

01

## О НЕИНТЕГРИРУЕМЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© Г.В.Скорняков

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступило в Редакцию 1 ноября 1995 г.)

Проведен анализ основных понятий термодинамики. Обсуждены вопросы определения тепловых характеристик термодинамических систем.

### 1. Введение

Термодинамика пользуется репутацией теории, с логической точки зрения построенной наиболее строго. В этом отношении ее часто сравнивают с геометрией. Но в отличие от геометрии, да и от математики в целом логическая непротиворечивость — необходимое, но отнюдь не достаточное условие, которому должна удовлетворять физическая теория. Важнейшее требование к ней — соответствие данным опыта.

По широте охвата явлений термодинамика не имеет себе равных среди физических теорий. В этой связи А.Эйнштейн писал [1]: “Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная физическая теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)”.

В чем же усматривал А.Эйнштейн наиболее привлекательные черты термодинамики? Вспоминая о создании теории относительности, он подчеркивал [1]: “Только открытие общего формального принципа может привести нас к надежным результатам. Образцом представлялась мне термодинамика. Там общий принцип был дан в предложении: законы природы таковы, что построить вечный двигатель (первого и второго рода) невозможно... Общий принцип специальной теории относительности содержится в постулате: законы физики инвариантны относительно преобразований Лоренца... Это есть ограничительный принцип для законов природы, который можно сравнить с лежащим в основе термодинамики ограничительным принципом несуществования вечного двигателя.”

История термодинамики как науки насчитывает немногим более полутора веков. Не будет преувеличением сказать, что ее основы заложены Сади Карно, опиравшимся на господствовавшие тогда представления о теплороде.

Современный характер изложения термодинамика приобрела благодаря работам Р.Клаузиуса и В.Томсона [2,3]. Математически стройную форму придал термодинамике К.Каратеодори [4], положивший в основу ее построения два постулата, утверждающих невозможность создания вечного двигателя первого или второго рода, незыблемость которых почти полвека спустя подчеркивал А.Эйнштейн. Строго говоря, в качестве второго постулата К.Каратеодори принял принцип адиабатической недостижимости, который, как справедливо отмечал М.Планк [5], никогда не был даже предметом экспериментального исследования. Но связь этого принципа с утверждением о невозможности создания вечного двигателя второго рода столь непосредственна, что их можно считать двумя из многих эквивалентных формулировок второго начала термодинамики.

Молекулярно-кинетическая теория, в создании которой исключительную роль сыграли Л.Больцман и Дж.В.Гиббс [6,7], согласно общепринятой точке зрения, подвела теоретическую базу под основные положения термодинамики.

Именно термодинамика, точнее — созданная М.Планком термодинамика излучения [8], явилась первым мостом из классической физики в квантовую. Только непоколебимая уверенность в безусловной справедливости термодинамики могла стать предпосылкой коренного изменения основных физических представлений, которого с самого начала потребовала квантовая теория. С созданием квантовой теории построение стройного здания термодинамики, опирающегося на, казалось бы, незыблемый фундамент опытных данных, было завершено.

И тем не менее неоднократно отмечалось, что последовательное проведение точки зрения, основанной на законах термодинамики, приводит к разительным противоречиям с наблюдаемой картиной мира и даже с самим фактом нашего существования. Если первое начало термодинамики, являющееся выражением закона сохранения энергии в тепловых процессах, практически никогда не было предметом специального обсуждения, второму началу посвящены труды неисчислимого множества авторов [9]. Сам по себе этот факт знаменателен. Каждый автор стремился внести свою лепту в разъяснение смысла второго начала, но по мнению адептов термодинамики сомнения в его справедливости лежат за рамками науки. Более того, бытует мнение, что второе начало не только составляет квинтэссенцию термодинамики, но и занимает совершенно исключительное, высшее положение в ряду основных законов природы [10,11].

