

## К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ НЕРАВЕНСТВ

Эткин В.А.

Показано, что возникновение неравенств в уравнениях термодинамики с переходом к необратимым процессам порождено попытками учесть необратимость, не учитывая ее причины – неравновесности исследуемых систем. Предложено решение проблемы, основанное на введении дополнительных параметров неравновесности и представлении внешнего энергообмена неравновесной системы через потоки энергоносителя на её границе

## TO THE DECISION OF A THERMODYNAMIC INEQUALITIES PROBLEM

Etkin V.A.

It is shown, that appearance of inequalities in the equations of thermodynamics with transition to irreversible processes it is generated by attempts to consider irreversibility, disregarding its reasons – nonequilibrium of systems. The decision of a problem is offered, founded on introduction of additional parametres of spatial heterogeneity and representation of the external energy exchange through streams on its border

**Введение.** Известно, что в реальных (неравновесных) процессах энергообмена закрытой термодинамической системы классические выражения элементарной теплоты  $dQ = TdS$  и элементарной работы расширения  $dW_p = pdV$  [1] переходят в неравенства:

$$dQ \neq TdS ; dW_p \neq pdV . \quad (1)$$

Происходит это потому, что в отсутствие в системе равновесия её объем  $V$  и энтропия  $S$  могут изменяться и самопроизвольно (объем – вследствие расширения в пустоту без совершения работы, энтропия – вследствие трения и других необратимых изменений состояния).

В результате объединенное уравнение 1-го и 2-го начал классической термодинамики закрытых систем

$$dU = TdS - pdV \quad (2)$$

утрачивает силу, и возникает проблема термодинамических неравенств, не решенная до настоящего времени. Эта проблема состоит в невозможности нахождения теплоты и работы реального процесса на основе изменения координат процессов теплообмена и работы, как это было в классической термодинамике. С ростом интенсивности процессов неравенства типа (1) усиливаются, и расчет на их основе теплоты  $Q$  и работы  $W$  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.

Проблема неравенств усугубляется с переходом к открытым системам и сложным 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 и числа молей составляющих ее  $k$ -х веществ  $N_k$  (вследствие внутренних химических превращений), а также координаты  $\Theta_i$  этих работ (вследствие релаксации системы). Кроме того, сами понятия абсолютной температуры  $T$ , абсолютного давления  $p$  и других обобщенных потенциалов системы  $\psi_i$  в случае утраты пространственной однородности становятся для системы в целом неопределенными.

Эта проблема не может быть решена путем перехода к рассмотрению в качестве термодинамической системы элементарно малых объемов вещества с записью уравнения (1) в локальной форме. Дело в том, что и в элементах континуума сохраняют силу уравнения баланса энтропии и ряда других термостатических переменных, отражающие их способность изменяться как за счет ее переноса через границы системы (потоком с плотностью  $\mathbf{j}_i$ ), так и за счет возникновения ее внутренних источников с плотностью  $\sigma_i$  (т.е. вследствие релаксации) [2,3]:

$$d\rho_i/dt = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \sigma_i. \quad (3)$$

Здесь  $\rho_i$  – плотность полевой величины  $\Theta_i$  (энтропии  $S$ , массы  $M$ , числа молей  $k$ -го вещества  $N_k$  (его концентрация) и т.д.);  $t$  – время.

Нарушение равновесия в системе при протекании в ней нестатических (имеющих конечную скорость) вызывает появление в ней внутренних источников  $\sigma_i$  ряда параметров  $\Theta_i$ , что исключает возможность расчета внешнего энергообмена системы классическими методами. Необходимо изыскать другие способы представления внешнего энергообмена, которые сохраняли бы силу в случае нестатических процессов. Ниже предлагается решение этой проблемы с позиций термокинетики [4,5].

### 1. Основное уравнение термодинамики континуума

Представим для компактности основное уравнение равновесной термодинамики открытых поливариантных систем в виде произведения обобщенного потенциала  $\psi_i$  (температуры  $T$ , давления  $p$ , химического потенциала  $k$ -го вещества  $\mu_k$  и т.д.) на изменение обобщенной координаты  $\Theta_i \equiv S, -V, M, N_k$  и т.п.):

$$dU = \sum_i \Psi_i d\Theta_i \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (4)$$

где  $n$  - число степеней свободы рассматриваемой системы.

