

# МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ЭНЕРГОДИНАМИКИ METHODOLOGICAL PRINCIPLES OF ENERGODYNAMICS

Проф. Эткин В.А.

The article describes the methodological features of energodynamics as a theory generalizing the methods of equilibrium and nonequilibrium thermodynamics to nonthermal forms of energy and nonthermal engines.

Статья описывает методологические особенности энергодинамики как теории, обобщающей методы равновесной и неравновесной термодинамики на нетепловые формы энергии и нетепловые машины

**Введение.** В развитии любой естественнонаучной теории время от времени наступают периоды, когда становится невозможным уложить новые взгляды и опытные факты в «прокрустово ложе» ее старой понятийной и концептуальной системы. Тогда объектом исследования становится сама теория: ее исходные предпосылки, логическая структура и математический аппарат. Термодинамика переживала такие периоды неоднократно [1]. Так было еще в середине XIX столетия, когда под напором новых опытных фактов рушилось представление о теплоте как неуничтожимом флюиде, а вместе с ним, как казалось тогда, и основанная на нем теория тепловых машин С. Карно [2]. Несколькими десятилетиями спустя грозные тучи нависли уже над механической теорией теплоты Р. Клаузиуса [3] 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 [4] путем представления закрытой системы как совокупности открытых подсистем (фаз и компонентов), что позволило свести внутренние процессы изменения состава системы к процессам внешнего массообмена. Однако некоторые из этих трудностей сохранились до сих пор и проявляются, в частности, в безуспешных попытках термодинамического разрешения «парадокса Гиббса» – вывода о скачкообразном возрастании энтропии при смешении невзаимодействующих газов и о независимости этого скачка от природы и степени различия этих газов [5...7].

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 [8...11], а также в признании неоднозначности релятивистских преобразований ряда термодинамических величин [7]. 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 [14,15,16].

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 [14,15] и становится несправедливым принцип минимального производства энтропии [16,17]. Попытки преодолеть эти трудности без какой-либо корректировки концептуальных основ и математического аппарата классической термодинамики оказались безуспешными.

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

### 1.1. Системный подход к объектам исследования.

Стремление сохранить достоинства термодинамического метода при его обобщении на нетепловые формы движения и нестатические процессы побуждают нас строить энергодинамику на тех же методологических принципах как последовательно феноменологической и дедуктивной теории, что и классическая термодинамика. Дедуктивный метод (от общего к частному) значительно ближе к принятому ныне за эталон *системному* подходу, который предполагает учет всех системообразующих связей. Основным его отличием является изучение части через целое (а не наоборот).

Вряд ли необходимо доказывать, насколько далеки от этого другие фундаментальные дисциплины, придерживающиеся обратного (индуктивного) метода исследования. Этот метод предполагает возможность изучения целого через его элементарные части путем суммирования их экстенсивных свойств. С этой целью исследуемая система дробится на огромное (в случае континуума – бесконечное) число элементарных объемов, материальных точек, элементарных частиц и т.п., предполагаемых внутренне равновесными (однородными). Это лишает исследуемые объекты основного свойства материальных тел – их *протяженности*, а любой протяженный объект – *структуры*, обусловленной пространственной неоднородностью объекта исследования.

Между тем системообразующие свойства объектов в принципе неаддитивны, т.е. являются суммой свойств отдельных элементов. Прежде всего, не аддитивно свойство неоднородных систем совершать полезную работу, которого, как известно, 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.

Еще одним неаддитивным свойством является импульс системы, который может отсутствовать в системе как целом, будучи отличным от нуля для любой её части. Точно так же не аддитивны силы гравитационного или электростатического притяжения, пропорциональные произведению взаимодействующих масс или зарядов.

Далее, неаддитивными свойствами являются способность ряда систем к «самоорганизации», отсутствующая у любой ее однородной части [18,19,20], а также явление «синер-

гетизма» (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 [21]. 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.

Таким образом, системный подход диктует 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 стремлением избежать перехода уравнений термодинамики в неравенства при переходе к необратимым процессам, т.е. при учете самопроизвольных изменений параметров неоднородной системы.

Для того, чтобы энергодинамика охватывала процессы, протекающие как в мега, так и в микромире, она должна рассматривать в качестве объекта исследования пространственно неоднородные (внутренне неравновесные) системы. Размеры такой системы зависят от масштаба ее неоднородности, поэтому понятие системы должно охватывать и такую совокупность взаимодействующих тел, которую с приемлемой точностью можно рассматривать как *замкнутую* или *изолированную*. Такова, по современным представлениям, Вселенная.