Если продолжить параллель между термодинамикой и геометрией, можно сказать, что второму началу посвящено куда больше работ, чем в свое время пятому постулату Евклида. Характерно, однако, что всем им присущи не столько глубина анализа опытных данных или общей структуры теории, сколько хлесткость фраз и образность выражений. Действительно, достойно удивления, что второе начало, по существу впервые сформулированное С.Карно, исходившим из заведомо ложных предпосылок, получило полное подтверждение в дальнейшем развитии

термодинамики. Приписываемое обычно Р.Клаузиусу введение в термодинамику, да и в физику вообще, понятия энтропии, неразрывно связанного со вторым началом, не обладает той степенью общности, на какую претендует термодинамика в описании явлений природы. По этому поводу К.Трусделл писал [12]: “Семь раз за последние тридцать лет я старался проследить аргументацию Клаузиуса, пытавшегося доказать, что интегрирующий множитель существует в *общем случае*, и есть функция только температуры, одинаковая для всех тел, и семь раз это совершенно обескураживало меня... Я не могу даже объяснить, чего именно я не понимаю.”

Сама манера изложения теории тепловых процессов, берущая начало в трудах основоположников термодинамики и сохранившаяся до наших дней, дала основание К.Трусделлу назвать термодинамику затхлым болотом обскурантизма [12]. «Я избегаю в своей книге, — писал Трусделл, — этого термина (“энтропия” — *Г.С.*) и сопровождающих его терминов “состояние”, “первое начало термодинамики”, “второе начало термодинамики”, “обратимый”, “кипятильник”, “Вселенная” и т.д. *ad nauseam*,<sup>1</sup> чтобы избавить читателя от путаницы, которая обычно проистекает от их использования» [13]. Но в попытке построить теорию тепловых процессов не традиционным путем, а с использованием логически строгих категорий современной теории множеств Трусделл по существу ограничился лишь терминологическими изменениями, сохранив в качестве одной из основных предпосылок неравенство Клаузиуса–Дюгема, являющееся выражением второго начала в механике сплошных сред.

Получившая широкое распространение трактовка начал термодинамики как обобщения опытных данных лишена серьезных оснований. Достаточно упомянуть, что в середине прошлого века относительная точность определения механического эквивалента тепла составляла десятки процентов [2]. В этих условиях говорить даже о первом начале как об опытном факте было по меньшей мере преждевременно. По существу, однако, первое начало — прямое следствие независимости физических законов от времени. Поэтому степень точности определения механического эквивалента тепла роли не играет.

Высказывания Р.Клаузиуса и В.Томсона по поводу второго начала термодинамики [3] только на первый взгляд соответствуют данным опыта, а в действительности имеют в своей основе лишь глубокое убеждение в невозможности осуществления вечного двигателя второго рода, сколько-нибудь серьезных попыток создания которого и не могло быть тогда предпринято. В этой связи лишено какого бы то ни было основания утверждение Э.Ферми [14]: “Экспериментальное доказательство справедливости второго начала состоит главным образом в неудаче всех попыток сконструировать *perpetuum mobile* второго рода”. Даже если бы такие попытки и предпринимались (о чем у нас нет определенных сведений), их неудача не может быть доказательством столь далеко идущего утверждения.

Что же касается теории, то лежащая в ее основе пфаффовая форма, выражающая закон сохранения энергии в термодинамических переменных системы, в случае полиморфизма вообще не имеет однозначного определения. Но и отсутствие полиморфизма немалым облегчает

<sup>1</sup> до отвращения (*лат.*)

положение. Пфаффовы формы однопараметрических термодинамических систем любой природы, не обладающих метастабильными состояниями, однозначны и заведомо имеют интегрирующий делитель. Но эти делители для различных систем отнюдь не обязаны совпадать и быть равными абсолютной газовой температуре [15]. Упомянувшиеся выше сомнения Трусделла на этот счет имеют под собой вполне реальную почву. К тому же по самой своей природе интегрирующий делитель заведомо не определяется однозначно, и нет никаких оснований отдать предпочтение какому-либо из множества возможных его определений.

Ситуация осложняется еще более в случае многопараметрических систем. Необходимое и достаточное условие полной интегрируемости дифференциального уравнения Пфаффа любого порядка  $n$  установлено Г. Фробениусом после создания термодинамики, но для  $n = 3$  оно было известно еще Л. Эйлеру. С ростом числа независимых термодинамических переменных число условий интегрируемости пфаффовой формы быстро растет [16,17]. На выполнение этих условий в реальных случаях многопараметрических термодинамических систем никогда не обращалось внимания.

