$:

$$\alpha_{РЛ} = \sigma_e'' \alpha_X . \quad (17.5.6)$$

Это соотношение было установлено ранее в рамках электронной теории металлов и получило многочисленные экспериментальные подтверждения.

Аналогичным путем находится соотношение между эффектом Риги–Ледюка (17.4.5) и Эттинсхаузена–Нернста (17.4.6):

$$\alpha_{ЭН} = s_e^* \alpha_{РЛ} . \quad (17.5.7)$$

Рассматривая совместно соотношения (17.5.6) и (17.5.7), приходим к закону Видемана–Франца, утверждающему постоянство отношения теплопроводности и электропроводности металлов:

$$\Lambda = \lambda''/T\sigma_e'' = \alpha_X \alpha_{ЭН} / \alpha_{РЛ} \alpha_{Э} , \quad (17.5.8)$$

где Λ – так называемая постоянная Лоренца. Таким образом, закон Видемана–Франца, как и соотношение (12.5.6), приобретают характер следствий энергодинамики. Последнее обстоятельство проявляется, в частности, в том, что все полученные выше выражения термомеханических, термохимических, термоэлектрических и термогальваномагнитных эффектов оказались выраженными исключительно через термодинамические переменные. Как и возможность установления дополнительных соотношений между эффектами наложения, это явилось следствием учета взаимосвязи между диагональными и недиагональными феноменологическими коэффициентами в феноменологических законах Онсагера. Для того, чтобы раскрыть природу такой взаимосвязи, вновь обратимся к энергодинамической форме уравнений переноса (2.6.11) и (15.3.1), записав их для частного случая переноса любого k -го вещества в виде:

$$\mathbf{J}_k = K_k \sum_i \mathbf{F}_{ki} = L_k \mathbf{X}_k , \quad (17.5.9)$$

где $\mathbf{F}_{kj} = \alpha_{kj} \nabla \psi_j$ – компоненты результирующей силы $\mathbf{X}_k = -\nabla \psi_k$; $\alpha_{kj} \equiv \mu_{k\ell}, s_k^*, \theta_{ek}, v_k$ и т.д. – термодинамические величины, сопряженные с градиентами обобщенных потенциалов $\nabla \psi_j \equiv \nabla c_\ell, \nabla T, \nabla \phi, \nabla p$ и т.п.

Чтобы вернуться к матричной форме феноменологических законов, принятой в ТНП, введем новые феноменологические коэффициенты $L_{kj} = L_k \alpha_{kj}$. Тогда

$$\mathbf{j}_k = \sum_j L_{kj} \mathbf{X}_j . \quad (17.5.10)$$

Нетрудно заметить, что в такой (онсагеровской) форме феноменологических законов недиагональные коэффициенты L_{kj} ($k \neq j$) связаны с диагональными коэффициентами $L_{kk} = L_k \alpha_{kk}$ простым соотношением:

$$L_{kk} / \alpha_{kk} = L_{kj} / \alpha_{kj} = L_k . \quad (17.5.11)$$

Примером такого рода соотношения является найденное выше соотношение между диагональными и недиагональными коэффициентами диффузии. Таким образом, нахождение термодинамической формы феноменологических законов (15.3.1) равнозначно введению $n-1$ дополнительных взаимосвязей между диагональными L_{kk} и недиагональными L_{kj} феномено-

логическими коэффициентами путем представления их отношения через соотношение соответствующих термодинамических параметров:

$$L_{kj}/L_{kk} = \mathbf{X}_{kj}/\mathbf{X}_j = \alpha_{kk}/\alpha_{kj} . \quad (17.5.12)$$

Это становится возможным благодаря тому, что кинетические факторы, от которых зависят эти коэффициенты (проницаемость мембран, подвижность компонентов и т.п.), в равной мере входят как в L_{kk} , так и в L_{kj} , не влияя на их отношение. Число таких связей в каждом уравнении типа (17.5.11) равно, очевидно, $n-1$, что при числе n таких уравнений дает $n(n-1)$ связей типа (17.5.12) и позволяет сократить число феноменологических коэффициентов от n^2 при эмпирическом описании до n , в то время как ТНП сокращает число таких коэффициентов лишь до $n(n+1)/2$. В частности, для описания процесса диффузии, термодиффузии и бародиффузии k -го вещества оказывается достаточным одного кинетического коэффициента (наряду с термодинамическими факторами); для описания анизотропной теплопроводности и электропроводности в продольном и поперечном магнитном поле – по одному коэффициенту теплопроводности и электропроводности (λ , λ'' , σ_e , σ_e''). В этом плане энергодинамический подход можно рассматривать как заключительную стадию на пути перехода от чисто феноменологического (предтермодинамического) изучения явления к термодинамически-феноменологическому, и от него – к чисто термодинамическому.

Глава 18

УСТРАНЕНИЕ ПРОТИВОРЕЧИЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕОРИИ ЭВОЛЮЦИИ

Широко распространено мнение о «вопиющем противоречии второго начала термодинамики с теорией биологической эволюции» (И. Пригожин, 1984). Казалось бы, именно к такому выводу привела научная революция XX в., которая показала, что мир не укладывается в рамки классической и статистической термодинамики, и что природе присуща не только разрушительная, но и созидательная тенденция. Ко второй половине XX в. в науке накопилось достаточно фактов, свидетельствующих о том, что разномасштабные системы, изучаемые различными научными дисциплинами, имеют единый алгоритм перехода в более сложные и более упорядоченные состояния. Это потребовало и единого теоретического описания подобных процессов во времени и в пространстве. На этой основе в естествознании возникло новое научное направление, получившее название *синергетики*. Предложенный Г. Хакеном (1980), этот термин акцентирует внимание на согласованности взаимодействия частей при образовании структуры как единого целого. Происходит этот термин от греческого «синерген» – содействие, сотрудничество. Исследования в этой области ввиду ее специфики ведутся силами и средствами многих наук, каждая из которых обладает свойственными ей методами. В этой главе мы

остановимся на том вкладе, который может дать в теорию эволюции энергодинамика, и попытаемся дать ответ на вопрос, каким образом в окружающем нас мире может сохраняться определенный порядок, несмотря на явную необратимость реальных процессов.

18.1. Стремление к равновесию как противодействие хаосу

Противопоставляя «хаос» «порядку», чаще всего имеют в виду беспорядок, случайность, непредсказуемость и т.п. Эти термины обычно применяют едва ли не как синонимы, несмотря на явное различие содержания этих понятий, если их относить в одном случае к состоянию, а в другом – к процессу. В первом случае признаками хаоса будет беспорядочность, случайность (изменчивость) соотношений между параметрами, характеризующими это состояние. Если же мы говорим о процессе, признаками его стохастичности будет случайность, непредсказуемость характера этого процесса, т.е. изменений названных выше параметров, а тем самым – траектории процесса и эволюции системы в целом. В частности, когда мы говорим об энтропии как мере «беспорядка», то имеем в виду хаотичность теплового движения, т.е. непредсказуемость траектории каждой частички в отдельности. Тем самым понятие «беспорядочности процесса» относят в действительности к состоянию. В состоянии термического, механического, химического, электрического и т.п. равновесия изолированной системы наблюдается равенство в них соответствующих параметров (температур T , давлений p , химических μ , электрических ϕ и т.п. потенциалов). Равномерное распределение этих параметров по объему системы означает определенную упорядоченность состояния. Далее, несмотря на хаотичность теплового движения в состоянии термического равновесия существует вполне определенное («максвелл–больцмановское») распределение частиц по скоростям. Это свойство равновесных состояний получило в последнее время название «равновесного порядка». Однако значительно более неожиданным оказалось открытие так называемого «неравновесного порядка» в гетерогенных (пространственно неоднородных) системах. Таково, в частности, соотношение между барометрическим давлением и высотой над уровнем Земли, известное как барометрическая формула. Как известно, характер распределения давления в атмосфере планет не изменяется с изменением самого давления. В случае материального равновесия гетерогенных систем наблюдается вполне определенная закономерность в распределении концентрации диффундирующих компонентов, приводящая порой к кажущемуся противоестественным явлению «восходящей диффузии» и возникновению вполне предсказуемого скачка концентраций на границе двух сред даже при нестационарной диффузии. Подобным же образом в турбулентном потоке жидкости и газа, хаотическом движении отдельных «молей» жидкости помимо определенного профиля скорости была открыта еще одна закономерность – распределение энергии по частоте турбулентных пульсаций оказалось пропорциональным волновому числу в степени $5/3$ (закон пяти третьих), причем опять-таки независимо от средней скорости потока. Даже в броуновском движении, считающемся классическим

примером стохастического процесса, удалось выявить определенную закономерность, касающуюся длины свободного пробега (формула Эйнштейна).

Дополнительные аргументы в пользу такой точки зрения дают главы 15 и 17, где показано, что так называемые «стационарные состояния k -го порядка» есть в действительности состояния частичного (неполного, текущего и т.п.) равновесия¹, так что все известные выражения «эффектов наложения» разнородных потоков отражают на самом деле возникающие при этом вполне определенные и предсказуемые соотношения между параметрами неравновесного состояния (неравновесный порядок). Поэтому имеет право на существование диаметрально противоположная точка зрения на равновесие как на проявление определенного порядка, обусловленного равенством противодействующих сил. При этом чем дальше система от равновесия, тем выше доля в ней упорядоченной энергии, способной к совершению упорядоченной (полезной внешней) работы. Обратная картина наблюдается по мере самопроизвольного приближения системы к состоянию равновесия.

Опыт показывает, что равновесие в сложных (поливариантных) системах никогда не наступает одновременно по всем присущим ей степеням свободы. Благодаря различию времен релаксации сначала устанавливается равновесие на субмикроуровне (внутриядерное, внутриатомное), затем на микроуровне (внутримолекулярное, межмолекулярное), затем на макроуровне (тепловое, барометрическое, электростатическое), затем на мезоуровне (кристаллическая решетка, массивные тела в целом), и уже потом на мегауровне (галактики, вселенная в целом). Это отражает рис. 18.1, на котором изображен «каскад равновесий», свойственных различным иерархическим уровням материи и соответствующим временам релаксации. Согласно ему, на пути к полному термодинамическому равновесию система проходит множество состояний частичного равновесия, характеризующихся минимальным значением какого-либо вида энергии. Сначала наступает равновесие какого-либо одного (i -го) рода, характеризующееся прекращением i -го процесса, затем – равновесие j -го рода и т.д. В соответствии с опытом система может оставаться в состоянии частичного равновесия сколь угодно долго, пока движущая сила этого процесса F_i не превысит некоторое ее пороговое значение F_{i0} , т.е. не будет преодолен так называемый «энергетический барьер». Такой барьер существует, вообще говоря, для всех форм энергии. Так, для осуществления термоядерных реакций синтеза легких элементов требу-



Рис. 18.1. Каскад частичных равновесий.

1 – ядерное, 2 – атомное, 3 – химическое, 4 – электрическое, 5 – механическое, 6 – термическое.

¹ Под частичным равновесием понимается состояние, характеризующееся прекращением только части процессов. Такое название позволит уточнить вид равновесия (внешнее и внутреннее, метастабильное и лабильное, термическое, барометрическое, диффузионное, электрическое и т.п., а также «заторможенное» равновесие).

ется преодоление сил отталкивания между частицами, для чего необходимо повышение температуры до уровня в десятки миллионов градусов; для возникновения самопроизвольной реакции деления тяжелых ядер необходимо увеличение количества быстрых нейтронов; для осуществления химических и биохимических реакций – введение катализаторов или ферментов; для возникновения теплопроцесса (например, фазового перехода) – создание определенной разности потенциалов фаз, например перегрева или переохлаждения одной из фаз, величина которого в отсутствие центров парообразования, конденсации или кристаллизации может стать весьма ощутимой. Даже для начала механического движения тел необходимо преодолеть так называемое «трение покоя». Разумеется, последовательность состояний частичного равновесия определяется в каждом случае характером противодействующих сил. Согласно данному во 2-й главе общему определению силы $\mathbf{F}_i$, величина той или иной из компонент $\mathbf{F}_{ij}$ определяется степенью пространственной неоднородности соответствующей $\mathbf{F}_{ij}$ формы энергии U_i . Это означает, что в зависимости от характера распределения в пространстве составляющих U_i полной энергии системы соотношение противодействующих сил будет различным, хотя их сумма в состоянии частичного равновесия всегда равна нулю. Следовательно, если равновесие нарушено воздействием извне, будет преобладать то направление его эволюции (т.е. природа и величина возникающих в системе потоков $\mathbf{J}_i$ и $\mathbf{J}_j$), которое соответствует приложенной силе. В этом принципиальное отличие энергодинамики от синергетики, придерживающейся концепции случайных бифуркаций. Это касается и основного положения синергетики, трактующего рождение упорядоченных макроструктур как следствия потери макросистемой устойчивости вследствие роста в ней флуктуаций. Такая трактовка не указывает на причины появления неустойчивостей и роста этих флуктуаций, смены «типа поведения» огромного числа элементов системы и возникновения в системе коллективных процессов (мод), из которых каким-то образом в результате неведь откуда возникшей конкуренции «выживают» наиболее «приспособленные» к внешним условиям. В энергодинамике бифуркации объясняются закономерным появлением у системы новых степеней свободы в связи с возникновением новых сил (и новых степеней свободы, которые возникают *по мере удаления ее от равновесия*, как это было в примере с возникновением прецессии. Наглядной картиной этого процесса служит развитие кроны деревьев по мере ее «ветвления». Обратная картина – исчезновение (одной за другой) всех степеней свободы системы – наблюдается по мере наступления в ней полного равновесия. При этом в каждом из состояний частичного равновесия система находится в некоторой «потенциальной яме», характеризующейся минимумом определенного вида упорядоченной энергии U_i . Таким образом, по мере приближения изолированной системы к полному равновесию упорядоченная составляющая ее внутренней энергии уступает место неупорядоченной. Это и есть диссипация в ее прямом смысле. Говорить при этом о рождении «порядка» из «хаоса» бессмысленно.

Совсем иное дело, когда мы говорим о неопределенности, непредсказуемости процессов в системе, т.е. о «хаотичности процесса». В самом деле, каждое новое стационарное состояние, возникающее по мере удале-

ния системы от состояния равновесия, означает протекание в ней новых процессов, т.е. появление новых степеней свободы. Это и есть истинное проявление хаоса в его математическом понимании как невозможности вывести закономерности, позволяющие прогнозировать каждое последующее изменение траектории частицы по предыдущему ее состоянию: отсутствие возможности достоверно связать между собой причину и следствие или, как выражаются специалисты по математической физике, «формализовать причинно-следственные связи». Этот вид хаоса возникает не в равновесии, а в процессе удаления от него, когда система приобретает все больше «степеней свободы». Картина при этом напоминает дерево, корень и ствол которого соответствуют равновесному состоянию, а ветви и веточки – следствие ветвления траектории процесса в пространстве (т.е. бифуркаций). В этом смысле возникновение «порядка» из «хаоса» в обратном процессе приближения системы к равновесию выглядит вполне естественным и понятным. Таким образом, энергодинамику отличает от синергетики детерминизм переходов «порядок»–«хаос» и «хаос»–«порядок».

18.2. Неэнтропийные критерии эволюции неравновесных систем

Как мы показали ранее (глава 11), статистико-информационная трактовка энтропии как антипода понятий «организация», «упорядоченность» и т.п. привела к стойкому убеждению, что стремление термодинамических и нетермодинамических систем к равновесию приближает их к хаосу. Однако целый ряд примеров, приведенных там, показывает, что справедливо, скорее, обратное заключение, если понимать равновесие как равнодействие сил и различать понятия неупорядоченности состояния и стохастичности процесса.

Рассмотренный выше каскад частичных равновесий наглядно демонстрирует то обстоятельство, что в этих состояниях упорядоченная энергия (для краткости «инергия») достигает относительного минимума, что соответствует относительному максимуму энтропии. Однако поскольку величина энтропии в состоянии равновесия заранее неизвестна, этот критерий не дает ответа на важнейший вопрос о степени этого удаления. По этой причине анализ процессов эволюции с помощью энтропийных критериев является попыткой с заведомо негодными средствами. Трудно найти более неудачный параметр для оценки упорядоченности системы, чем энтропия Клаузиуса, поскольку она не изменяется, когда система удаляется от равновесия за счет совершения над ней упорядоченной работы. Особенно очевидны недостатки энтропии при сопоставлении энтропийных критериев с упорядоченной энергией $E = \sum_i (\Psi_i - \Psi_i) \Theta_i$. Возможность представления упорядоченной энергии и ее составляющих E_i для каждой степени свободы в отдельности через параметры Z_i и Z_r , не зависящие от энтропии S , делает их более удобным и чрезвычайно гибким инструментом энергодинамического анализа. Прежде всего обращает на себя внимание простой и ясный физический смысл упорядоченной энергии как величины, характеризующей способность системы к совершению упорядоченной работы (соответственно внутренней и внешней). Чрезвычайно важно при этом, что упоря-

доченная энергия E_i любой степени свободы может быть найдена в принципе для текущего состояния неравновесной системы по известным полям температур, давлений, концентраций и т.п., что существенно облегчает предсказание ее поведения в различных процессах до проведения каких-либо расчетов. Поскольку в состоянии равновесия система не способна совершать никакой работы (ни внешней, ни внутренней), убыль упорядоченной энергии исследуемой системы может служить надежным критерием приближения ее в целом к равновесию:

$$dE = -\sum_i \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i < 0; \quad dE_x = \sum_r A_r d\mathbf{Z}_r < 0. \quad (18.2.1)$$

В отличие от энтропии, эти критерии позволяют проследить за эволюцией каждой степени свободы в отдельности, фиксируя приближение к равновесию одних:

$$dE_i = -\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i < 0; \quad dE_{xr} = A_r d\mathbf{Z}_r < 0, \quad (18.2.2)$$

и удаление от равновесия других:

$$dE_i = -\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i > 0; \quad dE_{xr} = A_r d\mathbf{Z}_r > 0. \quad (18.2.3)$$

Представление упорядоченной энергии каждой степени свободы системы через ее параметры облегчает введение понятия частичного (неполного) внутреннего и внешнего равновесия как состояния, отвечающего условию

$$dE_i = -\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i = 0; \quad dE_{xr} = A_r d\mathbf{Z}_r = 0. \quad (18.2.4)$$

Столь же легко позволяют эти критерии сформулировать критерии самопроизвольности процесса. Согласно аксиоме самоненарушимости равновесия, процессы отклонения системы от состояния равновесия не могут быть самопроизвольными. Это означает, что *любой самопроизвольный процесс всегда направлен на установление равновесия данного рода*. Это очевидное положение позволяет отличать естественные процессы от «индуцированных» (вынужденных). Таковы, в частности, так называемые «сопряженные» химические реакции, когда одни из них, идущие в сторону установления равновесия, порождают реакции противоположного характера. Последнее весьма важно для понимания причины возникновения колебательных процессов и природы циклических изменений состояния исследуемых систем, включая процессы «кругооборота» вещества и энергии в природе (Э. Лайфут, 1977).

Характерно, что знак изменения dE_j и dE_{xr} определяется в энергодинамике исключительно опытным путем как одно из свойств системы, заложенных в условия однозначности той или иной задачи. Поэтому критерии (18.2.1)...(18.2.4) не навязывают системе априори какой-либо линии поведения. В частности, критерии

$$dE_i = -\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i \leq 0; \quad dE_{xr} = A_r d\mathbf{Z}_r \leq 0, \quad (18.2.5)$$

допускают возможность развития системы, минуя состояние равновесия. Это означает, что, энергодинамика вполне допускает развитие Вселенной в режиме неперiodических незатухающих колебаний в ее отдельных областях, что вполне естественно в условиях запаздывания сил реакции (отклика) со стороны других областей бесконечной Вселенной.

Безусловным преимуществом энергии перед энтропией является также полная определенность ее абсолютного значения, в то время как для энтропии могут быть найдены в принципе только ее изменения по мере приближения к равновесию. Знание абсолютной величины упорядоченной энергии (инергии) E позволяет отличать частичное (неполное, текущее) равновесие, для которого $E > 0$,

$$dE = 0; \quad E > 0, \quad (18.2.6)$$

от истинного (полного), для которого $E=0$. Это касается также «заторможенного» состояния, характеризующегося прекращением каких бы то ни было макропроцессов ввиду отсутствия катализаторов, ферментов и т.п., а также состояний метастабильного и лабильного равновесия. От устойчивого равновесия, подчиняющегося условию минимума упорядоченной энергии $d^2E > 0$, записанному в соответствии с соотношением (18.2.1) в виде

$$(\partial^2 E / \partial \mathbf{Z}_i^2) = \Sigma_i (\partial \mathbf{X}_i / \partial \mathbf{Z}_i) < 0, \quad (18.2.7)$$

метастабильное состояние отличается тем, что нарушается лишь при конечных изменениях $\Delta \Theta_j$, $\Delta \mathbf{Z}_j$ других параметров

$$(\partial \mathbf{X}_i / \partial \mathbf{Z}_i) < 0 \text{ при } \Delta \Theta_j, \Delta \mathbf{Z}_j \neq 0, \quad (18.2.8)$$

в то время как лабильное состояние – уже при бесконечно малых их изменениях $d\Theta_j$, $d\mathbf{Z}_j$:

$$(\partial \mathbf{X}_i / \partial \mathbf{Z}_i) < 0 \text{ при } d\Theta_j, d\mathbf{Z}_j \neq 0. \quad (18.2.9)$$

Наконец, выделение упорядоченной энергии позволяет ввести специфический критерий упорядоченности системы

$$\eta_e \equiv E/U, \quad (18.2.10)$$

определяемый соотношением ее упорядоченной энергии E к полной энергии системы U . Эвристическая ценность этого критерия состоит еще и в том, что он позволяет определить степень упорядоченности каждой степени свободы системы в отдельности η_{ej} соотношением:

$$\eta_{ej} \equiv E_j/U_j. \quad (18.2.11)$$

Таким образом, введение упорядоченной энергии, выраженной исключительно через параметры неравновесности, дает в руки исследователей

весьма удобный, «физичный» и универсальный критерий эволюции, равновесия и устойчивости поливариантных систем, оставляющий далеко позади возможности энтропии. Наличие таких критериев подчас кардинальным образом изменяет результаты термодинамического анализа. В частности, становится совершенно очевидным, что относительный (мощностной) КПД какой-либо установки η_N , введенный соотношением (14.2.9), не может превысить степень упорядоченности преобразуемой формы энергии в ее источнике η_{ej} , т.е. $\eta_N \leq \eta_{ej}$. Рассмотрим теперь термомеханическую систему, подвергающуюся процессу неравномерного нагрева подобно тому как это описано в экспериментах П. Бровкина (глава 2). В этом процессе энергия подводится к системе в хаотической форме, вследствие чего ее энтропия S и связанная энергия TS возрастают. Казалось бы, движение в системе стало от этого еще более хаотичным. Однако наряду с этим в системе появляются области с различной температурой, одни из которых могут служить источником, а другие – приемниками тепла. Благодаря этому изначально термически однородная система становится способной выполнять роль автономной (независимой от окружающей среды) тепловой машины, т.е. совершать упорядоченную работу, прежде исключавшуюся принципом Карно. Как видим, результаты анализа эволюции рассматриваемой системы с помощью энтропийных и эксергетических критериев в данном случае *противоположны*.

Еще одним примером является процесс установления так называемого «внешнего» равновесия с окружающей средой. Классическая термодинамика рассматривала такую среду как внутренне равновесную (пространственно однородную). В таком случае установление внешнего равновесия системы означало прекращение процессов и внутри системы, т.е. наступление *внутреннего* равновесия. Иное дело, если внешняя среда пространственно неоднородна, как это имеет место на нашей планете. В таком случае установление равновесия с окружающей средой означает нарушение равновесия внутри системы и возникновение в ней определенного порядка (своеобразное самоупорядочивание системы). Таков, например, процесс установления равновесия воздуха (термомеханической системы) во внешнем гравитационном поле. Допуская для простоты, что этот процесс изотермичен, находим, что в данном случае изменяются лишь две степени свободы системы: механическая ($\theta_i = -v$, $\psi_i = p$) и гравитационная ($\theta_i = 1$, $\psi_i = \psi_g$ – гравитационный потенциал). В таком случае удобнее воспользоваться критерием равновесия (16.4.5), выраженным через термостатические переменные:

$$\delta \epsilon_i = -v dp + d\psi_g = 0. \quad (18.2.12)$$

Поскольку по определению $d\psi_g/dh = -g$ (где h – высота над уровнем отсчета, g – ускорение свободного падения), из (18.2.12) в отсутствие ∇T получаем так называемую барометрическую формулу

$$dp/p = -(g/RT)dh, \text{ или } p = p_0 \exp(-gh/RT), \quad (18.2.13)$$

связывающую атмосферное давление p с высотой h над уровнем Земли.

Такого рода процессы имеют значение и для эволюции биосистем в связи с непериодическими изменениями внешних геомагнитных, электро-

статических, гравитационных, электромагнитных, температурных и т.п. полей в окружающей нас среде. Как видим, установление равновесия с окружающей средой отнюдь не означает установления в системе «хаоса», как это следует из энтропийных критериев эволюции.

В качестве дополнительных примеров различного поведения энтропийных и энергетических критериев эволюции можно привести уже упоминавшиеся процессы самопроизвольного образования кристаллов льда в переохлажденной жидкости или выпадение осадка в пересыщенном растворе, сопровождающиеся упорядочением структуры системы и одновременно – повышением температуры и возрастанием энтропии. Таким образом, опыт показывает, что энергия E как мера упорядоченности и энтропия S как мера хаоса могут возрастать одновременно, свидетельствуя о несостоятельности ряда наших устоявшихся представлений.

О принципиальной неприменимости энтропийных критериев эволюции к процессам самоорганизации свидетельствует их неспособность отразить упорядочивание системы по одним степеням свободы неравновесной системы, и ее разупорядочивание – по другим. Между тем именно таковы реальные процессы самоорганизации в системах, где наблюдаются колебательные процессы типа циклических химических реакций Белоусова–Жаботинского (химических часов), в системах типа хищник–жертва, когда рост одних популяций сопровождается угнетением других и т.п. Эти процессы сопровождаются очевидным ростом упорядоченной энергии одних форм организации коллективных степеней свободы (в том числе – популяций), и уменьшением ее у других. Что же касается энтропии, то она отражает лишь суммарный результат всей совокупности подобных процессов, который будет заведомо односторонним, если хоть один из этих процессов сопровождается диссипацией. Иными словами, энтропия является слишком грубым инструментом анализа, чтобы отразить все детали сложного процесса самоорганизации. Применение этого инструмента длительное время оправдывалось отсутствием других, более информативных критериев эволюции термодинамических систем. Не намного изменилась ситуация и после введения таких термодинамических потенциалов, как свободная энергия Гиббса или Гельмгольца, поскольку эти потенциалы не определены для открытых систем. С введением энергетических критериев эволюции, выраженных исключительно через параметры неравновесности, применение энтропии в качестве инструмента анализа проблем эволюции и самоорганизации становится уже трудно объяснимым.

18.3. Самопроизвольный характер процессов структурообразования при кристаллизации

Покажем теперь на конкретных примерах, что процессы самоорганизации подчиняются энергодинамическим критериям направленности самопроизвольных процессов (18.2.2). Один из таких примеров относится к процессам кристаллизации, приводящим к образованию из растворов и расплавов определенной формы монокристаллов. На локальном (микроскопическом) уровне такие процессы носят векторный характер, как и опи-

санные в главе 16 процессы перегруппировки валентных электронов. Однако с макроскопических позиций здесь уместнее применить критерий эволюции, основанный на минимуме инергии, т.е. в данном конкретном случае на минимуме свободной поверхностной энергии E_f :

$$dE_f = \sum_j \sigma_j df_j \leq 0, \quad (18.3.1)$$

где σ_j – поверхностное натяжение j -й грани монокристалла ($j = 5, 6, \dots$), f_j – ее поверхность.

В процессе формирования монокристалла его объем V изменяется. Этот объем можно рассматривать как сумму объемов V_j воображаемых пирамид, основанием которых является соответствующая j -я грань монокристалла, а вершина находится в некоторой общей точке внутри кристалла, т.е.

$$V = \sum_j V_j = \frac{1}{3} \sum_j f_j h_j, \quad (18.3.2)$$

где h_j – высота пирамиды. При этом изменение объемов V_j пирамид с точностью до величин второго порядка малости равно $dV = \frac{1}{2} \sum_j h_j df_j$ (И. Базаров, 1991).

Поверхности граней f_j увеличиваются в процессе структурообразования в общем случае с различной скоростью. Этот процесс перераспределения величины поверхности граней, в ходе которого устанавливается равновесная форма кристалла, принадлежит к числу процессов, описываемых второй суммой уравнения (2.2.6) и потому является независимым по отношению к процессу объемной деформации кристалла в целом (т.е. от его объема V). Поэтому этот процесс можно рассматривать в условиях постоянства объема монокристалла V в целом, когда

$$dV = \frac{1}{2} \sum_j h_j df_j = 0. \quad (18.3.3)$$

Рассматривая (18.3.3) и (18.3.2) совместно, находим, что критерий (18.3.1) удовлетворяется при

$$\sigma_j / h_j = \text{const}. \quad (18.3.4)$$

Таким образом, равновесная форма монокристалла характеризуется тем, что его грани удалены от общей вершины пирамид (так называемой «точки Вульфа») на расстояния, пропорциональные поверхностным натяжениям граней. Это утверждение составляет содержание теоремы Вульфа, из которой следует, что скорость нарастания отдельных граней монокристалла пропорциональна удельным поверхностным «свободным» энергиям (удельным инергиям) этих граней. Можно показать также, что и самопроизвольные химические превращения также сопровождаются такой перестройкой структуры молекул, при которой конфигурационная составляющая химического сродства минимальна. Однако это требует громоздких выкладок и здесь не рассматривается.

Рассмотренный пример показывает, что самопроизвольное приближение системы к равновесию отнюдь не всегда ведет к нарастанию «хаоса» в системе как целом, а, напротив, может сопровождаться ее упорядочиванием.

18.4. Упорядочивание систем в ориентационных процессах

К настоящему времени в естествознании накопилось достаточно много наблюдений, связанных с необычным поведением систем, ориентированных по классическому спину (собственному механическому моменту вращения частиц). Так, еще в первой половине XX в. американские физики Ф. Блох (1936) и Д. Юз (1947) наблюдали более сильное рассеивание на намагниченной пластине нейтронов с ориентацией спинов, параллельной магнитному полю. Э. Пёрселл и Р. Паунд (1951), а также А. Абрахам и У. Проктор (1959) в опытах по ядерному магнитному резонансу обнаружили наличие специфического спин-спинового взаимодействия, приводящего к установлению при низких температурах единой ориентации ядерных спинов. В 1960-е гг. было экспериментально установлено, что при прохождении нейтронов через поляризованную по спину мишень возникает прецессия нейтронов, величина которой на несколько порядков выше той, которая могла бы быть вызвана магнитным полем (В. Барышевский, М. Подгорецкий, 1964). В 1980-е гг. на установке для измерения лэмбовского сдвига были выявлены необычные особенности интерференции водорода в различных его спиновых состояниях и обнаружено, что спиновая поляризация атомарного водорода препятствует его объединению в молекулы (Ю. Соколов, В. Яковлев, 1982; А. Силвер, Ю. Валравен, 1983). Тогда же в экспериментах с ^3He была обнаружена зависимость его теплопроводности от состояния ядерных спинов (С. Lhuiller, 1983). В 1990-е гг. было найдено также, что протоны с ориентацией спинов, противоположной спинам мишени, как бы «проходят сквозь» протоны мишени (без видимого взаимодействия), в то время как при одинаковой ориентации спинов в пучке и в мишени рассеяние их происходит в полном соответствии с теоретическими представлениями (А. Криш, 1987). Эти и многие другие эксперименты указывали на зависимость энергии системы от ее суммарного спина. Поскольку же в этих экспериментах изменялась только ориентация спинов, а не их величина, они дают полное основание говорить об особой категории *ориентационных* процессов. Такого рода процессы свойственны не только микро-, но и макросистемам. Благодаря особым, качественно отличимым и несводимым к другим изменениям состояния, которые они вызывают, они были выделены ранее (глава 2) в отдельную группу процессов переориентации. Хотя было давно известно, что различные положения тела в пространстве и его различные ориентации в нем с механической точки зрения не эквивалентны (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1976), изучению ориентационных процессов до настоящего времени уделялось, на наш взгляд, недостаточно внимания. Возможно, это было связано с тем, что для решения многих практических задач законы движения тел было удобнее сводить к законам движения отдельных материальных точек, ориентация которых в пространстве уже не имела значения. Это позволяло ограничиться рассмотрением так называемых центральных полей, потенциальная энергия

которых $U(\mathbf{r})$ зависела только от расстояния между телами (от радиуса-вектора центра их инерции $\mathbf{r}$). Иное дело, когда в качестве объекта исследования выбирается такая совокупность взаимодействующих (взаимно движущихся) тел, в которой взаимное расположение элементов системы играет главенствующую роль. Для таких систем, согласно основному уравнению энергодинамики (2.2.6), элементарная работа dW_i какой-либо силы $\mathbf{F}_i$ складывается из работы смещения тела $\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i$ и работы его поворота (переориентации) $\mathbf{M}_i \cdot d\boldsymbol{\phi}_i$, где $\mathbf{M}_i$ – крутящий момент, действующий на какую-либо часть системы. Наличие поля крутящих моментов $\mathbf{M}_i$, передающего изменение ориентации одних тел другим, свойственно, вообще говоря, любым упорядоченным формам энергии. Известно, например, что поляризация диэлектриков сопровождается не только разделением в пространстве положительных и отрицательных зарядов (т.е. созданием диполей), но и переориентацией по полю уже имеющихся «жестких» диполей с неизменным плечом. Этот последний процесс называется *ориентационной поляризацией*. На нее расходуется часть работы поляризации $dW_e = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{Z}_e$, где $\mathbf{E}$ – напряженность электрического поля, $\mathbf{Z}_e$ – вектор поляризации. Эта часть в соответствии с вышеизложенным определяется выражением $dW_e = Z_e \mathbf{E} \cdot d\boldsymbol{\phi}_e$ и может быть представлена в виде произведения действующего на электрический диполь крутящего момента $\mathbf{M}_e$ на элементарный угол поворота его $d\boldsymbol{\phi}_e$ в поле $\mathbf{E}$. Точно так же в процессе намагничивания наряду с изменением плеча магнитных диполей происходит их переориентация во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$. Затрачиваемая на это работа $dW_m = Z_m \mathbf{H} \cdot d\boldsymbol{\phi}_m$ (где Z_m – модуль вектора намагничивания $\mathbf{Z}_m$) также может быть представлена в виде произведения действующего на магнитный диполь крутящего момента $\mathbf{M}_m$ на угол его поворота $d\boldsymbol{\phi}_m$. Это относится в полной мере и к гравитационным полям, в чем легко убедиться, сопоставляя, например энергию тела в форме гантели при ее горизонтальном и вертикальном положении в поле тяжести. Таким образом, в известных силовых полях помимо центральных сил всегда можно выделить *ориентационную составляющую*, действующую на тела с несферической симметрией. Она определяется дополнительной работой, которую надо затратить для ориентации таких тел в направлении поля. Это означает, что упорядоченная часть энергии тела E включает в себя в общем случае две составляющие, зависящие соответственно от положения тела $E = E(\mathbf{R})$ и его ориентации $E = E(\boldsymbol{\phi})$. Учет ориентационной составляющей энергии позволяет установить существование в природе специфического класса самопроизвольных процессов упорядочивания систем, подчиняющихся общему энергодинамическому критерию эволюции $dE = \sum_j dE_j \leq 0$.

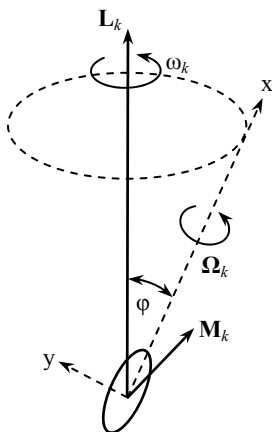


Рис. 18.2. Прецессия волчка.

В качестве примера рассмотрим произвольную систему вращающихся тел с несферической симметрией (от уравновешенных волчков или гироскопов до галактик). Предположим, что момент количества движения любого k -го тела такой системы $\mathbf{L}_k$ по каким-либо причинам не совпадает с собственной осью его вращения (рис. 18.2). В таком случае оно помимо вращения

вокруг собственной оси с постоянной угловой скоростью Ω_k испытывает регулярную прецессию с угловой скоростью ω_k . Если воспользоваться произвольностью выбора осей координат и совместить ось x с осью симметрии волчка, а ось y – с плоскостью, образованной векторами $\mathbf{L}_k$ и Ω_k , то угловую скорость вращения волчка вокруг собственной оси $\Omega_k = |\Omega_k|$ и угловую скорость его прецессии $\omega_k = |\omega_k|$ можно выразить соотношением:

$$\Omega_k = L_k \cos \varphi / I_x; \quad \omega_k = L_k / I_y, \quad (18.4.1)$$

где $L_k = |\mathbf{L}_k|$; I_x, I_y – моменты инерции волчка относительно осей x и y ; φ – угол, образованный векторами $\mathbf{L}_k$ и Ω_k . Этим угловым скоростям соответствуют кинетические энергии собственного E_c^k и прецессионного $E_{\text{п}}^k$ вращения, равные:

$$E_c^k = L_k^2 \cos^2 \varphi / 2I_x; \quad E_{\text{п}}^k = L_k^2 / 2I_y. \quad (18.4.2)$$

Таким образом, суммарная кинетическая энергия рассматриваемого волчка,

$$E^k = E_c^k + E_{\text{п}}^k = L_k^2 (\cos^2 \varphi + I_x / I_y) / 2I_x, \quad (18.4.3)$$

является в общем случае функцией не только количества движения $\mathbf{L}_k$, но и угла φ , определяющего ориентацию оси его собственного вращения в пространстве $E_k = E_k(\mathbf{L}_k, \varphi)$. Сопоставляя $E_k(\mathbf{L}_k, \varphi)$ с ее величиной $E_o^k = L_k^2 / 2I_x$ при том же значении L_k и $\varphi = 0$, находим:

$$E^k - E_o^k = L_k^2 (I_x / I_y - \sin^2 \varphi) / 2I_x. \quad (18.4.4)$$

Согласно (18.4.3), при $\sin \varphi < (I_x / I_y)^{0.5}$ кинетическая энергия прецессирующего волчка E^k превышает таковую в отсутствие прецессии (при $\varphi = 0$). Это означает, что для возбуждения прецессионного движения необходимо затратить определенную работу. В условиях замкнутой системы с неизменным суммарным моментом количества движения $\mathbf{L}_o = \Sigma \mathbf{L}_{ko}$ это может быть вызвано только превращением в кинетическую энергию эксергии взаимной ориентации тел $E = E(\varphi)$. Вычислить эту работу и тем самым найти изменение ориентационной энергии можно из следующих соображений.

Известно, что прецессия волчка или гироскопа (т.е. дополнительное вращение их вокруг оси, не совпадающей с осью собственного вращения) возникает, когда к ним приложен определенный крутящий момент $\mathbf{M}_k = d\mathbf{L}_k / dt$. Работа $dW_k = -\mathbf{M}_k \cdot d\boldsymbol{\varphi}$, которая затрачивается на отклонение оси гироскопа от его первоначального положения (при $\varphi = 0$) в условиях $\Omega_k = \text{const}$ и $L_{ko} = I_x \Omega_k = \text{const}$, равна, очевидно, дополнительной кинетической энергии $dE_{\text{кп}} = \omega_k dL_k$, которую приобретает гироскоп в результате прецессии. При этом величина угловой скорости прецессии $\omega_k = |\omega_k|$ определяется известным соотношением:

$$\omega_k = M_k / I_x \Omega_k \sin \varphi. \quad (18.4.5)$$

Подставляя (18.4.5) в выражение $dE^k_{\text{п}}$ и приравнявая последнее величине dW_k , найдем, что $dL_k = L_{k0} \sin \varphi d\varphi$, так что после интегрирования этого выражения по φ в условиях постоянства L_k , имеем:

$$L_k \omega = L_{k0} \int \sin \varphi d\varphi = L_{k0} (-\cos \varphi + C). \quad (18.4.6)$$

Поскольку при $\varphi = 0$ прецессия отсутствует, $C = 1$, и мы получаем окончательно:

$$L_k = L_{k0} (1 - \cos \varphi). \quad (18.4.7)$$

Согласно этому выражению, $\partial L_k / \partial \varphi = L_{k0} \sin \varphi$, так что кинетическая энергия прецессионного движения $E^k(\varphi)$ может служить мерой «разориентации» системы вращающихся тел.

Таким образом, в соответствии с общим энергодинамическим критерием эволюции $dE^k < 0$ условие ориентационного равновесия имеет вид:

$$\partial L_k / \partial \varphi = 0. \quad (18.4.8)$$

Отсюда следует, что ориентационное равновесие в системе вращающихся тел характеризуется одинаковой ориентацией осей вращения тел или частиц, т.е. исчезновением прецессионного движения ($\varphi = 0$). Легко видеть, что равновесию этого рода также соответствует не «хаос», а упорядочивание ориентации осей вращения. Это мы и наблюдаем в космологии на примерах орбит планет, колец Сатурна, дисков галактик и т.п.

С другой стороны, рассмотренный пример наглядно показывает, что с отклонением совокупности вращающихся тел от равновесия у рассматриваемой системы появляется дополнительная степень свободы в форме прецессионного движения и соответствующая ей дополнительная кинетическая энергия внутреннего вращения E^{ω} . Именно в таком усложнении системы по мере удаления ее от состояния равновесия, а не в возрастающих флуктуациях состоит эволюция систем с позиций энергодинамики.

18.5. Антидиссипативный характер процессов перераспределения масс во Вселенной

Покажем теперь, что неоднородное распределение масс во Вселенной под действием гравитации также принадлежит к числу самопроизвольных процессов, уменьшающих энергию гравитационной степени ее свободы. Для этого процесса критерий равновесия в соответствии с (18.2.3) имеет вид $\partial E^r / \partial R = 0$, где E^r – гравитационная энергия любой пары гравитирующих тел. Учитывая, что удельная гравитационная энергия пробного тела массой m , находящегося в поле тяжести другого тела с массой M_1 , представляет собой гравитационный потенциал $\psi_g(R)$, этот критерий удобнее записать в соответствии с выражением (3.3.6) в виде:

$$\psi_g(R) = (G_g M_1 / 4\pi)(1/R_c - 1/R) = 0. \quad (18.5.1)$$

Отсюда следует, что условию гравитационного равновесия отвечает равенство $R = R_c$, т.е. максимально возможное сближение гравитирующих тел. Этот самопроизвольный процесс падения вещества на космическое тело (звезду) из окружающего пространства получил название аккреции (от латинского *accretio* – приращение). Как было показано в главе 3 на примере системы трех тел, гравитационные силы, действующие на пробное тело, в соответствии с (3.3.7) равны нулю, если это тело находится между полеобразующими телами на расстоянии, обратно пропорциональном их массам. Это состояние неустойчиво, и при любой флуктуации в соответствии с энергодинамическим критерием эволюции $dE^r < 0$ возникает процесс сближения пробного тела с той из масс M_1 или M_2 , силы притяжения которой преобладают. Этот процесс особенно заметен для близко расположенных (двойных) звезд, когда одно из них интенсивно отдает вещество другой звезде. Такое сближение означает самопроизвольное отклонение Вселенной от однородного распределения в ней масс и возникновение в ней определенной материальной структуры. Таким образом, процесс образования звезд из пылевой массы Вселенной вполне согласуется с термодинамикой, если пользоваться более общими критериями (18.2.5), а не принципом максимума энтропии Больцмана, согласно которому Вселенная обязана развиваться в направлении наиболее вероятного (равномерного) распределения вещества в ней. Тем самым мы имеем еще один пример процесса, для которого установление частичного равновесия сопровождается упорядочиванием системы и образованием в ней определенной структуры.

Таким образом, в природе существует не только тенденция к «хаосу», провозглашенная классической термодинамикой, но и стремление к «порядку». Это обстоятельство еще раз подтверждает тезис о единстве и борьбе противоположностей. Противоборство этих тенденций и обуславливает непрерывную последовательность процессов рождения и отмирания организмов и миров. Принципиально важно при этом, что обе эти тенденции подчиняются законам энергодинамики, установленным для необратимых процессов.