Системный подход позволяет обнаружить существование в неоднородных системах особого класса процессов, отличающихся противоположной направленностью. Чтобы показать это, сопоставим плотность  $\rho_i = d\Theta_i/dV$  любого экстенсивного параметра  $\Theta_i$  (массы  $M$ , энтропии  $S$ , заряда  $\Theta_e$ , числа молей  $k$ -го вещества  $N_k$  и т.д.) в какой-либо части системы с её среднеинтегральным значением  $\bar{\rho}_i = V^{-1} \int \rho_i dV = \Theta_i/V$ . Тогда несложно выделить области системы с объемами  $V'$  и  $V''$ , в которых плотности  $\rho_i'(\mathbf{r}, t)$  и  $\rho_i''(\mathbf{r}, t)$  больше и меньше, чем средняя  $\bar{\rho}_i$ . Действительно, разбивая такую систему на области объемом  $V'$  и  $V''$ , в пределах которых  $\rho_i' > \bar{\rho}_i$  и  $\rho_i'' < \bar{\rho}_i$ , в силу тождества  $\int \rho_i dV - \int \bar{\rho}_i dV \equiv 0$  имеем:

$$\int_{V'} [\rho_i'(\mathbf{r}, t) - \bar{\rho}_i(t)] dV' + \int_{V''} [\rho_i''(\mathbf{r}, t) - \bar{\rho}_i(t)] dV'' = 0. \quad (1.1.1)$$

Отсюда следует, что в неоднородной системе всегда можно выделить *области с противоположной направленностью процессов*:

$$\int_{V'} [d(\rho_i' - \bar{\rho}_i) / dt] dV' = - \int_{V''} [d(\rho_i'' - \bar{\rho}_i) / dt] dV''. \quad (1.1.2)$$

Их частным случаем являются процессы диссоциации, отличающиеся тем, что в них  $\bar{\rho}_i = 0$ . Это положение явится в дальнейшем «краеугольным камнем» всей энергодинамики. По своему смыслу и общности оно соответствует известному закону материалистической диалектики о единстве и борьбе противоположностей. Его значение для понимания специфики неравновесных процессов настолько велико, что ему целесообразно придать статус особого принципа, который мы назовем **принципом противонаправленности процессов**: *в неоднородных системах всегда имеются подсистемы с противоположной направленностью процессов*. Ниже мы покажем, что именно протекание таких процессов обуславливает взаимопревращение энергии и в конечном счете - эволюцию физических, биологических и социальных систем.

## 1.2. Исключение гипотез и постулатов из оснований теории

Одной из наиболее привлекательных черт классического 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 [22...24] 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» [1]. 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» [7]. 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 [25]; в релятивистской термодинамике [8], в термодинамике спиновых систем [26] 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 [27], построенной на целом ряде постулатов квантово-механического характера, в «информационной термодинамике» М. Трайбуса [28], базирующейся на формализме теории информации, и в «Рациональной механике» К. Трусделла [29], 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 концептуальной основе соображений статистико-механического характера<sup>1</sup>. 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» [30]. 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. Пригожина [16]. 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 её построения только на тех положениях, которые не подлежат сомнению и не имеют исключений. Одним из положений классической термодинамики, требующих коррекции, является «принцип самоненаушимости равновесия» (общее начало термодинамики), согласно которому «изолированная система с течением времени всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может» [7]. Рассматривая такую систему, как Вселенная в целом, которая имеет «возраст» по современным астрофизическим данным в 14-17 миллиардов лет, нельзя утверждать, что термодинамическая система достигает состояния равновесия за конечное время. Напротив, следует допустить существование систем, развивающихся длительное время, минуя состояние равновесия, каковой в действительности и является Вселенная в целом. Можно утверждать лишь, что система, достигшая термодинамического равновесия, может быть выведена из него только воздействием извне. Являясь результатом обобщения опыта, это положение исключает возможность изменения макрофизического состояния системы в результате кратковременных (значительно меньших длительности макропроцесса) спонтанных отклонений от равновесия (флуктуаций), вызванных микроскопическим движением составляющих систему частиц. 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.