В дальнейшем, с развитием статистической физики, все более стало утверждаться убеждение в статистической природе второго начала. Но далеко не все процессы в природе имеют вероятностный характер, и несмотря на то, что законы теории вероятностей накладывают свой отпечаток на многие явления природы, даже в рамках тепловых процессов он не является неизгладимым. Хотя хаотизация — характерный признак поведения замкнутых стохастических систем, близких к состоянию статистического равновесия, самоорганизация в природе не менее естественна, чем хаотизация. К тому же в рамках статистической теории возникают свои проблемы, убедительного решения которых до сих пор не найдено. Так что второе начало, в отличие от первого, ни из каких общих принципов не вытекает.

## **2. Характер термодинамического описания.**

### **Внешние параметры, внутренняя энергия, температура**

В ряду физических дисциплин термодинамика действительно занимает особое место. Характер термодинамического описания коренным образом отличается от характера других физических теорий — механики, электродинамики (в той мере, в какой в них можно пренебречь тепловыми процессами).

В основе любой физической теории лежит понятие состояния изучаемого объекта. Предметом теории является определение состояния и изучение процесса его изменения во времени. Совершенно иначе ставится вопрос в термодинамике. По сути дела предметом термодинамики является изучение поведения макроскопических тел в предельном случае медленного изменения определяющих их состояние переменных. По удачному выражению ван-дер-Ваальса то, что принято называть термодинамикой, в действительности представляет собой термостатику. При этом определяющие термодинамическое состояние системы переменные есть усредненные за более или менее значительный промежуток времени характеристики сложной статистической системы и потому заданы не точно, а подвержены флуктуациям.

Уже поэтому само *состояние* термодинамической системы неразрывно связано с *процессом* установления и поддержания статистического равновесия в ней. И именно в этом, а не в практически неизбежной необратимости любых реальных *термодинамических процессов*, связанных с изменением термодинамических переменных системы, заключена природа определения будущего (“стрелы времени”) [18], ибо “...всякое становление несет в себе изначальный признак *направления* (необратимости)” [19]. По сути дела само *состояние* термодинамической системы есть результат *установившегося процесса*, определяющего характеристики этого состояния.

Термодинамика не формулирует уравнений, определяющих эволюцию состояния термодинамической системы во времени, подобных уравнениям Максвелла в электродинамике или уравнениям Гамильтона в механике. Она устанавливает лишь общие принципы (*начала термодинамики*), в рамках которых эта эволюция может происходить. Такой характер термодинамики создавал чувство неудовлетворенности у многих исследователей. В своей Нобелевской лекции И. Пригожин, отнюдь не подвергая сомнению начала термодинамики по существу, подчеркивал, что “через 150 лет после того, как второе начало было сформулировано, оно все еще представляет собой скорее программу, чем четко очерченную теорию в обычном смысле этого понятия” [18].

В термодинамике оказываются тесно переплетенными физические величины различной природы. Среди величин, определяющих состояние термодинамической системы, некоторые имеют отчетливо выраженную механическую или электродинамическую природу (объем, плотность, давление, напряженности электрического и магнитного полей и т.п.). Среди них важную роль играют *внешние параметры*  $a$ ; [20], изменение которых непосредственно связано с совершаемой системой (или над ней) работой. Производство работы термодинамической системой, вообще говоря, сопровождается изменением ее *внутренней энергии*  $E$ . Совокупностью внешних параметров и внутренней энергии задано состояние системы в термодинамике.

К числу важнейших термодинамических величин относится *температура*  $T$ . Существует множество различных подходов к определению этой величины, в том числе “строгое термодинамическое определение” [21]. В действительности, однако, никакой строгости в этом определении нет. Достаточно еще раз упомянуть, что интегрирующий делитель любого уравнения в принципе не есть однозначная функция его переменных. Определение любого физического понятия и характеризующей его величины неразрывно связаны с возможностью ее измерения. В основе определения понятия температуры лежит тот факт, что любая равновесная термодинамическая система, не разделенная термоизолирующими перегородками, характеризуется одинаковой для всех ее частей величиной — температурой (так называемое нулевое начало термодинамики). Для измерения температуры служит прибор (например, газовый термометр), показания которого определяют температуру во всех частях системы. Ввиду зависимости свойств системы (размеров, давления, электрической и магнитной проницаемостей и т.п.) от температуры измерения этих характеристик могут быть использованы для измерения температуры.