18.6. Энергодинамическая направленность биологической эволюции

В течение многих поколений ученые задумывались над вопросом: в чем состоит эволюция, различаются ли ее законы для живой и неживой природы, что является ее движущей силой, куда она направлена, един ли ее «механизм» на различных уровнях мироздания и какова ее конечная цель? Ответы на многие из этих вопросов дает энергодинамика. Прежде всего, под эволюцией системы или какой-либо ее части энергодинамика понимает процесс их самоорганизации, т.е. развития «от простого к сложному». Вопрос о направленности эволюции является наиболее сложным. В теориях эволюции, базирующихся на классической термодинамике, до сих пор господствует представление о стремлении изолированных систем к «хаосу». Этот вывод классической термодинамики долгое время считался не-

опровержимым. Между тем, как было показано выше, этот вывод справедлив только для термомеханических систем, рассматриваемых классической термодинамикой. В таких системах теплота и работа являются двумя единственно возможными формами передачи энергии, так что любые диссипативные процессы означали превращение работы в теплоту как хаотическую форму энергии. Отсюда – принцип возрастания энтропии. Однако в поливариантных системах неупорядоченная часть энергии представлена в соответствии с (2.5.3) не только связанной энергией TS , но и всеми другими ее составляющими $\bar{U} = \sum_i \bar{\Psi}_i \Theta_i$. Это означает, что процесс диссипации в общем случае представляет собой самопроизвольный переход упорядоченной энергии в неупорядоченную и отнюдь не всегда связан с увеличением связанной (с хаотическим движением) энергии. Именно это обстоятельство, а не открытость системы, является истинной причиной ограниченности принципа возрастания энтропии. Действительно, более общая формулировка закона энтропии для открытых систем, данная И. Пригожиным в форме (4.3.4), сохранила неизбежность возрастания («производства») энтропии $\sigma_s > 0$ при любых самопроизвольных внутренних процессах в системе независимо от того, изолирована она или нет. Это означало, что уменьшение энтропии в какой-либо части безграничной Вселенной как меры «хаоса» в ней может происходить только за счет «экспорта» энтропии в другие части Вселенной, т.е. еще большего возрастания энтропии в этих частях. Это означало, что *сами по себе* эти процессы ведут к увеличению энтропии открытой Вселенной, если только к ней не придет «помощь» со стороны других вселенных. Однако они находятся в принципе в том же положении. Налицо замкнутый круг! Таким образом, выход из тупика «тепловой смерти Вселенной» может быть найден только в доказательстве того, что закон возрастания энтропии перестает действовать в любой из таких вселенных независимо от того, изолированы они или нет. Это и было сделано автором в главе 11.

В последнее время стала модной концепция уменьшения энтропии в процессе самоорганизации. Для примера сошлемся на «S-теорему» Ю. Климонтовича (1983). Ее смысл состоит в доказательстве того, что если за начало отсчета степени хаотичности принять «равновесное состояние» с максимальной энтропией, отвечающее нулевым значениям «управляющих параметров», то по мере удаления от равновесного состояния вследствие изменения этих параметров значения энтропии, отнесенные к средней величине энергии, уменьшаются. Однако это вовсе не означает, что энтропия стала (прямо или косвенно) мерой упорядоченности системы, поскольку отклонить систему от равновесия можно только путем совершения над системой полезной работы. Ведь обратимая работа относится, как известно, к адиабатическим воздействиям и в принципе не может уменьшить энтропию системы в ее классическом понимании. Уменьшается лишь отношение энтропии к упорядоченной энергии системы как функции «управляющих параметров». Ее-то и следовало бы принять за меру удаления системы от состояния равновесия, как это сделано в энеργοдинاميце.

Но, может быть, эволюция направлена на достижение минимума диссипации? Рассмотрим в этой связи один из наиболее признанных в настоящее время подходов к явлениям «самоорганизации», который обязан

своим развитием в основном бельгийской школе И. Пригожина (1973). Основную роль в процессах эволюции эта школа приписывает *диссипативным структурам*. Так называют неоднородное состояние, поддерживаемое внешними потоками вещества или энергии и устойчивое относительно малых возмущений. Тем самым основополагающее понятие структуры интуитивно противопоставляется понятию хаоса как состоянию, полностью лишенному всякой структуры. Отсутствие в классической и неравновесной термодинамике более подходящих критериев эволюции неравновесных систем вынудило И. Пригожина использовать в качестве критерия вторую вариацию энтропии $\delta^2 S$, не имеющую ясного физического смысла и не обладающую необходимым для термодинамической теории свойством полного дифференциала. В соответствии с этим критерием эволюция систем, подчиняющихся линейным конститутивным («феноменологическим») законам, ведет к возникновению стационарных состояний различного порядка, в которых производство энтропии σ_s минимально. Поддержание в стационарной системе «порядка» обеспечивается совершением над ней работы и отводом от нее избыточной энтропии (или подводом «негэнтропии»). При этом исчезновение ряда термодинамических сил по мере приближения к полному равновесию трактуется как переход системы в новое стационарное состояние более низкого порядка с меньшим производством энтропии, и так до тех пор, пока, наконец, система не достигнет стационарного состояния «нулевого порядка» – равновесия.

Однако концепция «диссипативных структур» не обладает необходимой общностью. Само это название указывает на то, что структура будет проявляться тем четче, чем интенсивнее диссипация энергии. В отсутствие диссипации структуры этого рода (типа ячеек Бенара) исчезают. Между тем подавляющее число структур, с которыми приходится встречаться в природе, существуют длительное время и в отсутствие каких-либо процессов вообще, в том числе и процессов диссипации. Следовательно, понятие диссипативных структур охватывает лишь часть существующих в природе структур, которые могут быть и «статическими», т.е. сохраняющимися как угодно долго и в отсутствие энергообмена. Справедливость этого положения особенно очевидна с позиций энергодинамики, согласно которой степень упорядоченности изолированной системы $\eta_e \equiv E/U$ (18.2.10) определяется параметрами состояния, а не процесса.

Рассмотрим теперь с этих позиций вопрос о роли в процессах эволюции «негэнтропии» – величины, обозначающей отрицательную энтропию и олицетворяющей статистико-информационное понимание «порядка».

Вопрос ставится так: если отводом от системы энтропии, выделившейся в ней в результате диссипативных процессов, можно поддерживать стационарное состояние, то нельзя ли достичь еще большей упорядоченности, отводя энтропию (или подводя «негэнтропию») в еще больших количествах? Отрицательный ответ на этот вопрос дает энергодинамика. Как следует из выражения (1.5.3), равномерным отводом тепла из системы нельзя изменить ее упорядоченную энергию $E = \sum_i X_i Z_i$, поскольку, согласно (1.5.3), моменты распределения Z_i (и термодинамические силы X_i как их функции) не зависят от энтропии и других «термостатических» переменных Θ_i . Таким образом, наличие «параметра порядка» E , не зависящего от

энтропии, сразу расставляет все по своим местам: возрастание упорядоченной энергии за счет уменьшения неупорядоченной энергии является запрещенным процессом, противоречащим законам термодинамики. Поэтому использование понятия «негэнтропии» как синонима «упорядоченности» является попыткой с заведомо негодными средствами. Справедливость этого утверждения особенно очевидна для биорганов. Если сопоставить количество упорядоченной энергии, необходимое для поддержания их в неравновесном состоянии, с количеством связанной энергии, выводимой из организма для поддержания в нем баланса энтропии, то у холоднокровных животных (для которых отвод энтропии с инкрементами является единственным способом отвода связанной энергии) он окажется намного меньше того, что требовалось бы по условиям баланса энтропии. Это обстоятельство свидетельствует о том, что поддержание упорядоченного состояния биосистем обеспечивается отнюдь не отводом энтропии, а потоком извне упорядоченной («свободной») энергии (А. Руденко, 1969; А. Рубин, 1984; Дж. Эдсол, Х. Готфренд, 1986; Г. Гладышев, 2003 и др.). Это относится, в частности, и к такому самоорганизующему процессу, как фотосинтез растений. Свободная энергия поступает в этом процессе с потоком излучения, которое представляет собой упорядоченный (направленный) поток фотонов и потому относится к категории работ. Эта работа совершается в процессе переноса электронов на более высокий энергетический уровень с последующим превращением одних форм энергии растения в другие, т.е. с совершением работы «против равновесия» (Б. Крэбтри, Д. Тейлор, 1982.). Причина того, что вместо этого простого и ясного объяснения процессов упорядочивания теория необратимых процессов прибегла к «экспорту энтропии», чрезвычайно проста: эта теория заведомо исключила из рассмотрения процессы совершения полезной работы, оставив в уравнении баланса энтропии лишь члены, связанные с ее «производством» (главы 1, 5). Как говорится, «с водой выплеснули и ребенка».

Предпринятое рассмотрение приводит нас к заключению, что определяющую роль в процессах эволюции играет упорядоченная работа (внутренняя и внешняя). Она определяется убылью одних (i -х) и возрастанием других (j -х) форм упорядоченной энергии, сумма которых $dE \equiv \sum_j dE_j$ характеризует направление эволюции системы в целом, а каждая из них в отдельности — эволюцию данной степени свободы системы. Если $\sum_j dE_j > -\sum_i dE_i$, система в целом развивается, если нет — деградирует. Возможен и вариант развития системы, минуя состояние равновесия ($dE_j = -\sum_i dE_i$). Какой из сценариев будет реализован в действительности, зависит от свойств объекта исследования и не может быть «навязан» ему какой-либо теорией. Однако ответ на вопрос о возможности вечного кругооборота энергии и вещества во Вселенной будет неполным, если не указать на возможность исчезновения тепловой формы движения как такового. Известно, что превращение рассеянного тепла в работу (упорядоченную форму энергии) исключается законами термодинамики. Казалось бы, это и является причиной неизбежной тепловой смерти Вселенной. Однако запрет термодинамики касается противоестественных процессов превращения неупорядоченной энергии в упорядоченную, но не процессов превращения упорядоченной энергии из одной ее формы в другую. Между тем именно это и происходит с тепловой энергией во Все-

ленной. Теплота – синтетическая форма энергии, представляющая собой результат взаимосвязи двух независимых форм энергии частиц – кинетической и потенциальной. Если кинетическая энергия является функцией только импульсов частиц $\mathbf{P}_i$, т.е. $E^k = E^k(\mathbf{P}_i)$, а потенциальная энергия E^n – функцией только их координат $E^n = E^n(\mathbf{R}_i)$, то тепловая энергия $U_t = U_t(\mathbf{P}_i, \mathbf{R}_i)$, т.е. является функцией того и другого. Именно такова внутренняя энергия реальных газов, зависящая как от температуры T (как функции скорости этих частиц), так и от объема V (как функции расстояния между частицами). Эти две формы энергии находятся в состоянии динамического равновесия. Поэтому тепловое движение как их синтез «вырождается» как таковое по мере исчезновения любой из этих форм энергии. В частности, на стадии перехода звезды в сверхплотное состояние (коллапс), когда расстояние между частицами становится ничтожно малым, вырождается кинетическая энергия движения частиц. Напротив, на стадии взрыва «сверхновой», когда вещество рассеивается в космическом пространстве, становится пренебрежимо малой потенциальная энергия их взаимодействия. Оба этих процесса протекают в разных частях Вселенной самопроизвольно, свидетельствуя о возможности «безмашинного» преобразования теплоты. Противоположная точка зрения неприемлема, поскольку ведет к неизбежному выводу о «неуничтожимости» (и следовательно «несотворимости») тепловой формы энергии, т.е. к отрицанию вечного кругооборота форм энергии во Вселенной. Во всяком случае, современное состояние наших знаний о Вселенной указывает на отсутствие веских доказательств стремления ее к равновесию, трактуемому как «хаос».

Перейдем теперь к вопросу о движущих силах эволюции. Согласно (2.5.12),

$$dW_i^e = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i = -\sum_i dE_i. \quad (18.6.1)$$

Отсюда следует, что в энергодинамике движущие силы $\mathbf{F}_i$ любого процесса, в том числе процесса эволюции какой-либо степени свободы системы, могут быть найдены как производные ее от упорядоченной энергии E_i по параметру $\mathbf{R}_i$, характеризующему положение центра распределения данного вида энергии:

$$\mathbf{F}_i \equiv -(\partial E_i / \partial \mathbf{R}_i). \quad (18.6.2)$$

Поскольку E_i и $\mathbf{R}_i$ являются параметрами текущего состояния системы, величина сил $\mathbf{F}_i$, а следовательно, и направление процесса эволюции в каждый момент времени будет также определяться свойствами системы, т.е. величиной и природой результирующей силы. Таким образом, энергодинамика, в отличие от синергетики, придерживается детерминистских позиций, не преувеличивая роли случайных бифуркаций. Это касается и основного положения синергетики, трактующего рождение упорядоченных макроструктур как следствия потери макросистемой устойчивости из-за роста в ней флуктуаций. Как уже отмечалось выше, такая трактовка не указывает на причины появления неустойчивостей и роста этих флуктуаций, смены «типа поведения» огромного числа элементов системы и возникновения в системе коллективных процессов (мод). В энергодинамике бифуркации объясняются просто закономерным появлением у системы новых степе-

ней свободы *по мере удаления от равновесия*, как это было в примере с возникновением прецессии. Это столь же очевидно и неизбежно, как и исчезновение (одной за другой) всех степеней свободы системы по мере наступления в ней полного равновесия.

Справедливости ради следует отметить, что в настоящее время наряду с термодинамикой неравновесных процессов, синергетикой и математической теорией катастроф существуют и другие подходы к процессам самоорганизации. В частности, концептуально весьма близка к энергодинамике концепция колебательных процессов. Возникновение структур, как и волн, объясняется в этой теории наличием положительной обратной связи, как и в радиотехнических устройствах. Эту связь легко себе представить на примере раскачивания качелей, колебания которых вызывают «возмущение» движения других тел. Если при этом «отклик» приходит в одной фазе с процессом, протекающим в данной области системы, происходит усиление процесса. Поэтому такие процессы по аналогии с автоколебаниями иногда называют автоволновыми (А. Жаботинский, 1974, Л. Мандельштам, 1979). Характерный пример – циклические реакции Белоусова–Жаботинского. На первый план здесь выступает независимость характерных пространственных и временных структур от начальных условий, а в некоторых случаях – от краевых условий и геометрических размеров системы.

Важную роль в понимании многих существенных особенностей процессов структурообразования сыграл кибернетический подход, часто противопоставляемый синергетическому как абстрагирующий «от физических основ и конкретных материальных форм». Такого подхода придерживался, в частности, А. Тьюринг (1952), предложивший одну из базовых моделей структурообразования и морфогенеза: систему двух уравнений диффузии, дополненных членами, описывающими реакции между «морфогенами». Он показал, что в такой реакционно-диффузионной системе может существовать как периодическое пространственно неоднородное, так и стационарное распределение концентраций. Таким образом, в неравновесных системах могут возникать самопроизвольные процессы, в которых одна форма энергии переходит в другую, т.е. наряду с разупорядочением одних степеней свободы или частей системы происходят процессы упорядочивания других. В таких случаях замена стационарных сил в математической модели энергодинамики на силы как функции времени позволяет осуществить синтез указанных направлений в теории эволюции.

Перспективность энергодинамического (естественнонаучного в своем существе) подхода к проблемам эволюции обусловлена тем, что в основе любых явлений окружающего нас мира лежат в конечном счете именно упорядоченные процессы переноса и преобразования различных форм энергии. С позиций энергодинамики становится особенно очевидным, что причину упорядочивания биологических и технических систем следует искать не в уменьшении их энтропии, а в использовании ими упорядоченной энергии окружающей среды. Действительно, в соответствии с энергодинамикой вывести систему из равновесия можно только путем совершения над ней упорядоченной работы. Поскольку же способностью к эволюции обладают только неравновесные системы, игнорирование совершаемой системами работы в критериях их эволюции нельзя оценить иначе, чем недоразумение.

В отличие от классической термодинамики энергодинамика рассматривает окружающую среду не только как приемник отработанной (рассеянной) теплоты, но и как существенно неравновесную систему, также обладающую множеством степеней свободы (в т. ч. электрической, магнитной, гравитационной, лучистой, спиновой, химической, поляризационной, ориентационной и т.п.). Она учитывает, что стремление системы к равновесию с такой внешней средой вовсе не означает приближения ее к равновесию в ней самой. Напротив, как было показано на примере равновесия в гравитационном поле, именно в этом стремлении к равновесию всей «расширенной системы» в целом (система плюс окружающая среда) энергодинамика усматривает причину упорядочивания какой-либо ее части и протекания в ней процессов структурообразования. Такие процессы протекают в полном соответствии с общим энергодинамическим критерием равновесия на данном иерархическом уровне строения материи – минимумом упорядоченной энергии расширенной системы.

Покажем теперь, что все три «кита» дарвиновского учения об эволюции – *изменчивость*, *наследственность* и *приспособляемость* – являются следствием энергодинамики в ее приложении к биологическим системам. Рассматривая биологические объекты как неравновесные системы, погруженные в неравновесную окружающую среду, энергодинамика углубляет наши представления о равновесии. Одно дело, когда и система, и окружающая среда однородны (т.е. в них отсутствуют как дальнodelствующиe, так и близкodelствующие силовые поля). Тогда их равновесие соответствует прекращению процессов как в окружающей среде, так и в системе. Условием такого внешнего равновесия является равенство любого потенциала (температуры, давления, химического, электрического и т.п. потенциалов) во всех частях системы и окружающей среды. Результирующие каких-либо сил X_i в этом случае равны нулю, что соответствует *бездействию*. Именно с таким видом внешнего равновесия имеет дело классическая термодинамика. Иного рода равновесие наступает, когда и система, и окружающая среда неоднородны и термодинамические силы X_i в них отличны от нуля. Тогда внешнее равновесие означает их *равнодействие*, что отнюдь не исключает протекания в системе и в окружающей среде внутренних процессов. Таким образом, внешнее равновесие отнюдь не означает наличия полного (внешнего и внутреннего) равновесия. Именно с таким случаем имеет дело термодинамика биологических и экологических процессов. Процессы установления равновесия такого рода адиабатичны и потому не подчиняются энтропийным критериям эволюции и равновесия. Между тем именно эти процессы ответственны за эволюцию биологических систем в направлении установления равновесия между ними и окружающей средой. Стремление к такому равновесию отнюдь не лишает биосистему способности к совершению полезной внешней работы и к внутренним взаимопревращениям энергии. Это и есть *дарвиновская приспособляемость* в ее энергодинамическом понимании. В ходе таких процессов происходит приобретение организмом новых свойств (новых степеней свободы), которые отсутствовали у него в состоянии внутреннего равновесия. Такова термодинамическая причина *изменчивости* организмов. При этом и биосистема, и окружающая среда остаются внутренне неравновесными.

Стремление биосистем к равновесию может оказывать также влияние и на наследственность. Если внешнее равновесие достигнуто хотя бы по одной из степеней свободы, которой располагает биосистема, оно может сохраняться как угодно долго, и, следовательно, может передаваться другим поколениям в соответствии с имеющимися механизмами наследственности. Такова *термодинамическая природа* наследственности. И все эти процессы установления равновесия подчиняются критерию минимума инергии системы соответствующего иерархического уровня.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что термодинамический подход не только не противоречит ни одной из теорий эволюции, но может уточнить ряд их положений. Так, в «синтетической теории эволюции», называемой «неодарвинизмом», энергодинамический подход может дать количественный критерий этой «приспособленности» – удаленность организма от равновесия с окружающей средой. Это соответствует основной концепции этой теории, согласно которой естественный отбор на генном уровне протекает в направлении лучшей адаптации организмов к окружающей среде. В «теории нейтральности» эволюции (Л. Блюменфельд, 1977) энергодинамика может объяснить механизм элиминации (сохранения случайных генетических изменений), поскольку с ее позиций сохраняются лишь те изменения, которые соответствуют убыли инергии открытой системы. В теории «скачкообразной эволюции» («пунктуализме») энергодинамика способна объяснить как относительное постоянство скорости изменения генов, так и скачкообразное возрастание ее при достижении некоторой «критической точки», поскольку она допускает бифуркации и ветвление траекторий процесса. В теории «молекулярной эволюции» энергодинамика способна объяснить изменение состава живых организмов в онтогенезе, поскольку естественное старение сопровождается уменьшением их удельной инергии.

Таким образом, энергодинамика может послужить пробным камнем любой из эволюционных теорий.

Глава 19

ТЕОРИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Понимание основополагающей роли скорости и производительности реальных процессов как одного из основных показателей их эффективности привело к возникновению в термодинамике XX в. наряду с термодинамикой необратимых процессов (ТНП) еще двух направлений, получивших название соответственно «термoeкономики» и «термодинамики при конечном времени» (ТКВ). Первое из них, берущее начало от работ М. Трайбуса и его сотрудников (Tribus, Evans, Crellin, 1966), имеет целью соизмерение экономии текущих затрат на топливо и материалы, обусловленной повышением КПД установки, с потребовавшимися для этого капиталовложениями. Введение в термодинамику элементов экономики изменяет сами критерии эффективности технических систем, поскольку в этом случае условием оптимальности их параметров становится не максимум КПД, а мини-

мум расчетных затрат в технические системы. Это направление, также привлекающее наряду с термодинамикой теорию теплообмена, получило дальнейшее развитие и широкое применение в нашей стране во многом благодаря трудам А. Андриященко и его школы (1974).

Второе направление поставило в качестве первоочередной задачи нахождение условий достижения максимальной экономичности установок с учетом ограниченной длительности контакта рабочего тела энергетических установок с источником и приемником тепла. Именно в рамках этой теории впервые в наиболее общей форме был поставлен вопрос о взаимосвязи мощности (производительности) технических систем с их термодинамической эффективностью, т.е. по существу о предельных возможностях реальных процессов с учетом их необратимости. Однако эта теория в существующем виде пригодна лишь для установок, работающих в режиме максимальной мощности. В этой связи весьма актуальна задача построения более общей теории производительности технических систем, которая включала бы оба указанных направления в качестве частных случаев и находилась в таком же отношении к классической теории тепловых машин, как динамика к статике.

19.1. Синтез энергодинамики с термозкономикой

Отмеченное выше независимое развитие трех направлений современной термодинамики (теории необратимых процессов, термозкономики и термодинамики конечновременных процессов) во многом обусловлено различием критериев эффективности изучаемых ими реальных (нестатических) процессов переноса и преобразования энергии. Для теории необратимых процессов таким критерием является минимум производства энтропии в системе σ_s (Гроот, Мазур, 1964), для термозкономики – минимум расчетных затрат в установку $Z_p = \min$ (А. Андриященко, 1963; М. Трайбус, 1970), а для термодинамики в конечном времени – максимум выходной мощности установки $N_j = \max$ (Barrer, 1982; Руденко, Орлов, 1984). Создание энергодинамики как единой термодинамической теории реальных процессов и предложенная в ее рамках теория подобия силовых и технологических установок позволяют включить в число оптимизируемых параметров нагрузку и производительность таких установок. Это способствует выработке единого критерия эффективности силовых и технологических установок и создания на этой основе теории производительности технических систем, учитывающей не только термодинамические, но и режимные и стоимостные факторы.

Примем в качестве целевой функции при оптимизации режимов действующих силовых и технологических установок максимум прибыли Π , определяемой как разность между выручкой D от реализации продукции (без налога на добавленную стоимость и акцизов) и затратами $Z_{пр}$ на производство и реализацию продукции, включаемыми в себестоимость продукции. Если затраты на производство $Z_{пр}$ разделить общепринятым образом на переменные $Z_{п}$, зависящие от объема производства, и условно постоянные Z_c , и отнести переменные затраты к объему производства $\mathcal{E}$, то целевую функцию можно представить в виде:

$$\Pi = D - 3_{\text{пр}} = (c_{\text{п}} - c_{\text{п}})\mathcal{E} - 3_{\text{с}} = \max, \quad (19.1.1)$$

где $c_{\text{п}}$ – цена единицы готовой продукции; $c_{\text{п}}$ – переменная составляющая себестоимости единицы продукции.

Рассмотрим это выражение совместно с обобщенными зависимостями между мощностью и производительностью установки, предлагаемыми теорией их подобия. Рассмотрим для конкретности силовую установку, вырабатывающую один вид продукции – электроэнергию. Тогда $\mathcal{E} = N\tau$ (где N – средняя мощность установки, τ – число часов ее работы); $c_{\text{п}}$ – отпускная цена электроэнергии, руб/кВтч); $c_{\text{т}}$ – величина, близкая к топливной составляющей себестоимости электроэнергии, руб/кВтч). Представляя топливную составляющую себестоимости $c_{\text{п}}$ в виде произведения цены топлива $c_{\text{т}}$ руб/кг на его удельный расход $b_{\text{т}}$, кг/кВтч, и, представляя последний через его минимальное (теоретическое) значение $b_{\text{т}}^0$ (соответствующее $\eta_N = 1$) соотношением $b_{\text{т}} = b_{\text{т}}^0 / \eta_N$, придадим целевой функции вид:

$$\Pi = (c_{\text{п}} - b_{\text{т}} c_{\text{т}}) N \tau - 3_{\text{с}} = \max. \quad (19.1.2)$$

Выразим теперь эту целевую функцию через нагрузку установки B , используя обобщенные зависимости ее мощности N и кпд η_N от критерия нагрузки (14.4.8):

$$\Pi = [(c_{\text{п}} - b_{\text{т}}^0 c_{\text{т}})(1 + 1/B\Phi)/(1 - B)] N_{\text{max}} B(1 - B) - 3_{\text{с}}. \quad (19.1.3)$$

Максимизируя это выражение как функцию нагрузки B путем приравнивания ее производной нулю, после некоторых преобразований получим:

$$B_{\text{опт}} = 0.5(1 - \eta_N c_{\text{т}}), \quad (19.1.4)$$

где $c_{\text{т}} = c_{\text{п}}/c_{\text{п}}$ – доля топливной составляющей в цене электроэнергии.

Подставляя (19.1.4) в соотношение (14.5.4), найдем выражение экономически наиболее выгодной мощности установки:

$$N_{\text{опт}}/N_{\text{max}} = 1 - (\eta_N c_{\text{т}})^2. \quad (19.1.5)$$

Согласно этому выражению, номинальная мощность тем ближе к максимальной, чем меньше топливная составляющая цены электроэнергии (а в более общем случае – переменная составляющая затрат в цене продукции) и чем менее экономична установка. Для большей наглядности зависимости (19.1.4) и (19.1.5) представлены на рис. 19.1. Здесь по оси абсцисс отложены значения комплекса $\eta_N c_{\text{т}}$, изменяющегося от нуля до единицы, а по оси ординат – экономически наиболее выгодные относительные нагрузки и мощности силовых и технологических установок. Как следует из рисунка, при $c_{\text{т}} \rightarrow 0$ или $\eta_N \rightarrow 0$ оптимальная нагрузка $N_{\text{опт}} \rightarrow N_{\text{max}}$. Этот результат характерен для установок на возобновляемых источниках энергии (ГЭС, приливные, волновые, ветровые, солнечные и геотермальные электростанции)

и соответствует критериям эффективности термодинамики при конечном времени. Напротив, при пренебрежении стоимостными факторами ($c_T \approx 0$) наиболее выгодными оказываются квазистатические процессы ($B \approx 0$). Этот результат соответствует подходу с позиций классической термодинамики, где единственным критерием является КПД установки. Промежуточное положение занимают установки, имеющие значительную долю переменных затрат. Например, для ТЭС, обладающих мощностным КПД $\eta_N \approx 0.45$ и имеющих топливную составляющую цены продукции $c_T \approx 0.6$, оптимальная нагрузка $B_{\text{опт}}$ равна 0.36 и близка к номинальной, соответствующей наивысшей экономичности установки с коэффициентом добротности $\Phi \approx 4.5$ (рис. 14.2). Этот результат соответствует критериям эффективности энергодинамики, поскольку для установки с заданной производительностью (работающей по заданному графику нагрузки) максимум прибыли соответствует режимам с минимальными удельными расходами топлива $b_T = \min$. Тем самым энергодинамика как бы «перекидывает мостик» между классической термодинамикой, термоэкономикой и термодинамикой конечноремесленных процессов, позволяя в дальнейшем поставить вопрос о нахождении оптимальных режимов работы различных типов силовых и технологических установок.

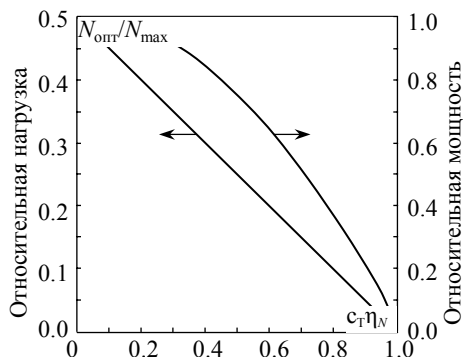


Рис. 19.1. Экономически наимыгоднейшие режимы силовых и технологических установок.

19.2. Номинальные режимы работы энергоустановок

Включение нагрузки в число оптимизируемых факторов позволило установить, что максимум эффективности разного рода силовых и технологических установок далеко не всегда соответствует максимуму их мощности. В частности, для большой группы теплоэнергетических установок, работающих по заданному графику нагрузок, $B_{\text{опт}}$ соответствует номинальным режимам (с минимальным расходом топлива). Это обуславливает необходимость оптимального распределения нагрузок между энергоблоками ТЭС. Решение этой весьма трудоемкой задачи значительно облегчается благодаря существованию универсальных нагрузочных характеристик энергопреобразующих систем и возможности построения на их основе индивидуальных нагрузочных характеристик разного типа энергоблоков при ограниченном объеме информации. В настоящее время для этого необходимо располагать данными натурных испытаний всех энергоблоков или агрегатов на всех режимах их работы. Получение таких характеристик требует значительных затрат времени и средств, поэтому такого рода испытания проводятся крайне редко, а их результаты зачастую устаревают уже в период между капитальными ремонтами. Кроме того, расчеты прироста расхода топлива на единицу увеличения мощно-

сти установки на любом режиме ее работы, лежащие в основе существующих методов распределения нагрузок, столь сложны и трудоемки, что их использование далеко не всегда окупается. Поэтому на практике приходится руководствоваться известным принципом, согласно которому нагружать в первую очередь следует более экономичные установки. Между тем это положение оправдывается далеко не всегда. Предположим, что на тепловой электростанции имеются два энергоблока одинаковой установленной мощности с коэффициентами добротности $\Phi = 4.7$ и 3.0 . Тогда в соответствии с критериальным уравнением (14.4.8) увеличение относительной нагрузки первого энергоблока с 0.2 до 0.3 повышает его мощностной кпд η_N с 0.387 до 0.409 , т.е. на 0.022 , в то время как для менее экономичной установки с $\Phi = 3.0$ этот кпд повышается уже с 0.30 до 0.331 , т.е. на 0.031 . Следовательно, нагружение второго энергоблока даст больший абсолютный и относительный прирост экономичности всей ТЭС и меньший прирост расхода топлива на ней. Иными словами, все зависит от положения рабочей точки на универсальных нагрузочных характеристиках установки. Рис. 14.2 наглядно демонстрирует это положение. Например, увеличение нагрузки установки, работающей при максимальном η_N , может вызвать даже понижение ее экономичности, в то время как для другой установки, работающей с нагрузками, существенно меньшими номинальной, вызовет его резкое увеличение. В этом плане визуализация режимов работы агрегатов энергосистемы в виде массива рабочих точек на универсальной характеристике типа рис. 14.2 облегчает решение поставленной задачи, позволяя при разумной погрешности прогностических оценок сократить затраты на проведение соответствующих испытаний и расчетов.

В качестве примера построения и использования индивидуальных нагрузочных характеристик рассмотрим произвольную конденсационную паротурбинную установку (ПТУ). Построить индивидуальную нагрузочную характеристику такой установки в линейном приближении можно на основе данных о его работе на одном из режимов с последующим восстановлением характера кривых кпд и мощности на основе критериальных зависимостей или универсальных кривых. Найти рабочую точку на диаграмме рис. 14.2 можно несколькими способами. Во-первых, это можно сделать по регистрируемым данным о средней нагрузке энергоблока за какой-либо период времени и расходах условного топлива за этот период, что позволяет рассчитать удельные расходы условного топлива b_s и затем по известной эксергии его e_t найти эксергетический кпд установки $\eta_N = 3600/b_s e_t$. Величину относительной нагрузки B можно найти при этом в соответствии с выражением (19.1.4) как отношение токов генератора в текущем режиме и режиме короткого замыкания. Например, для генераторов серии ТФ мощностью 63 МВт номинальный ток и ток короткого замыкания составляют соответственно 7210 и 24000 А, т.е. их относительная нагрузка в номинальном режиме составляет 0.3 . Наконец, рабочую точку можно найти также по известному коэффициенту добротности установки Φ , который можно оценить на основе регистрируемых параметров цикла энергетической установки. Пусть, например, паротурбинная установка работает при среднетермодинамических температурах теплоисточника (продуктов сгорания топлива) и теплоприемника (циркуляционной

воды), равных соответственно $T_{\text{г}} = 1120 \text{ К}$ и $T_{\text{х}} = 295 \text{ К}$. Если среднетермодинамические температуры подвода и отвода тепла в цикле составляют при этом $\bar{T}_1 = 625 \text{ К}$ и $\bar{T}_2 = 305 \text{ К}$, а относительный эффективный кпд турбин $\eta_{\text{ое}} = 0.87$, то, пренебрегая работой питательных насосов, коэффициент добротности установки в целом можно оценить в линейном приближении, заменяя соотношение сопротивлений соотношением соответствующих интегральных сил. Произведя вычисления, найдем в соответствии с (18.3.6) значение критерия добротности рассматриваемой ПТУ $\Phi = 4.57$. Для этого значения наиболее экономичная нагрузка составляет согласно (14.5.1) $B_{\text{н}} = 0.297$, а максимальное значение мощностного кпд $\eta_{\text{Н}} = 0.40$. Таким образом, достаточно простые расчеты позволяют оценить критерий добротности действующей установки и по нему построить (в линейном приближении) всю нагрузочную характеристику установки, не прибегая к дополнительным экспериментам. Тем самым экспресс-методы на основе теории подобия переводят вопрос об оптимальном распределении нагрузок в практическое русло.

19.3. Оптимальная степень перегрузки силовых и технологических установок

Выше мы рассмотрели случаи, когда максимуму экономической эффективности эксплуатации силовых и технологических установок соответствовали режимы их работы с максимальными или близкими к ним относительными нагрузками. Однако в соответствии с рис. 14.2 между режимами с максимальной мощностью и максимальной экономичностью, обычно принимаемыми за номинальные, лежит еще довольно широкая область режимов, которые можно назвать перегрузочными или форсированными. Такие режимы весьма характерны для установок наземного, водного, воздушного и космического транспорта. Встречаются они и в стационарных силовых установках, ориентированных на работу в неустановившемся графике нагрузок. Однако выбору оптимальной степени форсажа до настоящего времени не уделялось должного внимания. В энергетике это объясняется близостью номинальных режимов энергоблоков к их предельной мощности (так, по правилам технической эксплуатации длительность перегрузочных режимов работы электрогенераторов составляет от нескольких секунд до нескольких минут); в других случаях интерес ограничивается из-за работы энергооборудования по заданному графику нагрузок или невозможности применить для их анализа математический аппарат термодинамики в конечном времени. Тем больший интерес представляет рассмотрение этих вопросов с позиции энергодинамики.

Согласно выражению (19.1.4), экономически наивыгоднейшая нагрузка $B_{\text{опт}}$ в условиях предельно высокой топливной составляющей затрат $c_{\text{т}} = 1$ определяется исключительно величиной кпд установки и соответствуют минимальному расходу топлива. Такие нагрузки обычно принимаются за номинальные $B_{\text{н}}$. Для них отношение $B_{\text{опт}}/B_{\text{н}}$ равно, очевидно, единице. С уменьшением $c_{\text{т}}$ в условиях $\Phi = \text{const}$ (и, следовательно, неизменной величине $B_{\text{н}}$ и η_{ex} на номинальном режиме) оптимальные нагрузки

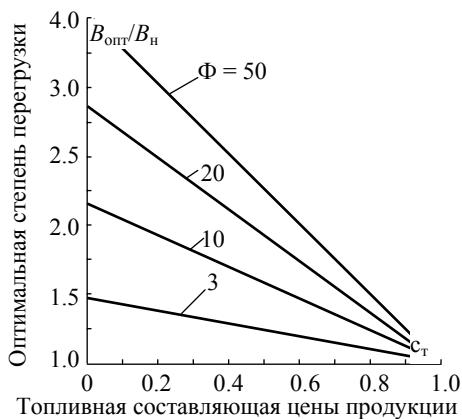
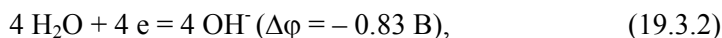
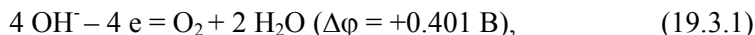


Рис. 19.2. Оптимальная степень перегрузки силовых и технологических установок.

возрастают, и становится экономически оправданной работа установок с нагрузками, превышающими номинальные, т.е. в режиме так называемого форсажа. Экономически наиболее выгодная степень форсажа, оцениваемая отношением $B_{\text{опт}}/B_n$, может быть найдена по выражению (19.1.4) и для большей общности выражена в функции критерия добротности Φ . Такая зависимость представлена на рис. 19.2. Согласно изображенным на ней обобщенным графикам, экономически обоснованная степень перегрузки силовых и технологических установок возрастает с увеличением их

добротности. Если, например, для паротурбинных установок с добротностью $\Phi = 3 \dots 4$ при топливной составляющей цены электроэнергии $c_t \approx 0.5$ экономически наиболее выгодная степень перегрузки составляет 1.25...1.35 (что при $\eta_N \approx 0.4$ в соответствии с (6.7.4) означает ее перегрузку по мощности всего на 4.1%), то для высокоэкономичных технологических установок задача использования перегрузочных режимов является весьма актуальной.

В качестве конкретного примера рассмотрим электролизную установку для получения водорода и кислорода из воды (ЭЛУ), эксергетический анализ которой приведен в работе Нестерова (1980). Установка состоит из батареи электролизных элементов (БЭЭ), блоков сепарации газожидкостных растворов, очистки и осушки электролизных газов (СОО), теплообменников (ТО) и насосов (Н). Подводимая к установке мощность включает в себя затраты электроэнергии N_e и потоки упорядоченной (технически пригодной) энергии с исходными реагентами. Производительность установки в целом характеризуется количеством выработанных кислорода и водорода. Ее энергетическим эквивалентом является мощность N_j , определяемая потоками упорядоченной энергии продуктов электролиза и теплоносителей. В рассматриваемой схеме вода подается в установку извне, а газы удаляются из батареи вместе с электролитом. Мощность установки $N_j = 1500$ Вт, напряжение на элементах батареи — 1.95 В. Температура и давление окружающей среды $T_o = 298$ К, $p_o = 0.1013$ МПа. Для выражения режима такой установки в терминах теории подобия рассмотрим электрохимические реакции, протекающие в анодной и катодной частях электролизных элементов:



где $\Delta\phi$ — разность потенциалов на соответствующем электроде; e — обозначение электрона как компонента системы.

Как следует из (19.3.1) и (19.3.2), ЭДС данной реакции равна 1.23 В, что соответствует мощностному КПД батареи элементов $\eta_N = 0.63$ (более

детальный расчет дает значение $\eta_N = 0.621$. При этом потери напряжения на внутреннем сопротивлении элементов составляют 0.72 В, что соответствует относительной нагрузке $B = 0.72 / 1.95 = 0.37$. Такими показателями обладает, согласно универсальным нагрузочным характеристикам, установка с коэффициентом добротности $\Phi \approx 50$. Для нее в соответствии с рис. 14.2 оптимальная степень перегрузки составляет при $c_t \approx 0.4 \div 0.5$ величину 2.5...2.25. Фактически установка работает с еще большим перегрузом. Действительно, для установки с $\Phi \approx 50$ в соответствии с универсальными характеристиками номинальному режиму отвечает относительная нагрузка $B \approx 0.12$ и $\eta_N = 0.77$. Таким образом, рассматриваемая установка фактически работает в режиме с трехкратной перегрузкой по отношению к наиболее экономичному режиму, что экономически оправдано лишь при невысокой цене электроэнергии ($c_t \approx 0.2$). Следовательно, у данной установки имеются некоторые резервы повышения экономичности. Во всяком случае, данный пример свидетельствует о целесообразности изменять режимы работы технологических установок в соответствии с конъюнктурой цен на готовую продукцию и на электроэнергию. Учет этого обстоятельства в условиях рыночной экономики может стать дополнительным стимулом для поддержания оптимальных режимов работы оборудования и модернизации действующих силовых и технологических установок с целью расширения их перегрузочных возможностей в условиях дефицита готовой продукции.

19.4. Режимы «крейсерской скорости» транспортных установок

Для довольно широкого круга транспортных установок максимум их эффективности, найденный из условия (19.1.4), уже не соответствует максимуму мощности их силовых установок. Дело в том, что увеличение мощности влечет за собой возрастание расхода топлива и его запаса, необходимого для доставки определенного груза в режиме автономного плавания или полета, что приводит к соответственному уменьшению полезного груза, перевозимого этими установками, т.е. к снижению ее производительности. Вызванное этим уменьшение прибыли от эксплуатации транспортного средства может быть учтено в выражении (19.1.2) соответствующим увеличением затрат на перевозку самого топлива. В этом случае в (19.1.2) наряду с членом $b_t c_t$, характеризующим топливную составляющую переменных затрат, появится дополнительное слагаемое затрат, пропорциональное энергозатратам на перевозку с коэффициентом пропорциональности, равным цене перевозки единицы количества топлива $c_{пт}$:

$$\Pi = [c_{п} - b_t(c_t + c_{пт})] N \tau - 3_c = \max. \quad (19.4.1)$$

Вследствие этого оптимальная нагрузка транспортных силовых установок, определяемая выражением (19.1.4), несколько снизится по сравнению с режимом максимальной мощности, и будет соответствовать понятию крейсерской скорости судна или летательного аппарата, соответствующей минимальному расходу топлива и, следовательно, минимальной массе самого транспортного средства. Очевидно, что при заданной мощности сило-

вой установки минимум массы транспортного средства обеспечивает перевозку максимального количества перевозимого груза, т.е. соответствует его максимальной производительности. Поэтому задача минимизации массы транспортных установок при их проектировании и эксплуатации является одной из важнейших. Особое значение приобретает этот вопрос для установок космического транспорта, где величина перевозимого полезного груза зачастую определяет дальность и длительность полета, т.е. саму возможность реализации конкретных космических программ.

В качестве примера рассмотрим задачу минимизации общей массы космического корабля, исходя из единственного требования доставки заданного полезного груза по заданной траектории (Эткин, 1996). Такой подход предполагает задание так называемой характеристической скорости полета космического корабля v , представляющей собой сумму абсолютных значений приращений Δv_i скорости его полета на отдельных участках траектории. Для космических кораблей, стартующих с орбиты спутника, эта скорость отсчитывается обычно от орбитальной скорости и определяется формулой Циолковского :

$$v = w \ln(M_k/M_0) , \quad (19.4.2)$$

где M_k , M_0 – начальная и конечная масса летательного аппарата (при включении и выключении двигателей); w – скорость реактивной струи, предполагаемая постоянной.

Поскольку $M_0 = M_d + M_n = M_k - M_t$, то из соотношения (19.4.2) находим:

$$M_t = (M_d + M_n) [\exp(v/w) - 1] . \quad (19.4.3)$$

В таком случае полная масса космического аппарата равна

$$M_k = (M_d + M_n) \exp(v/w) . \quad (19.4.4)$$

Выразим теперь M_d через удельную (отнесенную к кинетической энергии реактивной струи) массу двигательной установки $\gamma = 2M_d/Gw_c^2$. Тогда

$$M_k = (\gamma Gw_c^2/2) \exp(v/w) + M_n \exp(v/w) . \quad (19.4.5)$$

Приравнивая нулю производную от этого выражения по скорости w в предположении постоянства величин v , G , γ и M_n , получим:

$$2w - v - M_n v/w^2 G \gamma = 0 . \quad (19.4.6)$$

Вводя для удобства долю полезного груза $\rho_n = M_n/M_d^{\text{опт}}$ как отношение его массы M_n к оптимальной массе двигательной установки (при $w = w_{\text{опт}}$) и учитывая, что $2M_n v / G \gamma w_{\text{опт}}^2 = \rho_n v$, получаем окончательно:

$$(w/v)_{\text{опт}} = (1 + \rho_n)/2 \text{ или } R_{\text{уд}}^{\text{опт}} = (1 + \rho_n)v/2g, \quad (19.4.7)$$

где $R_{уд} = w/g$ – так называемая удельная тяга реактивных двигателей (g – величина ускорения свободного падения).