### **1.3. 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 традиционном изложении она по-прежнему предстает как полусторолетней дав-

---

<sup>1</sup> Здесь имеются в виду положения, выходящие за рамки представлений о статистическом характере термодинамических параметров.

ности 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 экстраполяции классической термодинамики за строгие рамки применимости ее исходных концепций равновесия и обратимости<sup>1</sup>. 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.

Выясним минимальный объем корректив, которые необходимо внести в исходные принципы термодинамики с тем, чтобы избежать в последующем ее экстраполяции. 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 носителей той или иной формы энергии. 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.

Дальнейшее обобщение исходных понятий термодинамики целесообразно начать с понятия *действия*, введенного в механику задолго до открытия закона сохранения энергии. В механике под действием понимается то, что вызывает изменение количества движения  $Mdv_0$ , где  $M$  – масса системы,  $v_0$  – 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)

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \quad (1.3.1)$$

Таким образом, работа рассматривалась как количественная мера воздействия одного тела на другое<sup>2</sup>. В последующем в зависимости от природы сил их стали называть меха-

<sup>1</sup> При этом вполне допустима идеализация моделей и уравнений, характеризующих их свойства, если они привлекаются при решении конкретных задач в качестве условий однозначности (в дополнение к уравнениям, вытекающим из законов энергодинамики).

<sup>2</sup> Заметим, что в соответствии с господствующей общенаучной парадигмой существует только взаимодействие (взаимное действие) материальных объектов, так что работа является универсальной мерой воздействия их друг на друга.

ническими, 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  $\Theta_i$  (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

$$dW_{ik} = \mathbf{F}_{ik} \cdot d\mathbf{r}_{ik}, \quad (1.3.2)$$

совершаемых над каждым из них.

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. Андриященко, 1975 и др.). Однако поскольку в общем случае такую работу совершают не 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:

$$dW_i^e = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i. \quad (1.3.3)$$

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  $\nabla p$ . Рассматривая локальное давление  $p$  как механическую силу, действующую на элемент замкнутой поверхности  $df$  в направлении нормали к ней  $\mathbf{n}$ , на основании теоремы о градиенте находим, что результирующая сил давления на замкнутую поверхность равна нулю:

$$\mathbf{F}_p = \int p d\mathbf{f} = \int \nabla p dV = 0. \quad (1.3.4)$$

Таким образом, работа всестороннего сжатия равновесной (пространственно однородной) системы не связана с преодолением результирующей сил давления, а сам процесс сжатия или расширения не связан с изменением положения тела как целого. С точ-

ки 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 перемещение  $d\mathbf{r}_i = 0$ ) такого рода работу мы будем называть в дальнейшем *неупорядоченной* и обозначать через  $W^H$ . 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  $F_i / \Theta_i$  имеет смысл *обобщенного потенциала*  $\Psi_i$  (абсолютной температуры  $T$ , давления  $p$ , электрического  $\phi$ , химического  $\mu_k$   $k$ -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 их хаотической направленности.

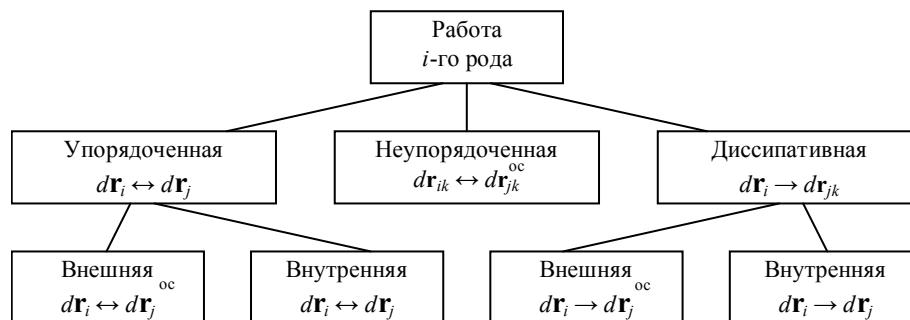


Рис. 1.1. Классификация работ в неравновесных системах.

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 результату (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*»). 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 дис-



куссиям. 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 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  $Q$ <sup>1)</sup>.

Невозможность свести теплоту процесса лишь к «одной из форм энергообмена» [32], 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:

$$(E^k + E^п + U)_{из} = \text{const.} \quad (1.3.5)$$

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 зави-

<sup>1)</sup> С той же целью мы будем применять для элементарных количеств теплоты и работы как функций процесса – знак неполного дифференциала  $d$  ( $dQ$ ,  $dW$ ), предложенный С. Ньютоном (1875).