Другой важнейшей термодинамической величиной является *количество тепла*  $Q$ . Его поступление и отток в общем случае связаны с изменением температуры  $T$  и внутренней энергии системы  $E$ . Внутренняя энергия служит столь же однозначной характеристикой равновесного состояния системы, как и температура. Это утверждение справедливо, однако, лишь в случае отсутствия метастабильных состояний. И хотя внутренняя энергия и в этом случае однозначно определяет состояние термодинамической системы, наряду с внешними параметрами, температура является более удобной характеристикой, чем внутренняя энергия, поскольку с ее помощью может быть описано не только состояние самой термодинамической системы, но и заданы характеристики внешней среды, с которой она вступает в тепловой контакт. Взаимодействие термодинамической системы с внешней средой, теплообмен с нею и производство работы — одна из основных проблем термодинамики.

### 3. Энтропия

Закон сохранения энергии в квазистатических тепловых процессах (первое начало термодинамики) выражается линейной дифференциальной формой (пфаффовой формой)

$$\delta Q = dE + \sum_{i=1}^k A_i da_i, \quad (1)$$

где  $\delta Q$  — переданное системе количество тепла,  $dE$  — изменение ее внутренней энергии,  $da_i$  — изменения внешних параметров системы,  $A_i$  — соответствующие им обобщенные силы,  $k$  — число независимых внешних параметров [20].

Однозначная связь внутренней энергии и температуры системы, измеренной газовым термометром, при заданных внешних параметрах существует лишь в случае отсутствия метастабильных состояний. Структуры стабильных и метастабильных состояний и их спектры существенно отличаются, но метастабильные состояния, как и стабильные, обладают вполне определенной температурой и другими термодинамическими переменными. Характер их взаимодействия с внешней средой ничем не отличается от характера взаимодействия стабильной системы, обладающей теми же термодинамическими свойствами, но уравнения состояния одной и той же системы, находящейся в стабильном или метастабильном состояниях, различны. Не совпадают и их пфаффовы формы. Для каждого метастабильного состояния функциональная зависимость температуры от внутренней энергии и внешних параметров, а следовательно и пфаффова форма, своя. Поэтому первое начало термодинамики может быть однозначно сформулировано лишь по отношению к системам, не обладающим метастабильными состояниями. Естественно, этим ограничением никак не затрагивается закон сохранения энергии.

Принято считать, что для обратимого термодинамического процесса величина

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2)$$

есть изменение энтропии системы  $S$ . Никакого иного, “глубокого”, смысла термодинамическая энтропия не имеет.

Даже если игнорировать возможную неоднозначность пфаффово́й формы (1) и ограничиться только рассмотрением систем, не обладающих полиморфизмом, само определение термодинамической энтропии (2) постулирует существование интегрирующего делителя пфаффово́й формы любой термодинамической системы, причем этот делитель одинаков для всех термодинамических систем и равен абсолютной газовой температуре.

Действительно, пфаффо́ва форма любой термодинамической системы с одним внешним параметром  $x$  заведомо имеет интегрирующий делитель. Но для того чтобы им была именно температура  $T$ , необходимо выполнение условия

$$\frac{\partial A}{\partial T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial x} + A \right). \quad (3)$$

Хотя это условие выполняется не только в случае идеального, но и ван-дер-ваальсова́ газа, рассчитывать на его выполнение даже в случае плотных газовых смесей не приходится. Экспериментально этот вопрос никогда не был исследован. Более того, для потенциальных систем [15] интегрирующий делитель оказывается равным не температуре, а теплоемкости системы, причем роль "энтропии" таких систем играет температура.

Но в общем случае многопараметрических термодинамических систем интегрирующий делитель пфаффово́й формы (1) вообще не существует. При  $k > 1$  форма (1) имеет интегрирующий делитель лишь при выполнении условия Фробениуса [16], накладывающего весьма жесткие ограничения на функции  $A_i$ .