Согласно этому выражению, оптимальная величина удельной тяги $R_{уд}^{опт}$ в условиях v , G , γ и $M_{п} = \text{const}$ не зависит от длительности полета, кпд двигательной установки и ее удельной массы, определяясь исключительно траекторией полета (величиной v) и долей полезного груза. Этот результат явился следствием более общей постановки задачи, не предполагающей постоянства мощности двигательной установки N , ее полной тяги R и заданной длительности полета τ и требующей минимального объема исходных данных. Столь же общий характер имеет и ее решение (19.4.1) и (19.4.2), которое справедливо независимо от типа реактивного двигателя, его конструктивных и весовых характеристик. Вместе с тем такой подход к выбору величины $R_{уд}^{опт}$ оставляет достаточную свободу выбора мощности двигательной установки $N_p = Gw^2/2$, расхода рабочего тела G и полной тяги двигателя R , а следовательно, и времени его активной работы τ . Характерно, что значение $R_{уд}^{опт}$, определяемое выражением (19.4.2), значительно ниже найденного в условиях постоянства полной тяги электрореактивной двигательной установки R и заданной длительности активного полета τ и существенно ближе к оптимальному соотношению скоростей истечения и полета $(w/v)_{опт}$, равному единице, соответствующему максимальному значению мощностного кпд реактивных двигателей.

Характер взаимосвязи между массой космического аппарата M_k , массой полезного груза $M_{п}$ и соотношением скоростей w/v , соответствующий выражению (19.4.5), показан на рис. 19.3. Для большей общности величины M_k и $M_{п}$ отнесены в нем к оптимальной массе корабля $M_{ко}$, рассчитанной по выражению (19.4.5) в отсутствие полезного груза при оптимальном для этого случая соотношении $(w/v)_{опт} = 1/2$. Как следует из рисунка, минимум отношения $M_k/M_{ко}$ (оптимум величины $R_{уд} = w/g$) с ростом доли полезного груза смещается, как этого и следовало ожидать, в сторону больших значений скорости истечения. Однако отклонение от оптимального соотношения w/v приводит при принятых условиях к более резкому возрастанию величины $M_k/M_{ко}$, чем в условиях постоянства тяги двигателей. Особенно резко возрастает масса космического аппарата при достижении отношением w/v некоторого минимального значения, что указывает на нецелесообразность применения двигателей с удельной тягой, меньшей этой величины. Например, для полетов на Венеру или Марс (для которых минимальная величина характеристической скорости равна 3.7...3.8 км/с (Фаворский и др., 1970) при массе полезного груза $M_{п} = M_{д}^{опт}$ применение ЖРД на компонентах типа «кислород–бензин» или «азотная кислота–керосин» (с удельной

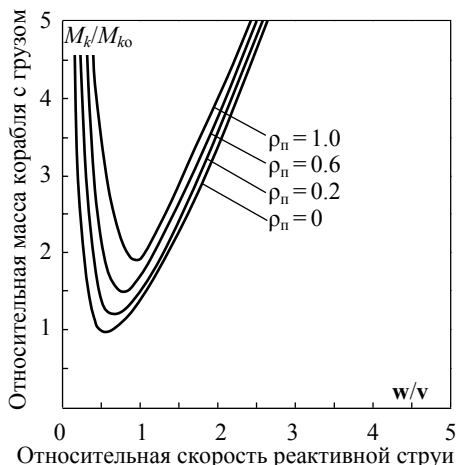


Рис. 19.3. К оптимизации удельной тяги и полезного груза космических кораблей.

тягой 260–300 с) с возвращением корабля практически исключается. Для таких целей уже необходимо применение других типов двигателей, в частности ядерных ракетных двигателей (ЯРД), удельные тяги которых, например, на водороде определяются величиной 750 – 800 с. Полученные здесь более общие соотношения между весовыми и скоростными параметрами космических аппаратов могут быть полезны также при определении диапазона необходимых значений удельной и полной тяги, типа и мощности энергетической установки, а также ряда других параметров РКД для конкретных космических проектов.

19.5. Условия достижения максимальной мощности теплоэнергетических установок

Классическая термодинамика, как известно, поставила и решила задачу нахождения термодинамических циклов с максимальной экономичностью (с максимальным термическим кпд или коэффициентом трансформации тепла) в заданном интервале температур. Ими являются, как известно, идеальные циклы Карно. Характерным результатом классической термодинамики является также вывод о том, что максимальный кпд обратимых тепловых машин не зависит от свойств рабочего тела (уравнения его состояния) и определяется исключительно интервалом температур, в котором осуществляется цикл. Однако продолжительность реальных термодинамических процессов конечна, а их эффективность зависит не только от степени совершенства процессов преобразования теплоты в работу, но и от интенсивности теплообмена между рабочим телом и источниками тепла. Поэтому термодинамические оценки эффективности реальных циклов являются всегда завышенными. Это ставит задачу выявления предельных возможностей реальных процессов с учетом не только температур источников тепла, но и коэффициентов теплопереноса, продолжительности цикла в целом и его отдельных стадий, средней за цикл мощности и т.д. Такая постановка задачи была впервые предложена Курзоном и Алборном, которые рассмотрели условия построения цикла Карно, обеспечивающего максимальную среднюю за цикл мощность N при температурах источника и приемника тепла, равных $T_{\text{и}}$ и $T_{\text{х}}$. В этой задаче рабочее тело получает и отдает тепло при постоянных температурах $T_1 < T_{\text{и}}$ и $T_2 > T_{\text{х}}$. (Curson, Ahlborn, 1975). При этом ищутся оптимальные значения этих температур, соответствующие максимальной мощности цикла при длительности контакта рабочего тела с источниками соответственно $t_{\text{и}}$ и $t_{\text{х}}$, когда потоки тепла между ними задаются линейными законами вида:

$$J_q' = L_{\text{и}}(T_{\text{и}} - T_1) ; J_q'' = L_{\text{х}}(T_2 - T_{\text{х}}) , \quad (19.5.1)$$

где $L_{\text{и}}$, $L_{\text{х}}$ – постоянные коэффициенты теплопереноса.

Задавшись фиксированными значениями параметров $t_{\text{и}}$ и $t_{\text{х}}$, удовлетворяющими ограничениям $J_q'/T_1 + J_q''/T_2 = 0$ (вытекающим из цикличности изменения энтропии), авторы записывают среднюю за цикл длительностью $t_{\text{и}} + t_{\text{х}} = t$ мощность $N = (J_q' t_{\text{и}} + J_q'' t_{\text{х}})/t$ как функцию этих параметров и нахо-

дят максимум этой функции с учетом указанных ограничений. При этом термический КПД, соответствующий максимальной мощности цикла $N_{\max}$, определяется соотношением:

$$\eta_i^{\text{опт}} = 1 - \sqrt{T_x / T_{\text{и}}} . \quad (19.5.2)$$

Как видим, оптимальный термический КПД такого цикла при заданных значениях коэффициентов теплопереноса $L_{\text{и}}$, L_x и максимальной мощности значительно ниже КПД идеального цикла Карно.

Для многих работ в области термодинамики конечновременных процессов характерен учет разного рода ограничений: на минимальный и максимальный объемы рабочего тела (Curson, 1975; Rubin, 1980), на скорость изменения объема (Salamon, Nitzan, 1980), на ускорение движения поршня в ДВС (Band, Kafry, 1981), на количество тепла $Q_{\text{и}}$, получаемого от горячего источника (Rubin, 1979; Band, 1982) и т.д. Большое число работ в этой области посвящено исследованию систем, в которых поток тепла от горячего источника к рабочему телу считается заданным в виде некоторой функции времени $J_q(t)$ (Salamon, 1981; Fairen, 1982). Следует заметить, что уже в 1980 г. во Франции вышел первый обзор работ в области термодинамики конечновременных процессов (Bagger, 1982). В нем отмечается, что учет фактора времени при оптимизации циклов тепловых машин позволяет оценить эффективность реальных установок, относя их показатели к предельным показателям необратимых циклов, имеющих ту же мощность, те же коэффициенты теплопереноса, ту же продолжительность и т.п. Таким образом, термодинамика при конечном времени (ТКВ) выявляет предельные возможности необратимых процессов преобразования энергии в тепловых машинах при конечной длительности процессов подвода и отвода тепла (и, как следствие, конечной длительности цикла), а также при наличии различных ограничений на параметры установок. Ее методы с успехом начинают применяться для оценки эффективности не только тепловых машин, но и технологических установок, в частности, фотогальванических установок и установок по разложению воды на кислород и водород (Dung, 1982). Известны попытки оптимизировать этим методом химическую эффективность трубчатого реактора (Ondrechem, 1980), а также выходную мощность пульсирующего лазера (Keren, 1982) и установки, использующих лучистую энергию (Adler, 1981; Mozurkewich, 1983). Таким образом, область применения термодинамики при конечном времени быстро расширяется (Linden, 1992). Этому способствует не только потребность в уточнении предельных возможностей термодинамических процессов. Постановка проблемы в этой теории меняет сами критерии эффективности тепловых машин и технологических установок, приближая их к реальности. Вместе с тем следует отметить, что термодинамика конечно-временных процессов рассматривает только так называемые внешне необратимые циклы, в которых сами процессы, образующие цикл, считаются равновесными (внутренне обратимыми). Такая непоследовательность объясняется тем, что ТКВ привлекает уравнения переноса, оперирующие скоростью процесса, извне, из теории теплообмена. Время и производительность процесса по-прежнему не входят в уравнения термодинамики конечновременных процессов, ко-

торая, таким образом, не в состоянии описать кинетику процессов перехода термодинамических систем из одного неравновесного состояния в другое (т.е. движение таких систем). Далее, эта теория базируется исключительно на методе циклов и потому неприменима к анализу установок, осуществляющих прямое преобразование тепловой энергии, а также к машинам поточного типа. Кроме того, она не рассматривает кинетику самого процесса энергопревращения, считая, что длительность произвольного цикла в ТКВ складывается только из времен подвода и отвода тепла. Отсутствие единства в подходах к анализу рассеяния энергии в процессах переноса и преобразования энергии существенно ограничивает круг задач, решаемых методами ТКВ. В этом отношении заметными преимуществами обладает синтез термодинамики и экономики – «термоэкономика». Это направление в термодинамике XX в. имеет целью соизмерение экономии текущих затрат на топливо и материалы, обусловленной повышением КПД установки, с потребовавшимися для этого капиталовложениями. Вместе с тем нельзя не отметить, что необратимость процессов совершения полезной работы и в термоэкономике учитывается не на основе изучения их кинетики, а путем введения постоянных относительных КПД этих процессов, т.е. без учета взаимосвязи мощности и экономичности технических систем. Отсюда вытекает задача введения фактора производительности (полезной мощности) реальных процессов непосредственно в уравнения термодинамики в качестве термодинамической переменной наряду со временем и скоростью процесса. Такая задача решена в рамках энергодинамики, которая не исключает из рассмотрения необратимую часть реального явления (как в псевдотермостатике Томсона) или его обратимую часть (как в квази-термодинамике Онсагера) и может быть применена к исследованию процессов с любой степенью необратимости.

Как было показано выше, в поисках условий достижения максимальной мощности циклов ТКВ исходит из обычных для термостатики представлений о возможности изменять длительность процессов подвода и отвода тепла в циклах Δt_1 и Δt_2 , и включая их в число оптимизируемых параметров (Curson, Ahlborn, 1975). При этом оптимальная длительность контакта рабочего тела с теплоисточником и теплоприемником оказывается зависимой от коэффициентов теплопереноса. Однако эти представления оказываются неверными, когда рассматривается установившийся процесс преобразования энергии в теплоэнергетической установке. Как было показано выше, необходимым условием совершения полезной работы является наличие «транзитного» (пересекающего систему без изменений) потока соответствующего энергоносителя. Для тепловых машин это выражается в условии равенства полных потоков энтропии на их входе и выходе $J_s' = -J_s''$ (14.2.7). Сопоставляя это условие с выражением (14.2.6) и учитывая что в любом цикле $\Delta S_1 = -\Delta S_2$, приходим к выводу о равенстве в установившемся режиме длительностей контактов рабочего тела с горячим и холодным источниками:

$$\Delta t_1 = \Delta S_1 / J_s' = \Delta S_2 / J_s'' = \Delta t_2. \quad (19.5.3)$$

Таким образом, в отличие от ТКВ, энергодинамика вводит дополнительное условие $\Delta t_1 = \Delta t_2$. Это приводит к тому, что температуры подвода и

отвода тепла в цикле T_1 и T_2 оказываются взаимосвязанными. Чтобы вскрыть эту взаимосвязь, учтем установленную в предыдущей главе тождественность среднетермодинамических температур в процессах подвода и отвода тепла $\bar{T}_1$ и $\bar{T}_2$ среднеинтегральными температурами потоков тепла на входе и выходе установки T'' и T''' . Это позволяет выразить термический кпд произвольного цикла через параметры потока тепла:

$$\eta_t = 1 - \bar{T}_2/\bar{T}_1 = 1 - T''/T' = 1 - J_q''/J_q'. \quad (19.5.4)$$

Представляя на этом основании феноменологические законы переноса тепла между источниками с температурами T_r , T_x и рабочим телом в цикле в виде

$$T_r - T_1 = R_r J_q'; \quad T_2 - T_x = R_x J_q'', \quad (19.5.5)$$

где R_r , R_x – полные термические сопротивления теплообмену со стороны теплоисточника и теплоприемника, легко установить, что температурные напоры со стороны теплоисточника и теплоприемника связаны с термическими сопротивлениями соотношением:

$$(T_2 - T_x)/(T_r - T_1) = (1 - \eta_t) R_x/R_r. \quad (19.5.6)$$

Раскрывая выражение η_t , легко установить взаимосвязь температур подвода и отвода тепла (В. Эткин, 1991):

$$T_2 = T_1 T_x / [T_1 (1 + R_x/R_r) - T_r R_x/R_r]. \quad (19.5.7)$$

Существование этой взаимосвязи требует коррекции условий достижения максимальной мощности циклов. Рассмотрим в качестве примера задачу нахождения оптимальной (по условиям извлечения максимальной мощности) температуры подвода тепла в циклах АЭС на насыщенном паре (Калафати, 1963). Пусть теплосъем с легководного ядерного реактора J_q' ограничивается температурой тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) $T_{\max}$. Тогда теоретическая мощность установки N_j , определяемая произведением потока тепла от горячего источника J_q' на термический кпд цикла АЭС $\eta_t = 1 - T_2/T_1$, где T_1 , T_2 – среднеинтегральные температуры подвода и отвода тепла в цикле АЭС, будет иметь максимум вследствие ухудшения кпд по мере увеличения потока тепла от горячего источника J_q' . Примем вслед за упомянутой работой, что усредненная по поверхности теплообмена температура тождественна среднеинтегральной температуре подвода тепла к рабочему телу $\bar{T}_1$ (так что $J_q' = (T_r - T_1)/R_r$, где T_r , R_r – среднеинтегральная температура поверхности тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и термическое сопротивление процессу переноса тепла от горячего источника к рабочему телу). Примем также, что коэффициент неравномерности распределения тепловыделения и температуры по высоте ТВЭЛов $k_p = (T_r - T_1)/(T_{\max} - T_1)$ не зависит от мощности. Тогда выражение мощности АЭС примет вид:

$$N_j = J_q' \eta_t = k_p (T_{\max} - T_1) (1 - \bar{T}_2/\bar{T}_1)/R_r. \quad (19.5.8)$$

Рассматривая это выражение как функцию начальной температуры цикла T_1 и учитывая уравнение связи (19.5.7), после ряда преобразований с учетом постоянства T_r и T_x найдем оптимальные значения температуры подвода и отвода тепла в циклах максимальной мощности (Эткин, 1997):

$$T_1^{\text{опт}} = (\sqrt{\overline{T_r T_x}} + T_r R_x / R_r) / (1 + R_x / R_r), \quad (19.5.9)$$

$$T_2^{\text{опт}} = (T_x + \sqrt{\overline{T_r T_x}} R_x / R_r) / (1 + R_x / R_r). \quad (19.5.10)$$

Эти выражения отличаются от полученных в рамках термодинамики при конечном времени степенью влияния отношения R_x / R_r . Нетрудно установить, что это отношение характеризует взаимосвязь температур подвода и отвода тепла в произвольном цикле. Действительно, рассматривая T_2 как функцию T_1 и дифференцируя (19.5.10) в условиях постоянства R_x / R_r и с учетом независимости $\eta_i^{\text{опт}}$ от этого соотношения, найдем:

$$\partial T_2 / \partial T_1 = -R_x / R_r (1 - \eta_i). \quad (19.5.11)$$

Отсюда следует, что степень взаимосвязи температур подвода и отвода тепла T_1 и T_2 определяется величиной соотношения R_x / R_r . Для иллюстрации того, насколько важен учет взаимосвязи начальных и конечных параметров при оптимизации энергоустановок, рассмотрим конкретный пример определения оптимальных температур подвода и отвода тепла в циклах АЭС с водо-водяными реакторами, для которых ввиду незначительной величины c_r экономически наиболее выгодными являются режимы с максимальной мощностью (Калафати, 1963). Однако в отличие от традиционного подхода к нахождению начальных параметров цикла АЭС максимальной мощности, основанного на обычном допущении постоянства температуры отвода тепла в цикле T_2 , будем исходить из выражения (19.5.11). В расчетах вслед за упомянутым автором принята максимальная температура ТВЭЛов из металлического урана $T_{\text{max}} = 928 \text{ К}$ (650°C) и $T_2 = 302 \text{ К}$, что в соответствии с (19.5.2) дает значение $T_1^{\text{опт}} = \sqrt{T_{\text{max}} T_2} = (928 \cdot 302)^{0.5} = 528 \text{ К}$. Как и в упомянутой работе в расчетах допускается, что коэффициент неравномерности распределения температур по высоте ТВЭЛов при косинусоидальном распределении тепловыделения $k_p = 2/\pi$ не зависит от мощности, что соответствует среднеинтегральной температуре ТВЭЛов как горячего источника $T_r = 782.8 \text{ К}$. Температура холодного источника принята в расчетах равной $T_x \approx 292 \text{ К}$. Результаты таких расчетов для различной величины отношения R_x и R_r представлены на рис. 19.5. Как следует из него, уже при достаточно малых значениях $R_x / R_r \approx 0.05 \dots 0.08$, характерных для АЭС, оптимальная температура отвода тепла значительно превышает обычно принимаемый уровень этой температуры. С увеличением отношения R_x / R_r этот разрыв становится особенно ощутимым. Это обстоятельство указывает на необходимость совместного выбора начальных и конечных параметров циклов энергетических установок с учетом их взаимосвязи. Особое значение приобретает эта взаимосвязь для космических энергетических установок, где

отвод тепла в окружающее пространство осуществляется излучением, а соотношение R_x/R_r возрастает почти на два порядка. Для подтверждения сказанного рассмотрим конкретный пример американской космической станции, разработанной фирмой «Дженерал электрик» (Фаворский и др., 1970). Ее энергетическая паротурбинная установка имеет ядерный реактор с тепловой мощностью $N_T = 8$ МВт, паровую турбину в блоке с генератором полезной электрической мощности $N_3 = 1$ МВт, а также холодильник-излучатель ребристо-трубчатого типа. Энергоустановка имеет два основных жидкометаллических контура. Рабочее тело первого контура – жидкий литий, второго контура – калий. Темпера-

тура калия на входе в турбину 1065°C , на выходе из турбины 704.4°C . Максимально допустимая температура ТВЭЛов 1221°C , температуры калия на входе и выходе реактора соответственно 1037.8 и 1093.3°C , что соответствует среднеинтегральной температуре подвода тепла в цикле $\bar{T}_1 \approx 1324$ К. Термический КПД цикла, соответствующий температуре отвода тепла $\bar{T}_2 = 977.5$ К, равен $\eta_t = 0.26$. Равновесная температура холодильника-излучателя T_x (в отсутствие Q_2), найденная из теплового баланса потока солнечного излучения на поверхность холодильника-излучателя и отвода тепла от него в космическое пространство излучением, составляет по предварительным расчетам 750 К. В этих условиях соотношение сопротивлений R_x/R_r , найденное по выражению (19.5.6), составляет $2.1 \dots 2.2$, что почти на два порядка превышает его обычное значение для наземных ТЭС. Оптимальные температуры подвода и отвода тепла, найденные при этих значениях параметров по выражениям (19.5.6), (19.5.7), составляют $\bar{T}_1^{\text{опт}} = 1350$ К и $\bar{T}_2^{\text{опт}} = 960$ К, что весьма близко к их действительным значениям. Вместе с тем обращает на себя внимание то обстоятельство, что температура отвода тепла в цикле установки оказалась на 210°C выше условной температуры холодного источника. Это подчеркивает необходимость взаимосвязанного поиска оптимальных температур подвода и отвода тепла в циклах энергетических установок.

Рассмотренные здесь примеры показывают, что энергодинамика существенно расширяет сферу применимости термодинамики при конечном времени, позволяя не только распространить ее методы на установки с различной величиной оптимальной нагрузки, но и уточнить при этом ряд вытекающих из нее следствий.

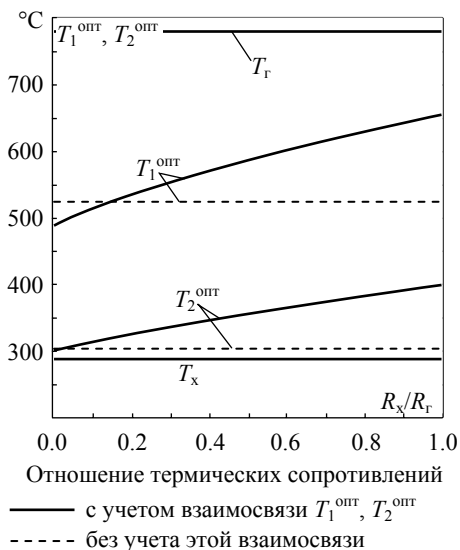


Рис. 19.5. Взаимосвязь температур подвода и отвода тепла в циклах АЭС с ВВЭР.

СИНТЕЗ КЛАССИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

В 1900 г. М. Планк, известный своими работами по термодинамике, сконструировал удачную формулу для распределения энергии в спектре абсолютно черного тела. Для этого он ввел понятие о кванте света, энергия которого E пропорциональна частоте ν излучаемых электромагнитных волн. Развивая идеи М. Планка о квантовании излучения, А. Эйнштейн в 1905 г. предположил, что квантуется не только процесс излучения, но и сама лучистая энергия, заключенная в каком-либо объеме. При этом он представил квант излучения как частицу с энергией $\hbar\nu$ (где $\hbar$ – постоянная Планка), названную впоследствии фотоном. Основываясь на этом, он дал первое теоретическое объяснение экспериментальных зависимостей фотоэффекта. Вслед за этим Н. Бор на основе квантовой модели атома водорода объяснил происхождение спектральных серий Бальмера. Так родилась квантовая механика, которая исходит из того, что законы, которым подчиняются атомы, молекулы и элементарные частицы (т.е. объекты микромира), коренным образом отличаются от классических законов, описывающих поведение макроскопических объектов. Однако и сейчас остается актуальным вопрос, поставленный еще академиком Вавиловым: действительно ли волновая теория оказалась беспомощной перед квантовыми законами действия света?

20.1. Причины дискретного характера процессов в микромире

Одной из причин для отказа от классической волновой теории света явилась проблема устойчивости атома. В соответствии с классической механикой электрон, вращающийся по устойчивой круговой или эллиптической орбите, должен непрерывно излучать энергию в связи с его центростремительным ускорением, что должно привести к его «падению» на ядро. Оставались совершенно неясными и обнаруженные в ряде явлений (фотоэффект, фотолюминесценция, эффект Комптона) свойства света как частицы. К пересмотру сложившихся представлений побуждало и прекрасное соответствие эксперименту формулы излучения Планка.

Как мы сейчас начинаем понимать, этот пересмотр зашел слишком далеко, и энергодинамика лишь подтверждает это. Известно, например, что полная энергия одиночного атома остается неизменной, если движение электрона происходит только под действием центральных сил (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1973). Следовательно, об излучении атомом энергии можно говорить только в том случае, когда на него действуют сторонние (нецентральные) силы, исходящие от окружающих атом полей. Это означает, что с позиций энергодинамики в поиске законов микромира следует рассматривать не одиночный атом (как в модели Н. Бора), а всю совокупность атомов вещества, находящихся во внешних силовых полях, т.е. применять системный подход.

Далее, рассматривая в главе 3 процесс ускорения, мы показали, что движение тела или частицы по криволинейной траектории можно считать

ускоренным только тогда, когда изменяется модуль скорости (т.е. кинетическая энергия). Изменение же направления движения электрона относится к иному классу процессов, названных в энергодинамике ориентационными. Отличие этих процессов состоит в сохранении кинетической энергии. Отсюда следует, что излучение или поглощение атомом энергии возможно только тогда, когда произведение нецентральных сил $\mathbf{F}$ на скорость электрона $\mathbf{v}$ отлично от нуля. При $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v} < 0$ электрон испытывает кратковременное торможение, длительность которого определяется временем действия силы $\mathbf{F}$, т.е. полупериодом электромагнитной волны. Напротив, при совпадении направлений поля и электрона (когда $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v} > 0$) возникает его кратковременное ускорение. Поскольку частота осцилляций внешнего поля в общем случае отличается от полупериода обращения электрона вокруг ядра, электрон успевает претерпеть за один оборот любой (замкнутой или незамкнутой) орбиты несколько актов торможения или ускорения. Изменение, вследствие этого, энергии отдельных атомов приводит, в свою очередь, к возмущению внешнего поля, колебания которого синхронизируются с движением орбитальных электронов. При чередовании актов «излучения» и «поглощения» электромагнитной энергии в веществе может наступить состояние динамического равновесия, характеризующееся постоянством средней энергии электрона. В этих условиях утверждения о неизбежном «падении» электрона на ядро атома совершенно необоснованны. Столь же необоснованным с этих позиций выглядит и постулат Бора о существовании «устойчивых» круговых орбит, что возможно только в отсутствие излучения и внешних полей $\mathbf{F}$. Таким образом, с позиций энергодинамики допущения о существовании устойчивой круговой орбиты и возможности безызлучательного движения электронов становятся недопустимой идеализацией. Становится совершенно ясным, что именно торможение и ускорение электрона нецентральными силами вызывает многократный процесс излучения и поглощения атомом электромагнитных волн. Поскольку же величина и направление внешних сил хаотически меняются с изменением взаимного расположения атомов, постольку и само понятие «орбиты» при этом приобретает статистический (вероятностный) характер, что трактуется в квантовой механике как ее «размытость».

Внешние поля, как известно, нестационарны и колеблются с определенными частотами, соответствующими спектру излучения данного сорта атомов. Ввиду того, что процесс торможения или ускорения электронов кратковременен, сопровождающий его процесс излучения и поглощения атомами электромагнитной энергии приобретает дискретный характер. Таким образом, квантовая природа излучения обусловлена самим характером процесса и отнюдь не противоречит классической механике.

В изложенном порядке идей частота излучения оказывается пропорциональной числу актов торможения его электронов в единицу времени, т.е. произведению числа оборотов электрона z на число n актов торможения или ускорения в течение одного оборота электрона. Число z можно представить как частное от деления модуля средней орбитальной скорости v на длину $2\pi r_0$ условной круговой орбиты радиуса r_0 . Тогда частота излучения или поглощения ν определится простым соотношением:

$$v = nz = nv/2\pi r_0 = m_e v c / 2\pi m_e r_0 c n^{-1} = p_e c / h_0, \quad (20.1.1)$$

где $p_e = m_e v$ – средний импульс электрона; c – скорость света в вакууме; $h_0 = 2\pi m_e r_0 c n^{-1}$ – некоторая постоянная для данной орбиты величина.

Согласно этому выражению, частота излучения ν оказывается пропорциональной импульсу электрона p_e , что согласуется с идеями де Бройля (1926). При этом каждому виду атомов соответствуют определенные длины волн излучения (поглощения), зависящие от импульса электронов и радиуса их орбит, т.е. от свойств самого вещества. Это также подтверждает гипотезу де Бройля о том, что волновые свойства присущи всем веществам.

Понимание многих закономерностей процесса излучения существенно облегчается, если предположить, что единичное возмущение электромагнитного поля при торможении электрона распространяется в этом поле в виде уединенной волны (солитона). Солитоном принято называть нелинейную уединенную волну «возвышения», которая представляет собой устойчивое образование, т.е. сохраняет свою форму и скорость при собственном движении и при столкновении с себе подобными волнами. Свойства солитона, как известно, во многом близки к свойствам частицы. В частности, при столкновении два солитона не проходят друг через друга, как обычные линейные волны, а как бы отталкиваются друг от друга подобно теннисным мячам. Последовательность уединенных волн (солитонов), перемещающаяся с групповой скоростью, весьма напоминает амплитудно-модулированные электромагнитные волны. В настоящее время класс объектов, подпадающих под понятие солитона, постоянно расширяется. Именно такие, а не гармонические (бесконечные) волны наблюдаются в большинстве случаев в реальности.

Солитонная природа процесса излучения проливает новый свет на проблему дуализма «волна – частица», послужившую одной из причин отказа от классических концепций. Сами специфические свойства солитонов объясняют, почему излучение в одних случаях обладает свойствами волны (интерференция, дифракция, поляризация), а в других – свойствами частиц (фотоэффект, эффект Комптона).

Далее, представление о квазинепрерывной волне как о последовательности ν солитонов легко объясняет, почему энергия их излучения пропорциональна его частоте ν , поскольку она оказывается в этом случае просто пропорциональной потоку солитонов $J_c = \nu$, солитон/с.

Наряду с разрешением этих трудностей классической теории энергодинамика вскрывает ряд противоречий, присущих квантовой теории. К ним следует отнести в первую очередь нарушение в микромире причинно-следственных связей. В самом деле, зависимость частоты излучения ν от параметров будущей орбиты (как это предположил Бор) означает, что электрон неведомым образом заранее знает, на какую орбиту он «перескочит». Второе противоречие относится к области устойчивости атома. Если излучение фотона с энергией $h\nu$ происходит «одномоментно», а частота излучения ν определяется квантовыми числами исходной и конечной орбиты n_i и n_j , то в соответствии с известным соотношением

$$h\nu = E_i (1 - n_i^2/n_j^2) \quad (20.1.2)$$

уже при $n_i=2$ и $n_j=10$ электрон будет терять за один акт излучения 96 % исходной энергии E_i . Это ставит под сомнение устойчивость одно-электронного атома, который не может одновременно получать энергию на других орбитах.

В-третьих, при ближайшем рассмотрении формулы Планка для объемной плотности излучения ρ_v

$$\rho_v = (8\pi\hbar v^3/c^3)/[\exp(\hbar v/k_B T) - 1], \quad (20.1.3)$$

можно обнаружить нарушение правила размерностей, если учесть, что член $\hbar v/[\exp(\hbar v/k_B T) - 1]$ относится к фотону (и, следовательно, имеет полную размерность Дж/фотон), а множитель $n_v = 8\pi v^2/c^3$ – к плотности стоячих волн в полости АЧТ¹ (полная размерность – волн/м³). Отсутствие «выравнивающего» множителя с размерностью фотон/волна в произведении этих двух величин означает, что в выражении закона излучения Планка заложено молчаливое допущение, согласно которому отношение числа излученных АЧТ фотонов к числу стоячих волн в полости всегда равно единице. Это положение плохо согласуется с представлением о фотоне как пакете волн: остается совершенно непонятным, каким образом за один период колебаний стоячей волны последняя излучает целый цуг волн?

В-четвертых, согласно (20.1.3), энергия кванта излучения $\hbar v$ не зависит от амплитуды волны A_v . Это противоречит акустике и гидродинамике, согласно которым плотность потока любой волновой формы энергии (в том числе рассеянной лучистой энергии) j_e пропорциональна квадрату амплитуды волны A_v :

$$j_e = k_v A_v^2, \quad \text{Вт/м}^2, \quad (20.1.4)$$

где k_v – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы волны и свойств среды ее распространения.

Зависимость интенсивности излучения от длины волны становится более очевидной, если амплитуду волны A_v выразить через ее длину λ соотношением

$$k_\phi = A_v / \lambda, \quad (20.1.5)$$

где k_ϕ – коэффициент формы волны². Нетрудно видеть, что j_e пропорциональна квадрату длины волны λ (а не частоте v , как это постулируется Планком).

Мы уже не говорим о трудностях трактовки постоянной Планка $\hbar$, которую Л. де Бройль называл «таинственной постоянной». Все попытки вывести его величину из первых принципов до сих пор не находили своего

¹ АЧТ – абсолютно черное тело.

² Возможность представления амплитуды волны A_v в функции ее длины λ особенно очевидна, если профиль волны представить в виде правильного треугольника с высотой A_v и основанием λ .

решения. Для многих исследователей остается непонятным, каким образом вообще, описывая частное явление, можно найти универсальную величину, свойственную всем явлениям микромира? Действительно, в соотношении двух констант, $\hbar$ и $k_B = R_\mu/N_A$, заложены лишь частные свойства АЧТ и идеальных газов (газовая постоянная R_μ , число Авогадро N_A). Между тем их отношение, найденное из данных о спектре излучения реальных тел: из измерений фотоэффекта в ряде металлов, из эффекта Джозефсона и т.п., оказывалось удивительно близким.

Вытекающее из энергодинамики представление об электромагнитной волне как о последовательности v солитонов устраняет многие из этих трудностей. Прежде всего, восстанавливаются причинно-следственные отношения, поскольку с позиции энергодинамики будущая «орбита» определяется величиной излученной энергии, а не наоборот. Другая трудность устраняется тем, что понятие кванта излучения переходит от фотона к солитону. При этом излучение осуществляется порциями в v раз меньшими, что не угрожает устойчивости атома. Третья трудность снимается благодаря тому, что излучение солитона происходит в каждом положительном периоде колебания стоячей волны, что обеспечивает равенство их числа. Еще одна трудность устраняется, если представить j_e в едином для всех форм энергии виде произведения плотности лучистой энергии $\rho_v = k_B A_v^2/c$, Дж/м³, на скорость ее переноса c , м/с. Тогда становится ясным, что амплитуда солитона A_v определяется изменением импульса электрона p_e в единичном акте его торможения или ускорения. При этом поток импульса $J_e = p_e c = h_0 v$, т.е. представляет собой энергию, уносимую солитоном, Дж/солитон. Таким образом, выражение (20.1.1) *устанавливает пропорциональность потока импульса электронов J_e потоку солитонов $J_c = v$, солитон/с, обеспечивая потоку энергии естественную размерность, Вт.* Наконец, облегчается понимание происхождения и физического смысла постоянной Планка $\hbar$. Начнем с того, что благодаря пропорциональности J_e и J_c коэффициент h_0 , Дж·с/солитон, приобретет простой и ясный смысл потока импульса, обуславливающего единичный поток солитонов, т.е. действия, производимого электроном в единичном акте его торможения. Величина этого действия зависит от характера орбиты – ее условного радиуса r и числа участков ускорения (торможения) электронов на этой орбите n . Поэтому величина h_0 оказывается различной для различных орбит, как и соотношение $h_0 v/k_B T$. Отсюда следует, что статистическое описание распределения энергии солитонов требует учета всех траекторий электронов в нем. Поскольку же АЧТ излучают во всем спектре частот, это описание требует суммирования бесконечного ряда членов вида $\exp(-h_0 v/k_B T)$, каждый из которых соответствует определенной условной орбите. Эту бесконечную сумму можно заменить выражением $1/[\exp(\hbar v/k_B T) - 1]$, где $\hbar$ соответствует минимально возможной величине h_0 , соответствующей низшей (безызлучательной) орбите атома водорода. Более «высокие» орбиты соответствуют убывающим членам ряда $\exp(-h_0 v/k_B T)$, что открывает в дальнейшем возможность нахождения ряда параметров этих орбит. Именно поэтому спектры излучения или поглощения содержат в себе данные о характеристиках орбит электронов в атомах. Как будет показано ниже, такой подход позволяет путем весьма

простых соображений обосновать ряд важнейших положений квантовой теории без привлечения каких-либо специфических постулатов, выходящих за рамки классических теорий.

20.2. Учет квантового выхода в уравнении фотоэффекта

В 1887 г. немецкий физик Г. Герц при излучении электромагнитных волн в экспериментах с разрядником (парой металлических шаров, помещенных в вакууммированную стеклянную камеру) обнаружил усиление разряда, возникавшего под действием приложенного к ним напряжения $\Delta\varphi$, при освещении одного из шаров ультрафиолетовыми лучами. Так был обнаружен внешний фотоэффект.

Первые исследования фотоэффекта, проведенные А. Столетовым (1888), установили следующие его закономерности:

1. Максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов линейно возрастает с частотой света и не зависит от падающего светового потока.

2. Количество электронов, вырываемых с поверхности металла в секунду (фототок I), прямо пропорционален мощности светового потока J .

3. Если частота света меньше некоторой определенной для данного вещества минимальной частоты ν_0 , фотоэффект не возникает. При этом величина напряжения $-V_z$, задерживающего испускание фотоэлектронов (запирающий потенциал) линейно возрастает с частотой излучения ν и не зависит от его интенсивности J . У щелочных металлов эта «красная граница фотоэффекта» лежит в диапазоне видимого света.

Эти закономерности, подтвержденные последующими исследованиями Ленарда (1902), Ричардсона и Комптона (1912), а также Милликена (1916), не укладывались в рамки волновой теории света. Согласно ей, сама возможность «вырывать» электроны из металла, а также энергия вырванного электрона должны зависеть от амплитуды колебаний в волне, а не от ее частоты. Помимо этого, волновая теория предполагает «раскачку» электрона, так что увеличение его энергии требует времени и противоречит наблюдаемой безынерционности фотоэффекта.

А. Эйнштейн, развивая идеи М. Планка о квантовании излучения, предположил, что квантуется не только процесс излучения, но и сама лучистая энергия, заключенная в какой-либо полости. При этом квант излучения как носитель этой энергии обладает свойствами частицы (названной впоследствии фотоном). Основываясь на этом, Эйнштейн в 1905 г. дал первое теоретическое объяснение экспериментальных зависимостей фотоэффекта, за что впоследствии (в 1922 г.) получил Нобелевскую премию. Закон сохранения энергии при фотоэффекте А. Эйнштейн выразил соотношением:

$$E^k = h\nu - W_e, \quad (20.2.1)$$

где E^k – кинетическая энергия фотоэлектрона; $h\nu$ – энергия фотона ($h=1.0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; ν – частота излучения); W_e – работа выхода электрона (энергия ионизации атома E_i).

Согласно этому выражению, фотоэффект не возникает, если энергия фотона $\hbar\nu < W_e$, т.е. недостаточна для ионизации атома (совершения работы выхода). Далее, согласно (20.2.1), при увеличении частоты ν фотонов, облучающих фотокатод, кинетическая энергия E^k испускаемых им фотоэлектронов линейно возрастает, что влечет за собой увеличение запирающего потенциала.

Такое объяснение фотоэффекта выглядело настолько привлекательным, что исследователи не обратили внимания даже на различие размерностей членов соотношения (20.2.1). Действительно, слагаемые E^k и W_e относятся к одному электрону с зарядом e (полная размерность Дж/электрон), а член $\hbar\nu$ – к одному фотону (полная размерность Дж/фотон). Для выравнивания размерностей членов уравнения (20.2.1) слагаемое $\hbar\nu$ должно быть поделено на величину Y_e с размерностью электрон/фотон, имеющую смысл отношения числа эмитированных электронов к числу поглощенных квантов излучения. Эта величина известна как «квантовый выход». Последний, как показали эксперименты, зависит от свойств тела, состояния его поверхности, температуры и энергии фотонов и для большинства фотокатодов колеблется от ~ 0.5 до $\sim 10^{-4}$ (Физическая энциклопедия, 1983). Это означает, что для эмиссии одного фотоэлектрона необходимо до 10^4 фотонов. С учетом квантового выхода выражение (20.2.1) примет вид:

$$E^k = \hbar\nu Y_e^{-1} - W_e, \quad (20.2.2)$$

Необходимость учета в (20.2.1) квантового выхода диктуется еще несколькими обстоятельствами.

Во-первых, отсутствие этого множителя ведет к нарушению в (20.2.1) баланса энергии. Действительно, несоответствие размерностей не нарушает баланса энергии только в том случае, когда энергии одного фотона $\hbar\nu$ достаточно для ионизации одного электрона. Однако необходимо еще одно допущение, что этой энергии недостаточно для ионизации нескольких электронов. Более того, необходимо еще предположить, что фотон как частица при «столкновении» с электроном отдает ему всю свою кинетическую энергию (вопреки теории удара).

Во-вторых, учет Y_e необходим для выполнения 2-го закона Столетова. Действительно, после деления всех членов (20.2.1) на заряд e имеем (Милликен, 1916):

$$-V_z = \hbar\nu/e - W_e/e. \quad (20.2.3)$$

Учитывая, что энергия фотона $\hbar\nu$ представляет собой частное от деления лучистого потока J на число поглощенных фотонов J_ϕ , а электрический заряд e – частное от деления фототока I на число эмитированных электронов J_e , представим (20.2.3) в форме:

$$I = eY_e/(E^k + W_e) J, \quad (20.2.4)$$

где $Y_e \equiv J_e/J_\phi$.

Как следует из этого выражения, 2-й закон Столетова предполагает зависимость коэффициента пропорциональности от квантового выхода Y_e , что делает присутствие этой величины обязательным.

В-третьих, как показывает опыт, интегральная чувствительность фотокатода, представляющая собой отношение фототока I , к падающему световому потоку J , зависит от свойств вещества. Согласно (20.2.2), эта зависимость имеет вид:

$$\partial E^k / \partial \nu = \hbar / Y_e. \quad (20.2.5)$$

Между тем из (20.2.1) эта зависимость не следует, поскольку в нем $\partial E^k / \partial \nu = \hbar = \text{const}$. Однако и введение множителя Y_e еще не устраняет всех противоречий: это приводит к зависимости кинетической энергии фотоэлектронов E^k от числа поглощенных фотонов, т.е. от интенсивности светового потока J . Все это означает, что объяснение фотоэффекта, предложенное А. Эйнштейном, не является исчерпывающим.

Рассмотрим теперь те же явления с позиций энергодинамики. Сделаем достаточно очевидное предположение, что квантовый выход Y_e численно равен отношению импульсов фотона p_ϕ и электрона p_e . Тогда с учетом соотношения (20.2.2) имеем:

$$Y_e = p_\phi / p_e = \hbar / h_0. \quad (20.2.6)$$

Отсюда следует: $h_0 = \hbar Y_e^{-1}$, так что уравнение (20.2.1) принимает вид:

$$E^k = h_0 \nu - W_e. \quad (20.2.7)$$

Это выражение отличается от (20.2.1) тем, что в нем постоянная Планка $\hbar$ заменена функцией радиуса условной круговой орбиты $h_0 = h_0(r_0)$, т.е. энергия падающего излучения выражена через параметры орбитального электрона. Согласно последнему выражению, работа $h_0 \nu$, совершаемая последовательностью ν солитонов над любым из электронов, определяется произведением некоторой постоянной для данной орбиты величины h_0 на число солитонов ν , поглощенных орбитальным электроном за единицу времени.

Таким образом, роль кванта действия солитона в соотношении (20.2.7), в отличие от (20.2.1), играет орбитальная постоянная h_0 . Величина энергии, передаваемой электрону за один акт «поглощения» солитона, меньше энергии, отдаваемой фотоном, в Y_e/ν раз. Это обстоятельство кардинальным образом изменяет наши представления о «расстояниях» между орбитами электронов, свидетельствуя о том, что траектория электрона меняется столько раз за один «виток» его орбиты, сколько раз электрон испытывает ускорение или торможение внешним электромагнитным полем. При этом сама величина ускорения или торможения определяется амплитудой солитона, которая не остается постоянной во времени. Таким образом, само понятие орбиты приобретает в энергодинамике условный (статистический) характер, созвучный понятию ее «размытости» в квантовой механике.