В равновесных системах, к которым относится это уравнение, изменение параметров  $\theta_i$  обусловлено исключительно переносом некоторого ее количества через границы системы. Это позволяет выразить их изменение во времени известным выражением:

$$d\Theta_i/dt = - \int \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} df, \quad (5)$$

где  $\mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{v}_i$  - плотность потока физической величины  $\theta_i$  через замкнутую поверхность системы  $f$  в направлении внешней нормали  $\mathbf{n}$ , выражаемая произведением плотности этой величины  $\rho_i$  на скорость её перемещения в неподвижной системе отсчета  $\mathbf{v}_i$ .

Подставляя (5) в (4), имеем:

$$dU/dt = - \sum_i \Psi_i \int \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} df \quad (6)$$

Нетрудно заметить, что уравнение (6) является следствием более общего выражения

$$dU/dt = - \sum_i \int \psi_i \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} df \quad (7)$$

для частного случая однородной системы, когда локальное значение  $\psi_i$  обобщенного потенциала  $\Psi_i$  одинаково во всех точках системы и потому вынесено за знак интеграла.

Здесь  $\psi_i \mathbf{j}_i$  представляет собой  $i$ -ю составляющую плотности потока внутренней энергии  $\mathbf{j}_u = \sum_i \psi_i \mathbf{j}_i$  через элемент  $df$  поверхности системы, покоящейся относительно неподвижной системы координат.

Переходя в (7) на основании теоремы Остроградского-Гаусса к интегралу по объему системы, находим, что оно тождественно выражению закона сохранения энергии для произвольной области континуума, предложенному в 1873 г. Н. Умовым [2,3]:

$$dU/dt = - \int \text{div} \mathbf{j}_u dV \quad (8)$$

Развернутую форму этого уравнения можно получить, представляя в нем  $\text{div}(\psi_i \mathbf{j}_i)$  в виде суммы двух слагаемых  $\psi_i \text{div} \mathbf{j}_i + \mathbf{j}_i \text{grad} \psi_i$ :

$$dU/dt = - \sum_i \int \psi_i \text{div} \mathbf{j}_i dV + \sum_i \int \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i dV, \quad (9)$$

Здесь  $\mathbf{X}_i = - \text{grad} \psi_i$  – движущая сила  $i$ -го процесса, называемая в теории необратимых процессов термодинамической силой в ее «энергетическом» представлении [2,3].

Это уравнение, полученное ранее несколько иным путем [4], представляет внешний энергообмен системы через локальные потоки  $\mathbf{j}_i$  энергоносителя (энтропии  $S$ , объема  $V$ , массы  $M$ , числа молей  $k$ -го вещества  $N_k$  и т.д.) сквозь границы системы. Такие потоки могут быть измерены с помощью тепломеров, расходомеров, амперметров и т.п. приборов, что отвечает духу термокинетики как последовательно феноменологической теории.

В соответствии с уравнениями баланса (3), члены (9) определяют теплоту и работу через ту часть изменения параметров  $\Theta_i$ , которая обусловлена исключительно внешним энергообменом. Поэтому оно сохраняет силу и для необратимых процессов.

От обобщенного соотношения Гиббса (4) уравнение (9) отличается явным учетом пространственной неоднородности ( $\mathbf{X}_i \neq 0$ ) и потому может рассматриваться как *дальнейшее обобщение этого соотношения на пространственно неоднородные системы*. Как следует из (9), континуальные среды как целое обладают в общем случае удвоенным (по сравнению с однородными системами) числом степеней свободы. Эти дополнительные степени свободы обусловлены способностью неоднородных систем совершать полезную внешнюю работу. Действительно, полагая для простоты  $\mathbf{X}_i$  и  $\mathbf{v}_i$  постоянными по объему системы и вынося их на этом основании за знак интеграла, имеем:

$$\int \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i dV = \int \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{v}_i d\Theta_i = \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i, \quad (10)$$

где  $\mathbf{F}_i = \Theta_i \mathbf{X}_i$ . Это выражение соответствует определению секундной полезной работы (мощности)  $i$ -го процесса  $N_i = dW_i/dt$  как произведению результирующей движущей силы  $i$ -го процесса  $\mathbf{F}_i$  на скорость перемещения  $\mathbf{v}_i$  объекта ее приложения  $\Theta_i$ . Тем самым уравнение (9) позволяет получить аналитическое выражение полезной внешней работы, совершаемой неоднородной системой. Координатами этих работ при обратимых изменениях состояния являются радиус-векторы  $\mathbf{r}_i$ , характеризующие положение в пространстве элемента  $d\Theta_i$  переносимой величины  $\Theta_i$ . При этом производная  $\mathbf{v}_i = d\mathbf{r}_i/dt$  характеризует скорость его переноса под действием силы  $\mathbf{F}_i$ , а параметр  $\mathbf{X}_i$  для системы в целом приобретает простой и ясный смысл силы  $\mathbf{F}_i$  в ее обычном (ньютонском) понимании, отнесенной к переносимой ею полевой величине ( $\mathbf{X}_i = \mathbf{F}_i/\Theta_i$ ).