симой 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 здесь 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. Соблюдение принципа адекватности при описании состояния систем

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 неравновесной термодинамике 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 термодинамика 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 предлагаемой теории 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 *феноменологически различимыми*. К ним относятся, в частности, изохорный, изобарный, изотермический и адиабатический процессы, рассматриваемые теплофизикой. Таков и *теплопроцесс* [32], под которым мы будем понимать изменение внутренней тепловой энергии тела  $U_T$ , 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.

Это положение целесообразно назвать для удобства ссылки **принципом различимости процессов**: «*Существуют независимые процессы, каждый из которых вызывает специфические, феноменологические различимые и не сводимые к другим изменения состояния системы*». Признание возможности различать процессы по их последствиям в качестве основы для их термодинамической классификации предъявляет определенные 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 термодинамической классификации процессов по их последствиям 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 адекватного (полного) описания задания состояния той или иной системы. Поэтому для удобства ссылки его целесообразно назвать **принципом адекватности** описания состояния: «*число независимых параметров, характеризующих состояние какой-либо системы, равно числу независимых процессов, протекающих в ней*». Этот принцип позволяет избежать как «недоопределения», так и «переопределения» системы<sup>1</sup>, что является главным источником методологических ошибок и парадоксов современной термодинамики [33]. 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. Тем самым исключаются внутренние силы (напряжения), приводящие к изменению внутреннего состояния таких элементов. С другой стороны, не очевидно и «переопределение» континуальной среды, вызванное приписыванием ей бесконечного числа степеней свободы вопреки конечному числу протекающих в каждом её элементе макропроцессов.

Одним из важных следствий принципа адекватности является возможность отличить термодинамические параметры системы от нетермодинамических. Согласно ему, к первым следует отнести лишь те, величины, которые являются количественной мерой того или иного свойства системы. Это означает, что такие свойства системы, как цвет, вкус, запах и т.п. не могут считаться термодинамическими параметрами состояния. Это относит-

<sup>1</sup> Т.е. попыток описать состояние системы недостающим или избыточным числом координат.

ся, в частности, и к «обонятельным», «осязательным» и т.п. степеням свободы, произвольно введенным в термодинамику А. Вейником [27].

Как мы убедимся в дальнейшем, без предварительного определения числа степеней свободы исследуемой системы невозможно построение непротиворечивой теории, охватывающей столь же широкий круг процессов, как энергодинамика.

### 1.5. Переход к исследованию пространственно неоднородных систем в целом

Факт протекания в неоднородных системах специфических векторных противонаправленных процессов требует введения специфических параметров, характеризующих изменение состояния таких систем в ходе этих процессов. Для этого необходимо изыскать способ перехода от функций распределения (полей) плотности  $\rho_i$  каких-либо экстенсивных физических величин  $\Theta_i$ , которыми оперирует любая полевая теория к параметрам, характеризующим в термодинамике состояние неоднородной системы как целого. 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  $\rho_i = \rho_i(\mathbf{r}, t)$  энергоносителей<sup>1)</sup>. 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  $\Theta_i$  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  $\Theta_i$ , задаваемое радиусом-вектором  $\mathbf{r}_i$ , определяется известным выражением:

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

В однородном состоянии той же системы положение  $\mathbf{r}_{i0}$  центра величины  $\Theta_i$  можно найти, вынося  $\rho_i = \rho_{i0}(t)$  в выражении (1.7.1) за знак интеграла:

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

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

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

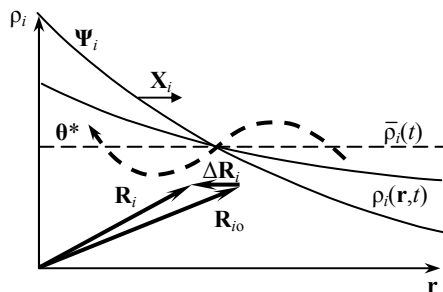


Рис. 1.2. К образованию момента распределения.

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

В выражении (1.5.3) с особой очевидностью пропускает 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 неоднородности.

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

родной системы. Это следует из сохранения интеграла (1.5.3) при его разбиении на части с объемом  $V' < V$ <sup>1)</sup>. 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.