Замена фотона последовательностью ν солитонов позволяет несколько иначе объяснить все закономерности фотоэффекта. В частности, если для эмиссии J_e электронов с зарядом e (т.е. для создания фототока I) требуется лучистая энергия $J = h_0 \nu J_e$, то пропорциональность фототока интенсивности светового потока J (2-й закон Столетова) следует со всей очевидностью. С

той же очевидностью следует из (20.2.7) линейное нарастание «запирающего потенциала» с частотой излучения ν (1-й закон Столетова); зависимость интегральной чувствительности фотокатода от частоты излучения, а также существование «красного порога фотоэффекта», когда $h_0\nu \leq W_e$ (3-й закон Столетова). Наконец, получает объяснение и «безынерционность фотоэффекта». Дело в том, что солитон – не обычная синусоидальная волна, а «волна возвышения», которая наподобие пульсирующего постоянного тока имеет отклонение одного знака от «невозмущенного» состояния. Поэтому такая волна вызывает не «раскачку» электрона от его положения на устойчивой орбите, а одностороннее ускорение или торможение в те полупериоды его траектории, когда электрон движется соответственно в направлении или навстречу направлению внешнего поля (так что произведение $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$ сил поля $\mathbf{F}$ на направление скорости электрона $\mathbf{v}$ соответственно больше или меньше нуля). При этом суммарная энергия $h_0\nu$, полученная электроном, определяется как амплитудой, так и частотой колебаний внешнего электромагнитного поля, что снимает противоречие с волновой теорией света.

Характерно, что при таком объяснении нам не понадобилось допущение о существовании фотона как частицы, представление об излучении в полости как о совокупности таких частиц, представление о дискретности орбит и энергий электронов в атоме и т.п. Предпринятое рассмотрение проливает новый свет на природу квантования процесса излучения, дуализм волна–частица, пропорциональность энергии электромагнитной волны ее частоте и т.п.

С тех же классических позиций объясняется и устойчивость ядер атомов. Как следует из сопоставления законов Ньютона и Кулона в их энергодинамической форме (3.3.6) и (8.1.5), гравитационный ψ_g и электрический ϕ потенциалы зависят от минимального расстояния между зарядами и массами R_c . Поскольку для ядер величина R_c^r на несколько порядков меньше аналогичного радиуса электронных орбит R_c^e , то при сближении ядер атомов их электронные оболочки начинают проникать друг в друга. При этом согласно (8.1.5), выражение в скобках меняет знак, что указывает на уменьшение электрического потенциала в области $R < R_c^e$. Это соответствует известному положению, согласно которому потенциал тела, находящегося в центре заряженной сферы, и сила его взаимодействия равны нулю независимо от величины самих зарядов (Р. Фейнман и др., 1976). Напротив, гравитационный потенциал в области $R < R_c^e$ продолжает нарастать вплоть до $R = R_c^r$. Поскольку же сила притяжения масс двух ядер $\mathbf{F}_g \equiv -(\partial U / \partial R)$ при $R \rightarrow R_c^r < R_c^e$ она может оказаться равной кулоновским силам отталкивания нуклонов, что и обеспечивает устойчивость атомов. Эта концепция не требует привлечения «сильных взаимодействий» неизвестной природы и снимает проблему их «великого объединения» с гравитацией.

20.3. Энергодинамический аналог уравнения Шредингера

Немалое число исследователей испытывает острое чувство неудовлетворенности существующей в современной физике тенденцией «угадывать уравнения, не обращая внимания на физические модели или физическое объяснение» (Р. Фейнман, 1976). В полной мере относится это и к осново-

полагающему уравнению квантовой механики, явившемуся плодом гениальной интуиции его автора (Э. Шредингер, 1926). Тем больший интерес представляет возможность вывести уравнение такого типа из первых принципов энергодинамики.

Как было показано в главе 2, при протекании в системе какого-либо i -го процесса его обобщенная скорость (поток J_i) определяется всеми действующими в системе термодинамическими силами X_j ($i, j = 1, 2, \dots, n$). Применительно к системе «электрон–ядро» это означает, что при торможении электрона в его орбитальном движении по произвольной траектории кинетическая энергия электрона E^k переходит не только в потенциальную энергию атома как целого, но и частично расходуется на преодоление нецентральных сил, исходящих из внешних по отношению к атому электромагнитных полей. В результате в каждом акте торможения возникает единичное возмущение этого поля, которое распространяется в нем в виде уединенной электромагнитной волны (солитона). От совместного действия множества атомов совокупное электромагнитное поле любого вещества осциллирует синфазно движению соответствующей группы электронов, в свою очередь предопределяя осцилляцию их траекторий. Так осуществляется синхронизация всего многообразия орбит электронов данной группы со спектром частот колебаний самого поля. Этот колебательный процесс описывается известным уравнением пространственной монохроматической волны (Л. Ландау, Е. Лившиц, 1973):

$$\nabla^2 \psi + (4\pi^2/\lambda^2)\psi = 0, \quad (20.3.1)$$

где λ – длина волны; ψ – «волновая функция», т.е. какой-либо параметр системы, являющийся функцией пространственных координат и отклоняющийся в колебательном процессе от своего равновесного значения. В нашем случае под ψ понимается амплитуда электромагнитной волны, возмущающей в поле межатомных сил при торможении электрона, движущегося с определенной скоростью по определенной траектории.

Используя предложенный выше механизм возникновения колебательного процесса в поле межатомных сил, найдем в соответствии с (20.3.1) связь параметров орбиты электрона с длиной волны излучения $\lambda = c/v$:

$$\lambda = h_0/p_e. \quad (20.3.2)$$

Учитывая, что $\lambda^2 = p_e^2/h_0^2$ и $p_e^2 = 2m_e E^k$, где E^k – кинетическая энергия электрона, определяемая разностью между полной энергией атома (его гамльтонианом) E и потенциальной энергией E^n , после подстановки в (20.1.3) и простейших преобразований непосредственно приходим к основополагающему уравнению квантовой механики в виде:

$$\nabla^2 \psi + (8\pi^2 m/h_0^2)(E - E^n)\psi = 0. \quad (20.3.3)$$

Это уравнение отличается от стационарного уравнения Шредингера лишь тем, что в нем универсальная постоянная Планка $\hbar$ заменена орби-

тальной постоянной $h_0 = h_0(r)$. Связь между ней и постоянной Планка $\hbar$ была установлена ранее в (20.1.2).

Рассмотренный здесь вывод этого соотношения не опирается на какие-либо гипотезы и постулаты. Это выгодно отличает его от обоснования, данного самим Шредингером, которое всегда представлялось исследователям не вполне убедительным. В особенности это замечание касается физического смысла функции ψ . В его толковании среди наиболее крупных физиков-теоретиков до сих пор отсутствует единодушие. В большинстве своем они трактуют функцию ψ как величину, квадрат которой, будучи умноженным на элемент объема dV , характеризует вероятность $\psi^2 dV$ нахождения частицы в заданной области пространства. Это понятие предполагает индетерминизм даже на уровне элементарных процессов, т.е. утрату квантовой механикой способности предсказывать события (определять последующие значения параметров по предшествующим). Между тем применение понятия вероятности к отдельному атому или отдельной молекуле также довольно бессмысленно, так как последние обладают вполне определенным значением кинетической энергии, находятся в определенном месте и движутся в определенном направлении. В изложенном же порядке идей волновая функция приобретает простой и ясный смысл амплитуды колебаний параметров «орбиты» электрона как функции его кинетической энергии. Так решается, пожалуй, самый принципиальный из физических вопросов, связанных с квантовой механикой.

Уравнение (20.3.3) является линейным дифференциальным уравнением второго порядка с переменными (ввиду зависимости E'' от пространственных координат) коэффициентами. Его решения (при наложении на них требования конечности) дают набор возможных «стационарных» состояний атома с заданной энергией U . Так обосновывается важнейший вывод квантовой механики о том, что энергия системы должна принимать ряд дискретных значений, кратных некоторому квантовому числу. Этот вывод, однако, относится только к консервативным системам ($U = \text{const}$), в частности, к изолированному атому. Однако энергодинамика в соответствии с системным подходом рассматривает не отдельный атом, а всю их совокупность, в которой каждый из атомов не является консервативной системой. В этих условиях дискретный характер процесса излучения не может быть распространен на энергию как функцию состояния. Здесь уместен один пример. Всем известно, что дождь выпадает в виде отдельных капель. Однако никому не придет в голову утверждать, что и океан состоит из отдельных капель. Необоснованность переноса идеи квантования процесса излучения энергии на энергию как функцию состояния становится особенно очевидной с позиций энергодинамики изолированных систем, для которых вся их энергия является внутренней. Эта энергия, в отличие от внешней, не может быть величиной отрицательной. Применительно к энергии взаимодействия электрона с ядром это означает, что выражение $-e^2/R$, определяющее в механике внешнюю потенциальную энергию электрона, должно быть дополнено членом, делающим эту энергию положительной. Этому условию, как показано выше (в главе 3) отвечает выражение $U = e^2(1/R_c - 1/R)$, где R_0 – минимальное расстояние, до которого могут сблизиться ядро и электрон (подобным же образом для тела, находящегося в поле тяжести Земли, R_0 равен ее радиусу).

В таком случае и энергия электрона E как величина сугубо положительная выразится суммой той ее части, которая скачкообразно изменяется в процессе излучения, и части e^2/R_0 , не связанной с импульсом $\mathbf{P}$ электрона и потому не подлежащей квантованию. Эта часть энергии атома относится к ее равновесной части, т.е. энергии. Исключение из рассмотрения этой «подводной» части айсберга, не подлежащей квантованию, чревато многими недоразумениями и потому недопустимо.

20.4. Альтернативное описание спектральных серий

Известно, что основной задачей квантовой механики является не раскрытие физической картины явлений, а точное «предвычисление» наблюдаемых на опыте величин, каковыми являются спектральные линии и их частоты. В этом плане важную роль играет найденная выше зависимость орбитальной постоянной h_0 от параметров орбиты и естественное в условиях резонанса влияние частоты осцилляций межатомного электромагнитного поля на движение определенной группы орбитальных электронов рассматриваемой системы. Это позволяет получить формулы, описывающие спектральные серии Лаймана, Бальмера, Пашена и т.п., исходя лишь из характера их орбит.

Предположим, что какой-либо электрон движется под действием центральной силы $F_{\text{ц}} = |\mathbf{F}_{\text{ц}}| = -e^2/r_0^2$ по любой замкнутой орбите с эквивалентным радиусом r_0 , испытывая при этом n_0 актов ускорения или торможения. В частности, если эта траектория является гиперболой или параболой, она имеет один участок торможения ($n_0 = 1$). Если это эллипс, $n_0 = 2$. В более сложных случаях, когда орбита электрона охватывает два и более ядер, число участков торможения может быть еще большим ($n_0 = 3, 4, 5$ и т.д.). При действии на орбитальный электрон дополнительных нецентральных сил $\mathbf{F}_n$ его траектория изменяется, а радиус-вектор электрона $\mathbf{r}$ приобретает значение, соответствующее новой результирующей силе $F = |\mathbf{F}_{\text{ц}} + \mathbf{F}_n| = -e^2/r^2$. Таким образом, сторонние силы $\mathbf{F}_n = \mathbf{F} - \mathbf{F}_{\text{ц}}$ в данный момент времени определяются выражением:

$$F_n = |\mathbf{F}_n| = e^2(1/r_0^2 - 1/r^2). \quad (20.4.1)$$

Чтобы связать эту силу с траекторией электрона, рассмотрим интегральный импульс $\mathbf{P} = \int \mathbf{F} dt$, приобретенный электроном под действием результирующей силы $\mathbf{F}$ за время τ , в течение которого $\mathbf{F} \cdot \mathbf{r} > 0$, т.е. сила направлена в сторону движения электрона. Учитывая, что интегрирование начинается от точки, где $\mathbf{F} \cdot \mathbf{r} = 0$, найдем, что этот импульс равен $\mathbf{P} = \int \mathbf{F} dt = \mathbf{F}_c \tau$, где $\mathbf{F}_c$ – среднее значение силы. Предположим теперь, что за время движения электрона в данном направлении сила $\mathbf{F}$ претерпела n осцилляций длительностью τ , так что электрон успел претерпеть не один, а n актов ускорения за один оборот электрона. Тогда в условиях сохранения средней величины силы $\mathbf{F}_c$ приобретенный электроном импульс $\mathbf{P} = \mathbf{F}_c n \tau$, скорость электрона $\mathbf{v}$ и радиус условной круговой орбиты также увеличатся в n раз. Это означает, что радиусы r и r_0 рассматриваемых орбит будут соотноситься между собой как

$$r/r_0 = n/n_0. \quad (20.4.2)$$

Подставляя (20.4.2) в (20.4.1), находим, что нецентральная сила $\mathbf{F}_n$, а также модуль приобретенного за счет нее импульса $\mathbf{P}_n = \mathbf{F}_n \tau$ определяется выражением:

$$|\mathbf{P}_n| = (e^2/r_0^2)(1 - n_0^2/n^2) \tau. \quad (20.4.3)$$

Согласно этому выражению, равенство числа актов ускорения (торможения) электронов на какой-либо орбите n их числу n_0 на орбите, где действуют только центральные силы, свидетельствует об отсутствии сторонних (нецентральных) сил, что вполне естественно. Это непосредственно приводит к формуле для частоты колебаний поля нецентральных сил $\nu = 1/\tau$ в виде:

$$\nu = \nu_0(1 - n_0^2/n^2). \quad (20.4.4)$$

Здесь $\nu_0 = N_A e^2/r_0^2 P_n$ – некоторая постоянная для данного вещества величина, которая может быть найдена экспериментально. Выражение (20.4.4) адекватно закономерности $\lambda = \lambda_0(n^2 - n_0^2)/n^2$, установленной Бальмером в 1885 г. по экспериментальным данным спектра водорода. Согласно (20.4.4), частоты излучения дискретны и по мере увеличения n сходятся к своему верхнему пределу ν_0 , определяющему название серии: Лаймана ($n_0=1$), Бальмера ($n_0=2$), Пашена ($n_0=3$), Брэкэта ($n_0=4$), Пфунда ($n_0=5$) и т.д. Оба этих положения отлично согласуются с опытом (особенно для водорода и водородоподобных атомов ($n=2$)).

Как видим, формулы для вычисления спектральных серий Лаймана, Бальмера, Пашена и т.д., считавшиеся «пробным камнем» квантовой теории, могут быть объяснены и с позиций классической физики. Преимущество предложенного подхода к изучению спектральных серий заключается в его физической ясности и наглядности. Это касается прежде всего физического смысла величин n_0 и n , определяющих характер орбиты. В модели Н. Бора связь квантовых чисел с геометрией орбиты далеко не столь очевидна. В квантовой же механике это понятие, как известно, отвергается вовсе.

Обращает на себя внимание подкупающая простота объяснения ряда наблюдаемых закономерностей. В частности, вполне естественно, что электроны, движущиеся по траекториям, более удаленным от атомного ядра, имеют и больший период обращения. Поэтому они успевают претерпеть за этот период большее число актов своего торможения и ускорения и соответственно имеют более высокую частоту излучения. Это объясняет, почему с увеличением потенциальной энергии электрона частота излучения в любой спектральной серии повышается.

Далее, число актов ускорения (торможения) электрона не может быть дробным – отсюда и закон целых чисел, отраженный в соотношениях (20.4.4). В этом порядке идей наличие нескольких серий у атомов одного и того же вещества (в том числе у одноэлектронных атомов) объясняется различием характера «центральных» орбит у различных атомов этого вещества (т.е. траекторий, возникающих под действием центральных сил). Заметим, что такое объяснение было бы несостоятельным при рассмотре-

нии изолированного одноэлектронного атома в концепции Н. Бора. Несколькими худшими результатами для щелочных металлов (наличие у них главной, резкой, диффузионной и бергмановской серий) в этом порядке идей могут быть объяснены приближенным характером соотношения (20.4.2) для сложных орбит.

20.5. Нахождение параметров электронных орбит

Зависимость h_0 от среднестатистических параметров условной круговой орбиты электрона, излучающего на длине волны λ , позволяет в дальнейшем определять параметры данной орбиты, не решая уравнения (20.3.3). В частности, по известной длине волны излучения λ (или волновому числу c/λ) можно найти радиус r условной круговой «орбиты» электронов, излучающих на этой частоте. С этой целью воспользуемся соотношением (20.3.1), из которого следует, что для орбиты с числом участков торможения n существует однозначная связь между частотой излучения ν и отношением ν/r :

$$\nu = 2\pi n^{-1} r \nu. \quad (20.5.1)$$

Раскроем вид функции $\nu = \nu(r)$ для случая, когда невозмущенное движение электрона осуществляется по окружности радиуса r . Если движение электрона осуществляется только под действием центральных сил, то согласно закону Кулона модуль силы F_e притяжения электрона равен:

$$|F_e| = kZe^2/r^2, \quad (20.5.2)$$

где $k = 8.98756 \cdot 10^9$ – электрическая постоянная, Z – атомный номер элемента, соответствующий числу протонов в его ядре; $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона.

При равномерном движении электрона по круговой орбите эта сила уравновешивается центробежной силой

$$|F_{ц}| = m_e v^2/r, \quad (20.5.3)$$

так что орбитальная скорость электрона v оказывается связанной с радиусом круговой орбиты r соотношением:

$$v = e(kZ/m_e r)^{0.5}. \quad (20.5.4)$$

Рассматривая (20.5.1) и (20.5.4) совместно, находим:

$$r = (kZ e^2 n^2 / 4\pi^2 \nu^2 m_e)^{1/3}. \quad (20.5.5)$$

Это соотношение позволяет для каждой орбиты с известным числом участков торможения n находить средний импульс электрона

$$p_e = m_e w = e(kZm_e/r)^{0.5} \quad (20.5.6)$$

и среднюю кинетическую энергию электрона

$$E^k = p_e^2 / 2m_e. \quad (20.5.7)$$

Таким образом, не только спектр излучения и поглощения любого атома, но и средний импульс p_e и энергия E^k его электронов определяются геометрическими характеристиками их орбит r и n . Рассмотрим теперь, насколько соответствует реальности предложенная зависимость частоты излучения от параметров орбиты. Найдем, например, условный радиус орбиты электрона ($m_e = 9.109534 \cdot 10^{-31}$ кг) атома водорода ($N_A = 1$, $n_A = 1$), излучающего на частоте аргонового лазера $\nu = 2.379 \cdot 10^{15}$ Гц (длина волны $\lambda = 1.261 \cdot 10^{-7}$ м). В соответствии с (20.5.6) имеем:

$$r_o = \left(\left(\frac{8.9875 \cdot 10^9 \cdot 1 \cdot 1.602^2 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3.14159^2} \right) \times \right)^{1/3} = 1.04 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

$$\left(\times (2.379^2 \cdot 10^{30} \cdot 9.1095 \cdot 10^{-31}) \right)$$

Эта величина имеет порядок радиуса атома водорода ($\sim 10^{-10}$ м). Соответствующая средняя скорость орбитального движения электрона имеет порядок

$$\nu = 1.602 \cdot 10^{-19} \left(\frac{8.9875 \cdot 10^9 \cdot 1.0}{9.1095 \cdot 10^{-31} \cdot 1.04 \cdot 10^{-10}} \right)^{0.5} = 1.56 \cdot 10^6 \text{ м/с,}$$

что соответствует среднему импульсу электрона

$$p_e = 9.1095 \cdot 10^{-31} \cdot 1.56 \cdot 10^6 = 1.421 \cdot 10^{-24} \text{ кг·м/с}$$

и его средней кинетической энергии

$$E^k = (1.421 \cdot 10^{-24})^2 / 2 \cdot 9.1095 \cdot 10^{-31} = 1.108 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Возможность нахождения этих параметров выходит за рамки задач, решаемых квантовой механикой, поскольку последняя исключает из рассмотрения ненаблюдаемые величины (положение электрона на орбите, его скорость, тип орбиты и т.п.). Это вселяет надежду, что и другие выводы квантовой механики окажутся следствием корректного обобщения классической физики на объекты микромира.

УСТРАНЕНИЕ «БЕЛЫХ ПЯТЕН» В ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ

Явления, возникающие при движении заряженных тел в магнитном поле, рассматриваются целым рядом новых дисциплин: магнитной гидродинамикой, электрогидродинамикой, газовой и плазменной электродинамикой, электронной оптикой, электромагнитодинамикой, физикой высоких энергий и т.п. Причина в том, что электромагнитное поле играет важную роль в работе большинства электротехнических устройств.

В этой главе будет предложен ряд обобщений, которые вытекают при рассмотрении электродинамики с более общих позиций энергодинамики.

21.1. Потоки полевых форм энергии и вектор Пойнтинга

Как следует из закона сохранения энергии в форме (2.3.6), скорость изменения энергии системы U равна полному потоку ее J_e через границы системы. В случае механического движения плотность этого потока определяется вектором Умова, введенным им в 1873 г. Этот вектор определял поток внутренней энергии $\mathbf{j}_e$, переносимой телом при наличии в нем механического напряжения. Спустя 10 лет (1884 г.) аналогичное выражение для потока электромагнитной энергии $\mathbf{\Pi}$ было предложено Пойнтингом. Физический смысл этого вектора целесообразно рассмотреть с позиций энергодинамики, воспользовавшись законом сохранения энергии в процессе взаимного преобразования электрической и магнитной энергии (8.5.1). В отсутствие движущихся тел удельная (отнесенная к единице объема) электрическая и магнитная работа W_{ev} и W_{mv} определяются выражениями:

$$dW_{ev} = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}; dW_{mv} = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}, \quad (21.1.1)$$

а их мощность

$$N_e = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}/dt; N_m = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}/dt. \quad (21.1.2)$$

Учитывая, что в соответствии (8.5.15) и (8.5.16) $d\mathbf{B}/dt = -\text{rot } \mathbf{E}$, $d\mathbf{D}/dt = \text{rot } \mathbf{H}$, вместо (8.5.1) для единицы объема системы имеем:

$$dU_v/dt = \mathbf{E} \cdot \text{rot } \mathbf{H} - \mathbf{H} \cdot \text{rot } \mathbf{E} = -\text{div} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = -\text{div } \mathbf{\Pi}. \quad (21.1.3)$$

Отсюда следует известное выражение, согласно которому вектор Пойнтинга представляет собой внешнее произведение векторов напряженности электрического и магнитного полей

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}, \quad (21.1.4)$$

и ориентирован по нормали к ним в направлении распространения электромагнитной энергии. Это послужило основанием рассматривать электромаг-

нитную энергию как нечто единое. Между тем, как явствует из выражения (8.5.1), вектор Пойнтинга отражает не сумму, а разность потоков электрической и магнитной энергии. Это очевидно, поскольку в соответствии с законом сохранения энергии при $dU_v/dt=0$ поток электрической энергии, входящей в систему, равен потоку магнитной энергии, выходящей из нее. В частности, при равенстве мощностей N_e и N_m (в отсутствие потерь) $dU_v/dt=0$, так что $\text{div } \mathbf{\Pi}=0$. Это означает, что в этих условиях электромагнитная энергия как таковая системой не потребляется и в другие формы энергии не превращается. Взаимно превращаются лишь составляющие электромагнитной энергии; при этом их сумма в отсутствие диссипации сохраняется. Это и объясняет, почему вектор Пойнтинга в этом случае равен нулю. Лишь в случае преобразования электромагнитной энергии в тепло диссипации, которое в соответствии с законом Ома (8.3.1) выражается произведением $\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}_e = j_e^2 / \sigma_e$, поток вектора Пойнтинга становится отличным от нуля и равным величине этих потерь $N^{\pi} = N_e - N_m$. В еще более общем случае, когда преобразование энергии в системе сопровождается превращением части энергии во внутреннюю потенциальную (механическую) энергию ее упругой деформации, в правую часть закона сохранения энергии (8.5.1) наряду с работой диссипативного характера dW^{π} добавляется механическая работа $dW_{\text{мех}}$, и тогда уравнение (21.1.3) принимает вид:

$$dU_v/dt = N_e + N_m + N_{\text{мех}} + N^{\pi} = -\text{div } \mathbf{\Pi} - \text{div } \mathbf{j}_u + N^{\pi}. \quad (21.1.5)$$

Лишь тогда можно говорить о преобразовании электромагнитной энергии в тепловую и механическую как о «преобразовании вектора Пойнтинга в вектор Умова» (К. Поливанов, 1982). Таким образом, вектор Пойнтинга не отражает ни количественно, ни качественно процесс взаимного преобразования электрической и магнитной энергии. Этот недостаток преодолевает энергодинамика, требующая нахождения для каждой формы энергии ее экстенсивной координаты как количественной меры носителя данной формы движения. В рассматриваемом случае таковыми являются моменты распределения $\mathbf{Z}_e$ и $\mathbf{Z}_m$, производные по времени от которых определяют полные потоки электрического и магнитного смещения с плотностью соответственно $\mathbf{j}_e^c$ и $\mathbf{j}_m^c$. Это позволяет отдельно определять работу поляризации и намагничивания, совершаемую электрическими и магнитными полями:

$$N_e = \mathbf{E} \cdot \mathbf{j}_e^c; \quad N_m = \mathbf{H} \cdot \mathbf{j}_m^c. \quad (21.1.6)$$

Отличие потоков смещения $\mathbf{j}_e^c$ и $\mathbf{j}_m^c$ от обычных потоков, рассматриваемых в теории необратимых процессов, заключается в том, что они не пересекают границы системы, т.е. являются внутренними. В остальном же они проявляют себя так же, как и обычные потоки, т.е. представляют собой направленный перенос энергоносителя, вызывающий вполне определенные изменения параметров системы. Это решает основную задачу – единообразное представление любых потоков энергии через границы системы. Кроме того, становится понятным, что не только в электростатике, но и в

электродинамике электрическое и магнитное поля представляют собой две независимые, хотя порой и взаимосвязанные сущности. Это обстоятельство, как и возможность раздельного учета их потоков, окажет в дальнейшем (глава 22) решающую роль в понимании процессов преобразования полевых форм энергии в альтернаторах.

21.2. Учет явления «запаздывания потенциала» в уравнениях электродинамики

Понимание того, что поля создаются не зарядами, массами или токами, а их неоднородным распределением в пространстве, и различие в этой связи понятий «полеобразующих» и «пробных» зарядов или тел вынуждает по-новому взглянуть на имеющую давнюю историю проблему «запаздывания потенциала». Достаточно очевидно, что если скорость распространения какого-либо воздействия конечна, то при взаимном удалении взаимодействующих тел воздействие одного из них на другое происходит с некоторым запозданием. Впервые о последствиях этого явления, названного «запаздыванием потенциала», задумался К. Ф. Гаусс. В 1835 г. он вывел закон динамики электромагнитного взаимодействия, учитывающий относительную скорость движения взаимодействующих зарядов v . Если скорость распространения потенциала взаимодействия конечна, считал он, то к движущемуся телу он приходит с некоторым запозданием. Это запаздывание тем больше, чем больше скорость удаления тел по линии, их соединяющей $v_r \equiv dr/dt$. При достижении скоростью v_r скорости распространения взаимодействия в данной среде c сила воздействия F_e одного заряда Θ_e' на другой Θ_e становится равной нулю, что и должно быть учтено в законе их взаимодействия:

$$F_e = |\mathbf{F}_e| = \frac{\Theta_e \Theta_e'}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left(1 - \frac{3v_r^2}{2c^2} + \frac{v^2}{c^2} \right). \quad (21.2.1)$$

Согласно этому уравнению, коэффициент запаздывания потенциала при равномерном удалении равен $3v_r^2/2c^2$, где c – скорость распространения взаимодействия в данной среде, зависящая от его механизма. Поскольку же этот механизм неизвестен, необходимы эмпирические законы, которые позволяли бы осуществить проверку эвристически найденных закономерностей. Таким эмпирическим законом мог стать, например, закон Ампера для взаимодействия двух проводников с током. Тем самым по существу был сделан первый шаг на пути от электростатики к электродинамике.

Однако Гаусс умер, не успев опубликовать своего открытия. Он смог лишь послать письмо Веберу, изложив в нем свои соображения на этот счет. Вебер, по-видимому не согласившийся с ходом рассуждений Гаусса, опубликовал в 1846 г. вместо формулы Гаусса свой закон электродинамики, имевший вид :

$$F_e = |\mathbf{F}_e| = \frac{\Theta_e \Theta_e'}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left(1 - \frac{v_r^2}{2c^2} + \frac{ar}{c^2} \right). \quad (21.2.2)$$

где Θ_e, Θ_e' – взаимодействующие точечные заряды, Кл; r – расстояние между ними; $v_r^2/2c^2$ – коэффициент запаздывания; ar/c^2 – коэффициент излучения, вызванного ускорением заряда $a = |\mathbf{a}| = d^2r/dt^2$.

Вебер выдал это соотношение за некий формализм, не вскрывая заложенных в нем причинно-следственных связей. В частности, величина «с» трактовалась им как некоторый коэффициент перехода от электростатической к электродинамической системе единиц. Истинный же смысл выражения (21.2.1) как закона запаздывания воздействия оставался не вполне ясным даже после того, как Вебер совместно с Кольраушем экспериментально показали, что для электромагнитных явлений коэффициент «с» равен скорости света. Поэтому два выдающихся физика того времени, Гельмгольц и Максвелл, восприняли формализм Вебера как отражение принципа дальнего действия, усмотрев в нем нарушение закона сохранения энергии, и выступили с его резкой критикой. Однако после публикации Вебером письма Гаусса в сборнике его трудов в 1867 г. Максвелл, ознакомившись с ходом его рассуждений, изменил свое мнение и посвятил явлению запаздывания потенциала целую главу в «Трактате об электричестве». В ней он показал, что оба закона, Гаусса и Вебера, выводятся из закона Ампера и в рамках концепции ближнего действия не противоречат закону сохранения энергии. При этом Максвелл, первым осознавший, что свет – это электромагнитные колебания, дал верную трактовку закона Вебера, указав на его связь с явлением «запаздывания потенциала».

В 1898 г. П. Гербер, проведя аналогичные рассуждения в отношении запаздывания гравитационного потенциала, получил закон, сходный с законом электродинамики Вебера:

$$F_m = |\mathbf{F}_m| = \frac{M \cdot M'}{r^2} \left(1 - 3 \frac{v_r^2}{c^2} + 6 \frac{ar}{c^2} \right). \quad (21.2.3)$$

где M, M' – массы взаимодействующих тел. Это выражение соответствует гравитационному потенциалу в форме

$$\Phi_g = \frac{M'}{r(1 - v_r/c)^2}. \quad (21.2.4)$$

По Герберу, запаздывание потенциала в единицу времени пропорционально множителю rv_r/c . Несколько иной результат получается, если исходить из лоренц-инвариантности законов Максвелла (Р. Фейнман, 1977):

$$\Phi_e = \frac{\Theta_e'}{4\pi\epsilon_0(r - \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}/c)_{\text{зап}}}. \quad (21.2.5)$$

Здесь все величины в скобках (расстояние до пробного заряда r , скорость перемещения полеобразующего заряда $\mathbf{v}$, направление вектора $\mathbf{r}$) вычисляются в «запаздывающий» момент времени t' . Этот потенциал на-

зывается потенциалом Льенара–Вихерта. В нем, как и в (21.2.4), за положительное принимается направление вектора $\mathbf{r}$ на пробный заряд. Согласно (21.2.5), потенциал поля возрастает, когда два точечных заряда сближаются ($\mathbf{v} \cdot \mathbf{r} > 0$), и убывает, когда заряды удаляются ($\mathbf{v} \cdot \mathbf{r} < 0$). Однако это убывание не приводит к обращению потенциала в нуль при $v/c = 1$, что противоречит точке зрения Гаусса. Кроме того, при сближении зарядов со скоростью c этот потенциал становится равным бесконечности. Ввиду неприемлемости обоих результатов целесообразно уточнить понятие запаздывания потенциала. Как и рельеф местности, потенциал сам по себе никуда не движется и потому никогда не запаздывает. «Запаздывать» могут лишь *изменения* потенциала, вызванные относительным перемещением любого из полеобразующих тел или зарядов, т.е. *возмущения* поля. Пусть полеобразующее тело с зарядом Θ_e' движется по произвольной траектории 2'–2 (рис. 21.1). Предположим, что в некоторый момент времени t' , когда расстояние между ним и пробным зарядом Θ_e было равным r' , началось их взаимное удаление по линии, их соединяющей, со скоростью $v_r = \mathbf{v} \cdot \mathbf{r} / r$. В таком случае истинную величину запаздывания Δt можно найти как сумму элементарных времен запаздывания $dt = dr / (c_i - v_r)$, найденных по скорости $c_i - v_r$, с которой распространяется фронт этого возмущения в пространстве:



Рис. 21.1. Возникновение запаздывания потенциала.

$$\Delta t = \int \frac{dr}{c_i - v_r} = \frac{r}{\bar{c}_i - \bar{v}_r}, \quad (21.2.6)$$

где $\bar{c}_i - \bar{v}_r$ – средние скорости распространения взаимодействия в данной среде и удаления зарядов или масс.

Согласно этому выражению, запаздывание потенциала отсутствует, если тела неподвижны друг относительно друга ($r = r'$) или нет изменений поля (возмущение и его перемещение отсутствуют, и $dr = 0$), что естественно. Кроме того, оно обращается в бесконечность, когда $\bar{v}_r = \bar{c}_i$, что также соответствует представлениям Гаусса. Это принципиально отличает выражение (21.2.6) от предшествующих, где запаздывание принималось равным $\Delta t = t - t' = r'/c$, т.е. всегда отличалось от нуля, не зависело от скорости относительного движения тел или зарядов, и, вопреки Гауссу, не обращалось в бесконечность, когда скорость удаления тел v_r становилась равной скорости распространения взаимодействия данного рода c_i).

Пусть теперь в некоторый момент времени t' , когда расстояние между двумя взаимодействующими телами или зарядами было равным r' , началось их взаимное удаление. Тогда за время Δt они переместятся на расстояние

$$r' - r = \bar{v}_r \Delta t. \quad (21.2.7)$$

Интервал Δt и будет временем запаздывания *изменений* потенциала $\varphi(\mathbf{r}, t)$, рассматриваемого как функция текущего состояния, т.е. координаты поля $\mathbf{r}$ и текущего момента времени t . Величина этого «запаздывающего» потенциала, как нетрудно видеть, определяется его значением $\varphi(\mathbf{r}', t')$ в некоторый предшествующий момент времени t' , когда расстояние между телами равнялось r' . Рассматривая (21.2.6) и (21.2.7) совместно, находим:

$$r' = \frac{r}{1 - \bar{v}_r / \bar{c}_i}. \quad (21.2.8)$$

Вследствие этой связи между текущим и «запаздывающим» положением взаимодействующих тел или зарядов величина «запаздывающего» потенциала $\varphi(\mathbf{r}, t)_{\text{зап}}$ в момент времени t определяется его «предшествующим» значением $\varphi(\mathbf{r}', t')$, умноженным на поправочный множитель $(1 - \bar{v}_r / \bar{c}_i)$:

$$\varphi(\mathbf{r}, t)_{\text{зап}} = \varphi(\mathbf{r}', t')(1 - \bar{v}_r / \bar{c}_i). \quad (21.2.9)$$

Этот потенциал отличается от потенциала Льенара–Вихерта тем, что при $v_r = c_i$ он обращается в нуль, а не в бесконечность. Только в этом случае удельная сила взаимодействия полеобразующего тела с пробным зарядом, определяемая согласно Лагранжу как производная от потенциала φ по координате поля $\mathbf{F} = -(\partial\varphi / \partial\mathbf{r})$, будет равна нулю, что соответствует взглядам Гаусса. Кроме того, выражение (21.2.9) оперирует средними скоростями относительного движения тела и фронта волны, в то время как в (21.2.2) и (21.2.3) при определении силы $\mathbf{F}$ как производной от потенциала φ учитывалось ускорение зарядов или масс. Довольно очевидно, что при обращении в нуль результирующей движущей силы $\mathbf{F}$ никакое ускорение зарядов или масс невозможно, так что в выражениях (21.2.2) и (21.2.3) при $\mathbf{F} = 0$ член, содержащий ускорение, должен исчезнуть независимо от величины других членов. Иными словами, возможная неравномерность относительного движения зарядов или масс, а также скорости распространения взаимодействия в неоднородной среде не должны сказываться на величине запаздывающего члена, зависящего в соответствии с (21.2.7) только от их средних значений.

Не менее важным представляется то обстоятельство, что в выражении (21.2.9) фигурирует не постоянная скорость света в вакууме c , а скорость распространения взаимодействия в данной среде c_i . Она зависит от свойств материальной среды, в которой распространяется взаимодействие 1-го рода, от «механизма» процесса релаксации, от природы поля и т.п. Особенно очевидно это с позиций энергодинамики, согласно которой силовые поля порождены не самими по себе массами, зарядами или токами, а их неравномерным распределением в пространстве. В таком случае любое изменение поля есть результат перераспределения масс, зарядов, токов и т.п. в пространстве, заполненном полеобразующей субстанцией. Скорость этого процесса в общем случае отличается от скорости распространения электромагнитного взаимодействия в пустоте. Например, для магнитного поля, образованного двумя взаимно движущимися постоянными магнитами, она может ограничиваться скоростью переориентации

магнитных доменов в них, и быть на много порядков ниже скорости света в вакууме. В таком случае эффект запаздывания потенциала будет проявляться не только при так называемых «релятивистских» скоростях, сопоставимых со скоростью света в вакууме, но даже при умеренных скоростях взаимного движения магнитов.

Это обстоятельство проливает новый свет на не поддающийся теоретическому объяснению эффект «самоподдерживающегося вращения», обнаруженный впервые Дж. Серлом (Швейцария) в 1950-х гг. Этот эффект состоит в непрерывном качении магнитных роликов по цилиндрической поверхности многослойного или секторного постоянного магнита после придания одному из этих роликов небольшого импульса. Впоследствии этот эффект наблюдался в опытах В. Рошина и С. Година, построивших в 1992 г. подобный серловскому генератор с самовращающимся ротором, названный ими «магнитодинамическим конвертером», а также в опытах с самовращающимся колесом Хамстера. Характерно, что это явление «самоподдерживающегося вращения» устойчиво проявляется и в электростатических генераторах тока «Тестатика», представляющих собой модернизированный электрофорный генератор Вимшурста. Возникает оно при определенных условиях и в магнитных моторах, ротор и статор которых представляет собой набор постоянных магнитов наподобие «магнитной дорожки» колеса Минато (глава 22). В последнем случае возникновение вращающего момента особенно очевидно и объясняется сменой знака скорости в выражении (21.2.9) при сближении и последующем удалении постоянных магнитов, что вызывает неравенство сил притяжения и отталкивания. Новое понимание этого явления и обоснование возможности его проявления уже при умеренных скоростях относительного движения может способствовать его более широкому практическому использованию.

21.3. Обобщение уравнений Максвелла с учетом потоков смещения связанных зарядов

Принято считать, что токи смещения свободных и связанных зарядов входят в правую часть уравнений Максвелла (8.5.18), (8.5.19) совершенно равноправно с токами проводимости. Однако «до настоящего времени эти уравнения через токи смещения никто еще не решал, так как такие решения оказались просто невозможными» (Р. Фейнман и др., 1977). Причина этого кроется, на наш взгляд, в том, что учет токов смещения связанных зарядов в уравнениях Максвелла является только кажущимся. Действительно, понятие потока, пришедшее из механики, тесно связано с представлением об истечении жидкости и с наличием ее импульса. В частности, в ТНП плотность электрического тока определяется произведением плотности электрического заряда ρ_e на скорость его переноса v_e . Однако в теории электромагнетизма токи смещения выражаются частной производной $(\partial E / \partial t)$ от вектора E напряженности поля, которую «нельзя считать скоростью чего-либо» (Р. Фейнман и др., 1977). С особенной ясностью это проявляется при термодинамическом выводе уравнений Максвелла (глава 8).

Раскроем производную $d\mathbf{D}/dt$, учитывая все имеющиеся в системе заряды (как свободные ρ_e , так и поляризационные $\rho_e^n = \rho_e' + \rho_e''$). Принимая во внимание тождественность вектора индукции $\mathbf{D}$ моменту распределения $\mathbf{Z}_{ev}$ и сопоставляя выражение $(\partial \mathbf{Z}_{ev} / \partial \mathbf{r}_e) = \rho_e + \rho_e' + \rho_e''$ с выражением $\mathbf{D} \equiv \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, находим, что $\rho_e = \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E}$, что соответствует закону Гаусса

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho_e / \epsilon_0, \quad (21.3.1)$$

Как видим, этот закон можно вывести, не прибегая к чрезвычайно абстрактному представлению о «потоке поля».

Учтем, далее, что в соответствии с (8.2.4) полная производная по времени от вектора электрической индукции $\mathbf{D}$ в диэлектриках включает в себя помимо локальной составляющей $(\partial \mathbf{D} / \partial t)$ и составляющей $\epsilon_0 (\partial \mathbf{E} / \partial \mathbf{r}_e) \mathbf{v}_e = \mathbf{j}_e$, обусловленной током проводимости $\mathbf{j}_e$, еще одну составляющую $(\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r}_e) = (\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r}_e') \mathbf{v}_e' + (\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r}_e'') \mathbf{v}_e'' = \mathbf{j}_e' + \mathbf{j}_e''$, обусловленную в соответствии с (8.4.4) переносом дипольных зарядов (токами их смещения). Эти токи, как было показано в главе 8, суммируются, несмотря на взаимную компенсацию дипольных зарядов ρ_e' и ρ_e'' . Принимая это во внимание, имеем:

$$d\mathbf{D}/dt = (\partial \mathbf{D} / \partial t) + \mathbf{j}_e + \mathbf{j}_e' + \mathbf{j}_e''. \quad (21.3.2)$$

Сумма токов в правой части этого выражения представляет собой полный ток $\mathbf{j}_e^n$, т.е. ток, обусловленный переносом как свободных, так и связанных зарядов.

Аналогичным образом в соответствии с (8.2.4) раскроем производную $d\mathbf{B}/dt$, принимая во внимание, что $\partial \mathbf{H} / \partial \mathbf{r} = 0$, и, учитывая, что согласно (8.4.3) и (8.4.5) $\partial \mathbf{B} / \partial \mathbf{r}_m = (\partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{r}_m') \mathbf{v}_m' + (\partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{r}_m'') \mathbf{v}_m'' = \mathbf{j}_m' + \mathbf{j}_m''$. Благодаря суммированию потоков смещения магнитных диполей находим:

$$d\mathbf{B}/dt = (\partial \mathbf{B} / \partial t) + \mathbf{j}_m' + \mathbf{j}_m''. \quad (21.3.3)$$

По существу, правая часть (21.3.3) также представляет собой полный «магнитный поток» $\mathbf{j}_m^n$, который отличается от $\mathbf{j}_e^n$ лишь отсутствием аналога тока проводимости.

С учетом (21.3.2) и (21.3.3) уравнения Максвелла для движущихся тел (8.5.18), (8.5.19) можно переписать в виде:

$$\text{rot } \mathbf{E} = \mathbf{j}_m^n - (\partial \mathbf{B} / \partial t), \quad (21.3.4)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{j}_e^n + (\partial \mathbf{D} / \partial t). \quad (21.3.5)$$

От соответствующих уравнений Максвелла эти выражения отличаются учетом полных потоков электрического и магнитного смещения связанных зарядов. Последнее еще более усиливает подобие электрических и магнитных явлений, подчеркиваемое записью уравнений Максвелла в форме (8.5.15), (8.5.16), делая эту «дуальность» еще более полной.

Явный учет потоков смещения связанных зарядов в уравнениях электромагнитного поля снимает ряд трудностей электродинамики, в частно-

сти, те из них, что связаны с известными исключениями из правила потока (Р. Фейнман и др., 1977). Согласно (8.5.11) и (8.5.12) электродвижущая и магнитодвижущая силы возникают не только вследствие изменения векторов электрической и магнитной индукции $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$, но и вследствие потоков энергоносителя (электрического и магнитного зарядов) независимо от того, чем эти потоки вызваны – перераспределением зарядов по системе или движением самой системы. Это объясняет, почему ЭДС возникает там, где «поток» $\partial\mathbf{B}/\partial t$ не меняется, и не возникает там, где этот поток изменяется (см. примеры с потоком сквозь вращающийся диск и при повороте пластинок, приведенные Р.Фейнманом, 1977). Благодаря этому исключается отмеченная им необходимость использования различных законов силы для случая движущегося контура и меняющегося поля.