Нетрудно заметить, что в равновесных (внешне и внутренне) системах, где  $\mathbf{X}_i = 0$  и  $\psi_i = \Psi_i$ , а внутренние источники  $\sigma_i$  отсутствуют, это уравнение переходит в обобщенное соотношение Гиббса (4), записанное через полные производные по времени (как это принято в теории необратимых процессов [2,3]). Поэтому соотношение (9) можно с полным основанием назвать объединенным уравнением 1-го и 2-го начал термодинамики неравновесных процессов (термокинетики). Оно выражает внешний энергообмен непосредствен-

но через потоки энергоносителя на границах системы, что справедливо при любой степени необратимости реальных процессов. В этом и состоит предлагаемое решение проблемы термодинамических неравенств.

## 2. Точные выражения теплоты и работы в необратимых процессах.

Однако решение проблемы термодинамических неравенств было бы неполным без получения точных аналитических выражений для теплообмена, массообмена и работы в неравновесных системах. Такие выражения должны учитывать как необратимость реальных процессов, так и их наложение, т. е. одновременное протекание в системе нескольких процессов энергообмена и релаксации. Без этого оценка эффективности технических систем, осуществляющих преобразование энергии и связанные с этим технологические процессы, крайне затруднена.

Начнем с определения понятия теплоты процесса в условиях открытых неравновесных систем. В классической термодинамике теплоту нередко определяют как “то, что не работа” (т.е. “по обратному балансу”). Аналогичным образом и в ТНП поток тепла обычно находят, вычитая из потока внутренней энергии механическую работу [2,3]. Однако поскольку в открытых системах неопределенным является не только понятие теплоты, но и работы, такое определение потока тепла оказывается неоднозначным. Чаще других в качестве вектора теплового потока принимают величину [2] :

$$\mathbf{j}_q = T(\mathbf{j}_s - \sum_k \mu_k \mathbf{j}_k), \quad (11)$$

где  $\mathbf{j}_s$ ,  $\mathbf{j}_k$  – плотность потока энтропии и  $k$ -х веществ.

Такое определение соответствует пониманию теплоты в открытых системах как той части энергообмена, которая не связана с переносом вещества через границы системы [4]. Однако в нахождении этой части имеется серьезная разноречивость [2,3]. Одни авторы предлагают вычитать из полного изменения энтропии системы  $dS$  член  $\sum_k s_k dN_k$ , другие – член  $\sum_k h_k dN_k$ , третьи – член  $\sum_k u_k dN_k$  (где  $s_k$ ,  $h_k$ ,  $u_k$  – соответственно парциальная молярная энтропия, энтальпия и внутренняя энергия  $k$ -го вещества,  $N_k$  – число его молей) [2,3]. Не лучшим образом обстоит дело и с координатой работы расширения в открытых системах. Такой разноречивостью означает, что предъявляемое к координатам требование их неизменности при одновременном протекании других независимых процессов осознано до сих пор далеко не всеми. Применительно к рассматриваемому случаю это требование означает, что при обобщении на открытые системы теплота и работа в (1) должны быть представлены через переменные, действительно остающиеся неизменными в условиях ввода  $k$ -х веществ. Очевидно, что полная энтропия  $S$  и объем системы  $V$  не являются такими координатами, поскольку они изменяются и при массообмене. Не являются ими и удельные энтропия  $s$  и объем смеси  $v$ , так как они изменяются и при диффузии  $k$ -х веществ (с изменением состава системы). Наконец, не могут служить координатами теплообмена и работы в открытых системах также и парциальные молярные энтропии и объем  $k$ -х компонентов  $s_k$  и  $v_k$ , поскольку и они изменяются с изменением состава системы.