Для произвольной пфаффово́й формы  $\omega_n$

$$\omega_n = \sum_{i=1}^n y_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i, \quad (4)$$

условие Фробениуса имеет вид

$$d\omega_n \wedge \omega_n = 0, \quad (5)$$

где  $d\omega_n$  — внешний дифференциал пфаффово́й формы,  $\wedge$  — знак внешнего произведения.

По отношению к коэффициентам  $y_i$  пфаффово́й формы (4) условие Фробениуса (5) есть совокупность  $n!/[(n-3)!3!] = [n(n-1)(n-2)]/6$  условий, накладываемых на каждую тройку коэффициентов [17,22]

$$y_\alpha \left( \frac{\partial y_\gamma}{\partial x_\beta} - \frac{\partial y_\beta}{\partial x_\gamma} \right) + y_\beta \left( \frac{\partial y_\alpha}{\partial x_\gamma} - \frac{\partial y_\gamma}{\partial x_\alpha} \right) + y_\gamma \left( \frac{\partial y_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial y_\alpha}{\partial x_\beta} \right) = 0, \\ \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, \dots, n; \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha. \quad (6)$$

Если рассматривать  $x_\alpha, x_\beta, x_\gamma$  как декартовы координаты в трехмерном пространстве, а  $y_\alpha, y_\beta, y_\gamma$  как соответствующие компоненты вектора  $y$ , условия (6) могут быть компактно записаны в виде  $(y \operatorname{rot} y) = 0$ .

Поскольку коэффициент при  $dE$  в (1) тождественно равен единице, а  $k = n - 1$ , то в приложении к термодинамике условия Фробениуса (6) имеют вид

$$\frac{\partial A_i}{\partial a_j} - \frac{\partial A_j}{\partial a_i} = A_j \frac{\partial A_i}{\partial E} - A_i \frac{\partial A_j}{\partial E},$$

$$i, j = 1, 2, \dots, k; \quad k > 1. \quad (7)$$

Количество условий (7)  $k(k-1)/2 = (n-1)(n-2)/2$ , хотя и несколько меньше, чем в общем случае (4), но все же слишком велико при достаточно больших  $k$  для  $k$  функций  $A_i(E, a_1, a_2, \dots, a_k)$ . Заметим, что, например, в случае анизотропного упругого тела число независимых коэффициентов упругости может достигать шести. Ситуация в случае анизотропных магнетиков и сегнетоэлектриков аналогична. Сама возможность удовлетворения набором  $k$  функций значительно большему, чем  $k$ , количеству условий более чем проблематична.

Второе начало термодинамики по сути дела сводится к утверждению: для всех термически однородных термодинамических систем условие Фробениуса выполнено, хотя вопрос этот никогда не был предметом тщательного анализа и прямой экспериментальной проверки. В действительности же многопараметрические термодинамические системы, не удовлетворяющие условию Фробениуса, не так уж трудно создать [15,22]. Что же касается термически неоднородных систем, примеры такого рода давно известны [23].

Невозможность создания вечного двигателя второго рода диктует выполнение условий Фробениуса и существование интегрирующего делителя пфаффово́й формы (1) при любых  $k$ . Однако само второе начало, как это подчеркивал К.Каратеодори, есть обобщение опытных фактов, наблюдаемых при особенно простых обстоятельствах и по существу относящихся к рассмотренным им простым системам. Нет абсолютно никаких оснований распространять его на любые тепловые процессы, а тем более придавать ему значение универсального закона природы. И хотя необходимость выполнения условий типа (7) не оставалась за пределами внимания [20], их реальное выполнение никогда не было предметом экспериментальных исследований, а само число их никого не смущало.

#### 4. Преобразование тепла в работу

Хотя термодинамика охватывает необычайно широкий круг самых разнообразных явлений природы, ее главное содержание, как это подчеркивал Э.Ферми [14], составляет анализ процессов преобразования тепла в работу. Необходимой предпосылкой преобразования тепла в работу принято считать наличие двух термостатов — нагревателя и холодильника, причем сам процесс преобразования осуществляется посредством циклического изменения термодинамических переменных рабочего тела, в ходе которого оно вступает в тепловые контакты с термостатами. Этот процесс сопровождается передачей тепла из нагревателя в холодильник. Со времен Карно установилось убеждение в том, что обратимый процесс — наиболее эффективный способ преобразования тепла в работу. Максимальным КПД преобразования тепла в работу, определяемым исключительно температурами нагревателя и холодильника, обладает цикл Карно. Все эти утверждения — непосредственное следствие первого и второго начал термодинамики.