Учет в уравнениях поля потоков смещения в их общезначимом понимании легко объясняет факт появления электрической поляризации в движущемся магнетике в отсутствие внешнего поля $\mathbf{H}$. Отличие от нуля производной ($\partial\mathbf{D}/\partial t$) обусловлено в данном случае наличием составляющей тока смещения, связанной с движением электризованного тела. Этим объясняется возникновение магнитного поля при движении поляризованного диэлектрика (эффекты Роуланда–Эйхенвальда и Рентгена–Эйхенвальда), а также поляризация диэлектрической пластины при ее движении в магнитном поле (эффект Вильсона–Барнета). Это обстоятельство может иметь прямое отношение к явлению «самодвижения» ферромагнетиков после начального толчка (эффект Серла), наблюдаемому многими исследователями.

21.4. Подтверждение непротиворечивости обобщенных уравнений Максвелла

Убедимся теперь во внутренней непротиворечивости полученных уравнений. Взяв дивергенцию от обеих частей выражения (21.3.5) и учитывая, что дивергенция ротора равна нулю, имеем:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_e + \nabla \cdot (\mathbf{j}_e' + \mathbf{j}_e'') + (\partial^2 \mathbf{D} / \partial t \partial \mathbf{r}) = 0. \quad (21.4.1)$$

В последнем слагаемом можно переставить порядок дифференцирования по координатам и времени:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_e + \text{div} (\mathbf{j}_e' + \mathbf{j}_e'') + (\partial^2 \mathbf{D} / \partial t \partial \mathbf{r}) = 0. \quad (21.4.2)$$

Так как $(\partial \mathbf{D} / \partial \mathbf{r}) = \rho_e + \rho_e''$, последний член (21.4.2) представляет собой сумму производных $(\partial \rho_e / \partial t)$ и $(\partial \rho_e'' / \partial t)$, так что это соотношение принимает вид:

$$[(\partial \rho_e / \partial t) + \text{div} \mathbf{j}_e] + [(\partial \rho_e'' / \partial t) + \text{div} \mathbf{j}_e''] = 0. \quad (21.4.3)$$

Обе суммы в квадратных скобках представляют собой уравнения баланса общего вида $(\partial \rho_i / \partial t) + \text{div} \mathbf{j}_i = 0$ и обращаются в нуль (первое – в соответствии с законом сохранения заряда, второе – в силу того, что возникно-

вание поляризационного заряда $\rho_e'' = \rho_e' + \rho_e''$ обусловлено исключительно выдвиганием дипольных зарядов ρ_e' и ρ_e'' за границы системы, т.е. дивергенцией потоков смещения дипольных зарядов $\mathbf{j}_e'$ и $\mathbf{j}_e''$. Таким образом, уравнение (21.3.5) удовлетворяется.

Чтобы убедиться во внутренней непротиворечивости (21.3.4), возьмем дивергенцию от обеих его частей и повторим операции (21.4.1)–(21.4.3) :

$$\nabla \cdot (\mathbf{j}_M' + \mathbf{j}_M'') + (\partial^2 \mathbf{B} / \partial r \partial t) = \nabla \cdot (\mathbf{j}_M' + \mathbf{j}_M'') + \partial \rho_e'' / \partial t = 0. \quad (21.4.4)$$

Как видим, это выражение также соответствует уравнению баланса без источников, что обусловлено теми же причинами. Таким образом, присутствие в уравнениях Максвелла полных производных от векторов электрической и магнитной индукции $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$, продиктованное термодинамическими соотношениями для диэлектриков и магнетиков, внутренне непротиворечиво. Это вынуждает более внимательно относиться к экспериментам по созданию преобразователей энергии окружающих нас электромагнитных полей, результаты которых не укладываются в рамки существующей электродинамики.

21.5. Возможность передачи энергии по однопроводной линии

Уравнения Максвелла описывают процессы преобразования энергии в замкнутых электрическом и магнитном контурах. Поэтому в качестве линий электропередачи в электротехнике рассматриваются только замкнутые двухпроводные цепи, а передача энергии по однопроводной линии считается невозможной. Между тем еще в 1892–93 гг. передачу электроэнергии по одному проводу демонстрировал Н. Тесла в Лондоне и Филадельфии. При этом роль проводника выполняла сама Земля. Каких-либо материалов о технической стороне этого эксперимента не сохранилось. Однако в 1978 г. возможность передачи переменного тока по одному проводу без заземления вновь была продемонстрирована сотрудником московского НИИ С. В. Авраменко (1991).

Основу его устройства составляла «вилка Авраменко» (английский патент РСТ/GB93/00960, 1993 г.), которая представляет собой два последовательно включенных полупроводниковых диода (рис. 21.2). Если вилку присоединить к проводу, находящемуся практически под любым переменным напряжением (от 10 до 10000 В), то через некоторое время в разряднике P наблюдается серия искр. Таким путем удалось передать активную мощность в 1.3 кВт по одному вольфрамовому проводу диаметром 20 микрон. При этом включение в линию передачи резистора номиналом 2–5 МОм не

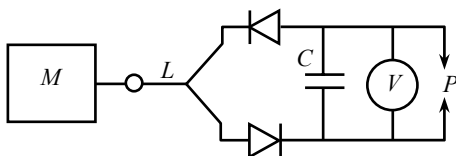


Рис. 21.2. Схема однопроводной линии передачи энергии С. В. Авраменко.

вызывало существенных изменений в работе схемы. Кпд передачи, измеренный в одном из опытов ваттметрами на частоте генератора 8 кГц, и подтвержденный расчетами по формулам $I_2 U_2$, или $I_2^2 R_2$, составил 0.72. Сейчас автор передает энергию на 160 м. (Н. Заев, 1994).

Возможность однопроводной передачи электроэнергии на основе изобретения Авраменко подтверждена экспериментами С. Хартманна и Н. Косинова (рис. 21.3). В генераторе Хартманна используется автомобильная катушка зажигания, а сам электронный генератор работает на частоте 10 кГц. В качестве нагрузки используется ксеноновая лампа-вспышка, медный провод используется как антенна (Н. Заев и др., 1991).

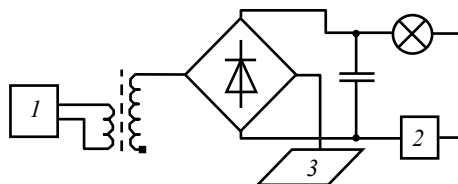


Рис. 21.3. Принципиальная схема устройства Н. Косинова.

1 – генератор, 2 – расширитель спектра частот, 3 – «антенна».

В установке Н. Косинова вместо «вилки Авраменко» использовалась обычная мостовая схема (рис. 21.3). Источником энергии служил блок питания Б5-47, нагрузкой – лампа накаливания мощностью 25 Вт.

Некоторые исследователи этого явления объясняют его «извлечением энергии физического вакуума», «сверхпроводимостью линии» и даже «генерацией источником питания информации». Не многим лучше его объяснение существованием тока поляризации, поскольку эти токи локальны и отсутствуют у металлов. С позиций энергодинамики это явление объясняется существованием тока смещения свободного заряда с плотностью $\mathbf{j}_e = \rho_e \mathbf{v}_e$ (21.3.3):

$$d\mathbf{D}/dt = (\partial\mathbf{D}/\partial t) + \mathbf{j}_e^c. \quad (21.5.1)$$

Единственное отличие этого тока от обычного тока проводимости состоит в том, что он не пересекает границы системы, т.е. является «внутренним». Перенос энергии по однопроводной линии выглядит следующим образом: в тот полупериод колебания напряжения на выходе источника питания (генератора), когда потенциал на входе в однопроводную линию понижается, соответственно уменьшается и локальная плотность ρ_e свободного заряда в ней. Это означает, что в линии происходит перераспределение заряда со смещением его в сторону конца линии, изображенной на рис. 21.2. Вентиль, открытый в этом направлении, пропускает этот ток смещения, что приводит к повышению потенциала в конце линии. Постепенно накапливаясь, этот заряд и его потенциал приводят к пробое искрового промежутка, свечению ламп накаливания, выделению мощности в нагрузке и т.п. совершенно так же, как и при работе двухпроводной линии. Однако ток в однопроводной цепи при этом на несколько порядков ниже, в чем можно убедиться на следующем примере. Предположим, что в обычной двухпроводной линии активной нагрузке передается мощность $N = 1$ кВт при токе в линии и в нагрузке 1 А. Для этого необходимо создать в нагрузке и в линии напряжение в 1000 В. В однопроводной же линии для повышения потенциала на ее выходном конце на ту же величину в 1000 В за счет токов смещения достаточно создать избыток заряда (по сравнению с противоположным концом линии) в 10^{-6} Кл. Для этого достаточно тока в линии в 10^{-6} А. Это и объясняет результаты экспериментов, согласно которым для передачи мощности более 1 кВт оказалось достаточно проводника диаметром 20 микрон, а включение в линию дополнительного сопротивления в 2 МОм не оказало заметного влияния. Таким образом, энергодинамика снимает запрет на передачу электроэнергии по однопроводной линии.

21.6. Существование продольных электромагнитных волн

В последнее время все больший интерес, признание и экспериментальное подтверждение находит существование волн, называемых разными авторами электромагнитными волнами в проводящих средах, сложнополяризованными электромагнитными волнами, продольными электрическими волнами, продольными магнитными волнами и т.д. Так называют волны, колебания среды в которых происходят в направлении их распространения. Впервые предположение о существовании таких волн было высказано Ампером при детальном анализе одного из парадоксов электродинамики, связанного с нарушением третьего закона механики. Однако на фоне общего признания и триумфа уравнений Максвелла достаточно детального теоретического анализа таких парадоксов проведено не было. Известно, что сам Максвелл, предсказавший возможность существования электромагнитных волн, в теоретических дискуссиях отрицал возможность существования однонаправленного векторного поля, порожденного пульсацией «плотности» электростатических полей подобно пульсациям давления в звуковых волнах. Такие пульсации означали бы наличие переменной концентрации силовых линий электростатического поля, распространяющихся вдоль линий электростатического поля. Поэтому уравнения Максвелла не содержали решений, соответствующих этим волнам, а последующие усилия экспериментаторов были направлены в основном на обнаружение поперечных электромагнитных волн, т.е. волн, в которых направления электрического и магнитного полей перпендикулярны направлению их распространения. Впервые об экспериментальном обнаружении таких волн сообщил Г. Герц в 1887 г. Однако, как показал двумя годами спустя Н. Тесла, наблюдавшиеся Герцем эффекты могли быть вызваны и продольными волнами, состоящими из последовательности однонаправленных ударных волн, вызванных прерыванием электростатического поля и способных воздействовать на заряды в направлении своего распространения. Так или иначе, некоторые из типов продольных волн известны уже достаточно давно. Таковы, например, ленгмюровские волны, порождаемые коллективными колебательными процессами объемного заряда в плазме. Иного типа продольные электромагнитные волны исследователи обнаруживают в волноводах, резонаторах, пьезоэлектриках, полупроводниках, жидких кристаллах, однопроводных линиях передачи энергии и т.п.

В настоящее время изучению продольных волн (ПЭМВ) посвящена обширная литература. Созданы генераторы ПЭМВ, преобразователи поперечных волн в продольные, детекторы, смесители и измерители мощности. (С. Абдулкеримов, Ю. Ермолаев, Б. Родионов, 2003). Генераторами в различных устройствах являются плазма с радиальным током, газоразрядная трубка, четвертьволновой резонатор и др. Такие волны регистрируются диодами Шотки, фотоматериалами, защищенными светонепроницаемым экраном с фольгой, жидкокристаллическими индикаторами, контрастно-фазовой микроскопией высокочистой воды и т.п. В последнее время особенно активно изучаются 4 типа электрических и магнитных продольных волн: а) продольная электрическая волна (в направлении $\mathbf{E}$); б) продольная магнитная волна (в направлении $\mathbf{H}$); в) торсионная волна (вдоль $\mathbf{H}$ с вихревой компонентой $\mathbf{E}$); г) волна Теслы (вдоль $\mathbf{E}$ с вихревой компонентой $\mathbf{H}$).

Эксперименты выявили целый ряд необычных свойств продольных электромагнитных волн (ПЭМВ). Они обладают высокой проникающей способностью и детектируются через толщу воды, горных пород, металл и железобетон (Д. Стребков, С. Авраменко и др., 2004). ПЭМВ распространяются по тонким трубам, согнутым под любым углом или свитым в спираль, щелям и тонким слоям воды, по границам сред, содержащих свободные заряды, и т.п. Потоки ПЭМВ можно дробить на части и собирать в соответствующих устройствах. При этом потери на резонансных частотах в ПЭМВ на порядки меньше, чем для обычных поперечных ЭМВ (С. Абдулкеримов, Ю. Ермолаев, Б. Родионов, 2003).

По имеющимся теоретическим представлениям, продольные магнитные волны распространяются в диэлектрических средах со скоростью v_h , намного превышающей скорость света ($v_h/c = 1.87 \cdot 10^4$), высокое волновое сопротивление (2.2 МОм) и имеют прямое отношение к передаче информации в заданную точку задолго до прихода поперечной электромагнитной волны. Предполагается также, что именно четвертый вид этих волн использовал Н.Тесла в своих экспериментах по передаче энергии через грунт. Продольная волна Теслы является аналогом продольной акустической волны и распространяется с малыми потерями в твердых, жидких и газообразных проводящих средах. При этом тепловые потери практически отсутствуют. По-видимому, именно этот вид продольной волны возникает в устройстве Авраменко, обуславливая возможность передачи энергии по однопроводной линии (см. п. 21.5).

В этих условиях приобретает особое значение согласование факта существования продольных электромагнитных волн с уравнениями электродинамики Максвелла. Как отмечалось выше (в главе 8), если две совокупности разноименных объемных зарядов могут проникать друг в друга, то при совмещении их центров потенциал области становится равным нулю. Когда диэлектрик или магнетик оказывается во внешнем электрическом $\mathbf{E}$ или магнитном $\mathbf{H}$ поле, происходит процесс перераспределения объемных зарядов, в результате которого образуются две подсистемы, каждая из которых обладает своим «дипольным» (электрическим ψ_e' , ψ_e'' или магнитным ψ_m' , ψ_m'') потенциалом¹. В результате возникают внутренние электрическое $\mathbf{E}'$ или магнитное $\mathbf{H}'$ поля, которые, суммируясь с внешним полем, дают результирующее «индуцированное» поле, определяющее напряженное состояние диэлектрика или магнетика. С позиций энергодинамики это состояние характеризуется экстенсивными параметрами $\mathbf{Z}_e$ и $\mathbf{Z}_m$, связанными с интенсивными переменными $\mathbf{E}'$ и $\mathbf{H}'$ уравнениями состояния и определяющими поляризацию или намагниченность системы в целом. В электродинамике, традиционно использующей лишь интенсивные переменные, вместо $\mathbf{Z}_e$ и $\mathbf{Z}_m$ применяются их значения в единице объема диэлектрика и магнетика, называемые соответственно векторами электрической $\mathbf{D}$ и магнитной $\mathbf{B}$ индукции. Связь их с напряженностями внешнего поля $\mathbf{E}$ или $\mathbf{H}$ и векторами поляризации $\mathbf{P}$ и намаг-

¹ В настоящее время понятие магнитного потенциала, отражающее подобие (дуальность) электрических и магнитных полей и их уравнений, стало весьма распространенным (Л. Ландау, Е. Лифшиц, 2004; К. Поливанов, 1982).

ниченности $\mathbf{M}$, соответствующими полям $\mathbf{E}'$ и $\mathbf{H}'$, дается уравнениями состояния (8.2.4).

Как следует из вышеизложенного, специфика поляризованных сред состоит в наличии у них двух подсистем с противоположными свойствами (в данном случае – с разноименными дипольными зарядами или полюсами ρ_e', ρ_e'' и ρ_m', ρ_m''). Характерно, что эти заряды возникают не как результат неоднородной поляризации, а постольку, поскольку существует сама поляризация, т.е. когда отличны от нуля плечи электрического или магнитного диполей. В общем случае подвижных диэлектриков или магнетиков эти две подсистемы ведут себя независимым образом и перемещаются в пространстве с различными скоростями $\mathbf{v}_e', \mathbf{v}_e''$ и $\mathbf{v}_m', \mathbf{v}_m''$. Связанные с этим процессы перераспределения поляризационных зарядов имеют свои координаты – векторы смещения $\Delta \mathbf{r}_e', \Delta \mathbf{r}_i'$ (или их локальные аналоги $\Delta \mathbf{r}_e', \Delta \mathbf{r}_i''$).

В соответствии с теоремой о степенях свободы это означает, что векторы поляризации $\mathbf{P}$ и намагничивания $\mathbf{M}$ поляризованных сред в целом являются функциями как $\Delta \mathbf{r}_e'$, так и $\Delta \mathbf{r}_i''$, т.е. $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{r}_e', \mathbf{r}_e'', t)$ и $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{r}_m', \mathbf{r}_m'', t)$. В таком случае, как показано в главе 8, производные $\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r}_e'$ и $\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r}_e''$, а также $\partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{r}_m'$ и $\partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{r}_m''$ в выражениях (8.4.2) и (8.4.3) отличны от нуля, а полное изменение во времени этих векторов включает в себя потоки смещения $\mathbf{j}_e', \mathbf{j}_e''$ и $\mathbf{j}_m', \mathbf{j}_m''$. Учет этих потоков в уравнениях Максвелла (21.3.4) и (21.3.5) позволяет легко объяснить на их основе возникновение продольных волн тем, что дипольные заряды Θ_i' и Θ_i'' могут совершать колебательные движения по линии, их соединяющей, в результате чего и возникают продольные волны, совпадающие по направлению с векторами напряженности соответствующего поля (см. главу 8). Эти волны могут быть электрическими или магнитными в зависимости от типа диполей. Характерно, что такие волны излучаются и в том случае, когда сумма разноименных дипольных зарядов обращается в нуль, т.е. даже в однородно поляризованных средах. Естественно, что они возникают только в несвободном пространстве, что и подтверждается экспериментально.

Заметим, что к такому выводу нельзя было прийти, не обнаружив наличия у диэлектриков и магнетиков потоков смещения одного знака. Действительно, если лишить электрические и магнитные диполи их протяженности и рассматривать векторы поляризации или намагничивания как функции радиуса-вектора точки поля $\mathbf{r}$ и времени t , т.е. $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, то в таком случае

$$d\mathbf{P}/dt = (\partial \mathbf{P} / \partial t) + (\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r}) d\mathbf{r} / dt = (\partial \mathbf{P} / \partial t), \quad (21.6.1)$$

поскольку в однородно поляризованных средах $\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{r} = \rho_e^n = 0$. В таком случае потоки смещения связанных зарядов в уравнениях Максвелла (21.3.5) исчезают вместе с возможностью объяснить на их основе явления, не поддающиеся теоретическому объяснению.

Наряду с существованием продольных магнитных волн в экспериментах нередко обнаруживается также появление сил, действующих вдоль проводника с током. Впервые это явление было обнаружено, по-видимому, в эксперименте Ааронова–Бома (1956) и связано с возникновением дивергенции векторного потенциала $\text{div} \mathbf{A} \neq 0$. Более точные эксперименты, осу-

существенные в 1982 г. японскими физиками, подтвердили, что поле векторного потенциала $\mathbf{A}$ действительно является однозначной физической величиной, т.е. задается не только $\text{rot } \mathbf{A}$, но и $\text{div } \mathbf{A}$. С позиций энергодинамики это особенно очевидно, поскольку, согласно ей, сомножители $\mathbf{v}_e$ и ϕ векторного потенциала $\mathbf{A} = \mathbf{v}_e \phi$ (Р. Фейнман, 1977) являются потенциалами, так что $\nabla \cdot \mathbf{A}$ и $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ являются компонентами обобщенной силы $\text{Grad } \mathbf{A}$. Затем наличие продольных сил, действующих на движущиеся по оси тороида электроны и медный проводник, было обнаружено в опытах А. Солунина и подтверждено в опытах С. Грано при движении медного проводника вдоль направления тока в нем (Г. Николаев, 1997). Существует с десятков патентов «самодвижущихся» устройств, работающих предположительно на этом принципе. На этом основании некоторые исследователи делают вывод о существовании специфического продольного скалярного электрического и магнитного поля E_0 и H_0 (Н. Хворостенко, 1992; Ю. Кузнецов, 1995; Е. Нефедов и др., 1998). Для учета этих полей уравнения электродинамики Максвелла дополняются их градиентами:

$$\text{rot } \mathbf{E} + \nabla E_0 = -(\partial \mathbf{B} / \partial t), \quad (21.6.2)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} - \nabla H_0 = \mathbf{j}_e + (\partial \mathbf{D} / \partial t). \quad (21.6.3)$$

Наличие результирующей силы, действующей со стороны магнитного поля $\mathbf{H}$ на проводник в направлении текущего по нему постоянного тока I_e , непосредственно следует из закона Ампера:

$$dF_e = I_e H d\ell \sin \varphi, \quad (21.6.4)$$

где dF_e – элементарная сила, действующая со стороны поля $\mathbf{H}$ на проводник длиной $d\ell$ с током I_e , ориентированный по отношению к полю под углом φ . Согласно (21.6.4) компонента силы F_e в направлении тока I_e действительно равна нулю и проекция f_{eh} удельной силы (на единицу длины проводника) $f_e = \partial F_e / \partial \ell$ равна

$$f_{eh} = f_e \cos \varphi = \frac{1}{2} I_e H \sin 2\varphi, \quad (21.6.5)$$

т.е. отлична от нуля во всем диапазоне углов от $\varphi \neq 0$ до 90° . Отсюда следует, что если источник магнитного поля расположен ассиметрично проводнику с током (т.е. $0 < \varphi < 90^\circ$), проекция результирующей силы на направление тока будет отлична от нуля.

Таким образом, энергодинамика снимает противоречие между классической электродинамикой и рядом экспериментальных результатов, не получивших объяснения в рамках уравнений Максвелла. Это побуждает к более интенсивному изучению их свойств.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛЕВЫХ ФОРМ ЭНЕРГИИ

...Это лишь вопрос времени, как скоро человечеству удастся подключить свои машины к самому источнику энергии окружающего пространства

Н.Тесла

На сегодняшний день имеются сведения о более чем двух десятках действующих устройств, мощность на выходе которых превышает подающуюся измерению мощность на их входе. Известны также более ста патентов, выданных в разных странах на такие установки. Эти устройства часто называют «генераторами свободной энергии», «сверхединичными устройствами» (с КПД выше 100%), «генераторами избыточной мощности» и даже «вечными двигателями».

Поскольку физическое содержание всех вышеперечисленных терминов находится в вопиющем противоречии с законом сохранения энергии, будет более правильным говорить о превращении в подобных установках неучтенных видов энергии, альтернативных не только обычному органическому и ядерному топливу, но и известным возобновляемым ее видам, называя их для краткости *альтернаторами*¹. Однако авторы публикаций по разным причинам не желают признавать источниками энергии те, что не поддаются учету современными средствами. Дело доходит до того, что энергией неизвестных источников просто пренебрегают ввиду отсутствия... связанных с этим материальных затрат.

Задача настоящей главы – устранить подозрительное отношение к альтернаторам и акцентировать внимание исследователей на существование в окружающей нас среде практически неограниченных количеств упорядоченной (превратимой) энергии силовых полей.

22.1. Теоретическая возможность создания альтернаторов

Науке известны две формы существования материи: вещество и поле. До сих пор человечество использовало энергию только первого из них. Такова, в частности, химическая энергия топлив и ядерная энергия самопроизвольно делящихся элементов. Конечным продуктом конверсии энергии вещества в большинстве случаев является вещество в его измененном состоянии, которое накапливается на планете, создавая прямую угрозу ее экологической стабильности. Проблема усугубляется концентрацией насе-

¹ Термин «альтернаторы» в настоящее время относят к одному классу «сверхединичных» устройств – магнитным моторам и генераторам. Мы будем употреблять его в более широком смысле.

ления в огромные мегаполисы и ростом потребления энергоресурсов. Все более централизованным стало производство энергии; все более гигантских размеров – плотины гидроэлектростанций и энергетические установки тепловых электростанций, все более протяженными – нефтепроводы и газопроводы, а также линии электропередачи и магистрали теплоснабжения. Это лишь ускоряет наступление экологического кризиса и усугубляет последствия стихийных бедствий. Тают запасы ископаемого топлива, а доля возобновляемых источников энергии остается крайне низкой. В поисках новых источников энергии научное сообщество идет на все возрастающий риск, откладывая на неопределенный срок решение проблемы захоронения ядерных отходов и консервации отработавших свой срок ядерных установок. Огромные средства затрачиваются на обуздание термоядерных реакций. И нет, казалось бы, выхода из создавшегося положения.

Между тем в сложившихся условиях человечеству следовало бы обратить более пристальное внимание на такие альтернативные формы возобновляемой энергии, как энергия окружающих нас силовых полей. Эта энергия является упорядоченной, поскольку представляет собой совокупность сил $\mathbf{F}_j$, распределенных каким-либо образом в пространстве.

Природные силовые поля, как правило, стационарны. Поэтому в классической термодинамике, ограничивающейся рассмотрением систем, находящихся в равновесии с внешними полями, вопрос о преобразовании их энергии не возникал. Не мог возникнуть он и в неравновесной термодинамике, ограничившейся изучением диссипативных процессов. К тому же основными величинами, которыми оперировала ТНП, были потоки массы, заряда, энтропии, импульса и т.п. через границы системы, которые отсутствуют в случае энергообмена с внешними полями.

Лишь в энергодинамике, которая позволяет выразить энергообмен с силовыми полями через потоки смещения $\mathbf{J}_i^c$ i -го энергоносителя *внутри* исследуемой системы, открывается возможность исследовать работу альтернаторов термодинамическими методами.

В противоположность методу циклов С. Карно (1824), позволявшему исследовать работу тепловых машин, полностью абстрагируясь от свойств рабочего тела и оперируя лишь параметрами источников тепла, энергодинамика исключает из рассмотрения источники энергии, рассматривая только свойства самой установки. В отношении альтернаторов это как нельзя кстати, поскольку источники энергии для большинства из них остаются неизвестными. Согласно ей, для произвольной установки, осуществляющей преобразование некоторой i -й полевой формы энергии в j -ю закон сохранения энергии (2.3.9) имеет вид:

$$dU = dQ^{\text{л}} - \mathbf{X}_i d\mathbf{Z}_i - \mathbf{X}_j d\mathbf{Z}_j = 0. \quad (22.1.1)$$

Это уравнение отличается от обобщенного соотношения Гиббса, которым оперирует классическая термодинамика и теория необратимых процессов, отсутствием членов $\Sigma_i \psi_i d\Theta_i$, характеризующих перенос энергоносителя Θ_i через границы системы, и наоборот, наличием членов $dW_j = \mathbf{X}_j d\mathbf{Z}_j$, описывающих работу, совершенную силовым полем и самим рабочим телом. В частном случае электрического и магнитного полей параметры $\mathbf{X}_i$ и

$\mathbf{Z}_i$ относятся к рабочему телу, а параметры $\mathbf{X}_j$ и $\mathbf{Z}_j$ – к объекту работы. При этом члены $\mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i < 0$ и $\mathbf{X}_j \cdot d\mathbf{Z}_j > 0$ характеризуют соответственно работу, произведенную над рабочим телом силовым полем, и совершенную самим рабочим телом над объектом работы, а член dQ^{π} – выражает элементарное тепло диссипации dQ^{π} , выделяющееся за время t в объеме системы V . Как видим, для анализа цикла с неравновесным рабочим телом нет необходимости знать параметры источника энергии.

Для дальнейшего уравнение (22.1.1) удобнее записать в виде уравнения энергетического баланса

$$dE/dt = N_i - N_j - N^{\pi}, \quad (22.1.2)$$

где N_i – подведенная к альтернатору мощность; N_j – полезная мощность установки; N^{π} – мощность процессов диссипации в системе. Отсюда следует выражение мощностного КПД, которое для циклических машин ($dE/dt = 0$) в соответствии с (14.2.9) имеет вид:

$$\eta_N = N_j/N_i = 1 - N^{\pi}/N_i \leq 1. \quad (22.1.3)$$

Таким образом, КПД любого реального преобразователя энергии всегда меньше единицы, и ни о какой «генерации свободной энергии», «избыточной мощности» и «сверхединичном КПД» не может быть и речи – работа альтернаторов происходит в полном соответствии с законами энергодинамики и не нарушает первого начала термодинамики. Поэтому их надо рассматривать в одном ряду с другими установками на возобновляемых источниках энергии.

Такая позиция принципиально отличается от широко распространенного как в традиционной академической среде, так и среди представителей различных альтернативных научных форумов мнения, что для обоснования принципа действия и разработки «сверхединичных» устройств (с КПД > 1) необходим некий новый «экзотический» раздел физики. Имеется в виду представление, что «вечные двигатели» работают с категориями «высшей топологии», выходящими за рамки трех измерений, и демонстрируют процессы, протекающие в «реверсированном» времени (из будущего в прошлое). Такие процессы якобы являются проявлением «отрицательного трения», «отрицательной электрической проводимости», «отрицательной энергии», результатом «изменения структуры пространства и времени» и т.д. и т.п. Представляется чрезвычайно важным противопоставить всему этому конгломерату гипотез энергодинамику, которая подтверждает неизблемость законов классической термодинамики применительно к однородным системам и в то же время обобщает их на пространственно неоднородные среды с любым конечным числом степеней свободы.

Рассматривая силовые поля с позиций энергодинамики как материальную систему, не обязательно представлять ее как некоторую среду (эфир), заполняющую все пространство и находящуюся в напряженном состоянии благодаря неоднородному распределению в ней энергоносителей. Наличие такой среды является лишь удобным модельным представлением, позволяющим приписать энергию поля ей подобно тому, как мы приписываем потенциальную энергию всей совокупности взаимодействующих тел од-

ному из них. Эта принципиальная позиция энергодинамики избавляет нас от необходимости изучать структуру и свойства эфира. Однако при этом не следует упускать из вида, что эта энергия принадлежит полеобразующим материальным объектам, а не самому пространству, какими бы свойствами мы ни пытались его наделить.

В настоящее время становится модной концепция квантового физического вакуума как источника энергии. Опубликовано множество теоретических статей о природе энергии «нулевой точки» (что соответствует абсолютному нулю температуры). Преобладает мнение, что не существует пространства, в котором нет энергии. Однако при этом не делается различия между упорядоченной и неупорядоченной (превратимой и непревратимой, работоспособной и неработоспособной) энергией. Крайне неудачен и сам термин «физический вакуум», который в этимологическом отношении означает «непустую пустоту». Под ним исследователи понимают пространство, населенное «виртуальными» (короткоживущими) частицами и античастицами. Считается, что плотность энергии квантового вакуума (количество энергии на единицу его объема) сравнима с плотностью ядерной энергии и даже превосходит последнюю¹. Однако эта оценка касается среднеквадратичного отклонения энергии от ее нулевого уровня. Среднее же значение этой энергии равно нулю. Поэтому энергодинамика, как и классическая термодинамика, исключает возможность использования флуктуаций. Теоретически еще можно предположить возможность использования «долгоживущих» и «крупномасштабных» отклонений от состояния равновесия в отдельных областях системы типа бесконечной Вселенной, когда время их существования больше длительности процесса преобразования энергии, а масштаб – больше масштаба самого энергопреобразующего устройства. Однако в случае флуктуаций физического вакуума речь явно идет не о них.

Физический вакуум называют также состоянием с наинизшим уровнем энергии. С позиций энергодинамики это означает, что энергия флуктуаций «квантового вакуума» является в действительности анергией (непревратимой частью энергии). Использовать эту энергию для совершения упорядоченной работы невозможно, поскольку отсутствуют тела с более низким уровнем энергии (в отличие, например, от химически реагирующих сред, ядерных топлив и т.п.). Поэтому попытки объяснить работу альтернаторов использованием энергии физического вакуума равноценны признанию возможности построения вечных двигателей 2-го рода – устройств, использующих энергию, не обладающую способностью к превращению. В этом отношении показательно признание одного из ведущих исследователей в этой новой области физики, Хэла Путхоффа (Hal E. Puthoff, 1993), что в ходе современных экспериментов с физическим вакуумом были получены объемы энергии, которые сравнимы лишь с энергией, затрачиваемой бабочкой на взмах крыла.

Совсем иначе обстоит дело, когда за первичный источник упорядоченной энергии принимаются силовые поля.

¹ По оценкам Дж. Уиллера, плотность энергии физического вакуума соответствует плотности вещества порядка 10^{95} г/см³.

Материальность силовых полей общепризнана, а их напряженность напрямую связана с градиентами электрических, гравитационных и т.п. потенциалов этих полей. Это позволяет отказаться от каких-либо моделей эфира или физического вакуума, и тем самым поставить исследование альтернаторов на прочную феноменологическую основу.

Дальнейший энергодинамический анализ альтернаторов целесообразно провести применительно к конкретному типу рабочего тела, осуществляющего преобразование энергии какого-либо из стационарных силовых полей – гравитационного, электростатического или электромагнитного. Основная цель такого рассмотрения – показать, что альтернаторы подчиняются единым энергодинамическим законам преобразования энергии и отнесение их к разряду вечных двигателей ошибочно.

22.2. Конвертеры гравитационной энергии

Идея создания «perpetuum mobile» (вечно движущихся) технических устройств уходит своими корнями в философию Древнего Востока. Оттуда же исходят и первые документальные свидетельства о создании двигателей, использующих силу тяжести. Таково, в частности, «самовращающееся колесо» Бахаскара (Индия) с тангенциально-расположенными трубами, до половины заполненными водой, которое демонстрировалось в середине XII в. В Европе первые проекты такого рода механических «вечных двигателей» относятся к XIII в. (колесо с семью грузами В. Оннекура (V. de Honnecourt, Франция, 1245, Франция); аналогичное колесо В. Марикура (V. Maricourt, 1269, Франция). Ряд чертежей устройств такого типа, где падающие вертикально вниз грузики или вода вращают колесо, производя полезную работу, оставил Leonardo da Vinci. В Италии в 1438 г. М. Жакопо построил систему из восьми стержней, радиально расположенных в плоскости вращения и сгибающихся в одном направлении. Благодаря этому левая половина системы отличается по весу от правой, обеспечивая вращение системы. В 1610 г. (предположительно) создал перпетуум-мобиле К. Дребель (Cornelis Drebbel), алхимик и маг. Большое количество устройств такого типа к 1630 г. разработал Р. Флад (Robert Fludd). Позднее, в 1870 г., многие пытались получить патенты на различные вариации устройства Фладда. В 1664 г. в Германии разработал «шариковый» перпетуум-мобиле У. Карнах (Ulrich von Carnach). В 1667–1748 гг. проект устройства флюидной энергии представил известный ученый Ж. Бернулли (Jean Bernoulli). В 1686 г. Боклер (Bockler) сконструировал «самовращающиеся мельницы», используя различные варианты винтов Архимеда.

В Англии первый патент на перпетуум-мобиле был выдан в 1635 г. на четырехметровое колесо Э. Соммерсета (E. Somerset) с 14-ю грузами по 25 кг. Испытания машины с блеском прошли в Лондоне в присутствии короля Карла, о чем имеется запись в архивах. Одно из таких колес Е. Соммерсет демонстрировал в 1638 г. королю Франции. Характерно, что к 1903 г. в Англии было выдано уже 600 патентов на подобные устройства.

Наибольшую известность в начале XVIII века приобрело колесо Ж. Бесслера (J. Bessler), более известного как Орфериус (Orffyreus). На

протяжении нескольких десятков лет он публично демонстрировал различные модели своего колеса, приводившегося в движение грузами внутри колеса, создававшими ассиметричный момент сил при его вращении. Последняя из его конструкций имела 6 футов в диаметре, 12 дюймов толщиной и вращалась со скоростью 42 об/мин. Это колесо не только поддерживало непрерывное вращение, но и позволяло совершать полезную работу, например, поднимать груз массой 16 кг на высоту 1.5 метра. Его работу неоднократно проверяли известные ученые и официальные лица, а немецкий принц Карл, посвященный в его устройство, выдал Орфериусу сертификат на «Вечный двигатель». Под контролем компетентной комиссии из 11 человек (среди членов которой был профессор Грависант, близкий друг Ньютона) в 1717 г. колесо сорок дней проработало в замкнутом опечатанном помещении и при внезапной проверке было обнаружено по-прежнему вращающимся со скоростью 26 об/мин. Опыты многократно повторялись, при этом комиссией тщательно проверялась возможность существования скрытых приводов (для чего колесо меняло местоположение).

Как видим, созданием вечных двигателей занимались вовсе не шарлатаны. Поэтому вовсе не к чести одной из наиболее авторитетных в то время Парижской Академии Наук следует отнести ее решение в 1775 г. (т.е. задолго до открытия закона сохранения энергии) «раз и навсегда» не рассматривать такие проекты. Нелишне отметить, что ранее та же Академия отказалась рассматривать существование метеоритов, считая абсурдным возможность падения камней с неба. Всем известно, каким конфузом это обернулось. Вполне вероятно, что если бы французские академики не отмахнулись от внимательного и объективного рассмотрения подобных устройств, пути развития энергетики и науки в целом были бы иными. Однако в реальной жизни наблюдалась обратная картина: когда публично демонстрировалось работающее устройство, выдававшееся за «*perpetuum mobile*», обоснованного опровержения не следовало, и обычно дело заканчивалось, как и в случае с колесом Орфериуса, журнальным памфлетом.

Казалось бы, отношение к проблеме вечного двигателя должно было поменяться после установления закона сохранения энергии, когда стало ясно, что работа – это лишь количественная мера процесса превращения энергии из одной формы в другую при сохранении ее в изолированной системе как целом. При таком понимании вопрос о каких-либо «затратах» энергии при совершении работы должен был отпасть сам собой. Правда, оставалась еще возможность говорить о «затратах» какой-либо одной формы энергии, например, тепловой, однако с возникновением термодинамики теплота перестала трактоваться как форма энергии и стала пониматься как одна из форм энергообмена (в одном ряду с работой). Эти две формы энергообмена независимы, так что соотношение между ними может меняться от нуля (изохорный процесс) до бесконечности (адиабатический процесс), не имея ничего общего с понятием КПД тепловой машины. Следует отметить, что один из основоположников термодинамики, С. Карно (1824), был значительно ближе к предлагаемому здесь пониманию проблемы вечного двигателя, чем его «последователи», поскольку теплота в его трактовке оставалась неуничтожимым флюидом (теплородом), и вопрос о ее «расходе» в процессе совершения работы не мог воз-

никнуть. С другой стороны, он исходил именно из возможности использования «живой силы» тепла окружающей среды (естественно, при наличии в ней термической неоднородности). Тем не менее основоположники термодинамики, стремившиеся построить ее на кажущихся незыблемыми постулатах, не только положили принцип исключенного вечного двигателя в ее основание, но и распространили его на устройства, использующие тепло окружающей среды (на так называемые «вечные двигатели 2-го рода»). Это привело впоследствии к многочисленным упрекам в адрес термодинамики в связи с проблематичностью применения этого принципа к открытым, спиновым, релятивистским и изолированным системам.

Полагая, что задача истинной науки — отнюдь не сохранение давно устаревшей парадигмы, рассмотрим с позиций энергодинамики работу одного из таких устройств, например, колесо Фрага (Куба, патент США ПЛ 60915,

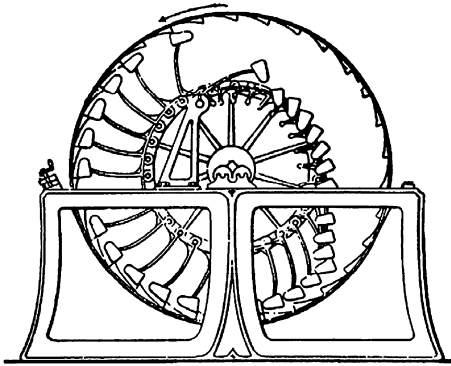


Рис. 22.1. Колесо Фрага.

1987). Это устройство представляет собой самовращающееся колесо с несбалансированными грузами, закрепленными на конце рычагов (рис. 22.1). Противоположные концы рычагов имеют подвижные шарниры, позволяющие рычагам «опрокидываться» при переходе через точку неустойчивого равновесия. Колесо имеет ряд выступов, удерживающих грузы с рычагами в положении с максимально возможным вращающим моментом (левая часть колеса). Напротив, в правой части колеса грузы находятся все

время в положении с минимальным крутящим моментом. Устройство приходит в устойчивое вращение после небольшого толчка. Для нашего случая основное уравнение энергодинамики (2.2.5) имеет вид:

$$W_{\text{и}} = \oint \mathbf{M}_i \cdot d\boldsymbol{\varphi}_i, \quad (22.2.1)$$

где $\mathbf{M}_i = \mathbf{F}_i \times \mathbf{R}_i(\varphi_i)$ — крутящий момент на валу колеса; $\boldsymbol{\varphi}_i$ — угол его поворота; $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_g$, $\mathbf{R}_i(\varphi_i)$ — соответственно сила тяжести и текущий радиус груза.

Применим к этому устройству тот же метод, который был использован для доказательства обобщенного принципа исключенного вечного двигателя в главе 4. Представляя подынтегральное выражение (22.2.1) через скалярные величины M_i и φ_i и полагая, что колесо сохраняет при вращении крутящий момент $\mathbf{M}_i$, вынесем его за знак интеграла (22.2.1). В таком случае станет очевидным, что работа цикла будет равна нулю, поскольку круговой интеграл от любого параметра системы обращается в нуль. Следовательно, получить работу от гравитационного двигателя можно только в том случае, когда значение крутящего момента на различных участках цикла будет отличаться. Разбивая круговой интеграл (21.2.1) на участки 1–2 и 2–1, в пределах которых угол φ_i изменяется от 0 до 180° и от 180° до 0, и обозначая M_i на этих участках одним и двумя штрихами, имеем:

$$W_{\text{ц}} = \int_1^2 (M'_i - M''_i) \cdot d\varphi'. \quad (22.2.2)$$

Отсюда следует, что работа грузов весом F_g , вращающихся в стационарном поле тяжести, отлична от нуля, если радиусы плеча вращающего момента R_g' и R_g'' на участках подъема и падения груза в среднем различны (колесо «разбалансировано»). Цикл такой установки в диаграмме $M-\varphi$ для одного из рычагов с грузом показан на рис. 22.2. Предположим, что в начальный момент этот груз занимал крайнее нижнее положение (угол φ с вертикалью составляет 0°). Приложив внешнее усилие, повернем колесо против часовой стрелки на угол 180° так, чтобы плечо груза R_g' оставалось минимальным (процесс 1–2). При этом будет затрачена работа, выражаемая дважды заштрихованной площадкой. По достижении крайнего верхнего положения произойдет «переброска» груза, и дальнейшее вращение колеса будет происходить самопроизвольно (процесс 2–1). Совершаемая при этом работа, выражаемая заштрихованной площадкой под кривой 2–1, будет больше затраченной ввиду увеличения R_g'' и соответствующего ему среднего значения крутящего момента M'' . В дальнейшем подъем грузов в процессе 1–2 будет осуществляться без вмешательства извне, поскольку среднее значение противодействующего момента M'' будет меньшим. В этом и состоит принцип действия самовращающихся колес, которые, таким образом, не нарушают никаких законов физики и не являются «вечными двигателями» в нарицательном смысле этого термина. Остается показать, что работа такого устройства подчиняется тем же универсальным нагрузочным характеристикам, что и другие двигатели. В нашем случае роль сил X_i и X_{i0} выполняют моменты $M = gR_g$, так что критерий нагрузки примет вид $B = 1 - R_g''/R_g' < 1$. Что же касается критерия добротности Φ , то он остается при этом неизвестным. Однако с учетом трения колеса он заведомо меньше бесконечности, так что из характеристики рис. 14.2 следует обращение мощностного кпд η_N и мощности двигателя N в нуль при равенстве плеч $R_g'' = R_g'$ в полном соответствии с опытом. Из

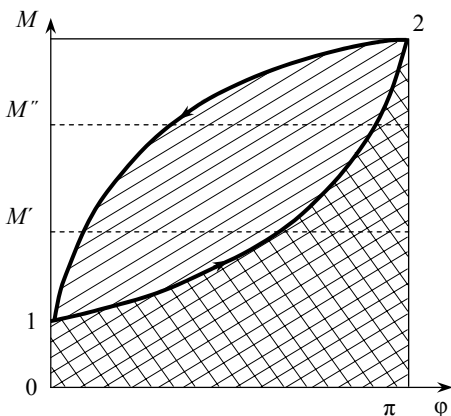


Рис. 22.2. Цикл несбалансированного колеса в гравитационном поле.