Чтобы преодолеть возникшие трудности, необходимо вычесть из полного приращения  $S$  и  $V$  не только ту их часть  $\sum_k s_{ko} dN_k$  и  $\sum_k v_{ko} dN_k$ , которая обусловлена переносом чистых  $k$ -х веществ с удельной энтропией  $s_{ko}$  и объемом  $v_{ko}$  через границу системы, но и ту часть  $(s_k - s_{k0k})$  и  $(v_k - v_{k0k})$ , которая обусловлена тепловыми и объемными эффектами, возникающими при диффузии взаимодействующих компонентов [4]. Эта часть выражается разностью между действительным приращением энтропии и объема смеси при вводе моля  $k$ -го вещества (характеризуемым парциальной молярной энтропией  $s_k$  и парциальным молярным объемом  $v_k$ ) и соответствующими им значениями  $s_{ko}$  и  $v_{ko}$  для чистых веществ, из которых составлена смесь. Такой подход соответствует выбору в качестве координаты теплообмена и работы энтропии  $s_{ko}$  и объема  $v_{ko}$  обратимо составленной смеси

(компоненты которой не взаимодействуют или отделены друг от друга подвижной теплопроводящей перегородкой). Поскольку эти параметры являются функциями только температуры и давления, это соответствует классическому определению теплоты и работы в закрытых многокомпонентных системах в отсутствие процессов смешения.

Результатом такого определения является следующие выражения для потока тепла  $\mathbf{j}_q$  и секундной работы объемной деформации  $\mathbf{j}_v$ :

$$\mathbf{j}_q = T \sum_k \rho_{so} \mathbf{v}_{so} = T \mathbf{v}_s; \quad \mathbf{j}_v = \sum_k \rho_{ko} \mathbf{v}_{ko} = p \mathbf{v}_v, \quad (12)$$

где  $T, p$  – локальные значения абсолютной температуры и давления на данном участке границы системы;  $\rho_{ko}, \rho_{so}$  – плотность  $k$ -го компонента и его энтропии;  $\mathbf{v}_s = \sum_k \rho_{so} \mathbf{v}_{so}$ ,  $\mathbf{v}_v = \sum_k \rho_{ko} \mathbf{v}_{ko}$  – локальные скорости переноса энтропии и перемещения границы системы.

Наряду с полученным выше основным уравнением термокинетики, сохраняющим силу для необратимых процессов, это дает наиболее полное на сегодняшний день решение проблемы термодинамических неравенств [5].

**3. Обсуждение результатов.** Как следует из вышеизложенного, возникновение термодинамических неравенств является следствием пренебрежения дополнительными степенями свободы, которыми располагают неравновесные системы и их элементы в связи с протеканием в них процессов релаксации. Иными словами, термодинамические неравенства порождены попытками учесть необратимость ( $TdS > dQ$ ), не учитывая явным образом (с помощью дополнительных параметров неоднородности типа  $\mathbf{F}_i$  и  $\mathbf{r}_i$ ) её причины – неравновесности системы. Действительно, рассматривая уравнение (9) совместно с (3), имеем

$$dU/dt = \sum_i \int \psi_i (d\rho_i/dt) dV - \sum_i \int \psi_i \sigma_i dV + \sum_i \int \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i dV. \quad (13)$$

Поскольку в однородных системах ( $\mathbf{X}_i = 0$ ) это уравнение должно перейти в (4), следует допустить, что два последних слагаемых в нем взаимно компенсируются. Это позволяет выразить источники энтропии и других координат через термодинамические силы и потоки:

$$\sum_i \psi_i \sigma_i = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i \quad (14)$$

В частном случае, когда другие источники  $\sigma_i$ , кроме источника энтропии  $\sigma_s$ , отсутствуют,  $\psi_i = T$  и соотношение (14) переходит в основополагающее для теории необратимых процессов выражение «функции рассеяния» [2,3]. Однако получено оно здесь не благодаря гипотезе локального равновесия, допускающей применимость уравнения (4) к элементам неравновесного континуума, а вопреки ей – путем введения дополнительных параметров его пространственной неоднородности  $\mathbf{X}_i$  и сопряженных с ними экстенсивных «моментов распределения»  $\mathbf{Z}_i = \Theta_i \mathbf{r}_i$ . Такой подход позволяет получить объединенное уравнение 1-го и 2-го начал термокинетики, сохраняющее силу во всем диапазоне реальных процессов – от квазиобратимых до предельно необратимых.

Таким образом, насилия над термодинамикой можно избежать путем корректного обобщения ее уравнений на неоднородные системы.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. *Базаров И.П.* Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991, 375 с.
2. *Де Гроот С.Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Гос. Изд.-во техн.-теор. лит., 1956, 280 с.
3. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
4. *Эткин В.А.* Термокинетика (Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии). Тольятти, 1999. 238 с.
5. *Эткин В.А.* // Известия Сиб. Отд. АН СССР. Серия техн. Наук. Вып.4, 1988, № 15. С.34-38.