Принципиально новые возможности преобразования тепла в работу открывает использование термически неоднородных систем в качестве промежуточного теплового резервуара [24]. Термически неоднородным промежуточным тепловым резервуаром служит замкнутый цилиндр, объем которого разделен на две части свободно скользящим адиабатическим поршнем, наполнителями которых могут быть газы или двухфазные системы газ-жидкость.

Термически неоднородную систему можно использовать как своего рода буфер между нагревателем и рабочим телом преобразователя. Основная идея использования термически неоднородной системы в качестве промежуточного теплового резервуара заключается в том, что при производстве работы она дает возможность рабочему телу черпать энергию из обеих частей буфера, находясь в тепловом контакте лишь с одной из них. В результате производство работы за счет тепла, поступающего из одной части буфера, сопровождается производством холода и подготовкой холодильника, которым служит другая часть буфера, используемая в этом качестве в дальнейших стадиях цикла.

Система преобразования тепла в работу содержит нагреватель, имеющий температуру  $T_0$ , промежуточный тепловой резервуар и двигатель, использующий в качестве рабочего тела, например, идеальный газ. Двигатель и нагреватель могут быть приведены в тепловой контакт с промежуточным тепловым резервуаром. В исходном состоянии обе части промежуточного теплового резервуара приводятся в тепловой контакт с нагревателем, а двигатель — с одной из них, заполненной двухфазной системой. Все части системы находятся при температуре  $T_0$ . На первой стадии цикла тепловой контакт промежуточного теплового резервуара с нагревателем прекращается и происходит расширение рабочего тела двигателя при сохранении его теплового контакта с одной из частей промежуточного теплового резервуара. Этот процесс сопровождается охлаждением не только части резервуара, находящейся в тепловом контакте с двигателем, но и адиабатически отделенной части в результате ее расширения. При уменьшении температуры  $T_1$  части резервуара, находящейся в тепловом контакте с рабочим веществом двигателя, температура  $T_2$  адиабатически отделенной части убывает быстрее, чем  $T_1$ . Действительно, нетрудно показать, что в силу уравнений Клапейрона и Клапейрона-Клаузиуса

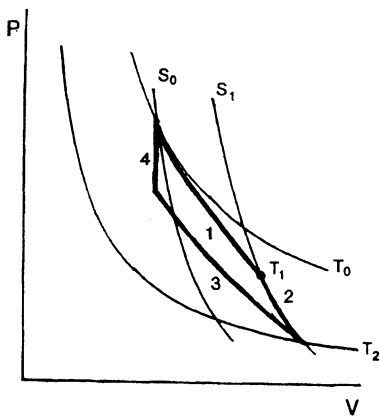
$$\frac{dT_2}{dT_1} = \frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2} \cdot \frac{q_p T_2}{T_1^2}, \quad (8)$$

где  $\gamma_2$  — показатель адиабаты,  $q_p$  — теплота фазового перехода. Поскольку  $q_p/T_1 \gg 1$ , при охлаждении двухфазной системы отделенный от нее адиабатическим поршнем газ охлаждается быстрее. Характерно, что этот результат не зависит от количества вещества в газовой фазе и в двухфазной системе. Поэтому теплоемкости частей промежуточного теплового резервуара могут быть должным образом согласованы между собой и с теплоемкостью рабочего вещества двигателя.

На второй стадии цикла прекращается тепловой контакт двигателя с промежуточным тепловым резервуаром и происходит адиабатическое расширение рабочего тела двигателя и его охлаждение до температуры адиабатически расширившейся части резервуара. На третьей стадии устанавливается тепловой контакт двигателя с этой частью резервуара и рабочее вещество сжимается до исходного объема. При

достаточно большой теплоемкости частей резервуара по сравнению с теплоемкостью рабочего вещества температуры рабочего вещества и обеих частей резервуара оказываются при этом ниже исходной. Цикл замыкается в результате установления теплового контакта обеих частей промежуточного теплового резервуара с нагревателем и возвращения к исходному состоянию системы. Последняя стадия цикла в отличие от предыдущих заведомо необратима, но в результате ввиду отсутствия холодильника тепло полностью преобразуется в работу.