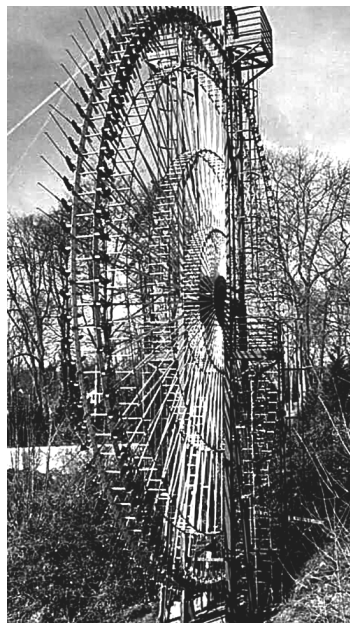


Рис. 22.3. Колесо А.Коста.

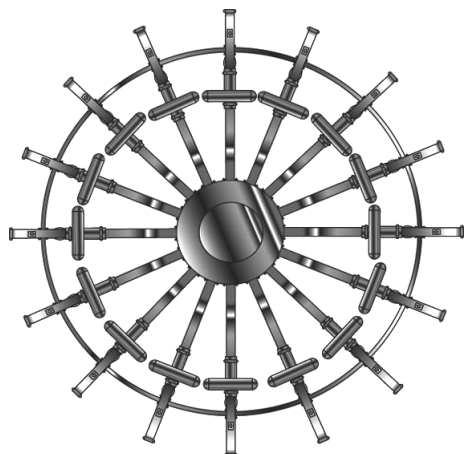


Рис. 22.4. Колесо «Warannlinc».

него же следует и необходимость настройки устройства для отыскания оптимального соотношения R_g''/R_g , что отмечали и изобретатели этих устройств. Нам остается только привести несколько современных конструкций таких устройств. Одно из наиболее внушительных устройств такого рода (рис. 22.3) построил А. Коста (патент Франции №95/12421, 1995). Его 18-метровое несбалансированное колесо лучше всяких слов свидетельствует о серьезности подхода и об уверенности изобретателя в работоспособности создаваемой им конструкции. Это колесо работает на том

же принципе и содержит 236 подвижных элементов, обеспечивающих его вращение. Оно может вращаться как по часовой стрелке, так и против часовой стрелки. Как отмечает изобретатель, главная трудность его изготовления состояла в том, чтобы получить изменение положения масс «в нужном месте и в нужное время».

В 2006 г. энергетическая компания «Envigon» объявила о готовности к выпуску на рынок генератора SPEGG, производящего электроэнергию без затрат топлива. Генератор представляет собой самовращающееся колесо «Warannlinc», рис. 22.4, которое присоединяется к генератору тока и имеет 16 спиц, 8 из них содержат грузики, движущиеся поступательно и сжимающие при этом пружины. Колесо устроено так, что оно всегда тяжелее с одной стороны. Это нарушает равновесие колеса в поле тяжести, вынуждая его вращаться. Таким образом, великая идея использования неисчерпаемых «живых сил» природы начинает получать реальное воплощение.

22.3. Генераторы на энергии электрических полей

Известно, что планета Земля и ее ионосфера образуют «сферический конденсатор», запас энергии которого по недавним подсчетам (Е. Раушер, 2002) составляет около $3 \cdot 10^9$ кВтч, а емкость $15 \cdot 10^3$ микрофарад. Напряженность создаваемого им электростатического поля равна в среднем 100 В/м. Это, выражаясь словами Н. Тесла, «позволяет смотреть на Землю, как на огромный резервуар электричества...» и дает человечеству надежду, «подключить свои машины к самому источнику энергии окружающего пространства». Одна из возможных конструкций, предложенных им – антенна в виде металлизированного аэростата, поднятого над землей и служащего накопителем электрического заряда. Будучи соединенным с преобразователем энергии с помощью кабеля, этот накопитель способен использовать «дармовую» энергию атмосферного электричества (Н. Тесла, 1900).

Серию простых экспериментов, целью которых является «извлечение мощности из воздуха», провел Дж. Свенсон. Известная со времен Теслы

частота натуральных пульсаций электрического поля планеты равна 7.5 Гц. Свенсон работал с резонансной частотой 375 кГц и 10 метровой антенной (рис. 22.5). Реализацией этого способа извлечения энергии из окружающего пространства является электростатический генератор Ефименко, описанный в книге «Electrostatic motor» (1973 г.). Цилиндрический ротор вращается в потенциальном электрическом поле, создавая с помощью обычного динамо мощность около 70 Вт. Источником поля (≈ 6000 В) служит электрическое поле Земли, для чего установка имеет антенну и заземление. Подобные устройства для использования разности потенциалов между поверхностью планеты и ионосферой известны с 1800-х гг. В данном случае интересна не сама постановка вопроса, а его решение.

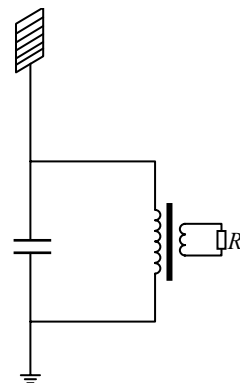


Рис. 22.5. Схема генератора Свенсона.

В этом плане значительно более перспективно использование «электродинамических» эффектов, связанных с импульсными режимами устройств, использующих природное электричество. Еще Н. Тесла, проводя в 90-е гг. XIX в. эксперименты с высоковольтным генератором постоянного тока, разрядником и высоковольтным трансформатором без сердечника (трансформатором Тесла), обратил внимание на значительное увеличение отдаваемой устройством в окружающую среду мощности по сравнению с той, что отдает генератор переменного тока высокой частоты с обычным повышающим трансформатором. Эту дополнительно привлекаемую мощность он назвал «лучистым электричеством», связав последнее с эфиром и противопоставив его обычному электрическому току как потоку электронов. Основанием для этого был открытый Теслой эффект, который порождал пространственно распределенное напряжение. Последнее возрастало по длине вторичной катушки его неэлектромагнитного трансформатора и могло в тысячи раз превышать начальное напряжение на искровом разряднике, не будучи пропорциональным числу ампервитков (ибо ток в обмотке отсутствовал). Этот «электролучистый» эффект возникал, когда высоковольтный постоянный ток разряжался в искровом промежутке и прерывался до того, как появлялся реверсивный (обратный) ток. Он значительно усиливался, когда в цепь высоковольтного источника постоянного тока включался конденсатор. Поток энергии, вызванный этим эффектом, распространялся в виде продольного электростатического «светоподобного» луча, который двигался перпендикулярно виткам катушки подобно несжимаемому газу под давлением и не проникал внутрь проводника. Быстрое прерывание постоянного тока с использованием магнитных прерывателей порождало в лаборатории, где находился трансформатор Теслы, ударную волну, которую можно было почувствовать по резкому удару и электрическому раздражению («уколу»), проникающему, в отличие от обычного электромагнитного излучения, через металлические экраны и большинство диэлектриков. Тем не менее излучаемые трансформатором Теслы импульсы при длительности их менее 100 микросекунд были абсолютно безопасны человека и не вызывали нагрева. Величина этих импульсов зависела от их длительности и напряжения на искровом разряднике. Они создавали

световые эффекты в вакуумных трубках и вызывали «отклик» в металлах в виде накопления электрического заряда.

Одним из последователей Теслы был Томас Генри Морэй (Т. Moray, USA). В 1909–1910 гг. он создал ряд устройств, работающих, как он считал, на электростатическом заряде Земли и ионосферы. Одно из таких демонстрационных устройств было представлено экспертам для осмотра (за исключением маленькой коробочки, которую изобретатель предпочитал держать в нагрудном кармане). Оно состояло из конденсаторов, повышающего трансформатора, разрядника и панели с двумя радиолампами, а также постоянного магнита, переключателей и светильников мощностью 100 и 20 Вт в качестве нагрузки. Какие-либо батареи в устройстве отсутствовали, однако в конструкцию входили антенны длиной до 200 футов, поднятые на высоту около 80 футов, и заземление глубиной до 7 футов. Это устройство испытывалось в течение достаточно длительного времени как в домашних условиях, так и в горах (вдали от линий электропередачи). Некоторые из устройств развивали в нагрузке мощность до 650 Вт при напряжении до 250 кВ. Как видим, в этом устройстве много сходных элементов с технологией Н. Теслы.

Немало таких элементов можно обнаружить и в «сверхединичном» двигателе-генераторе Эдвина Грея (США). За период 1961–1986 гг. он построил и запатентовал несколько прототипов самоподдерживающихся устройств «ЕМА» (Electric Magnetic Association), способных производить электрическую энергию без использования топлива и обеспечивать энергией жилой дом, машину, поезд или самолет. Неоднократные демонстрации его технологии получили восторженные отклики в прессе, а сам Грей удостоился звания «Изобретатель года» (1976) и «Сертификата качества» от Р. Рейгана, в то время губернатора Калифорнии. Как и у Теслы, генератор Грея питался постоянным током высокого напряжения. Однако вместо высоковольтного генератора постоянного тока у него использовалась батарея, выход которой прерывается мультивибратором. Импульсы от мультивибратора подавались на первичную обмотку обычного трансформатора, высоковольтная обмотка которого была присоединена к выпрямительному мосту. Как и у Теслы, высоковольтный источник постоянного тока периодически заряжал конденсатор большой емкости. Еще одним общим компонентом был искровой разрядник. Однако вместо трансформатора в устройстве Грея применялась «конверсионная элементная переключающая трубка» (КЭПТ), которая состояла из резистора, искрового разрядника и «зарядоприемных» сеток, т.е. объединяла три компонента устройства Теслы. Именно КЭПТ совершал работу, питая мотор, телевизор, радио, лампочки накаливания и т.п. Устройство «холодного электричества», как называл его Грей, работало, скорее всего, следующим образом: напряжение аккумуляторной батареи повышалось до 3000 В и накапливалось в конденсаторе большой емкости. Затем импульсы разряжались через искровой промежуток, управляемый электронными лампами таким образом, чтобы длительность импульса была менее 50 микросекунд. Эта прерывистая последовательность импульсов протекала через КЭПТ, где улавливалась «зарядоприемными» сетками. Нагрузкой служил трансформатор, понижающий напряжение для питания ламп накаливания и других устройств нагрузки, а

также на дополнительный понижающий трансформатор для заряда вторичной батареи. Периодически переключая батарею, Грей не только восстанавливал затраченную электроэнергию, но и получал при этом внушительную «избыточную» энергию. Тем не менее все попытки изобретателя применить свою технологию в коммерческих целях кончились неудачей. В конце 1970-х гг. технологию Грея купила фирма «Зетех Инкорпорейтед», а попытки изобретателя заинтересовать правительство и сенат США не получили отклика. Скончался Эдвин Винсент Грей в апреле 1989 г. в своей мастерской в Спарксе (Невада) в возрасте 64 лет при загадочных обстоятельствах.

Однако идеи не умирают бесследно, и в этом можно еще раз убедиться на примере генератора энергии «Тестатика», изобретенном Полом Бауманом и построенном в христианской общине «Methernita» (Швейцария). Несколько таких бестопливных генераторов поставляют уже в течение 30 лет электроэнергию в количестве 750 кВт, покрывающем потребности всей общины (включая и производственные мастерские, которые находятся там же). Как и в случае с Э.Греем, идею П.Бауману подсказало изучение молний. В отличие от Теслы и Грея, для создания высоковольтного источника постоянного тока в машине Баумана применен генератор Вимшурста (Wimshurst, 1832–1903), использование которого практически прекратилось с внедрением электромагнитных генераторов. Генератор Вимшурста представлял собой два вращающихся в противоположном направлении диска с закрепленными на них стальными или алюминиевыми сегментами. Разделение зарядов на сегментах дисков было обусловлено трением щеток. Они же осуществляли съем заряда с сегментов диска, который затем стекал в лейденские банки и там накапливался. В «Тестатике» (рис. 22.6) высокое напряжение с этих конденсаторов подводится к верхней части больших металлических банок (содержимое которых П.Бауман никому не показывает, и относительно которых было много предположений, начиная от конденсаторов с урановыми добавками и заканчивая странным сочетанием кристаллов и магнитов), а затем выводится из их нижней части на искровые разрядники. Рядом с разрядниками на рисунке мы видим два подковообразных электромагнита. Таким образом, и в генераторе Баумана применяются те же элементы для усиления искрообразования и прерывания дуги, что и у Теслы.

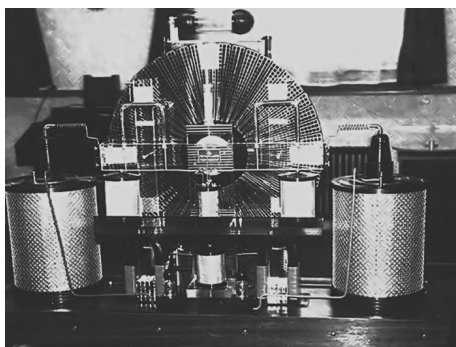


Рис. 22.6. Генератор «Тестатика».

Самовращение дисков машины Баумана после начального толчка обеспечивается взаимным отталкиванием сегментов двух колес за счет сил электромагнитного взаимодействия, поскольку вращающийся наэлектризованный диск генератора образует с внешней цепью замкнутый виток мощного тока, текущего в дисках в противоположном направлении. Возможно также участие сил электростатического отталкивания. Настройка вращения осуществляется относительным смещением щеток. Прототип такой машины с диаметром дисков 20 см производил около 200 Вт мощ-

ности. Машины же «Тестатика» имеют диски диаметром 2 метра и мощность свыше 30 кВт. Специальный диодный модуль и лейденские банки обеспечивают регулировку частоты. В конструкцию входит также устройство, понижающее напряжение со 100 кВ (и более) до 220 В. То, что эта машина существует и работает, подтверждают отчеты 12-ти компетентных ученых, в разное время приезжавших в общину для обследования и проверки работоспособности «Тестатики» (включая проф. С. Маринова, построившего рабочие модели этого генератора и в конце концов погибшего при загадочных обстоятельствах). Однако все эти отчеты сходятся во мнении, что принципы действия «Тестатики» остаются неясными.

Одна из действующих современных разработок, по техническому решению также близкая к машине Баумана, – устройство В. Хайда (William Hyde, патент США № 4897592, 1987 г.). Автор назвал его «системой, генерирующей мощность из электрического поля». Она включает традиционные элементы электростатического генератора, использующего вращающиеся диски с сегментами, как в швейцарском Swiss M-L конвертере «Тестатика». В прототипе 1987 г. Хайд использовал до 240 роторных сегментов и 480 статорных сегментов. Его генератор вращается со скоростью, на порядок превышающей скорость «Тестатики». Кроме того, Хайд ввел в эту конструкцию несколько новых элементов – статорные диски на электродных пластинах, внешний источник с напряжением 3 кВ, который заряжает эти электродные платы, и т.д. При таком потенциале напряжение импульсов на статоре достигает 300 кВ. Двойные роторные диски в его машине вращаются в одинаковом направлении. Благодаря этому парные статорные сегменты периодически оказываются экранированы от поляризующего влияния возбудителя. Каждый статорный сегмент в его машине электрически связан с парным элементом через цепь, в которой импульсы напряжения понижаются и выпрямляются для выходной цепи. Для ускорения ротора машины Хайд использует потенциальное электростатическое поле на том участке пути, где работа поля положительна. Там же, где оно тормозит ротор, Хайд частично экранирует его. Так создается разбаланс сил F_i' и F_i'' , требуемый энергодинамикой и позволяющий получить энергию от стационарного источника поля. Выходная мощность его генератора составляет 22.9 кВт при мощности на входе 2.4 кВт и суммарной мощности в нагрузке 20.5 кВт. Благодаря всему этому, а также имеющемуся описанию самовращающийся электростатический генератор Хайда является одной из наиболее привлекательных конструкций альтернаторов.

Заслуживает также внимания одна из отечественных разработок последних лет – гидромагнитное динамо О. Грицкевича, запатентованное еще в 1988 г. в СССР как «способ генерации и реализующий его электростатический плазмогенератор». Рассматривая нашу планету как громадный электростатический генератор, изобретатель предложил способ преобразования силового поля планеты в полезную энергию. Этот способ был основан на известных физических принципах, но использовал уникальные конструктивные решения. «Безмеханическое» динамо Грицкевича имело форму «бублика», в котором ротором выступает вода. В этих генераторах, прозванных «водогрейками» не было насосов и ни одной трущейся части, и они способны были работать годами практически без обслуживания, не

потребляя при этом ни грамма топлива. Вместе с тем они были компактны и могли уместиться в каждом доме и даже автомобиле. Стоимость вырабатываемой ими энергии была в 40 раз меньше, чем на атомной электростанции, в 20 раз – чем на тепловой и в 4 раза дешевле энергии ветровых двигателей. Первый опытный образец успешно работал более пяти лет в горах Армении, снабжая электричеством полевой научный лагерь. Однако несмотря на свидетельство Роспатента и одобрение научных кругов, гидромагнитное динамо Грицкевича не нашло коммерческого спроса ни в России, ни в США, куда изобретатель и семеро его товарищей по КБ уехали в конце 1999 г. Это обстоятельство еще раз показывает, что дело в настоящее время не только в научной состоятельности данного класса альтернаторов, и даже не в поиске их наиболее удачных конструктивных решений, но в геополитике владельцев топливно-энергетического комплекса.

22.4. Генераторы тока на энергии магнитного поля

Среди устройств, которые ошибочно относят к категории «вечных двигателей», наиболее многочисленным и разнообразным является класс генераторов тока, использующих постоянные магниты. Способность постоянных магнитов совершать полезную внешнюю работу (например поднимать металлические предметы) была известна еще несколько веков назад. Столько же времени предпринимаются и усилия одиночек-энтузиастов в направлении их использования. Первый магнитный двигатель был предложен еще семь веков назад П. Пилигримом. В XVI в. созданием магнитного «перпетуум-мобиля» занимался иезуитский священник Й. Тайснериус (J. Taisnerius). В последующем число таких проектов лавинообразно нарастало, и к настоящему времени достигло такой величины, что можно вводить разветвленную классификацию таких устройств по различным признакам. Официальным подтверждением работоспособности некоторых из них явилась выдача специфической категории патентов США, требующей представления действующей модели устройства. Поэтому представляет интерес показать, что эта разновидность альтернаторов также не нарушает никаких законов энергодинамики и относится к «сверхединичным» устройствам лишь по недоразумению.

Магнетизм веществ обусловлен, как известно, в основном орбитальным движением электронов, а также их спиновыми магнитными моментами. При этом у каждого магнита есть определенный запас «магнитной упорядоченной энергии», т.е. как бы «энергоемкость», измеряемая работой, которую может произвести магнит до своего «истощения». Наиболее значительна она у сравнительно дорогих редкоземельных магнитов и существенно меньше – у магнитов из сплава «Алнико».

То обстоятельство, что в огромном числе случаев магниты, совершая работу, не утрачивают своих свойств, можно объяснить только «подпиткой» их со стороны внешней среды. Установлено, что если постоянные магниты изолировать от внешней среды магнитным экраном, то при работе под нагрузкой они «истощаются» значительно раньше. Ниже это будет подтверждено на основании испытаний магнитных двигателей фирмы

«Perendev». В отсутствие же нагрузки, как показали долговременные исследования, коэрцитивная сила постоянных магнитов изменяется крайне незначительно (в пределах от нуля для магнитов из редкоземельных материалов до 3 % для магнитов «Алнико» за 10^4 часов испытаний). Это дает основание считать, что если постоянный магнит хранится вдалеке от линий питания, других магнитов, высоких температур и других факторов, которые неблагоприятно на него влияют, он навсегда сохранит свои магнитные свойства. Удары же и вибрация не влияют на современные магнитные материалы до тех пор, пока не причиняют материалу физического ущерба.

О нарушении равновесия между электромагнитным полем и постоянными магнитами при их работе под нагрузкой однозначно свидетельствует понижение температуры магнитов. Этот эффект был обнаружен во всех без исключения действующих установках на постоянных магнитах. В генераторе Флойда это понижение температуры достигало 20°C . Разумеется, энергообмен постоянных магнитов с внешней средой не ограничивается диапазоном теплового излучения. О том же, что нетепловое излучение воспринимается телами как совершенная над ними работа, свидетельствуют явления фотоэффекта, фотосинтеза и т.п. Известно также, что магнитная индукция зависит от площади, «ометаемой» электронами в их орбитальном движении, и может не только убывать в процессе излучения или совершения постоянным магнитом работы, но и восстанавливаться в процессе поглощения электромагнитных волн, увеличивающем энергию орбитальных электронов. Таким образом, «механизм» такого энергообмена в основном известен – это поглощение энергии электромагнитных колебаний различной частоты. Эту энергию можно приписать колебаниям эфира как всепроникающей среды, напряженное состояние которой и обуславливает существование силовых полей. Однако с позиций энергодинамики как безгипотезной теории это не имеет значения. Важно лишь то, что в любом случае длительно допустимая мощность магнитных двигателей лимитируется величиной их энергообмена с источником энергии. Последнее означает, что с позиций энергодинамики относиться к постоянным магнитам необходимо так же, как и к любым другим рабочим телам, совершающим циклический процесс, и ни о каких «вечных двигателях» речи быть не может. В таком случае можно показать, что работа генераторов на постоянных магнитах основывается на тех же закономерностях, что и другие тепловые или нетепловые машины. С этой целью воспользуемся основным уравнением энергодинамики (2.4.5), которое для нашего частного случая имеет вид:

$$W_{\text{ц}} = \oint \mathbf{X}_m \cdot d\mathbf{Z}_m, \quad (22.4.1)$$

где $\mathbf{X}_m = \mathbf{B}$, $\mathbf{Z}_m$ – соответственно магнитная индукция и намагниченность магнита в целом.

Перейдем, как и прежде, к скалярным величинам X_m и Z_m и разделим, круговой процесс на два участка, 1–2 и 2–1, в пределах которых изменение Z_m имеет один и тот же знак ($dZ_m > 0$ или $dZ_m < 0$). Тогда, обозначая X_m на

«прямом» и «обратном» участке соответственно одним и двумя штрихами и учитывая, что $dZ_M'' = -dZ_M'$, вместо (22.4.1) можем написать:

$$W_{ц} = \int_1^2 (B_M'' - B_M') \cdot dZ_M' . \quad (22.4.2)$$

Отсюда следует, что если средняя магнитная индукция материала будет одинаковой как в процессе восстановления намагниченности материала (B''), так и при совершении им работы (B'), то работа в цикле не будет совершаться. Сказанное иллюстрируется рис. 22.7, на котором изображен произвольный цикл магнитного двигателя, напоминающий непердельную петлю гистерезиса. Работа этого цикла определяется его площадью. Следовательно, необходимо каким-либо образом изменять характер «прямого» 1–2 и «обратного» 2–1 процессов с тем, чтобы площадь цикла стала отличной от нуля. Это может быть осуществлено несколькими способами. Одним из них является использование явления запаздывания потенциала, рассмотренное в главе 21. В этом случае возникновение вращающего момента объясняется сменой знака скорости в выражении (21.2.8) при сближении и последующем удалении постоянных магнитов, что вызывает неравенство сил притяжения и отталкивания. На рис. 22.8 показано положение одной пары статорных и роторных постоянных магнитов, обращенных друг к другу разноименными полюсами, в момент их противостояния. Если не учитывать явления запаздывания потенциала, то в таком положении сила притяжения статорных и роторных магнитов максимальна, однако ее горизонтальная составляющая F_x , поддерживающая движение ротора в направлении оси x , равна нулю. Отсутствует эта сила и в некотором нейтральном положении роторных магнитов (условно ориентированных на рисунке по отношению к статорным своими южными полюсами), когда они находятся между магнитами статора (точка 2), и сила притяжения их к обоим соседним магнитам статора одинакова. Что же касается промежуточных положений роторных магнитов (соответственно между точками 1, 2 и 2, 1'), то эта составляющая силы на участке 1–2 сначала возрастает по своей величине, а затем уменьшается, оставаясь все время отрицательной (т.е. препятствующей движению). Это соответствует пунк-

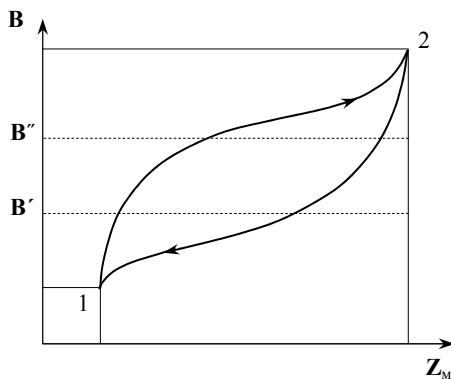


Рис. 22.7. Цикл магнитного двигателя.

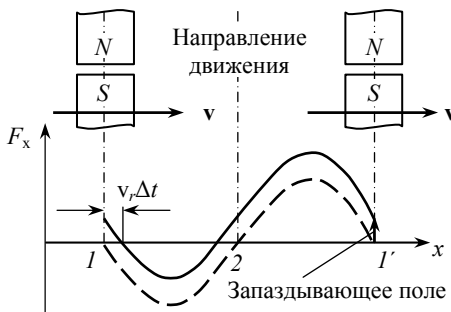


Рис. 22.8. Возникновение нескомпенсированных сил при запаздывании потенциала.

тирной кривой 1–2. Напротив, на участке 2–1' сила притяжения F_x положительна (способствует движению), изменяясь по тому же закону. В результате сумма этих сил остается за время условного цикла 1–2–1' равной нулю, что вызывает остановку ротора. Однако ситуация меняется, если ротору дан начальный толчок, и его магниты находятся в движении со скоростью, достаточной для проявления эффекта запаздывания потенциала. В таком случае сила притяжения удаляющегося роторного магнита (на участке 1–2) ослабевает, а на участке 2–1' – напротив, возрастает. В результате кривая 1–2–1' смещается относительно оси x , как показано на рисунке 22.8, на величину $\Delta x = v_r \Delta t$. Это вызывает появление некоторой результирующей силы F_x , поддерживающей движение в направлении стрелки. Если эта сила достаточна для преодоления трения, она может вызвать ускорение движения и его последующую поддержку на определенном уровне, как это наблюдается в описанных выше случаях. Представляется, что именно это явление лежит в основе эффекта Серла (самовращения магнитов). В любом случае неравенство площадей под кривыми 1–2 и 2–1' свидетельствует о протекании в магнитном двигателе процесса преобразования магнитной энергии в механическую.

Неравенство сил на различных участках цикла может быть обеспечено также путем временного экранирования магнитного поля в зазоре между ротором и статором на участке максимального сближения магнитов, временным размагничиванием одного из магнитов электрическим импульсом в момент их противостояния, изменением характера пути и конфигурации поля в процессах сближения и удаления магнитов ротора и статора, изменением магнитной индукции в роторе или статоре путем временного изменения их температуры (вблизи точки фазового перехода) и т.п. В дальнейшем мы увидим, что именно к этим средствам прибегают изобретатели тех устройств на постоянных магнитах, реальность которых не вызывает сомнений.

Одним из первых таких устройств является «генератор Грамма» (З. Т. Грамм, 1869 г.). В нем в полюсах неподвижного постоянного магнита размещался вращающийся кольцевой ротор с тороидальной обмоткой, которая касалась двух диаметрально расположенных контактных щеток. «Асимметрия» процессов намагничивания и размагничивания кольцевого ротора достигалась смещением момента подачи напряжения на тороидальную обмотку.

Позднее, в 1996 г. российский инженер А. Фролов модернизировал генератор Грамма. В его конструкции неподвижным было кольцо с обмотками, а в качестве источника переменного магнитного поля использовалась еще одна обмотка в центре (рис. 22.9). При этом два магнитных потока от двух катушек нагрузки взаимно компенсировались, и, таким образом, в первичной цепи реакция отсутствовала. Эта конструктивная идея стала популярной (О. Беренс, Швеция; Д. Хофманн, США; В. Германа, ФРГ; С. Хартман, США, и др.). Одна из конструкций, основанная на этой идее и названная авторами «генератором Фролова», показана на рис. 22.9. В ней центральный постоянный магнит приводился во вращение небольшим электродвигателем. Для сглаживания пульсаций скорости применялся массивный маховик (рис. 22.10). В августе 1999 г. группе В. Германа из

Германии при испытаниях этого типа генератора удалось получить более 1200 ватт в нагрузке. В 2003 г. С. Хартман (S. Hartman, USA) сконструировал тороидальный генератор на базе стандартного 10-киловаттного генератора, питающийся от автомобильной батареи. Ток на входе генератора составил 0.8 А при напряжении 12.92 В; на выходе – 40 А при напряжении 6.5 В. Таким образом, он получил 25-кратную мощность.

Другой способ создания «асимметрии» был предложен Дж. Эклиным в 1975 г. (патент США № 3879622 от 22.04.75). Его двигатель использует попеременное экранирование и открывание магнитного поля и включает в себя два постоянных подковообразных магнита, мотор, вращающий «окна» – магнитные экраны, и якорь из магнитного материала, который попеременно притягивается к одному из магнитов, не экранированному в данный момент времени. Колебания якоря превращаются во вращательное движение с помощью кривошипно-шатунного механизма. В патенте отмечается, что при соответствующем подборе силы полей, формы магнитов, их материалов и т.п. энергия, получаемая за счет возвратно-поступательного движения якоря, может превышать энергию, необходимую для открытия и закрытия «окон». Эклину не удалось сконструировать «самозапускающуюся» машину, однако его идея послужила основой для целого ряда патентов США: Джаффе (№ 3567979, 1976 г.); Монро (№ 3670189, 1976 г.); Э. Грея (№ 3890548, 1976 г.); В. Риваса (№ 4006401, 1977 г.); Г. Джонсона (№ 4151431, 1979 г.); Ф. Ричардсона (№ 4077001, 1987 г.); Д. Регана (4883977, 1989 г.); В. Хайда (№ 4897592, 1990 г.); Г. Аспдена (№ 4975608, 1990 г.) и др.

Некоторые из устройств на постоянных магнитах вообще не имеют движущихся частей. Одно из таких устройств – «вакуумный триодный усилитель» (Vacuum Triode Amplifier – VTA) С. Флойда (США). Такое название обусловлено тем, что аналогичный принцип управления мощным потоком за счет слабого сигнала используется в триодах. В VTA использовались барьерные магниты, подготовленные путем многократного перемагничивания на частоте 60 Гц. Это облегчало переход от одного направления поля к другому при подаче на управляющую обмотку слабого сигнала от внешнего генератора и обеспечение таким образом его «триггерного» режима. Одна из демонстрировавшихся конструкций ВТУ включала два набора магнитов 4×6×1 дюймов, расположенных по двум стенкам корпуса

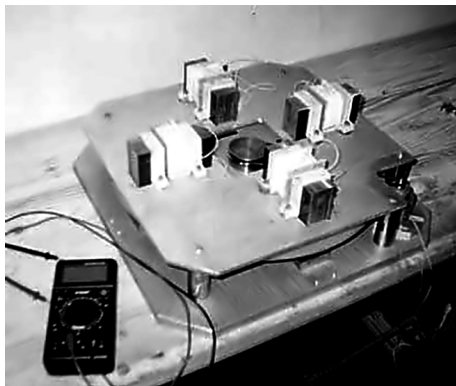


Рис. 22.9. Генератор Фролова.

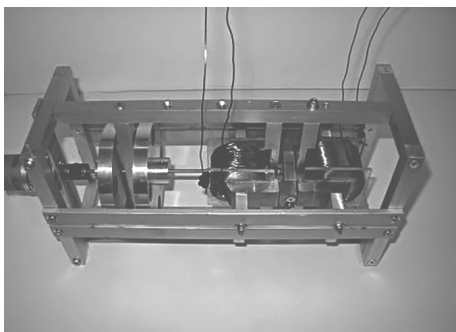


Рис. 22.10. Мотор Германа.

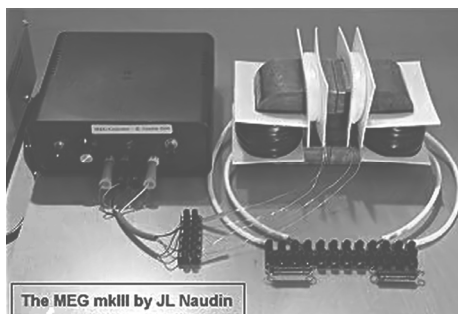


Рис. 22.11. Генератор Нода.

так, что между ними создавалось притяжение. Выходные и управляющие катушки располагались между ними. Оси выходных катушек параллельны силовым линиям поля, а оси управляющих расположены под углом 90° к линиям. Часть выходной мощности устройства Флойда была замкнута в петлю обратной связи для возбуждения процесса, в результате которого в выходной катушке появлялась значительная мощность. Мно-

гие исследователи, успешно повторившие опыты Флойда (например, Ж. Нода (Франция), чья конструкция показана на рис. 22.11), отмечали, что лучшие результаты «кондиционирования» магнитного вещества дает пропускание дугового разряда переменного тока той же частоты, что и управляющий сигнал, непосредственно через керамику постоянного магнита. Таким образом, создается бистабильное твердотельное состояние вещества, в котором проявляется акустический резонанс на частоте колебаний слабого управляющего магнитного поля.

Особое внимание привлекают генераторы тока, основанные на использовании эффекта «самоподдерживающегося вращения» Дж. Серла (Mortimer, Borkshire). В 1950-х гг. он обнаружил, что добавление небольшой компоненты переменного тока (~ 100 мА) радиочастоты (~ 10 МГц) в процессе изготовления постоянных ферритовых магнитов придает им новые и неожиданные свойства. Они заключались в необычном взаимодействии постоянного магнита с магнитными роликами, расположенными на его поверхности, выражающемся в самопроизвольном качении роликов после придания одному из них небольшого импульса.

В России эффект Серла исследовался в Институте высоких температур РАН. Сотрудники этого института В. Рощин и С. Годин в 1992 г. построили подобный серловскому генератор, который они называли «магнитодинамическим конвертером». Он представлял собой статор с секторными постоянными магнитами 1 и кольцевой ротор с вращающимися магнитными роликами 2 (рис. 22.12). Диаметр ротора – 1 м, его масса – 500 кг. Сегменты ротора выполнены на основе редкоземельных магнитов с остаточной индукцией 0.85 Тл. Они намагничивались разрядом батареи конденсаторов через индуктор. В отличие от диска Серла в установке В. Рощина и С. Година высокочастотное подмагничивание не применялось. «Зацепление» роликов с кольцевым магнитом ротора осуществлялось по принципу шестерен, размещением в статоре и роликах поперечных магнитных вставок из NdFeB с остаточной индукцией 1.2 Тл. Между поверхностью статора и роликами был оставлен воздушный зазор 1 мм. Элементы магнитной системы были собраны в единую конструкцию на платформе из немагнитных сплавов. Эта платформа была снабжена пружинами, амортизаторами и имела возможность вертикального перемещения по трем направляющим, что измерялось индукционным датчиком 14. Статор 1 был укреплен неподвижно, а ролики 2 были укреплены на общем подвижном сепараторе 3 с помощью динамических

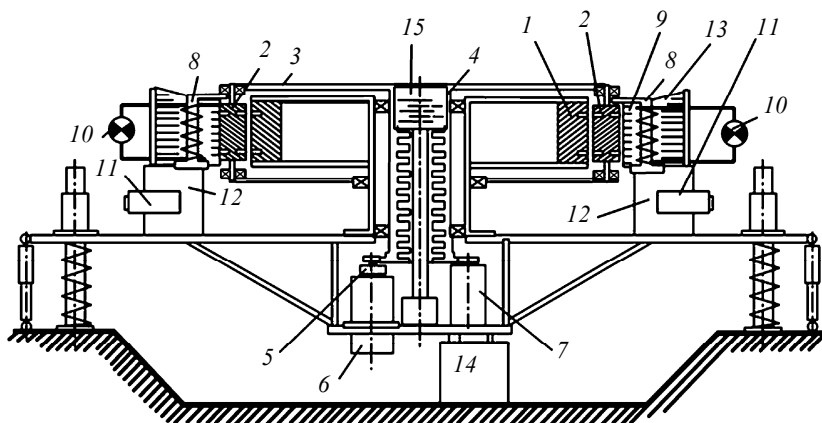


Рис. 22.12. Конвертер Рошина–Година.

воздушных подшипников. Сепаратор был жестко связан с валом 4 и посредством фрикционных обгонных муфт 5 – с пусковым двигателем 6 и с электродинамическим генератором 7. Вдоль ротора были расположены электромагнитные преобразователи 8 с разомкнутыми магнитопроводами 9. Нагрузка 10 была выполнена в виде ламп накаливания. Установка запускалась в действие раскруткой ротора с помощью электродвигателя. При скорости ~ 550 об/мин обороты ротора самопроизвольно начинали возрастать, несмотря на отключение электродвигателя и присоединение к валу электродинамического генератора. Для удержания оборотов к генератору ступенчато подключалась нагрузка в виде набора обыкновенных ТЭНов. Максимальная отводимая мощность в установке составила 7 кВт.

Помимо генерирования «избыточной мощности», в установке наблюдались целый ряд необычных эффектов: уменьшение веса платформы (которое достигло 35% от первоначального веса); коронный разряд в виде голубовато-розового свечения; вертикальные концентрические зоны повышенной напряженности магнитного поля порядка 0.05 Тл и аномальное падение температуры (на $6...8^{\circ}\text{C}$) в непосредственной близости от конвертера. Невозможность объяснить весь этот комплекс эффектов свидетельствует о серьезном отставании теории.

Интересный вариант устройства с переключаемым магнитным сопротивлением, получивший широкое признание как один из наиболее удачных двигателей на «свободной энергии», предложил Роберт Адамс (Новая Зеландия, 1977). В мотор-генераторе Адамса (рис. 22.13) ротор с радиально ориентированными одинаковым полюсом наружу постоянными магнитами вращается, создавая индукционные токи в катушках статора, расположенных вокруг ротора в плоскости вращения. С точки зрения традиционной электротехники, мотор-генератор

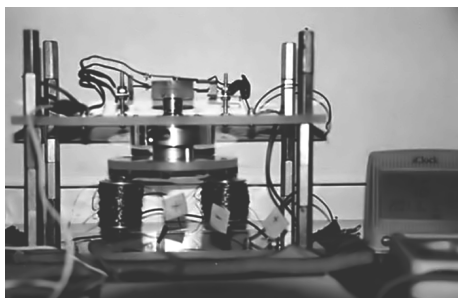


Рис. 22.13. Мотор Адамса.

без замкнутого магнитопровода (сердечники катушек имеют форму бруска) неэффективен. Но именно открытый магнитопровод позволяет генерировать мощность без торможения ротора. Здесь нет явления электромагнитной индукции в полном смысле, есть только магнитная индукция, то есть намагничивание и размагничивание сердечника статора в поле постоянного магнита ротора. При этом наблюдается полная аналогия с явлением электрической индукции, то есть «электризацией влиянием», как говорили раньше. «Намагничивание влиянием» отличается от электромагнитной индукции тем, что создаваемое в обмотке генератора вторичное магнитное поле не тормозит ротор и не взаимодействует с первичным полем. Роберт Адамс работает совместно с Г. Аспденом над патентованием своей системы. Характерно, что работа этой машины может быть полностью объяснена законом Фарадея.

Еще более привлекательным для воспроизведения двигателем на вращающихся магнитах является колесо К. Минато (патент США № 5594289, 1997). В нем на роторе (представляющем собой велосипедное колесо, вращающееся на горизонтальной оси) закреплено множество постоянных

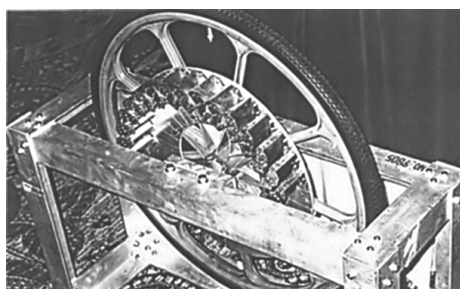


Рис. 22.14. Колесо Минато.

магнитов, расположенных одинаковыми полюсами в направлении вращения ротора, а также стабилизаторы, предназначенные для уравнивания ротора (рис. 22.14). Каждый из закрепленных на роторе постоянных магнитов расположен под углом относительно радиуса колеса. Возле внешней окружности ротора вплотную к нему расположен электромагнит, в котором, в зависимости от вращения ротора, периодически воз-

буждается электрический ток. Эрик Вогелс (Швеция, 1997 г.) повторил и улучшил результаты Минато, расщепив дорожку магнитов на множество маленьких дорожек.

Немало патентов на магнитные двигатели выдано и в России (В. Алексеенко, № 5037775, 1996; В. Рыков, № 2000101256, 2001; А. Рюмин, № 2001123502, 2003; В. Левкин, № 5032711, 1995; М. Остриков и др., № 95103846, 1996; А. Старостин и др., № 95112010, 1997; А. Калинин, № 94019782, 1996; П. Имриш, № 94026259, 1996; В. Дудышев, № 2128872, 1998; Ю. Пилипков, № 2000119415, 2002, и др.).

В американской телесети недавно рассказывалось о революционной технологии, разработанной Дж. Ньюманом. Его электромагнитный мотор (рис. 22.15) способен снабдить электроэнергией производственное помещение, дом или ферму. Он основан на представлении о том, что движение электрона в проводах катушки напоминает движение микрогироскопов, так как электроны вращаются. Это движение в случае применения катушек с большой индуктивностью порождает особые эффекты, которые проявляются в генерации «избыточной мощности». Характерно, что более 30 физиков, инженеров-атомщиков, электротехников и специалистов по электричеству поставили свои подписи под письмом, в котором подтверждалась революционность этого изобретения.

Создавать электродвижущую силу при вращении металлического ротора способен также известный со времен Фарадея эффект униполярной индукции. Одна из практических разработок этого класса альтернаторов – униполярный генератор де Палма (1991). Результаты тестов этого генератора (рис. 22.16) показывают, что в нем торможение ротора за счет обратной ЭДС проявляется в меньшей степени, чем в традиционных генераторах. Поэтому мощность на выходе системы превосходит мощность, необходимую для вращения ротора.

Следует отметить, что создание альтернаторов перешло уже в стадию практических разработок. Так, совсем недавно швейцарская фирма SEG объявила о намерении выпустить на рынок генератор, работающий на эффекте Серла. Устройством, выпуск которого запланирован в первую очередь, станет компактный генератор на 15 кВт с размерами примерно $46 \times 61 \times 12$ см), который можно настроить для выработки постоянного или переменного тока различного напряжения в диапазоне от 12 до 240 В. Каждый такой генератор способен выработать 60 МВт/ч энергии, прежде чем встанет необходимость в его перемагничивании. Предлагаемая модель генератора «D15AP», изображена на рис. 22.17. Он состоит из трех четырехслойных концентрических колец, каждое из которых изготовлено из композита. Эти кольца расположены по отношению друг к другу концентрически и прикреплены к основанию. Вокруг каждого кольца свободно вращаются ролики в количестве 10 штук вокруг первого кольца, 25 – вокруг второго и 35 – вокруг третьего. За роликами, расположенными по диаметру внешнего кольца, находятся катушки, соединенные различными способами, что дает возможность вырабатывать либо постоянный, либо переменный ток различного напряжения. Выходные катушки должны быть рассчитаны таким образом,

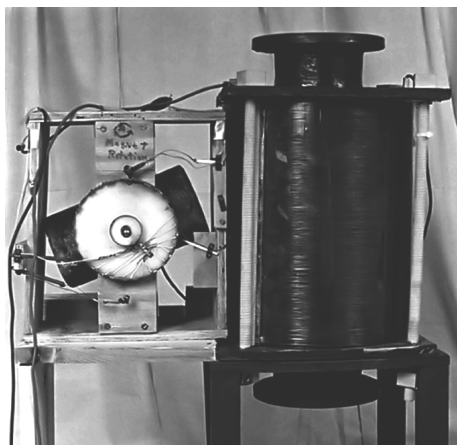


Рис. 22.15. Двигатель Ньюмана.