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  $\Theta_i$  от его положения в состоянии внутреннего равновесия рассматриваемой системы, и момент распределения какой-либо величины  $\Theta_i$  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 таким абсолютным параметрам классической термодинамики, как масса, объем, энтропия и т.п.

Покажем теперь, что все моменты распределения  $\mathbf{Z}_i$  обращаются в нуль в однородных системах. С этой целью разобьем неоднородную систему  $V$  на две части с объемом  $V'$  и  $V''$ , в пределах которых знак разности  $\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(t)$  остается неизменным. На рис.1.2 ими являются области, где  $\rho_i(\mathbf{r}, t) > \rho_{i0}(t)$  и  $\rho_i(\mathbf{r}, t) < \rho_{i0}(t)$ . Моменты распределения  $\mathbf{Z}_i'$ ,  $\mathbf{Z}_i''$  и радиус-векторы  $\mathbf{r}_i'$ ,  $\mathbf{r}_i''$  для этих областей определяются выражением:

$$\mathbf{Z}_i = \int_{V'} [\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(t)] \mathbf{r} dV' + \int_{V''} [\rho_i(\mathbf{r}, t) - \rho_{i0}(t)] \mathbf{r} dV'' = \Theta_i' \mathbf{r}_i' + \Theta_i'' \mathbf{r}_i'' \quad (1.5.5)$$

Поскольку  $\Theta_i' = -\Theta_i''$ , моменту распределения  $\mathbf{Z}_i$  можно придать вид дипольного момента:

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i' (\mathbf{r}_i' - \mathbf{r}_i'') = \Theta_i^* \Delta \mathbf{r}_i, \quad (1.5.6)$$

где  $\mathbf{Z}_i$ ,  $\Theta_i^* = \Theta_i' = -\Theta_i''$ ;  $\Delta \mathbf{r}_i$  – величины, аналогичные по смыслу дипольному моменту, дипольному заряду и плечу диполя. Отсюда следует, что моменты распределения, подобно дипольным моментам, обращаются в нуль с исчезновением пространственной неоднородности системы ( $\Delta \mathbf{r}_i = 0$ ) независимо от начала отсчета параметра  $\Theta_i^*$ .

В случае неоднородного распределения каких-либо дискретных величин типа дипольных зарядов  $\Theta_i^*$  интегрирование по объему системы можно заменить суммированием по всем элементам  $d\Theta_i = \rho_i dV$  величины  $\Theta_i$ :

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

где  $\mathbf{r}_i$  – радиус-вектор центра элемента  $d\Theta_i$ . Поэтому выражения (1.7.4) – (1.7.6) остаются в силе и для систем с дискретным распределением зарядов, полюсов, элементарных частиц и т.п. В этом случае вектор  $\Delta \mathbf{r}_i$  выражается средней величиной плеч  $\Delta \mathbf{r}_i$  всех элементарных диполей.

Явный учет пространственной неоднородности исследуемых систем с помощью моментов распределения  $\mathbf{Z}_i$  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

<sup>1)</sup> 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.

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  $\mathbf{Z}_i$  имеют размерность действия ( $\Theta_i$  – импульс тела,  $\mathbf{r}_i$  – 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. Учет противонаправленности процессов при нахождении их координат

Как следует из (1.5.3), образование момента распределения  $\mathbf{Z}_i$  обусловлено исключительно смещением  $d\mathbf{r}_i$  центра величины  $\Theta_i$  и не связано с изменением самой этой величины. В свою очередь, 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:

$$d\mathbf{r}_i = \mathbf{e}_i dr_i + r_i d\mathbf{e}_i = \mathbf{e}_i dr_i + r_i d\boldsymbol{\varphi}_i \times \mathbf{e}_i, \quad (1.6.1)$$

где первое слагаемое  $\mathbf{e}_i dr_i$  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  $\boldsymbol{\varphi}$ , нормальный к плоскости вращения, образованной векторами  $\mathbf{e}_i$  и  $d\mathbf{e}_i$ . Тогда  $d\mathbf{e}_i$  определится внешним произведением  $d\boldsymbol{\varphi}_i \times \mathbf{e}_i$  векторов  $d\boldsymbol{\varphi}_i$  и  $\mathbf{e}_i$ , так что последнее слагаемое в (1.6.1) примет вид  $\Theta_i r_i d\mathbf{e}_i = d\boldsymbol{\varphi}_i \times \mathbf{Z}_i$ . Это означает, что момент распределения  $\mathbf{Z}_i$  системы в общем случае является функцией трех независимых параметров  $\Theta_i$ ,  $r_i$  и  $\boldsymbol{\varphi}_i$ , т.е.  $\mathbf{Z}_i = \mathbf{Z}_i(\Theta_i, r_i, \boldsymbol{\varphi}_i)$ , так что его полный дифференциал имеет вид:

$$d\mathbf{Z}_i = d(\Theta_i \mathbf{e}_i r_i) = \mathbf{r}_i d\Theta_i + \Theta_i \mathbf{e}_i dr_i + d\boldsymbol{\varphi}_i \times \mathbf{Z}_i, \quad (1.6.2)$$

Поскольку дальнейшее разложение вектора  $\mathbf{Z}_i$  невозможно, выражение (1.6.2) указывает на протекание в пространственно неоднородных средах трех категорий процессов, каждая из которых имеет свою группу независимых переменных. Первая из них, протекающая в условиях  $\mathbf{r}_i = \text{const}$ , состоит в равномерном изменении физической величины  $\Theta_i$  во всех частях системы. Эти процессы напоминают равномерное выпадение осадков на неровную (в общем случае) поверхность. Такова, в частности, уже упомянутая перестройка по-

ля 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 такие процессы в дальнейшем *равномерными* независимо от того, чем вызвано увеличение или уменьшение количества того или иного энергоносителя  $\Theta_i$  (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. Противонаправленность этих процессов проявляется в противоположно изменении параметров  $\Theta_i$  в системе и окружающей среде.

Процессы, характеризуемые вторым слагаемым (1.7.9), протекают в условиях постоянства параметров  $\Theta_i$  и состоят в перераспределении их между частями (областями) неоднородной системы. Они сопровождаются уменьшением, например, энтропии  $S'$ , массы  $M'$ , ее импульса  $\mathbf{P}'$ , занимаемого ею объема  $V'$  и т.д. в одних частях системы, и их увеличением – в других. Такие противонаправленные процессы связаны с изменением положения центра  $\mathbf{r}_i$  величины  $\Theta_i$  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 (упорядоченная) работа, производимая внешними силами, процессы неравновесного энергообмена, вызывающие неравномерное изменение координат  $\Theta_i$  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. Их противонаправленность проявляется в противоположном смещении центров величин  $\Theta_i'$  и  $\Theta_i''$  в подсистемах  $V'$  и  $V''$ . 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  $\Theta_i$  в целом относительно внешних тел (окружающей среды) точно так же, как ее центр массы системы  $\mathbf{r}_m$  или ее центр инерции  $\mathbf{r}_w$ .

Третье слагаемое в (1.7.9) характеризует процессы, связанные с изменением пространственного положения  $\varphi_i$  вектора  $\mathbf{r}_i$  или  $\Delta\mathbf{r}_i$  который может изменяться не только в процессе перераспределения параметра  $\Theta_i$  в системе заданной пространственной конфигурации, но и при изменении самой этой конфигурации системы (например, при появлении анизотропии формы). Такие процессы мы будем называть процессами *переориентации*. В микромире такие процессы проявляются, 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. Противонаправленность этих процессов проявляется в противоположном смещении концов вектора  $\mathbf{Z}_i$  при его повороте. Системы, в которых протекают такого рода процессы, мы будем называть в дальнейшем для краткости *ориентируемыми*.

Поскольку дальнейшее разложение вектора  $\mathbf{Z}_i$  невозможно, то в соответствии с принципом различимости мы будем различать в неоднородных системах наряду с равномерными процессами также *процессы перераспределения* и *переориентации*, координатами которых являются соответственно переменные  $\Theta_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  и  $\varphi_i$ .

В отсутствие процессов переориентации функция  $\mathbf{Z}_i = \mathbf{Z}_i(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$ , так что выражение её полного дифференциала упрощается:

$$d\mathbf{Z}_i = \mathbf{r}_i d\Theta_i + \Theta_i d\mathbf{r}_i, \quad (1.6.3)$$

Отсюда следует, что

$$\Theta_i = \nabla \cdot \mathbf{Z}_i \text{ и } \rho_i = \nabla \cdot \mathbf{Z}_{i0}, \quad (1.6.4)$$

где  $\mathbf{Z}_{i0} = \partial \mathbf{Z}_i / \partial V$  – момент распределения в единице объема системы.