Столь парадоксальный результат обусловлен тем, что термически неоднородная система является, вообще говоря, неинтегрируемой [17,22-25] (неголономной, по терминологии автора [23]). Более того, в ходе теплового процесса термодинамические характеристики рабочего вещества изменяются. Действительно, на первой стадии цикла происходит по существу адиабатическое расширение идеального газа, находящегося в тепловом контакте с одной частью промежуточного теплового резервуара, на третьей — адиабатическое сжатие того же газа, но находящегося в тепловом контакте с другой его частью, а в промежутке между ними — собственно адиабатическое расширение газа. Приведение рабочего вещества по ходу процесса преобразования тепла в работу в тепловой контакт с различными объектами можно рассматривать как один из способов управления его термодинамическими характеристиками [26].



В результате само понятие термодинамической энтропии по отношению к системе в целом оказывается неприменимым. Для пояснения этого вопроса рассмотрим (PV)-диаграмму рабочего вещества двигателя. По отношению к этой части системы применимы все обычные термодинамические категории. Первая стадия цикла отображается на (PV)-диаграмме кривой, промежуточной между изотермой и адиабатой. Эта кривая тем ближе к изотерме, чем больше теплоемкость двухфазной части промежуточного теплового резервуара. Термодинамическая кривая, описывающая вторую стадию цикла, совпадает с адиабатой идеального газа. Кривая, соответствующая третьей стадии, тем ближе к изотерме, чем больше теплоемкость газовой части промежуточного теплового резервуара. В результате трех стадий цикла энтропия рабочего вещества двигателя оказывается меньше исходной. Поскольку все они проходили в условиях термоизоляции от нагревателя, казалось бы, энтропия промежуточного теплового резер-

вуара должна быть больше исходной, но на заключительной стадии цикла все части системы нагреваются. Поэтому и энтропия системы растет, а не возвращается к исходному значению. Решение этого парадокса в том, что энтропия термически неоднородной системы вообще не определена и не может “доопределяться” с помощью суммы энтропий составляющих ее частей, как это предложено в [23].

Неполное установление теплового равновесия между рабочим веществом двигателя и частями термически неоднородной системы приведет к тому, что термодинамические кривые первой и третьей стадий цикла пойдут более круто, так что производимая за цикл работа уменьшится, но преобразование тепла в работу не станет от этого менее полным.

## 5. Заключение

Разумеется, все изложенное ни в коей мере не затрагивает известные результаты, относящиеся к простым термодинамическим системам. По существу только их и изучал Каратеодори. К ним принадлежат не только все существующие системы теплоэнергетики, но и подавляющее большинство систем, используемых не только в технике, но и в научных исследованиях.

Рассмотренный выше не столь уж и изощренный способ преобразования тепла в работу на практике трудно осуществить, как впрочем и цикл Карно. По сути своей этот цикл хотя и необратим, но является квазистатическим, а следовательно, обладает нулевой мощностью. Практический интерес могут представлять лишь процессы с интенсивными тепловыми потоками, не связанные с установлением теплового равновесия между существенно разделенными частями системы.

Передача тепла рабочему веществу двигателя сопровождается ростом его энтропии, а его охлаждение — уменьшением энтропии. Уменьшение энтропии обычно ассоциируется с ростом упорядочения в стохастической системе. Охлаждение с помощью внешнего холодильника, как это происходит в цикле Карно, можно рассматривать как фактор организации системы. Тот же процесс, осуществляемый за счет внутренних механизмов, можно относить к фактору самоорганизации системы.

Эффективному преобразованию тепла в работу способствует, как это вытекает из приведенного примера, сопутствующее производство холода. Процесс интенсивного производства холода можно реализовать на основе эффекта Ранка [27–29].