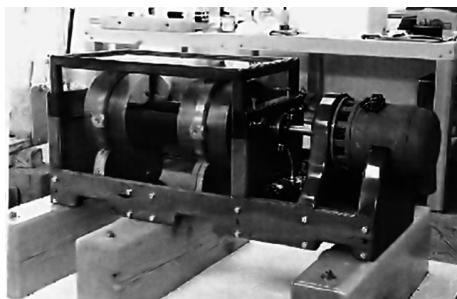


Рис. 22.16. Генератор де Палма.

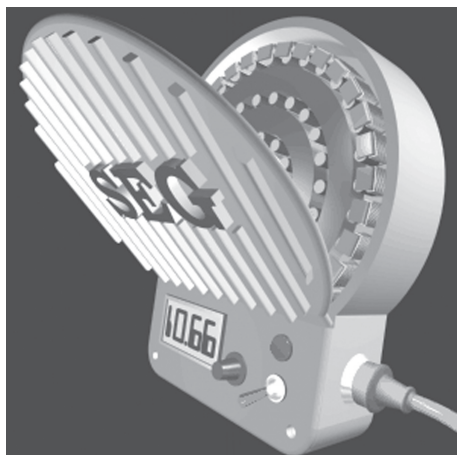


Рис. 22.17. Генератор Серла D15AP.

чтобы напряжение тока на выходе составляло 240 В. Генератор представляет собой своего рода набор свободных от трения подшипников и одновременно систему из трех вращающихся трансформаторов в одном корпусе.

Одним из недавних добавлений к этому классу устройств явился генератор LUTES австралийцев Бритс и Кристи (международный патент № 00/28656, 2000г). Простота этого двигателя обеспечивается расположением переключаемых катушек на статоре, а постоянного магнита – на роторе. При этом постоянный ток, подводимый к катушкам статора, вызывает силу магнитного отталкивания и является единственным током, необходимым для создания «совокупного движения» (рис. 22.18).

В настоящее время ряд частных предприятий принимают заказы на промышленные образцы двигателей-генераторов на постоянных магнитах. В частности, фирма GMC Holding Corporation, г. Орlando, штат Флорида, США, объявила о том, что после 12 лет исследований ею создано устройство на постоянных магнитах, способное дать решение мировых экономических проблем в области энергетики. Другая компания, «Perendev» (сокращение от «perpetuum energy device»), заявляет, что изготавливаемый ею магнитный мотор мощностью 30 кВт готов к выводу на рынок (рис. 22.19). Примерная стоимость первых устройств – около 8500 евро. Правда, К. Андерсон (Kieth Anderson), чья фирма была приглашена

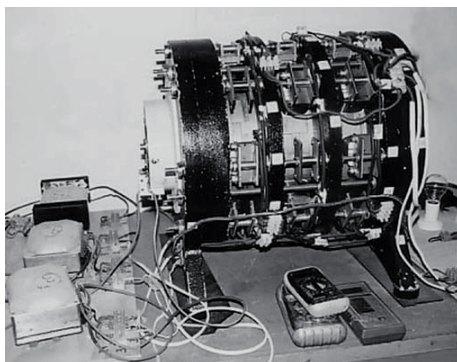


Рис. 22.18. Генератор LUTES.

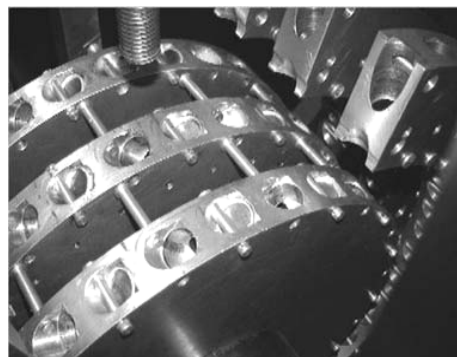


Рис. 22.19. Магнитный двигатель «Perendev».

на тестирование мотора «Perendev» и построила два его работающих аналога, заявляет, что все они истощали свои магниты в нагрузке. Следовательно, необходимы дальнейшие исследования по выявлению условий баланса отдаваемой магнитами внутренней энергии и их подпитки из окружающей среды. Основная проблема конструкций с постоянными магнитами состоит в расчете распределения магнитного потока в магнитной цепи, которая может включать постоянные магниты, воздушные зазоры, элементы высокой магнитной проницаемости и электрические токи. Точные решения магнитных полей требуют сложного анализа многих факторов, хотя возможны и приблизительные решения. Для получения оптимальной конструкции с постоянными магнитами часто требуется опыт и компромиссы. А пока же компания «Perendev» принимает заказы от тех, в ком жив авантюрный дух, и кто понимает риски и ограничения этой ранней стадии.

Еще одна разновидность магнитного двигателя, названная «Cyclone»¹ (рис. 22.20), была создана недавно на средства американской компании в Австралии. Действующий опытный образец этого двигателя для автомобиля показывался по телевидению.

Совершенно очевидно, что при оценке перспективности таких устройств недопустимо считать, что магнитная энергия является «дармовой» – ее себестоимость требует такого же учета затрат, как и для любых других энергоустановок на возобновляемых источниках энергии. Эти затраты зависят от

класса магнитов. Новейшим добавлением к ранее известным ферритовым (керамическим) и алюминий-никель-кобальтовым (типа «Алнико») магнитным материалам являются спеченные из редкоземельных элементов самарий-кобальтовые (SmCo) и неодимовые (NdFeB) магниты. В них достигается уровень магнитной энергии до 45–50 МГсЭ. Этому способствовали недавние разработки в области изготовления магнитов. Именно они открыли новые захватывающие горизонты усовершенствования технологий двигателей на постоянных магнитах. Кроме затрат на их изготовление следует учитывать и затраты на разработку действующих конструкций и на теоретические исследования, поскольку невозможность объяснить всю совокупность эффектов, проявляющихся при работе альтернаторов, свидетельствует о серьезном отставании теории от эксперимента. Тем не менее мы вправе ожидать появления на рынке малогабаритных энергетических установок, способных обеспечить электроэнергией небольшие офисы, дома и фермы, удаленные от линий электропередач.

В заключение хочется сказать, что хотя в работе альтернаторов многое остается неясным, в настоящее время имеются достаточные основания для поиска наиболее удачных технических решений по созданию преобразователей нового поколения, использующих практически неисчерпаемую энергию окружающей нас среды.



Рис. 22.20. Двигатель «Cyclone».

22.5. Теплогенераторы как конвертеры энергии полей излучения

Известно с десятков явлений, в которых тепловыделение, казалось бы, превышает затраченную энергию. Такое «производство» тепловой энергии наблюдается в кислород-водородных электролизерах на обычной и тяжелой воде (В. Филимоненко, 1957; С. Джонс, 1989), в электрических разрядниках (А. Чернетский, 1971), в вихревых теплогенераторах (Ю. Потапов, 1992), при плазменном и плазмохимическом диализе

¹ Название отражает сочетание в двигателе циклического движения с «клонированием» магнитного поля.

(А. Фролов, 1998; Ф. Канарев, 2001), при «сонолюминесценции» (Р. Талеярхан, 2002) и т.д. Хотя подобные явления были обнаружены давно (Н. Слугинов, 1881, Ф. Латчинов, 1888), большинству людей о них стало известно лишь после того, как в 1989 г. ученые университета Юта (США) Стэнли Понс и Мартин Флейшман сообщили о результатах своего эксперимента, истолкованного ими как «холодный термоядерный синтез». Ими было зафиксировано нагревание электрохимического элемента, использующего в качестве электролита тяжелую воду. При этом количество выделившегося тепла намного превышало потребляемое количество электроэнергии. Понс и Флейшман предположили, что энергия вырабатывалась внутри палладиевых катодов в ходе ядерной реакции, в которой два дейтрона каким-то неизвестным пока образом объединялись в ^4He . Однако продуктов этой реакции, которые бы соответствовали заявленной выработке тепла, обнаружено не было. Научное сообщество не приняло это заявление как теоретически обоснованное по нескольким причинам. Во-первых, кулоновский барьер препятствует соединению дейтронов при комнатной температуре. Механизм, благодаря которому дейтроны могут настолько приблизиться друг к другу, чтобы произошел процесс синтеза, был неизвестен. Во-вторых, если они все же могли приблизиться друг к другу настолько, чтобы произошла реакция, тогда можно предположить, что должны наблюдаться обычные продукты синтеза, так как они образуются очень быстро. В-третьих, реакция, при которой два дейтрона соединяются и образуют ^4He , проходит обычно с выделением гамма-лучей порядка 24 МэВ. Однако во время эксперимента такого потока гамма-излучений не наблюдалось. Наконец, реакция в целом протекала в миллион раз быстрее, чем в обычных условиях. Поэтому после того, как многие лаборатории, пытавшиеся воспроизвести этот эксперимент, потерпели поражение, научное сообщество сделало вывод, что данные этих экспериментов были неверными. Между тем в том же 1989 г. С. Джонс сделал другое заявление, согласно которому в ходе электрохимических реакций в тяжелой воде он наблюдал реакцию дейтронного синтеза. Отношение научного сообщества к этому заявлению также было скептическим, так как соотношение сигнал/шум было незначительным, а теоретические соображения не позволяли считать эффект, на который Джонс делал упор, значимым.

Поэтому сенсацией прозвучала в 2002 г. публикация научным журналом «Science» статьи о создании группой Р. Талеярхана (США) настольной термоядерной установки. В ней небольшой цилиндр с ацетоном, в котором ядра водорода замещены ядрами дейтерия, облучались мощным потоком звуковых волн одновременно с потоком нейтронов. Заявлялось, что ее действие основано на эффекте акустической кавитации, в ходе которой звуковые волны как следует «встряхивают» воду, образуя в ней множество пузырьков диаметром до 1 мм (много большим, чем обычно), которые затем захлопываются. При этом, по утверждению физиков, ацетон нагревается до таких температур, что начинается слияние ядер дейтерия. Нечто подобное было обнаружено еще в 1930-х гг.: некоторые вещества начинают светиться, если сквозь них пропускается ультразвук (это явление известно как «сонолюминесценция»). Как и в случае с открывателями «холодного термояда», неприятности для исследователей начались сразу же. Журнал

«Science», публикуя без проверки подобные сенсации, дал слово и другим исследователям, которые попытались повторить этот эксперимент. Последние тоже обнаружили нейтроны, но, как только они начали мерить их поток более сложным, чем в первоначальном эксперименте, детектором, эти частицы тут же куда-то делись. Кроме того, не было никаких доказательств, что эти нейтроны имеют отношение к термоядерной реакции. В результате значительная часть ученых пришла к выводу, что такого процесса в природе просто не существует.

Еще более сенсационными явились опыты по резонансному воздействию электростатического поля на молекулы воды, проведенные С. Мэйером. В конце 1980-х он разработал и изготовил в домашних условиях (штат Огайо) «водяную топливную электрическую ячейку» (WFC), которая позволяет разделять обыкновенную водопроводную воду на водород и кислород с гораздо меньшей затратой энергии, чем требуется при обычном электролизе, и в гораздо большем количестве, чем это могло ожидаться при простом электролизе (Патенты США № 4.936.961, № 4.826.581, № 4.798.661). В то время как обычный электролиз воды требует тока, измеряемого в амперах, ячейка Мэйера производит тот же эффект при токах в сотые и даже тысячные доли ампер. Более того, обыкновенная водопроводная вода требует добавления электролита (например, серной кислоты) для увеличения проводимости. «Слаботочная» ячейка Мэйера же действует на чистой воде, обеспечивая, однако, несравненно большую производительность. Зафиксированный выход газов был достаточным, чтобы образовать в горелке водородно-кислородное пламя, которое мгновенно плавало сталь.

Конструкция ячейки Мэйера довольно проста (рис. 22.21). Ее электроды сделаны из пластин нержавеющей стали, которые располагаются либо параллельно, либо концентрически. Выход газа обратно пропорционален расстоянию между ними; хороший результат дает предлагаемое патентом расстояние в 1.5 мм. Значительные отличия от обычных электролизеров заключаются в питании ячейки. Мэйер использует внешнюю индуктивность, которая образует колебательный контур с емкостью ячейки. Этот резонансный контур возбуждается мощным импульсным генератором, который вместе с емкостью ячейки и выпрямительным диодом составляет высокочастотную схему накачки. Устройство накачки ступенчато поднимает потенциал на электродах ячейки (до десятков киловольт), до точки, когда молекула воды распадается и возникает кратковременный импульс тока. Схема измерения тока питания выявляет этот скачок и запирает источник импульсов на некоторое время, позволяя воде восстановиться. В то время как обычный электролиз воды

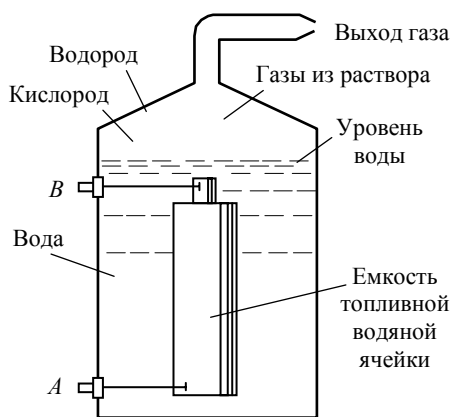


Рис. 22.21. Ячейка Мэйера.

требует тока, измеряемого в амперах, ячейка Мэйера осуществляет его при токах в несколько миллиампер и напряжениях в один киловольт. Кроме того, если обыкновенная чистая вода требует добавления электролита для увеличения проводимости, ячейка Мэйера действует при огромной производительности с чистой водой. Согласно свидетельствам очевидцев, самым поразительным аспектом клетки Мэйера было то, что она оставалась холодной даже после нескольких часов производства газа. Не считая обильного выделения кислорода и водорода и минимального нагревания ячейки, удивительным было то, что вода внутри ячейки исчезает быстро, переходя в ее составные части в виде аэрозоли из огромного количества крошечных пузырей, покрывающих поверхность ячейки. Мэйер заявил, что у него работает конвертер водородно-кислородной смеси в течение последних 4 лет, использующий цепочку из 6 цилиндрических ячеек. Изобретатель объясняет работу ячейки поляризацией молекул воды под действием градиента электрического поля и резонанса в пределах молекулы, который усиливает эффект.

Несколько иной взгляд предложен доктором Рэндэллом Миллзом (R. Mills, США) – президентом созданной им компании НРС (Гидрокатализис Пауэр Корпорейшн, штат Пенсильвания, США). Его идея не основана на ядерных реакциях. В электролитической ячейке Миллза используется «легкая» вода, а энергия высвобождается в результате каталитического процесса, при котором электрон водородного атома побуждается к переходу на более низкий энергетический уровень. Исследования показали многократное превышение выходной мощности над входной. Так, ячейка, потребляющая 18 Вт электрической мощности, производит 50 Вт. Процесс генерации избыточной энергии продолжается длительное время – многие месяцы. По представлению Р. Миллза, атомы водорода в молекуле воды могут находиться на разных энергетических подуровнях, в том числе и соответствующих дробным квантовым числам. Молекулы воды с атомами водорода, находящимися на более низком, чем обычно, энергетическом уровне, были названы им «гидрино». Действительно, известны десятки модификаций структуры молекул воды, которые, по-видимому, отличаются и своей внутренней энергией (С. Нестеров, 1995). Однако такая точка зрения противоречит квантовой физике и потому находит много противников.

В ряде работ предполагается, что одной из причин избыточного тепловыделения могут быть химические реакции рабочего тела – воды и растворенных в ней веществ, стимулированные воздействием гипотетических «торсионных полей» или «трансмутация» ядер с участием экзотических «энионов» и «эрзионов». Во всех подобных «теориях» источником энергии является сама вода.

Одним из широко известных устройств, демонстрирующих «избыточное» тепловыделение, является «теплогенератор» Ю. Потапова (патент РФ № 2045715, 1993 г.). Он представляет собой вертикальную цилиндрическую трубу, в верхнюю часть которой насосом тангенциально вводится поток воды (рис. 22.22). Скорость воды такова, что в трубе наряду с интенсивной турбулизацией потока наблюдаются кавитационные явления, приводящие к быстрому нагреву воды. Если эту воду отвести из зоны максимальной температуры и направить на обычные отопительные приборы, осуществляя возврат воды в нижнюю часть вихревой трубы (откуда она забирается обычным

центробежным насосом), то количество отведенного на отопление тепла оказывается большим, чем это следовало из баланса диссипативных (гидродинамических) потерь на трение и кавитацию. По первоначальному заявлению автора, его теплогенератор давал до 3...4 кВт тепла на 1 кВт затраченной электрической мощности. Однако при сравнительных испытаниях в НПО «Энергия» в 1996г. тепловыделение в устройстве Потапова оказалось всего на 23 % выше, чем в электродном котле на переменном трехфазном токе, и на 42 % выше, чем в электрических котлах со стандартными нагревательными элементами. Тем не менее уже несколько фирм: «Юсмар» (Кишинев), «Термовихрь», «Нотека», «Юрле» (Белоруссия), «Факел» (Калининград) и целый ряд других продают кавитационное нагревательное оборудование. Официальная наука на эту деятельность смотрит косо, тем более что данные независимой экспертной оценки избыточного тепловыделения в них отсутствуют. Однако рыночная выгода оказывается сильнее.

По мнению Ю. Потапова, это избыточное тепловыделение в его установке объясняется в основном объединением молекул воды в «ассоциаты» под влиянием кавитации и в меньшей степени – реакциями холодного ядерного синтеза. В пользу такой точки зрения будто бы свидетельствовало обнаруженное в НПО «Энергия» увеличение в 1.5 раза дозы жесткого гамма-излучения (не ослабляемого стальным экраном) и наработку в установке трития, а при заправке ее антифризом – возникновение радиоактивных изотопов углерода. В то же время автор неоднократно подчеркивал, что вода в установке может не меняться несколько лет. Последнее означает, что вода или антифриз в этой установке являлись в действительности только рабочим телом, участвующим в замкнутом процессе, а первичный источник энергии следует искать вне его. Такой точки зрения на «механизм» избыточного тепловыделения придерживается Ф. Канарев. Согласно его теории, на механическое разрушение химических связей ионов и молекул требуется в два раза меньше энергии, чем на термическое разрушение этих связей. Это главная причина, считает он, в силу которой показатель энергетической эффективности механических активационных процессов типа установки Потапова не может превысить 200 % (Ф. Канарев, 2004).

В качестве аргумента в пользу того, что источником энергии в явлениях подобного рода является сама вода, часто ссылаются на установку, получившую известность как «ячейка Паттерсона» (Patterson, США). Эта установка представляла собой электролитический элемент, в который засыпали мелкие пластмассовые бусинки, покрытые тончайшими слоями ни-

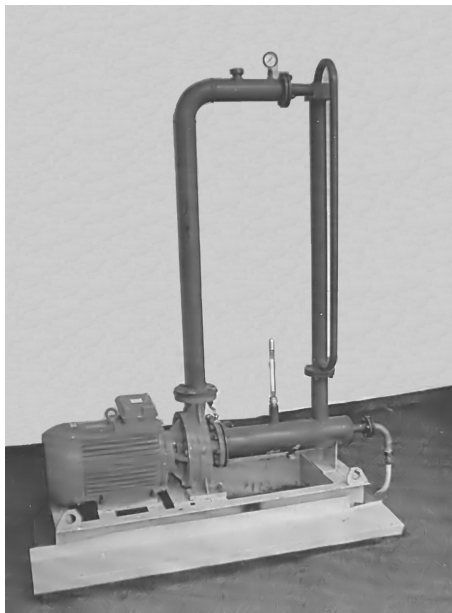


Рис. 22.22. Теплогенератор Ю.Потапова.

келя. Последний, подобно палладию, способен собирать и удерживать тяжелые изотопы водорода. При пропускании тока на этих слоях возникают электрические заряды. Такое устройство, если верить выпускающей их фирме Patterson Power Cell (США), устойчиво выделяет 5 ватт тепловой мощности на каждые 1.5 ватта затрат. По мнению Паттерсона, «избыточное» тепло в его устройстве возникает вследствие холодного ядерного синтеза. Производство электролитических термальных ячеек Патерсона осуществляет в настоящее время корпорация ENECO, собравшая в общий пакет более тридцати патентов с ключевыми технологическими решениями в этой области. Их выпуск начат также корпорацией «Nova Resources Group Inc.» (Канада).

Однако физические основания, которые приводят сторонники теории «холодного ядерного синтеза» и воды как источника «энергии будущего», настолько сомнительны, что многие исследователи склонны называть это вслед за Р. Парком «voodoo science» (колдовской наукой).

Между тем возможно совершенно иное и вполне адекватное существующей парадигме объяснение явления избыточного выделения тепла в упомянутых выше процессах.

Для этого следует признать тот факт, что описанные выше «теплогенераторы» являются аналогами тепловых насосов. Они работают по обратному циклу «электролиз воды – синтез водорода и кислорода», где аналогом источника тепла является рассеянная лучистая энергия окружающей среды, а затраченная на электролиз работа – аналогом работы сжатия в тепловых машинах. Поскольку в этих установках используется рассеянная энергия окружающей среды, на выходе их мы также получаем неупорядоченную (тепловую) энергию. Однако лучистый энергообмен с ней отнюдь не сводится к теплообмену¹.

Особенности этого вида энергообмена станут ясными, если в соответствии с энергодинамикой ввести потенциал излучения $\psi_{\text{л}}$ и его обобщенную координату $\Theta_{\text{л}}$, а вслед за этим найти движущую силу этого процесса.

Сопоставляя выражение (20.1.4) с (2.3.3), нетрудно установить, что в нашем случае потенциал рассеянного излучения с частотой ν или длиной волны λ в какой-либо замкнутой полости $\psi_{\text{л}}$ представляет собой амплитуду волны $A_{\text{в}}$; v_i – скорость распространения волны (в частности, для акустической и световой волны v_i – это скорость звука $c_{\text{зв}}$ или света $c_{\text{с}}$), а $\Theta_i = \Theta_{\text{л}} = (k/v_i)A_{\text{в}}$.

В таком случае силу взаимодействия двух излучающих систем можно найти из общего выражения (2.3.8):

$$\mathbf{x}_{\text{л}} = -\nabla A_{\text{в}} = \partial(k_{\text{ф}}\lambda)/\partial\mathbf{R}_{\text{л}}, \quad (22.5.1)$$

где $\mathbf{R}_{\text{л}}$ – вектор смещения центра распределения величины $\Theta_{\text{л}}$ при возникновении волны (отклонении системы от равновесия).

В частности, когда взаимодействуют волны одной длины ($\lambda = \text{const}$), сила взаимодействия определяется выражением:

¹ Об этом свидетельствует фотосинтез, фотоэффект, фотоионизация, фотолюминесценция, фотоакустические явления, фотоядерные реакции и т.п., сопровождающие лучистый энергообмен.

$$\mathbf{x}_\lambda = -\lambda(\partial k_\phi / \partial \mathbf{R}_\lambda). \quad (22.5.2)$$

В этом выражении производная $(\partial k_\phi / \partial \mathbf{R}_\lambda)$ характеризует крутизну фронта волны. Поскольку по мере увеличения амплитуды ($dA_\text{в} > 0$) при той же длине волны λ система удаляется от однородного состояния ($d\mathbf{R}_\lambda > 0$), то сила $\mathbf{x}_\lambda < 0$, т.е. направлена в сторону убывания амплитуды. Это естественно, т.к. система удаляется от равновесия, когда над ней производится работа.

В случае, когда лучистой энергией обмениваются тела с различной длиной волн λ , но с одинаковой их формой ($k_\phi = \text{const}$) сила их взаимодействия определяется выражением:

$$\mathbf{x}_\lambda = -k_\phi \lambda (\partial \mathcal{N} / \partial \mathbf{R}_\lambda). \quad (22.5.3)$$

Поскольку с уменьшением длины волны ($d\lambda < 0$) система удаляется от однородного состояния ($d\mathbf{R}_\lambda > 0$), то сила $\mathbf{x}_\lambda > 0$, т.е. направлена в сторону волн меньшей длины. Это также естественно, поскольку по мере релаксации системы ($d\mathbf{R}_\lambda < 0$) лучистая энергия диссипирует (рассеивается), а ее длина волны увеличивается ($d\lambda > 0$). Это имеет прямое отношение к явлению понижения частоты излучения с расстоянием, которое обычно приписывают эффекту Доплера, т.е. взаимному удалению объектов. Как видим, в общем же случае лучистый энергообмен направлен на выравнивание как амплитуд, так и длин волн¹. Это и происходит, по-видимому, в процессах электролиза, кавитации и т.п.

О том, что избыточное тепло, выделяющееся в процессе последующей релаксации рабочего тела, обусловлено именно подводом энергии из окружающей среды, подтверждает, в частности, установка У. Лайна (Wm. Lyne, 1996). Он еще в 1981 г. построил и провел испытания отопительной системы на атомарном водороде. Как и при обычной водородной сварке, водород в его установке пропускался через электрическую дугу, которая разлагала его на «атомарный» водород. Затем атомарный водород рекомбинировался с выделением тепла. Таким образом, водород выступал в качестве «посредника», совершавшего круговой процесс, и расход электроэнергии на поддержание дуги рассматривался им как энергия «активации». «Недостающая» для диссоциации водорода энергия в этом случае извлекалась, по мнению У. Лайна, из «эфира». Близкой точки зрения на «механизм» избыточного тепловыделения придерживается Ф. Канарев, который, однако, считает источником «избыточного» тепловыделения физический вакуум.

Явление избыточного тепловыделения при рекомбинации атомов водорода было подтверждено при испытаниях теплогенераторов на атомарном водороде, проводившихся в России с 2003 г. А. Фроловым, основателем компании Faraday Lab. Ltd. (ООО «ЛНТФ»). В качестве основы конструкции им был выбран мощный электронно-вакуумный диод с вольфрамовым катодом прямого накала (рис. 22.23). Генератор включает в себя цилиндр с

¹ Последнее означает, что явление синхронизации длин волн является еще одним самопроизвольным процессом, сопровождающимся не возрастанием хаоса, а упорядочением системы.

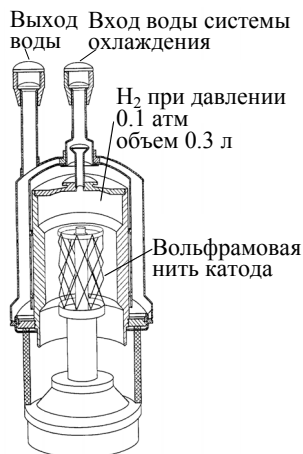


Рис. 22.23. Генератор А. Фролова

входным и выходным каналами, по которым водной поток течет вокруг замкнутой внутренней камеры, наполненной водородом при давлении 0.1 атм. Вольфрамовая нить диода, диаметром 0.25 мм в центре устройства служит катодом, где водород переходит из молекулярного в атомарное состояние. Затем в процессе перехода от атомарного H к H₂ выделяется «избыточное» тепло, отводимое с охлаждающей водой. Водород при этом не потребляется. Чтобы создать «слаботочное» расщепление H₂ в H, между положительным анодом и отрицательным катодом создавалась разность потенциалов с импульсами в пределах от 200 до 300 В. Импульсы создавались постоянным током с частотой до 10 МГц. При использовании импульсного накала катода 12 В с частотой 51 Гц и соотношении импульса к паузе 5 % достигалось

многократное превышение количества выделившегося тепла над затраченной электроэнергией.

Французский исследователь Жан Луис Нода (J.L. Naudin) недавно улучшил режим работы этого генератора, заменив силовой агрегат батарейей большой мощности с импульсным генератором на 10 МГц. Используя их, Нода смог лучше сформировать импульс анодного напряжения, форма которого оказалась очень важна, и благодаря этому увеличил «выход тепла». Его «генератор с атомарным водородом» работал в течение часа с эффективностью более 2000 %, т.е. с 20-кратным превышением выхода тепла над затраченной электрической энергией. При этом им использовались два вида совершенно разного измерительного оборудования, подтвердившие надежность измерения входной мощности установки.

Показателем эффективности обратных циклов является, как известно, отношение количества отданного тепла Q к затраченной источником питания электрической энергии W , называемое в термодинамике коэффициентом трансформации тепла η_t :

$$\eta_t = Q/W > 1, \quad (22.5.4)$$

Этот показатель всегда выше единицы, если только под W понимать работу, затраченную источником тока. Последнюю, как показывает опыт, можно уменьшить путем настройки источников тока на определенную частоту, величину и форму импульсов. Однако это отнюдь не означает получения «сверхединичного КПД» $\eta_t = W/Q$, поскольку под КПД понимается обратная величина — отношение полученной в двигателе работы W к подведенному от «горячего» источника теплу Q .

Теоретически явление избыточного тепловыделения позволяет создавать автономные (самоподдерживающиеся) источники электрической энергии. Для этого необходимо скомбинировать электролизную ячейку с топливным элементом или тепловой машиной, преобразующими полученную при сгорании кислородно-водородной смеси теплоту Q в электриче-

скую энергию W . Согласно термодинамике, эффективность такой установки будет зависеть от температуры T выделяемого в результате синтеза или рекомбинации тепла Q . Если эта температура будет превышать температуру окружающей среды как теплоприемника $T_0 \approx 300\text{ К}$ всего на 30 К , то построенная на этом источнике тепла идеальная машина Карно будет иметь термический КПД $\eta_t = 1 - T_0/T$ всего 9% . Это означает, что в данном случае для восполнения затрат электрической энергии на электролиз и создания автономных двигателей на базе лучистой энергии теоретически необходим не менее чем 11-кратный выход «избыточного тепла» по сравнению с затраченной работой, а с учетом неизбежных потерь – и значительно больший. Поэтому основным назначением устройств с избыточным тепловыделением являются нагревательные устройства (теплогенераторы). Однако даже при этом такая комбинированная энергоустановка будет относиться не к категории «вечных двигателей», а к классу двигателей на возобновляемых источниках энергии. Экономическая целесообразность создания таких установок целиком определяется себестоимостью полученной электроэнергии, которая в соответствии с предложенной выше теорией производительности тепловых и нетепловых машин зависит в основном от плотности энергии источника и конструкции установки. При этом энергодинамический анализ подобных установок не требует ломки существующей научной парадигмы. Напротив, благодаря теориям подобия и производительности энергоустановок энергодинамика позволяет в ряде случаев априори прогнозировать их эффективность на различных режимах. Для этого достаточно экспериментальными методами установить относительную нагрузку $B = J_j/J_{jk}$ и критерий конструктивности исследуемой установки Φ на одном из режимов, чтобы затем по универсальным нагрузочным характеристикам (рис. 14.2) найти КПД и мощность установки на других режимах и тем самым составить достаточно полное представление о ее эффективности.

Устранение подозрительного отношения официальной науки к описанным выше явлениям «избыточного тепловыделения» позволяет перевести проблему создания альтернативных источников электрической или тепловой энергии в практическое русло. О том, что такая работа ведется уже не на уровне изобретателей-одиночек, свидетельствует сообщение на сайте консорциума «Genesis World Energy», согласно которому ими уже разработан автономный, самоподдерживающийся генератор энергии «устройство Эдисона». По своему размеру оно примерно равно внешней системе кондиционирования воздуха, что позволяет быстро и легко установить ее дома или в офисе для получения практически неограниченной энергии от любого доступного источника воды. Коммерческая модель устройства способна вырабатывать 100 киловатт энергии в день. «Механическая» часть устройства – это маленькие насосы и микроклапаны, создающие циркуляцию, что делает его бесшумным и не требующим особого ухода в течение расчетного 20-летнего срока службы. Реальность создания такого рода преобразователей энергии окружающей среды подтверждаются также проведенными испытаниями конвертера Мэйера на автомобиле. Расход воды на 100 км пробега автомобиля составил при этом около 3-х литров (Пат. США № 5.149.407). Все дело, следовательно, в поиске наиболее удачных инженерных решений в этой области.

Заключение к четвертой части

Приложение энергодинамики к системам, совершающим полезную работу, позволило поставить и решить ряд новых интересных задач. Среди них в первую очередь следует отметить построение основ теории подобия линейных энергопреобразующих систем. Эта теория впервые подтвердила в самом общем виде единство общих закономерностей преобразования энергии в тепловых и нетепловых, циклических и нециклических, прямых и обратных машинах. Тем самым она вскрыла несостоятельность попыток ограничить область применимости законов классической термодинамики тепловыми машинами. Практическое значение этой теории состоит в том, что она позволяет переносить результаты исследования одних (хорошо изученных) энергетических и технологических установок на другие (малоисследованные). Это подтверждают приведенные в этом разделе примеры.

Не менее важным достижением энергодинамики стало построение основ теории производительности технических систем. Осуществляя синтез энергодинамики с термoeкономикой, эта теория дополняет классический анализ термодинамической эффективности энергоустановок установлением взаимосвязи их мощности с экономичностью. При этом она рассматривает также установки, эффективность которых мало зависит от их КПД. Тем самым она приближает термодинамическую оценку предельных возможностей необратимых процессов к реальности. Вместе с тем эта теория позволяет находить экономически наиболее выгодные режимы разнообразных силовых, технологических и транспортных установок, что имеет важное практическое значение. Приведенные в этом разделе примеры приложения теории показывают, что выводы энергодинамики обладают той же степенью строгости и общности, что и следствия термодинамики в отношении обратимых процессов.

Еще более значительны результаты, полученные с помощью энергодинамики в теории необратимых процессов переноса. Последовательно термодинамическое («безгипотезное») обоснование ее важнейших положений позволило расширить эту теорию на нелинейную область и на состояния, далекие от равновесия. Такое обобщение достигнуто как за счет применения более общих (дифференциальных) соотношений взаимности, так и путем приведения законов переноса к более простой диагональной форме, не требующей их применения. Это позволило реализовать новый метод анализа эффектов наложения, заменяющий условия стационарности условиями частичного равновесия и позволяющий при этом осуществить дальнейшее сокращение числа кинетических коэффициентов в уравнениях переноса – от $n(n+1)/2$ до n . Это позволило установить ряд новых взаимосвязей между физическими эффектами и дать теоретическое обоснование ряда известных эмпирических законов.

В мировоззренческом плане особый интерес вызывают приведенные в этом разделе примеры самопроизвольных процессов упорядочивания систем. Этот анализ свидетельствует о преимуществах энергодинамических (неэнтропийных) критериев эволюции и позволяет сделать вывод о противоборстве в природе тенденций к «хаосу» и к «порядку», что и обеспечивает возможность существования в системах типа Вселенной вечного движения.

Однако в практическом плане наиболее важными являются, пожалуй, выводы энергодинамики относительно возможности использования полевых форм энергии. Эти результаты позволяют объяснить работу целого ряда устройств, ошибочно относимых в настоящее время к «вечным двигателям». Данный в этом разделе энергодинамический анализ устройств, потребляющих энергию гравитационных, электростатических и электромагнитных полей показывает, что работа этих устройств не выходит за рамки энергодинамики и не противоречит ее законам. Вопрос заключается только в поиске наиболее удачных конструктивных решений, делающих такие установки конкурентоспособными с уже известными типами генераторов. Снятие теоретических запретов на создание таких устройств открывает перспективу использования альтернативных известным и действительно неисчерпаемым источникам возобновляемой энергии.

ПОСЛЕСЛОВИЕ

Как справедливо заметил А.Эйнштейн, теория производит тем большее впечатление, чем меньше предпосылок кладет она в свою основу и чем шире круг решаемых ею проблем. Энергодинамика тем и интересна, что делает гораздо меньше допущений относительно объекта исследования и характера исследуемых процессов, нежели классическая термодинамика, не говоря уже о других дисциплинах. По существу все, что использует энергодинамика – это очевидные истины, главная из которых – это существование энергии как функции координат всех протекающих в исследуемой системе процессов. С другой стороны, эта теория охватывает весь диапазон реальных процессов – от практически обратимых до предельно необратимых, и самый широкий круг систем – от развивающихся минуя состояние равновесия, до таких, которым тепловая форма движения не присуща вовсе.

Своеобразен и метод энергодинамики. Он базируется на математических свойствах энергии и ее составляющих – инергии и анергии – как функции координат всех (равновесных и неравновесных) процессов, протекающих в системе. Это позволяет исследовать разнообразные явления независимо от их принадлежности к той или иной области знания, сводя их к процессам взаимопревращения этих составляющих энергии. В таком случае основные уравнения целого ряда естественных наук, выражающие их законы и принципы, удастся получить дедуктивным путем как математические и логические следствия энергодинамики, не прибегая при этом к каким-либо гипотезам, постулатам и соображениям статистико-механического характера. За это свойство энергодинамику можно считать одним из вариантов единой теории поля как обобщенного учения о силах.

Конструктивность энергодинамики обусловлена тем, что она образует самосогласованную, логичную и компактную форму систематизации информации, добытой в различных научных дисциплинах многовековым опытом. Чтобы получить аналогичную информацию обычным путем, потребовался бы очень трудоемкий процесс изучения и освоения целого ряда отдельных научных дисциплин с их специфической понятийной системой, экспериментальным базисом, математическим аппаратом и плохо обозримыми внутренними связями. В этом отношении энергодинамический метод исследования обладает несомненными преимуществами там, где речь идет о явлениях на стыке различных дисциплин.

«Перекидывая мостик» между целым рядом естественнонаучных дисциплин, энергодинамика рассматривает их с единых методологических позиций. Такой (дедуктивный) метод позволил получить нетривиальные результаты практически в каждой области ее приложения. В механике такими результатами стало обоснование принципа наименьшего принуждения, вывод всех законов Ньютона (включая его закон тяготения) и дальнейшее обобщение всех ее принципов. В квантовой механике таким путем удалось получить важнейшие положения теории на детерминистской основе, дополнив их расчетом электронных орбит. В термодинамике это выразилось в обобщении принципа исключенного вечного двигателя на нетепловые и нециклические машины, в нахождении точных аналитических выражений теплоты и работы в неравновесных системах и в расширении границ применимости классического термодинамического метода потенциалов. В теории необратимых процессов такой подход позволил дать последовательно термодинамическое обоснование всех ее положений, осуществить дальнейшее сокращение числа содержащихся в уравнениях переноса кинетических коэффициентов и распространить эту теорию на нелинейные системы и состояния вдали от равновесия. В электростатике и электродинамике такой подход позволил обобщить законы Кулона и Ома и вывести уравнения Максвелла, дополнив их конвективными составляющими токов смещения, обосновать возможность передачи энергии по однопроводной линии и существование продольных волн. В физической химии удалось вскрыть векторную природу обратимых химических реакций, объясняющую их сопряжение с процессами метаболизма и вскрыть природу периодического изменения свойств элементов.

Эвристическая ценность энергодинамики как метода анализа реальных процессов проявилась также в установлении возможности взаимопревращения импульса вращательного и поступательного движения; в обосновании возможности использования в нетепловых машинах рассеянного тепла окружающей среды и разрешении всех парадоксов термодинамики; в уточнении условий материального равновесия и нахождении стационарных «эффектов наложения» из условий равновесия; в доказательстве существования результирующей движущих сил процессов переноса и существенном упрощении на этой основе законов переноса; в дальнейшем сокращении числа кинетических коэффициентов и выражении эффектов наложения исключительно через термодинамические параметры; в доказательстве справедливости соотношений взаимности Онсагера в процессах переноса с нелинейными диагональными членами и в обосновании более общих дифференциальных соотношений взаимности. В теории эволюции удалось обнаружить существование самопроизвольных процессов упорядочивания систем и обосновать термодинамическую направленность процессов эволюции. Значительная часть этих следствий энергодинамики уже нашла экспериментальное подтверждение.

Энергодинамический подход позволил поставить и решить ряд новых задач, среди которых можно назвать разработку теории подобия процессов энергопревращения и теории производительности технических систем, теории процессов смешения реальных газов и теории самоорганизации биологических систем. Велики и предсказательные возможности энерго-

динамики, что проявилось в выводе о существовании продольных электромагнитных волн и возможности передачи энергии по однопроводной линии, а также в обосновании возможности создания двигателей, использующих энергию естественных силовых полей.

Немаловажную роль играют и мировоззренческие аспекты энергодинамики: формирование единой детерминистской концепции естествознания; антидиссипативный характер ряда самопроизвольных процессов в природе и возможность бесконечного во времени развития окружающего нас мира, минуя состояние равновесия. Все это делает энергодинамику незаменимым инструментом анализа реальных процессов.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

U, u	– полная, Дж, и удельная, Дж/кг, энергии системы.
E, ε	– полная, Дж, и удельная, Дж/кг, упорядоченная энергия.
E^k, E^n	– кинетическая и потенциальная энергия, Дж.
$\bar{U}, \bar{u}$	– полная, Дж, и удельная, Дж/кг, неупорядоченная энергия.
H, h	– полная, Дж, и удельная, Дж/кг, энтальпии.
G, Γ	– энергия Гиббса и Гельмгольца, Дж.
Φ_j, Π_X	– локальные потенциалы рассеяния, Вт.
Θ_i, θ_i	– полная и удельная обобщенная координата i -го скалярного процесса.
Ψ_i, ψ_i	– обобщенный потенциал i -го скалярного процесса и его локальное значение; $\bar{\Psi}_i$ – то же в равновесном состоянии.
$\mathbf{F}_i, \mathbf{M}_i$	– результирующая движущая сила, Н, и крутящий момент, Н·м, i -го векторного процесса.
$\mathbf{X}_i, \mathbf{x}_i$	– удельная термодинамическая сила i -го векторного процесса и ее локальная величина.
$\mathbf{Z}_i, \mathbf{z}_i$	– полное и удельное значение момента распределения Θ_i .
$\mathbf{v}, \mathbf{w}$	– абсолютная и относительная скорость, м/с.
$\mathbf{R}_i, R_i$	– вектор смещения величины Θ_i и его модуль.
$\mathbf{J}_i, \mathbf{j}_i$	– обобщенная скорость i -го векторного процесса поток и его плотность.
$\mathbf{J}_i^c, \mathbf{j}_i^c$	– поток смещения i -го энергоносителя и его плотность.
W_i, w_i	– полная, Дж, и удельная, Дж/кг, работа i -го процесса.
W^e, W^n, W^d	– упорядоченная, неупорядоченная и диссипативная работа, Дж.
N	– мощность (производительность) процесса, Вт.
Q, q	– полная, Дж, и удельная, Дж/кг, теплота процесса.
dQ, dW	– элементарные количества теплоты и работы, Дж.
q^*, w^*	– удельные теплота и работа переноса k -го вещества, Дж/кг.
T, T_m	– локальная и среднemasовая абсолютные температуры, К.
T_1, T_2	– среднетермодинамические температуры подвода и отвода тепла, К.
M, M_k	– масса системы и k -го вещества в ней, кг.
p	– абсолютное давление, Н/м ² .
V, v	– полный, м ³ , и удельный, м ³ /кг, объемы системы.
S, s	– полная, Дж/К, и удельная, Дж/кг·К, энтропии системы.
v_k, v_{ko}	– парциальный молярный объем k -го компонента и молярный объем чистого k -го вещества, м ³ /моль.
s_k, s_{ko}	– парциальная молярная энтропия k -го компонента и молярная энтропия чистого k -го вещества, Дж/моль·К.

c_p, c_v	– изобарная и изохорная удельные теплоемкости, Дж/кг·К.
$\mu_k, \bar{\mu}_k$	– химический потенциал k -го компонента и его равновесное значение, Дж/кг.
$\zeta_k, \bar{\zeta}_k; \varsigma_k, \bar{\varsigma}_k$	– соответственно диффузионный и осмотический потенциалы k -го вещества в текущем и равновесном состоянии.
$c_k, \bar{c}_k$	– массовая доля k -го компонента, кг/кг, в текущем и равновесном состоянии.
ϕ	– электрический потенциал, В.
ρ	– плотность системы, кг/м ³ .
$d_\epsilon \Theta_i, d_u \Theta_i$	– элементарные изменения величины Θ_i , обусловленные соответственно внешним энергообменом и внутренними источниками.
η_b, η_N	– термический и мощностной КПД.
P, σ_s	– диссипативная функция, Вт/К, и плотность внутреннего источника энтропии, Вт/м ³ ·К.
R_{ij}	– коэффициенты сопротивления i -му потоку $\mathbf{J}_i$ со стороны j -х сил $\mathbf{X}_j$.
L_{ij}	– феноменологические коэффициенты, обратные коэффициентам сопротивления R_{ij} .
A_r	– стандартное сродство (максимальная работа) r -й химической реакции, Дж/кг.
N_{kr}, ν_{kr}	– числа молей и стехиометрические коэффициенты k -х веществ в r -й реакции.
ξ_r, w_r	– степень полноты и скорость r -й химической реакции.
B, Φ	– критерии нагрузки и добротности энергетической установки.
$\mathcal{E}, \mathbf{A}_e$	– электродвижущая сила и векторный потенциал.
$\mathbf{H}$	– напряженность магнитного поля, А/м.
$\mathbf{E}$	– напряженность электрического поля, В/м.
$\mathbf{P}, \mathbf{D}$	– векторы поляризации и электрического смещения единицы объема диэлектрика, Кл/м ² .
ω, Ω	– угловая скорость вращательного и прецессионного движения, 1/с.
$\mathbf{T}, \mathbf{T}^s, \mathbf{T}^a$	– тензор напряжений и его симметрическая и несимметрическая части.
μ_s, μ_t, μ_v	– коэффициенты сдвиговой, турбулентной и объемной вязкости.
ν, λ	– частота излучения и длина волны.
γ, t	– множитель Лоренца и время.