Предпринятое расширение пространства переменных с введением параметров векторной природы  $\mathbf{r}_i$  и  $\Phi_i$  позволяет отразить не только количественные, но и *качественные* изменения различных форм энергии. Протекание в системах наряду со *скалярными процессами* (с координатами  $\Theta_i$ ) *векторных процессов* (с координатами  $\mathbf{r}_i$ ) означает, что в таких системах совершается в общем случае как *упорядоченная*  $W^o$ , так и *неупорядоченная*  $W^H$  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 *энерготенращения* (т.е. превращения энергии из одной формы в другую). Как будет показано в последующих главах, энерготенос связан с совершением неупорядоченной работы, энерготенращение – совершением работы упорядоченной.

Этого в принципе достаточно, чтобы построить единую термодинамическую теорию реальных процессов, позволяющую исследовать любые системы: 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.

## Литература

1. *Гельфер Я.М.* История и методология термодинамики и статистической физики. Изд.2-е. – М.: Высшая школа, 1981.
2. *Карно С.* Размышления о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу // Второе начало термодинамики. //М.: Гостехиздат, 1934. – С. 17...62.
3. *Клаузиус Р.* Механическая теория теплоты. // Второе начало термодинамики. – М.: Гостехиздат, 1934. – С.63...99.
4. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. Ч.3. О равновесии гетерогенных веществ.: Пер. с англ. – М. –Л.: Гостехиздат, 1950.
5. *Шамбадаль П.* Развитие и приложения понятия энтропии: Пер с франц. – М.: Наука, 1967.
6. *Кедров Б.М.* Парадокс Гиббса. // М.: Наука, 1969
7. *Базаров И.П.* Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991.
8. *Ott Н.* //Zeitshr. Phys., 1963. – V.70. – S.75.
9. *Arzelies Н.* La crise actuelle de la thermodynamique theorie // Nuovo Cimento, 1966. – 41B, p. 61.
10. *Meixner I.* Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. – Aachen, 1954, 178 s.
11. *Кричевский Р.И.* Понятия и основы термодинамики. – М.: Химия, 1970.
12. *Ramsey N.F.* Thermodynamics and Statistical mechanics by Negative Absolute Temperature. // Phys. Rev. 1956. – V.103. – №1. – P. 279.
13. *Abragam A., Proctor W.* Spin Temperature. //Phys. Rev., 1958.- V.109. – P.1441.
14. *Де Гроот С.Р., Мазур Р.* Неравновесная термодинамика. – М.:Мир, 1964, 456 с.
15. *Mason E.A., Wendt R.P., Bresler E.H.* //J. Chem. Farad. Trans., 1972. – 268(11). –P.1938–1950.
16. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960, 128 с.



17. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1974, 304 с.
18. *Кеплен С.Р., Эссиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1968.
19. *Пригожин И.* Время, структура и флуктуации (нобелевская лекция по химии 1977 года). // Успехи физических наук, 1980. – Т. 131. – С.185...207.
20. *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. – М.: Прогресс, 1986.
21. *Гладышев Г.П.* Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. – М.: Наука, 1988, 287 с.
22. *Каратеодори К.* Об основах термодинамики // Развитие современной физики. – М.: Наука, 1964. – С.188...223.
23. *Афаносьева – Эренфест Т.А.* Необратимость, односторонность и 2-е начало термодинамики. //Журн. прикл. физ.,1928.–Т.5.– Вып. 3–4. –С.3...30.
24. *Гухман А.А.* Об основаниях термодинамики. –М.: Энергоатомиздат, 1986.
25. *Мамонтов М.А.* Основы термодинамики тел переменной массы. – Тула, 1970.
26. *Вукалович М.П., Новиков И.И.* Техническая термодинамика. – М.: Энергия, 1968.
27. *Вейник А.И.* Термодинамика. – Минск.: Высш. школа, 1968.
28. *Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. – М.: Энергия, 1970.
29. *Трусделл К.* Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. – М.: Мир,1975.
30. *Кубо Р.* Термодинамика. – М., Мир, 1970.
31. *Андрющенко А.И.* Основы технической термодинамики реальных процессов. – М. : Высш. школа, 1975.
32. *Путилов К.А.* Термодинамика. – М.: «Наука», 1971.
33. *Эткин В.А.* Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии) – СПб., Наука, 2008.- 409 с.