## Список литературы

- [1] *Эйнштейн А.* Автобиографические заметки. Собрание научных трудов. Т. IV. М.: Наука, 1987. С. 259–293.
- [2] *Гельфер Я.М.* История и методология термодинамики и статистической физики. М.: Высшая школа, 1981. 536 с.
- [3] Второе начало термодинамики. Сб. статей. М.; Л.: Гостехиздат, 1934. 310 с.
- [4] *Каратеодори К.* Об основах термодинамики. В сб. “Развитие современной физики”. М.: Наука, 1964. С. 188–222. (Mathematische Annalen. 1909. Bd 67. S. 355–386).
- [5] *Планк М.* Об обосновании второго закона термодинамики. В кн.: ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Ч. I. М.: Гостехиздат, 1936. С. 438–452. (Sitz. d. preus. Akad. d. Wiss., phys.-mathem. Klasse, 31 (1926), 453–463).
- [6] *Большцман Л.* Избранные труды. М.: Наука, 1984. 590 с.

- [7] *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- [8] *Планк М.* Избранные труды. М.: Наука, 1975. 788 с.
- [9] *Шамбадаль П.* Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. 278 с. (Chambadal P. Evolution et Applications du Concept d'Entropie. Paris: Dunod, 1963).
- [10] *Eddington A.S.* The Nature of the Physical World. Cambr. Univer. Press, 1930. 361 p.
- [11] *Борн М.* Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики. В сб. "Развитие современной физики". М.: Наука, 1964. С. 223-256. (Phys. Zeitschrift. 1921. Bd 22. S. 218-224, 249-254, 282-286).
- [12] *Truesdell C.* The Tragicomical History of Thermodynamics. 1822-1854. New York: Springer-Verlag, 1982. 339 p.
- [13] *Трусделл К.* Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. М.: Мир, 1975. 592 с. (Truesdell C. A First Course in Rational Continuum Mechanics. The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, 1972).
- [14] *Ферми Э.* Термодинамика. Харьков: Изд. ХГУ, 1969. 139 с. (Fermi E. Thermodynamics. London & Glasgow: Blackie & Son Ltd., 1938. 160 p.).
- [15] *Зильберглейт А.С., Скорняков Г.В.* Преобразование тепла в работу с помощью потенциальных систем. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 2. С. 190.
- [16] Математическая энциклопедия. Т. 4. Стб. 775-777. М.: СЭ, 1984. 1216 стб.
- [17] *Silbergleit A.S., Skorniyakov G.V.* The New Concept of Thermodynamics. Heat into Work Conversion in Multiparameter Systems. In "Balances in the Atmosphere and the Energy Problem". Proc. of the 59<sup>th</sup> WE-Heraeus Seminar. EPS, Geneva, 1990. P. 193-204.
- [18] *Пригожин И.* Время, структура и флуктуации: Нобелевская лекция по химии 1977 г. // УФН. 1970. Т. 131. Вып. 2. С. 185-207. (Science. 1978. Vol. 201. N 4358. P. 777-785).
- [19] *Шпенглер О.* Закат Европы. Т. 1. М.: Мысль, 1993. 667 с. (Spengler O. Der Untergang des Abendlandes. Bd 1).
- [20] *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
- [21] *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983. 344 с.
- [22] *Скорняков Г.В.* О термодинамике анизотропных магнетиков // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 3. С. 579-581.
- [23] *Афанасьева-Эренфест Т.А.* Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики // Журнал прикладной физики. 1928. Т. 5. Вып. 3-4. С. 3-30.
- [24] *Скорняков Г.В.* Преобразование тепла в работу с помощью термически неоднородных систем // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 23. С. 1-4.
- [25] *Silbergleit A.S., Skorniyakov G.V.* Non-Integrable Thermodynamic Systems and Intelligent Ways for the Conversion of Heat into Work. In "Using Energy in an Intelligent Way". Proc. of the 111<sup>th</sup> WE-Heraeus Seminar. EPS, Geneva, 1993. P. 71-84.
- [26] *Скорняков Г.В.* Об управлении термодинамическими характеристиками тел // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 6. С. 1259-1260.
- [27] *Ranque G.* Experiences Sur la De'tente Giratoire Avec Productions Simultane'es d'un Echappement d'Air Chaud et d'un Echappement d'Air Froid // Bull. Bi-Mensuel de la Soci'ete' Francaise de Physique. 1933. N 342. P. 112S-115S.
- [28] *Скорняков Г.В.* Новый принцип преобразования тепла в работу // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 22. С. 12-14.
- [29] *Скорняков Г.В.* Самоорганизация и преобразование тепла в работу // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 1. С. 35-45.