ЛИТЕРАТУРА

Абдулкеримов С. А., Ермолаев Ю. М., Родионов Б. Н. Продольные электромагнитные волны. Теория, эксперименты и перспективы применения. М., 2003.

Абрагам А., Проктор У. Спиновая температура // Проблемы современной физики. 1959. Вып. 1.

Абраменко Т. Н. // Инж. -физ. журнал. 1982. Т.43, №5. С. 804.

Авраменко Р. Ф., Николаева В.И. Квантовая энергия электронного Бозе-конденсата в окружающей среде. М., 1991.

Алемасов В. Е. Теория ракетных двигателей. М.: Оборонгиз, 1962.

Андрющенко А. И. Основы технической термодинамики реальных процессов. М. : Высш. школа, 1975.

Андрющенко А. И. Основы термодинамики циклов энергетических установок. М. : Высш. школа, 1985.

Афанасьева-Эренфест Т. А. Необратимость, односторонность и 2-е начало термодинамики // Журн. прикл. физ. 1928. Т.5. Вып. 3–4. С. 3–30.

Базаров И. П. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: Изд-во МГУ, 1989. 240 с.

Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991.

Бахарева И. Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1967. 140 с.

Бирюк В. В. Вихревой эффект энергетического разделения газов в авиационной технике и технологии // Изв. вузов. Авиационная техника. Казань: КАИ, 1993. № 2. С. 20–23.

Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. М., 1977.

Больцман Л. О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии //Избр. труды. М.: Наука, 1984. С. 190–235.

Борн М. Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики // Развитие современной физики. М.: Наука, 1964. С.224–256.

Бровкин Л. А. Об эффекте роста измеряемого теплосодержания твердых материалов // Инж.-физ. журнал. 1960. №5; 1962. №6.

Брода Э. Эволюция биоэнергетических процессов. М.: Мир, 1978.

Бродянский В. М. Вечный двигатель – прежде и теперь. М.: Энергоатомиздат, 1989.

- Булатов Н. К., Лундин А. Б.* Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984. 334 с.
- Бурбаки Н.* Архитектура математики / Математическое просвещение. М.: Физматгиз, 1959. Вып. 5. С. 106–107.
- Бурдаков В. П.* Термодинамика необратимых процессов. М.: МАИ, 1985. 90 с.
- Ван-дер-Ваальс Я., Констамм Ф.* Курс термостатики / Пер. с англ. М., 1936. Т.1.
- Вейник А. И.* Термодинамика необратимых процессов. Минск: Высшая школа, 1966. 359 с.
- Вейник А. И.* Термодинамика. Минск.: Вышш. школа, 1968.
- Вейник А. И.* Термодинамика реальных процессов. Минск, 1991.
- Вукалович М. П., Новиков И. И.* Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1968.
- Гаусс К. Ф.* Труды. Т. 5. Королевское научное общество, Геттинген, 1867.
- Гамильтон У.* Об общем методе в динамике // Вариационные принципы механики / под ред. Л. С. Полака. М., 1959. С.175.
- Галилей Г.* Механика // Избр. труды. М., Наука, 1964. Т.1. С. 5–175.
- Гельмгольц Г.* О сохранении силы. Л., Гостехиздат, 1934.
- Гельмгольц Г.* Предисловие к книге Г. Герца «Принципы механики, изложенные в новой связи». АН СССР, 1959. С. 296.
- Гельфер Я. М.* История и методология термодинамики и статистической физики. М.: Высшая школа, 1981.
- Герц Г.* Об основных уравнениях электродинамики движущихся тел, 1890 // У.И. Франкфурт, А.М. Френк «Оптика движущихся тел». М.: Наука, 1972. С. 185.
- Герловин И. Л.* Основы единой теории всех взаимодействий в веществе. Л.: Энергоатомиздат, 1990.
- Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. Ч. 3. О равновесии гетерогенных веществ / Пер. с англ. М. Л.: Гостехиздат, 1950.
- Гладышев Г. П.* Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988. 287 с.
- Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
- Гольдман М.* Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М: Мир, 1972.
- Гуров К. П.* Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978, 128 с.
- Гухман А. А.* Об основаниях термодинамики. М.: Энергоатомиздат, 1986.
- Даниэльс Ф., Альберти Р.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 1967.
- Декарт Р.* Избранные произведения. М., 1950.
- Дей У. А.* Термодинамика простых сред с памятью. М.: Мир, 1974.
- Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 119 с.
- Де Гроот С. Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Гос. Изд-во техн.-теор. лит., 1956, 280 с.
- Де Гроот С. Р., Мазур Р.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.

- Де Донде Т., Ван Руссельберг П.* Термодинамическая теория сродства: Книга принципов. М.: Металлургия, 1984. 134 с.
- Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 304 с.
- Ефименко Н.* Электростатический мотор, 1973.
- Журавлев В. А.* Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях. М.: Наука, 1979.
- Жаботинский А. М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
- Заев Н. Е., Авраменко С. В., Лисин В. Н.* Измерение тока проводимости, возбуждаемого поляризационным током // Журнал русской физической мысли. 1991. №2. С. 18–22.
- Заев Н. Е.* // ИР. 1994. №10. С. 8–9.
- Зельдович Я. Б.* Теория вакуума, быть может, решает проблему космологии // УФН. 1981. Т. 133. Вып. 3.
- Земанский М.* Температуры очень высокие и очень низкие // М.: Мир, 1984.
- Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика // М.: Наука, 1971.
- Каганович Б. М., Филиппов С. П.* Равновесная термодинамика и математическое программирование. Новосибирск: Наука, 1995.
- Калафати Д. Д.* Термодинамические циклы АЭС. М.: Госэнергоиздат, 1963.
- Канарев Ф. М.* Начала физхимии микромира. Краснодар, 2004.
- Каратеодори К.* Об основах термодинамики // Развитие современной физики. М.: Наука, 1964. С.188–223.
- Карно С.* Размышления о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу // Второе начало термодинамики. М.: Гостехиздат, 1934. С. 17–62.
- Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая теория неравновесных систем // М.: Изд-во МГУ, 1987. 559 с.
- Кедров Б. М.* Парадокс Гиббса. М.: Наука, 1969.
- Кеплен С. Р., Эссиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1968.
- Кириллин В., Сычев В. В., Шейндлин А. Е.* Техническая термодинамика. М.: Наука, 1979.
- Клаузиус Р.* Механическая теория теплоты // Второе начало термодинамики. М.: Гостехиздат, 1934. С. 63–99.
- Климонтович Ю. Л.* Уменьшение энтропии в процессе самоорганизации. S-теорема // Письма в Журнал технической физики. 1983. Т.8. С. 1412.
- Климонтович Ю. Л.* Статистическая теория открытых систем. Т.1–3. М.: Янус; 1995, 1999, 2002.
- Косинов Н. В.* Электродинамика физического вакуума // Физический вакуум и природа. 1999. №1. С. 24–59.
- Котин А. Ф.* О второй форме 1-го закона термодинамики // Сборник науч.-методич. статей. Термодинамика, М.: Высш.шк. 1976. Вып.1. С. 50–55.
- Криштал М. А., Волков А. И.* Многокомпонентная диффузия в металлах. М.:Металлургия, 1985.
- Кричевский Р. И.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970.

- Крэбтри Б., Тейлор Д.* Биохимическая термодинамика / Под ред. М. Джоунса. М.: Мир, 1982. С. 373–427.
- Кубо Р.* Термодинамика. М., Мир, 1970.
- Кузнецов Ю. Н.* Теория продольных электромагнитных полей // Журнал русской физической мысли. 1995. №1–6.
- Кюри П.* // Тр. инст. ист. естествозн. и техн. М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т.19. С. 90–118.
- Лагранж Ж.* Аналитическая механика. М. Л.: ГОНТИ, 1938.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. М.: Физматлит, 2004.
- Ландау Л., Лифшиц И.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- Лайфут Э.* Явления переноса в живых системах. М.: Мир, 1977. 520 с.
- Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. М., Л.: ГТТИ, 1951.
- Лоренц Г. А.* Электронная теория. Лейден, 1892 / Пер. с нем. // Н. Т. Роузер. Перигелий Меркурия от Леверье до Эйнштейна. М.: Мир, 1985. С. 147.
- Лоренц Г. А.* Электромагнитные явления в системе, движущейся с любой скоростью, меньшей скорости света // Proc. Acad., Amsterdam. 1904. Vol. 6. P. 809 / Пер. с нем. // Сб. Принцип относительности под ред. А. А. Тяпкина. Атомиздат, 1973.
- Лоренц Г. А.* Лекции по термодинамике. М.: ГТТИ, 1941.
- Лойтянский Л. Г.* Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1978.
- Лыков А. В., Михайлов Ю. А.* Теория тепло- и массопереноса. М.: ГЭИ, 1963.
- Лурье Д., Вагенсберг Х.* Термодинамика и регуляция биологических процессов / Под ред. А. И. Зотина. М.: Наука, 1984.
- Майкельсон А. А.* Относительное движение Земли и светонесущий эфир // Amer. J. Phys. 1881. N22. P. 120–129.
- Мамонтов М. А.* Основы термодинамики тел переменной массы. Тула, 1970.
- Максвелл Дж. К.* Трактат по электричеству и магнетизму. М.: Наука, 1989. Т.1,2.
- Меркулов А. П.* Вихревой эффект и его применение в технике. М.: Машиностроение, 1969.
- Миллер Д. К.* Эксперименты по эфирному ветру и определение абсолютного движения Земли (Отчет в Кейсовской школе прикладной науки, 1933).
- Мучник Г. Ф., Рубашов И. Б.* Методы теории теплообмена. М.: Высшая школа, 1974. Т. 1–3.
- Молчанов А. М.* Термодинамика и эволюция // Тр. Всесоюз. симпоз. Пушино-на-Оке, 1971. С. 292–308.
- Мышкин Н. П.* Движение тела, находящегося в потоке лучистой энергии // Журнал Русского физико-химического общества. 1911. Вып.3. С.149; Пондемоторные силы в поле излучающего источника. Там же, 1911. Вып. 6. С. 371.
- Мучник Г. Ф., Рубашов И. Б.* Методы теории теплообмена. М.: Высшая школа, 1974. Т. 1–3.
- Нернст В.* Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М. Л.: ГИЗ, 1929.

Нестеров Б. П., Коровин Н. В., Бродянский В. М. Об эксергетическом КПД электрохимических источников тока // *Электрохимия*, 1980. Т. 16, Вып. 6. С. 814–820.

Нефедов Е. И., Протопопов А. А., Яшин А. А. Система уравнений электродинамики для поперечных и продольных электромагнитных волн // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. 1998. Т. 1. № 1.

Нестеров С. Б. Гидрино, дигидрино и производство энергии // *Энергия*. 1995. № 6.

Николаев Г. В. Непротиворечивая электродинамика. Теории, эксперименты, парадоксы. ТПУ, 1997.

Николс Д. Биоэнергетика. М.: Мир, 1985.

Ньютон И. Математические начала натуральной философии / Пер. с лат. А. Н. Крылова. Петроград, 1916.

Новиков И. И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984.

Паттон А. Энергетика и кинетика биохимических процессов. М.: Мир, 1964.

Петров Н., Бранков Й. Современные проблемы термодинамики. М.: Мир, 1986.

Печуркин Н. С. Энергетические аспекты развития надорганизменных систем. Новосибирск.: Наука, 1982

Планк М. Термодинамика. М. Л.: ГИЗ, 1925.

Поулз Л. Отрицательные абсолютные температуры и температуры во вращающихся системах координат // *УФН*. 1964. Т. 84. Вып. 4. С. 693.

Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, 128 с.

Пригожин И., Николис Ж. Биологический порядок, структура и неустойчивости // *Успехи физ. наук*. 1973. Т. 109. № 3. С. 123–128.

Пригожин И. Время, структура и флуктуации (нобелевская лекция по химии 1977 года) // *Успехи физических наук*. 1980. Т. 131. С. 185–207.

Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985.

Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986.

Приц А. К. Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980.

Пуанкаре А. О науке. М.: Наука, 1983.

Розоноэр Л. И., Цирлин А. М. Оптимальное управление термодинамическими процессами // *Автоматика и телемеханика*. 1983. № 1. С. 70–79; № 2. С. 88–101; № 3. С. 50–64.

Роцин В., Годин С. Экспериментальные исследования физических эффектов в динамической магнитной системе // *Письма в ЖТФ*. 2000. Вып. 24. С. 26–30.

Рубин А. Б. Термодинамика биологических процессов. М.: МГУ, 1984.

Руденко А. П. Теория саморазвития открытых каталитических систем. М.: Наука, 1969.

Руденко А. В., Орлов В. Н. Термодинамика при конечном времени (обзор) // *Теплоэнергетика*. 1984. № 9. С. 68–71.

Сахаров А. Д. Нарушение СР-инвариантности. С-симметрия и барионная асимметрия Вселенной // *Письма в ЖЭТФ*. 1967. Т. 5, С. 33–35.

- Седов Л. И.* Механика сплошной среды. М.: Наука, 1979. Т.1.
- Семенченко В. К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966. С. 145–151.
- Стратонович Р. Л.* Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1985.
- Стребков Д. С., Авраменко С. В., Некрасов А. И., Роцин О. А.* О возможности однопроводной передачи энергии. // Техника в сельском хозяйстве. 2004. №4. С. 35–36.
- Студенников В. В., Кудымов Г. И.* Водородная энергетика: этап практических решений. МИС-РТ, 1999.
- Сычев В. В.* Сложные термодинамические системы. М.: Энергия, 1970.
- Тамм И. Е. А.* Эйнштейн и современная физика // Сб. Эйнштейн и современная физика. М., 1956. С. 92.
- Терентьева З. А., Кобозев Н. И.* О возможной связи между энтропией теории информации и термодинамической энтропией. // Журн. физ. химии. 1976. Т.50, №4. С. 877–881.
- Теория теплообмена. Терминология. М.: Наука, 1980.
- Термодинамика. Терминология. М.: Наука, 1973.
- Толмен Р.* Относительность, термодинамика и космология. М.: Наука, 1974.
- Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970.
- Трусделл К.* Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. М.: Мир, 1975.
- Улам С.* Нерешенные математические задачи. М.: Наука, 1964.
- Умов А. И.* Избранные сочинения. М. Л., 1950. С. 203.
- Фаворский О. Н., Фишгойт В. В., Янтовский Е. И.* Основы теории космических электрореактивных двигательных установок. М.: Высшая школа, 1970.
- Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1976. Т. 3–6.
- Фейнман Р.* Характер физических законов. М.: Мир, 1968.
- Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1984.
- Форд Р.* Загадка вечного двигателя, 1987.
- Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544с.
- Хазен А. М.* Принцип максимума производства энтропии и движущая сила прогрессивной эволюции жизни и разума. М.: Русина, 1993. Вып.4 Теоретическая биология.
- Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980.
- Харкевич А. А.* Теория преобразователей. М. Л.: Госэнергоиздат, 1948.
- Хворостенко Н. П.* Продольные электромагнитные волны // Известия вузов. Сер. Физика, 1992. №3. С. 27–29.
- Черкинский Ю. С.* Общая термодинамика. М.: Полиэкс, 1992.
- Чернетский А. В.* О физической природе биологических явлений и их моделировании. М., 1989 .
- Чернобров В.* Энергия вакуума // На грани невозможного. 2003. №6 (311).
- Шамбадаль П.* Развитие и приложения понятия энтропии / Пер с франц. М.: Наука, 1967.

- Шаргут Я., Петела Р.* Эксергия. М.: Энергия, 1968.
- Шипов Г. И.* Теория физического вакуума. М.: Наука, 1997.
- Шноль С. Э.* Физико-химические факторы биологической эволюции. М.: Наука, 1979.
- Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. С. 13, 14.
- Эдсол Дж., Готфренд Х.* Биотермодинамика. Изучение равновесных биохимических процессов. М.: Мир, 1986.
- Эйген М.* Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул. М.: Мир, 1973.
- Эйнштейн А.* К электродинамике движущегося тела // Собр. науч. тр. М.: Наука, 1966.
- Эйнштейн А.* Кинетическая теория теплового равновесия и второго начала термодинамики. Там же. Т.3. С. 34–49.
- Эйнштейн А.* Теория основ термодинамики. Там же. Т.3. С. 50–66.
- Эйнштейн А.* Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света. Там же. Т.3. С. 92–107.
- Эйнштейн А.* Теория излучения Планка и теория удельной теплоемкости. Там же. Т.3. С. 134–143.
- Эйнштейн А.* Принцип Гамильтона и общая теория относительности // Собр. науч. тр. М.: Наука, 1965. Т.1. С. 524–529.
- Эйнштейн А., Инфельд Л.* Эволюция физики // Собр. науч. тр. М.: Наука, 1976. Т.4. С. 357–544.
- Эйнштейн А.* Творческая биография // Физика и реальность. М.: Наука, 1985. С. 131–166.
- Эксергетические расчеты технических систем // Под ред. А.А. Долинского и В.М. Бродянского. Киев: Наукова думка, 1991.
- Эткин В. А.* О методологически едином изложении термодинамики обратимых и необратимых процессов // Сб. науч.-метод. статей. Теплотехника. М.: Высш. шк., 1977. Вып. 2. С. 56–60.
- Эткин В. А.* Проблемы аксиоматики в современной термодинамике. М., ВНИИЦ, 1978. № Б707798. 106 с.
- Эткин В. А.* Парадоксы термодинамики. М., ВНИИЦ, 1979. Инв. № 597542. 90 с.
- Эткин В. А.* Феноменологический вывод соотношений взаимности термодинамики необратимых процессов // Химическая термодинамика и термохимия. М.: Наука, 1979. С. 8–13.
- Эткин В. А.* О максимальном КПД нетепловых двигателей // Теплотехника. М.: Высшая шк., 1980. Вып.3. С. 43–51.
- Эткин В. А.* Проверка дифференциальных соотношений взаимности в нелинейных системах // Журн. физ. химии. 1982. Т.56, №5. С. 1257–1259.
- Эткин В. А.* Проверка дифференциальных соотношений в нелинейных процессах диффузии // Теплопроводность и диффузия. Рига, 1983. Вып. 12. С. 57–71.
- Эткин В. А.* К термодинамической теории нелинейных необратимых процессов // Журн. физ. химии. 1985. Т.59, №3. С. 560.
- Эткин В. А.* Метод нахождения координат технических работ // Изв. вузов. Энергетика. 1985. №6. С. 86–95.

- Эткин В. А. К решению проблемы термодинамических неравенств // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. техн. наук., 1988. №15. Вып.4. С. 34–39.
- Эткин В. А. Теплота и работа в необратимых процессах // Изв. вузов. Энергетика. 1988. №4. С. 118–122.
- Эткин В. А. Об основном уравнении неравновесной термодинамики // Журн. физ. химии. 1988. Т.62, №8. С. 2246–2249.
- Эткин В. А. О единственности движущих сил необратимых процессов // Журн. физ. химии. 1989. Т.63. С. 1660.
- Эткин В. А. К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1990. Вып.6. С. 120–125.
- Эткин В. А. Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов // Журн. физ. химии. 1991. Т.65, №3. С. 642.
- Эткин В. А. Техническая работоспособность неравновесных систем // Сибирский физико-технич. журнал. 1991. Вып.6. С. 72–76.
- Эткин В. А. Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Саратов: Изд-во СГУ, 1991. 168с.
- Эткин В. А. Основы энергодинамики. Тольятти, 1992.
- Эткин В. А. Эксергия как критерий эволюции, равновесия и устойчивости термодинамических систем // ЖФХ. 1992. Т.66, №5. С. 1205–1212.
- Эткин В. А. Соотношения взаимности обратимых процессов // Сиб. физ.-техн. журн. 1993. Вып.1. С. 2117–2121.
- Эткин В. А. Общая мера упорядоченности биологических систем // Биофизика. 1994. Т.39. Вып.4. С. 751–753.
- Эткин В. А. О форме законов многокомпонентной диффузии // Журн. физ. химии. 1994. Т.68, №12. С. 2115–2119.
- Эткин В. А. К неравновесной термодинамике биологических систем // Биофизика. 1995. Т.40. Вып. 3. С. 668–676.
- Эткин В. А. Синтез и новые приложения теорий переноса и преобразования энергии: Дис. ...д-ра техн. наук. М., 1998. 213 с.
- Эткин В. А. О форме законов многокомпонентной диффузии // Журн. физ. химии. 1994. Т.68, №12. С. 2115–2119.
- Эткин В. А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии). Тольятти, 1999. 228 с.
- Эткин В. А. К термодинамической теории производительности технических систем // Изв. АН СССР. Энергетика. 2000. №1. С. 99–106.
- Эткин В. А. Условия достижения максимальной мощности в циклах АЭС // Теплоэнергетика. 2000. №3. С. 48–51;
- Эткин В. А. Свободная энергия биологических систем // Биофизика. 2003. Т.48, № 4. С. 740–746.
- Эткин В. А. Бестопливная энергетика: новые горизонты // Вестник Дома ученых Хайфы. 2003. Т.1. С. 67–71.
- Эткин В. А. На стыках естественных наук // Вестник Дома ученых Хайфы. 2005. Т.5. С. 42–43.
- Эткин В. А. Энергия и анергия // Вестник Дома ученых Хайфы. 2006. Т.9. С. 30–38.
- Эткин В. А. К единой теории реальных процессов // Труды конгресса «Фундаментальные проблемы естествознания и техники». Т.1. СПб., 2006. С. 577–587.

Эткин В. А. Нетривиальные следствия системного подхода в физике // Системные исследования и управление открытыми системами. 2006. Вып.2. С. 39–44.

Эткин В. А. Об основаниях квантовой механики // Вестник Дома ученых Хайфы. 2006. Т.10. С. 19–27.

Эткин В. А. Многоликая энтропия // Вестник Дома ученых Хайфы. 2007. Т.11. С.15–20.

Эткин В. А. К основаниям периодической системы элементов // Вестник Дома ученых Хайфы. 2008. Т.15. С. 16–20.

Эткин В. А. О законе изучения Планка // Вестник Дома ученых Хайфы. 2008. Т.16. С.12–17.

Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. М.: Мир, 1966.

Abragam A., Proctor W. // Phys. Rev. 1958. Vol.109. P. 1441.

Adler C. G., Byrd J. W., Coulter B. L. The 2-nd law efficiency of solar heating // Solar Energy. 1981. 226, N6. P. 553–558.

Andresen B., Salamon P., Berry R. S. Thermodynamics in finite time: extremes for imperfect heat engines // J. Chem. Phys. 1977. 266, N4. P. 1571–1577.

Andresen B., Berry R. S., Nitzan A., Salamon P. Thermodynamics in finite time // Phys. Rev. A. 1977. 215, N5. P. 2086–2093.

Arzelies H. La crise actuelle de la thermodynamique theorie // Nuovo Cimento. 1966. 41B. P. 61.

Avramenko S., Avramenko K. Solid State Space-Energy Generator // New Energy News. 1994. N8.

Avramenko S., Avramenko K. The Russian patent PCT/GB93 /00960, 10.05.1993.

Band Y. B., Kafri O., Salamon P. Optimisation of a model external combustion engine // J. Appl. Phys. 1982. 253, N1. P. 8–28.

Barrer M. Revue General de Thermique // J. Appl. Phys. 1982. 253, N1.

Bearden T. E. Gravitobiology // Library of Congress Catalog Card USA. 1991. № 86–50553.

Biot M. A. // J. Chem. Phys. 1977. Vol.22. P. 183–192.

Boussinesq J. Théorie de l'écoulement tourbillant. Paris, 1877.

Baur H. Einführung in die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Darmstadt: Wiss. Buchgess, 1984.

Brown L. C., Kirkaldy J. S. // Trans. AIME, 1969. 230. P.223.

Caratheodory C. Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik // Math. Ann. 1909. XVII, N3. P. 355.

Carnot S. Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a developped cette puissance. Paris, 1824.

Cazimir H. B. G. // Rev. Mod. Rhys. 1945. N17 p. 343,

Chipman J., Bruch E. F. // Trans. AIME. 1968. N242. P. 35–41.

Clausius R. Die mechanische Warmethorie. Braunschweig, 1876. Bd.1,2.

Cole D. C., Puthoff H. E. Extracting Energy and Heat from the Vacuum // Phys. Rev. E. 1993. V. 48, N2. P. 76–88.

Curie P. // Oeuvres, Paris, 1904. P.127.

Curson F. L., Ahlborn B. Efficency of a Carnot engine at maximum power output // Amer.J.Phys. 1975. 43, P. 22–24.

- De Donde Th, van Risselberg P.* L'Affinité. Paris, 1936.
- Dircks H.* Perpetuum Mobile , 1870.
- Dung M. H., Kozak J. J.* Efficiency of light energy conversion in photogalvanic cells and water cleavage systems // J. Chem. Phys. 1982. 277, N6. P. 3246–3257.
- Etkin V.* To the similarity theory of power plants // Atti del 49o Congresso Nat. ATI. Perugia, 1994. V.4. P. 433–443.
- Ewans R. B., Watson G. M., Truitt J.* // Journ. Appl. Phys. 1963. 233(9). P. 2682–2688; 234(7). P. 2020–2026.
- Faier V., Ross J.* On the efficiency of termal engines with power output // J. Chem. Phys. 1981. 275. P. 5485–5496.
- Fairen V., Hatlee M., Ross J.* Thermodynamic processes, times, scale, and entropy production // J. Phys. Chem. 1982. 286, N1. P. 70–73.
- Fitts D. D.* Nonequilibrium Thermodynamics. New York–Toronto–London, 1962. 168 p.
- Fourier J. B.* Theorie analytique de la chaleur. Paris, 1822.
- Fick A.* Uber Diffusion. Berlin, 1855.
- Gerber P.* // Z. Math. Phys. 1898. 43, P. 93–104.
- Geskin E., Spakovsky M. R.* Towards the development of a generalized energy equation // Ecos'95. July 11-15, ISTANBUL, A1–156. P. 75–79
- Gibbs J. W.* // Trans. Connecticut Academy. 1875. V.3. P. 108–248.
- Gibbs J. W.* The Scientific Papers, New York, 1906. V.1.
- Gyarmati I.* Introduction to Irreversible Thermodynamics. Budapest, 1960.
- Gould R.* A Book of Unexplained Facts, 1965.
- Graneou P.* Electromagnetic jet-populsion in the direction of current flow // Nature. 1982. 295, N5847. P. 311–313.
- Gutkowicz D., Procaccia I., Ross J.* Efficiency of rate processes // Phys. 1978. 269, N 9. P. 3898–3906.
- James L. G.* Apparatus for Heating Fluids. U.S. Patent №5.188.090
- Joule J.* The Scientific Papers. 1884. V.1.
- Hill T. L.* Free energy transduction in biology // N.Y. Acad. press. 1977. 299 p.
- Hilbert D.* Die Grundlagen der Physik, Götting. Nachrichten. 1915. T.1.
- Hilsch R.* Die Expansion von gasen im Zentrifugalfeld als Kaltenprocess // Z. Naturforsch. 1946. V.1. S.206.
- Hugoniot H.* Complex Rendus de l' Acad. Des Sciences. Paris, 1880.
- Katchalsky A., Curran P. F.* Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge, 1967.
- Kafri O., Band Y. B., Levine R. D.* Is work output optimized in a reversible operation // Chem. Phys. Lett. 1981. 277, N3. P. 441.
- Keren E., Kafri O., Band Y. B.* Optimisation of the energy output in pulsed lasers // J. Appl. Phys. 1982. 253, №3. P. 1373–1380.
- Kirkaldy J. S., Purdy G. R.* // Canad. J. Phys. 1962. 40(2). P. 208.
- Kosinov N., Garbaruk V.* Vacuum origin of Electron and Positron. Physical Vacuum and Nature. 2000. N4.
- Lavenda B. H.* Thermodynamics of irreversible processes. 2000 London, 1978. 182 p.
- Lebon G., Jou D.* // J. Cont. Phys. 33, N1. P. 41–51.
- Li J. C. M.* // J. Chem. Phys. 1958. 28, P. 747–750.

- Linden C. et al.* A new developments of the thermodynamics in finite times // *Nature* J. 1992. 215, N4. P. 249–253.
- London H.* // *Nature*. 1938. 142. P. 612; *Proc. Roy. Soc. London A*, 1939. 171. P. 484.
- Lorenz G. A.* Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden, 1895.
- Mason E. A., Wendt R. P., Bresler E. H.* // *J. Chem. Farad. Trans.* 1972. 268(11). P. 1938–1950.
- Meixner I.* Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Aachen. 1954. 178 s.
- Millis R.* Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics. 1997. 557 p.
- Millis M.* Challenge to Create the Space Drive // *Journal of Propulsion and Power*. 1997. №13. P. 577–582.
- Munster A.* Thermodynamic des processus irreversibles. Paris, 1966. 268 p.
- Mozurkewich H. Berry R. S.* Optimization of a heat engine, based on a dissipative system // *J. Appl. Phys.* 1983. 254, N7. P. 3651.
- Moray T. H., Moray J. E.* The Sea of Energy / Cospray Research Institute, 1978.
- Navier L. M. A.* // *Mem. Acad. Sciences*, 1822. 389, N.1.
- Nicolaev G.* On the longitudinal Electromagnetic waves // *Deutsche Physik*. 1993. Vol. 2, N8. P. 24–30.
- Niper H. A.* Revolution in Technik, Medizin, Gesellschaft // *Gravitational Field Energy Research in Japan*. 1983. P. 68–71.
- Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes // *Phys. Rev.* 1931. 237(14). P. 405–426; 238(12). P. 2265–2279.
- Ohm G. S.* Die galvanische Kette mathematisch bearbeitet. Berlin, 1827.
- Ondrechem M. J., Rubin M. H., Band Y. B.* The generalized Carnot cycle // *J. Chem. Phys.* 1983. 278, N7. P. 4721–4727.
- Ott H.* // *Zeitschr. Phys.* 1963. V.70. S.75.
- Periodic table of the elements. VWR Scientific Products, 2000.
- Postma P. Verlag Ak. K.* Watenshap. Amsterdam, 1911. B.17. P. 339–351.
- Prandtl L.* Gesammelte Abhandlungen zur angewandten Mechanik und Hydro-aerodynamik. Berlin, 1961. V.1–2.
- Prigogine I.* Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles. Liege, 1947. 143 p.
- Prigogine I.* Order and Chaos, Man's new dialog with Nature. London, 1984.
- Puthoff H. E., Cole D. C.* Extracting Energy and Heat from the Vacuum // *Phys. Rev. E*. 1993. V.48, N2.
- Pitzer K.* // *Pure Appl. Chem.* 1961. 2. P. 207–210.
- Ramsey N. F.* Thermodynamics and Statistical mechanics by Negative Absolute Temperature // *Phys. Rev.* 1956. V.103, N1. P. 279.
- Rauscher E., Bise W.* Harnessing the Earth – Ionosphere Resonant Cavity // *Harnessing the Wheelwork of Nature: Tesla's Science of Energy*. 2002. 233, N3.
- Risselberghe P.* // *Journ. Chem. Phys.* 1962. 36. P. 1329–1332.
- Rysselberghe P.* Thermodynamics of irreversible Processes. Paris–New York–Toronto–London, 1963. 112 p.
- Rubin M. H.* Optimal configuration of a class of irreversible heat engines // *Phys. Rev. A*. 1979. 219, N3. P. 1272–1276.

Rubin M. H. Optimal configuration of a class of irreversible heat engines // Phys. Rev. A. 1979. 219, N3. P. 1272–1276.

Rubin M. H. Optimal configuration of a class of irreversible heat engine with fixed compression ratio // Phys. Rev. A. 1980. 222, N4. P. 1741–1752.

Roschin V. V., Godin S. M. An Experimental investigation of the Physical Effects In a Dynamic Magnetic System // New Energy Technologies. 2001. №1.

Salamon P., Nitzan A., Andressen B., Berry R. S. Minimum entropy production and the optimization of heat engines // Phys. Rev. A. 1980. 221, N6. P. 2115–2129.

Salamon P., Nitzan A. Finite time optimizations of a Newton law Carnot cycle // J. Chem. Phys. 1981. 274, N5. P. 3546–3560.

Sienintyez S., Salamon P. Finite-Time Thermodynamics and Thermoeconomics, 1990. 308 p.

Shenk H., Kais H. // Arc. Eisenhutten, 1960. 31(4). S. 227.

Shoulders K. R. Energy Conversion Using High Charge Density, U.S. Patent №5.018.180, May 21, 1991.

Tesla N. Improvements relating to the transmission of Electrical Energy, 1906. (US Patent number №8,200).

Tomson W. Mathematical and physical papers. Cambridge, 1882. V.1.

Tribus M., Evans R. B., Crellen G. L. Thermoeconomics // Principles of desalination. New York: Acad. Press, 1966. Vol.23. P. 77–101.

Turrel H. J. Diffusion and Heat flow in Liquids. L.: Willey, 1961.

Vant Hoff J. H. Die Chemische Dynamik. Braunschweig, 1901.

Weber W. Werke. Berlin: Springer, 1894. Vol. 4. S. 247–299.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора	3
Введение	5

Часть 1

БЕЗГИПОТЕЗНОЕ ПОСТРОЕНИЕ ТЕОРИИ	10

Глава 1. Методологические принципы энергодинамики	11

1.1. Исключение гипотез и постулатов из оснований теории	13
1.2. Отказ от идеализации процессов и систем вне рамок условий однозначности	15
1.3. Уточнение исходных понятий применительно к реальным процессам и неравновесным системам	18
1.4. Обобщение термодинамической классификации процессов. Теорема о числе степеней свободы	24
1.5. Расширение пространства переменных с введением параметров неравновесности и неоднородности	26
1.6. Классы неравновесных процессов и их координаты	29

Глава 2. Математический аппарат теории	31

2.1. Закон сохранения полной энергии	31
2.2. Придание основному соотношению энергодинамики характера тождества ..	34
2.3. Введение времени и производительности процессов в уравнения энергодинамики	36
2.4. Исключение диссипативных членов из уравнений баланса энергии	40
2.5. Инергия и анергия как меры упорядоченной и неупорядоченной энергии и характеристические функции	42
2.6. Нахождение общего вида уравнений состояния и переноса	50
Заключение к первой части	53

Часть 2

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ДИСЦИПЛИНЫ КАК СЛЕДСТВИЕ ЭНЕРГОДИНАМИКИ	55

Глава 3. Классическая механика	55

3.1. Коррекция исходных понятий механики	56
3.2. Обоснование принципа наименьшего действия	59

3.3. Теоретический вывод закона всемирного тяготения	60
3.4. Принцип инерции и его обобщение на вращательное движение.	64
3.5. Принцип силы и унификация сил	67
3.6. Принцип равенства действия и противодействия и его расширенная трактовка	68
Глава 4. Классическая термодинамика	69
4.1. Принцип исключенного вечного двигателя 1-го рода (первое начало термодинамики)	70
4.2. Принцип существования энтропии (второе начало для обратимых процессов)	72
4.3. Принцип возрастания энтропии (второе начало для необратимых процессов)	77
4.4. Принцип исключенного вечного двигателя 2-го рода	80
4.5. Принцип недостижимости абсолютного нуля температур	83
4.6. Принцип максимума энтропии как условие равновесия и устойчивости термодинамических систем	85
Глава 5. Термодинамика необратимых процессов	89
5.1. Линейная теория скорости диссипативных процессов	89
5.2. Движущие силы и обобщенные скорости реальных процессов	93
5.3. Уравнения баланса энтропии и скорость диссипации	94
5.4. Феноменологические законы процессов переноса	96
5.5. Соотношения взаимности в процессах переноса	98
5.6. Принцип минимального производства энтропии	102
Глава 6. Теория тепломассообмена	105
6.1. Устранение странного размежевания термодинамики и теории теплообмена	105
6.2. Основной закон теплопроводности	106
6.3. Конвективный теплообмен и теплоотдача	108
6.4. Лучистый теплообмен с позиций энергодинамики	109
6.5. Теплообмен и работа в открытых системах	110
6.6. Тепломассообмен в открытых системах	112
Глава 7. Гидроаэродинамика	114
7.1. Основные законы гидродинамики	115
7.2. Связь термодинамических и геометрических параметров в потоках газов.	118
7.3. Законы трения. Сдвиговая, объемная и вращательная вязкость	119
7.4. Вывод обобщенного уравнения Навье–Стокса	122
7.5. Перенос импульса в пограничном слое	124
Глава 8. Электростатика и электродинамика	127
8.1. Теоретический вывод закона Кулона	128
8.2. Свободные, поляризационные и дипольные заряды	130
8.3. Закон Ома и его обобщение	132
8.4. Токи смещения как разновидность потоков смещения	134
8.5. Термодинамический вывод уравнений Максвелла	136
Заключение ко второй части	139

Часть 3

НЕГАТИВНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЭКСТРАПОЛЯЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ	141

Глава 9. Паралогизмы термодинамики открытых и поливариантных систем	141

9.1. Формальный перенос соотношений равновесной термодинамики на неравновесные системы	143
9.2. Отождествление упорядоченных и неупорядоченных работ	145
9.3. Сужение идеи о невозможности вечного двигателя 2-го рода до утверждения об исключительности свойств источников тепла	148
9.4. Неадекватность условий материального равновесия	155
9.5. Возникновение проблемы термодинамических неравенств	158
9.6. Запрет на использование тепла окружающей среды	163

Глава 10. Паралогизм парадокса Гиббса	165

10.1. Происхождение и сущность парадокса Гиббса	166
10.2. Термодинамическая недопустимость парадокса Гиббса	169
10.3. Смещение начала отсчета энтропии в процессе смешения как причина ее «скачка»	173
10.4. Энергодинамическая теория процессов смесеобразования	175

Глава 11. Паралогизм теории «тепловой смерти» вселенной	178

11.1. Происхождение и сущность теории «тепловой смерти» Вселенной	178
11.2. Искажение связи энтропии с диссипацией и необратимостью	180
11.3. Неадекватность термодинамической и статистико-информационной энтропии	182
11.4. Недопустимость абсолютизации принципа возрастания энтропии	186
11.5. Необоснованность экстраполяции принципа возрастания энтропии на Вселенную	188

Глава 12. Паралогизм отрицательных абсолютных температур	190

12.1. Происхождение понятия отрицательной абсолютной температуры	190
12.2. «Инверсия» второго начала в области отрицательных абсолютных температур	192
12.3. Нетепловой характер спин–спинового взаимодействия	195
12.4. Описание спиновых систем с позиций энергодинамики	196

Глава 13. Паралогизмы релятивистской термодинамики	198

13.1. Неоднозначность релятивистских преобразований термодинамических величин	198
13.2. Неинвариантность выражения КПД релятивистского цикла Карно	200
13.3. Релятивистская машина Карно как комбинированный двигатель	202
13.4. Энергодинамика как теория «абсолютности»	203
Заключение к третьей части	206

Часть 4

НЕТРИВИАЛЬНЫЕ СЛЕДСТВИЯ ЭНЕРГОДИНАМИКИ	207
Глава 14. Теория подобия процессов преобразования энергии	207
14.1. Единство процессов переноса и преобразования энергии	207
14.2. Универсальный показатель совершенства преобразователей энергии	210
14.3. Кинетические уравнения процессов энергопревращения. Антисимметрия соотношений взаимности в них	214
14.4. Критерии подобия процессов преобразования энергии	218
14.5. Универсальные нагрузочные характеристики преобразователей энергии ..	220
14.6. Подобие нагрузочных характеристик реальных установок	223
Глава 15. Нахождение нестационарных эффектов наложения	228
15.1. Доказательство существования результирующей движущих сил независимого процесса переноса	229
15.2. Нахождение эффектов наложения из условий частичного равновесия	233
15.3. Предсказание величины эффектов наложения по известным термодинамическим параметрам	235
15.4. Упрощение феноменологических законов без применения соотношений взаимности Онсагера	237
15.5. Исследование мембранных процессов в условиях нарушения соотношений взаимности	243
Глава 16. Новые концепции в химии и биологии	246
16.1. Векторная природа обратимых биохимических реакций	248
16.2. Связь момента распределения валентных электронов с периодической системой элементов	250
16.3. Взаимосвязь процессов активного и пассивного транспорта в биосистемах.	254
16.4. Роль упорядоченной энергии в жизнедеятельности биосистем.	257
16.5. Максимум инергии как критерий зрелости биоорганизмов	262
16.6. Подтверждение единства технических и биохимических преобразователей энергии	266
Глава 17. Теория нелинейных процессов переноса	269
17.1. Соотношения взаимности в химических реакциях	269
17.2. Исследование необратимых процессов в системах, далеких от равновесия .	272
17.3. Упрощение законов переноса на основе дифференциальных соотношений взаимности	277
17.4. Дальнейшее сокращение числа кинетических коэффициентов в уравнениях переноса	281
17.5. Установление дополнительных связей между эффектами наложения	284
Глава 18. Устранение противоречий термодинамики и теории эволюции	287
18.1. Стремление к равновесию как противодействие хаосу	288
18.2. Неэнтропийные критерии эволюции неравновесных систем	291

18.3. Самопроизвольный характер процессов структурообразования при кристаллизации	295
18.4. Упорядочивание систем в ориентационных процессах	297
18.5. Антидиссипативный характер процессов перераспределения масс во Вселенной	300
18.6. Энергодинамическая направленность биологической эволюции	301
Глава 19. Теория производительности технических систем	308
19.1. Синтез энергодинамики с термозкономикой	309
19.2. Номинальные режимы работы энергоустановок	311
19.3. Оптимальная степень перегрузки силовых и технологических установок ..	313
19.4. Режимы «крейсерской скорости» транспортных установок	315
19.5. Условия достижения максимальной мощности теплоэнергетических установок	318
Глава 20. Синтез классической и квантовой механики	324
20.1. Причины дискретного характера процессов в микромире	324
20.2. Учет квантового выхода в уравнении фотоэффекта	329
20.3. Энергодинамический аналог уравнения Шредингера	332
20.4. Альтернативное описание спектральных серий	335
20.5. Нахождение параметров электронных орбит	337
Глава 21. Устранение «белых пятен» в электродинамике	339
21.1. Потоки полевых форм энергии и вектор Пойнтинга	339
21.2. Учет явления «запаздывания потенциала» в уравнениях электродинамики ..	341
21.3. Обобщение уравнений Максвелла с учетом потоков смещения связанных зарядов	345
21.4. Подтверждение непротиворечивости обобщенных уравнений Максвелла ..	347
21.5. Возможность передачи энергии по однопроводной линии	348
21.6. Существование продольных электромагнитных волн	350
Глава 22. Возможность использования полевых форм энергии	354
22.1. Теоретическая возможность создания альтернаторов	354
22.2. Конвертеры гравитационной энергии	358
22.3. Генераторы на энергии электрических полей	362
22.4. Генераторы тока на энергии магнитного поля	367
22.5. Теплогенераторы как конвертеры энергии полей излучения	377
Заключение к четвертой части	386
Послесловие	388
Основные обозначения	391
Литература	393



Валерий Абрамович ЭТКИН
 доктор технических наук, профессор, действительный член Международной Академии Взаимоотношений Технологий и Человеческого Потенциала (ВАЧП), доктор технических наук, профессор, автор ряда монографий и учебных пособий по термодинамике, в том числе по термодинамике систем в области ракетостроения и космической термодинамике и ее приложениям к различным областям науки и техники.

В.А. ЭТКИН

ЭНЕРГОДИНАМИКА



**СИНТЕЗ ТЕОРИЙ
 ПЕРЕНОСА И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ
 ЭНЕРГИИ**