

Физика

Теоретическая Физика

Мамедов М.М., доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Центра физико-математических исследований при Туркменском государственном университете имени Магтымгулы (Туркменистан)

НОВАЯ ЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА - ПРЕДПОЛАГАЕМОЕ НАУЧНОЕ ОТКРЫТИЕ РЕВОЛЮЦИОННОГО ХАРАКТЕРА

*В вопросах науки авторитет тысячи не
стоит самых простейших доводов одного*

Галилео Галилей

Аннотация

Показана абсолютная неверность классической линейной неравновесной термодинамики в её традиционном смысле.

Выявлено, что она неверна потому, что в её основу положена ошибочная математическая и физическая интерпретация второго начала термодинамики.

В связи с этим, взамен классической линейной неравновесной термодинамики предлагается новая линейная неравновесная термодинамика, основанная на адекватной математической и физической интерпретации второго начала термодинамики.

Новая линейная неравновесная термодинамика, являясь универсальной, включает в себя в полном объеме обратимую и необратимую термодинамику. Она содержит ряд неизвестных ранее объективно существующих закономерностей протекания обратимых и необратимых процессов, вносящих коренные изменения в уровень познания. Поэтому сделано заключение, что новую линейную неравновесную термодинамику можно квалифицировать как научное открытие революционного характера в области неравновесной термодинамики.

1. Введение

Проведенные нами в течение ряда лет (1986-2006 гг.) научные исследования, посвященные к совместному тепло- и массопереносу в бинарных газовых смесях с использованием линейных феноменологических уравнений термодинамики [1-10], а также критический анализ достоверности классической линейной неравновесной термодинамики, или, как её иначе называют, линейной термодинамики Онзагера, показали абсолютную неверность её в традиционном смысле [11-26].

Оказывается, что классическая линейная неравновесная термодинамика необратимых процессов, на самом деле, является линейной неравновесной термодинамикой лишь обратимых процессов с нулевыми обобщенными термодинамическими потоками, при отличных от нуля термодинамических силах. Поэтому она должна называться термодинамикой обратимых процессов с нулевыми обобщенными потоками [11-19].

Таким образом, получается, что термодинамическая наука еще не располагает линейной неравновесной термодинамикой не только необратимых процессов, но и не располагает ли-

нейной неравновесной термодинамикой обратимых процессов с ненулевыми обобщенными термодинамическими потоками.

Основными причинами несостоятельности классической линейной неравновесной термодинамики являются ошибочность традиционных математической и физической интерпретаций второго начала термодинамики, а также ошибочная универсализация соотношений взаимности Онзагера по отношению к обобщенным термодинамическим потокам.

Нам удалось установить принципиально новые адекватные математическую и физическую интерпретации второго начала термодинамики и на их основе построить полноценную линейную неравновесную термодинамику. Она включает в себя линейную неравновесную термодинамику обратимых и необратимых процессов, в том числе линейную термодинамику Онзагера, как частный случай обратимой термодинамики [26].

Соотношения взаимности кинетических коэффициентов в новой термодинамике являются более содержательными и логичными, нежели соотношения взаимности Онзагера.

Для построения новой термодинамики нам не понадобилось привлекать новых постулатов. Более того, в рамках новой линейной неравновесной термодинамики вполне справедливы, как частные случаи, нашедшие многократные экспериментальные подтверждения соотношения взаимности Онзагера и гипотезы Томсона. Поэтому новая линейная неравновесная термодинамика не нуждается в специальном экспериментальном подтверждении.

Новая линейная неравновесная термодинамика включает в себя ряд ранее неизвестных, объективно существующих закономерностей протекания обратимых и необратимых процессов в сложных линейных термодинамических системах, вносящих коренные изменения в уровень познания, поэтому её можно квалифицировать как научное открытие революционного характера в области неравновесной термодинамики [20-26].

В следующих разделах статьи более подробно обсуждаются затронутые выше вопросы.

2. 0 линейной термодинамике Онзагера

Основное содержание линейной неравновесной термодинамики, применительно для сложных термодинамических систем, вообще говоря, выражается следующими соотношениями:

$$J_i = \sum_{k=1}^n \gamma_{ik} X_k \quad (i = \overline{1 \dots n}); \quad (1)$$

$$\delta = \sum_{i=1}^n J_i X_i \geq 0; \quad (2)$$

$$\delta = \sum_{i,k=1}^n \gamma_{ik} X_i X_k \geq 0; \quad (3)$$

$$(\gamma_{ik} + \gamma_{ki})^2 \leq 4\gamma_{ii}\gamma_{kk}; \quad (4)$$

$$\gamma_{ii} > 0 \text{ и } \gamma_{kk} > 0 \quad (i, k = \overline{1 \dots n}); \quad (5)$$

$$X_i \neq 0 \text{ и } X_k \neq 0 \quad (6)$$

Где J_i , X_i и X_k - декартовы компоненты обобщенных термодинамических потоков и сил. δ - производство энтропии; γ_{ik} - кинетические коэффициенты; n - число обобщенных термодинамических потоков.

В рамках линейной термодинамики Онзагера случай $\delta = 0$ исключается из рассмотрения

как чуждый духу термодинамики необратимых процессов. В связи с этим соотношения (2) - (4) заменяются следующими соотношениями:

$$\delta = \sum_{i=1}^n J_i X_i > 0; \quad (7)$$

$$\delta = \sum_{i,k=1}^n \gamma_{ik} X_i X_k > 0; \quad (8)$$

$$(\gamma_{ik} + \gamma_{ki})^2 < 4\gamma_{ii}\gamma_{kk}. \quad (9)$$

Кроме того, в этом случае, к этим соотношениям присоединяются и соотношения взаимности Онзагера

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} \quad (i, k = 1 \dots n) \quad (10)$$

и при этом соотношение (9) принимает вид

$$\gamma_{ik}^2 = \gamma_{ki}^2 < \gamma_{ii}\gamma_{kk}. \quad (11)$$

Таким образом, совокупность соотношения (1), (5) и (7)-(11) представляет собой основное содержание линейной термодинамики Онзагера.

Линейная термодинамика Онзагера, в традиционном смысле, т.е. в вышепредставленном варианте абсолютно неверна, из-за того, что соотношения (9) и (11) неадекватны соотношению (3), представляющему математическую формулировку второго начала термодинамики.

Она, вообще говоря, верна, но не в традиционном смысле, т.е. верна в тех условиях, когда $\delta = 0$ при $J_i = 0$ ($X_i \neq 0$).

В этом случае, соотношения (2)-(4) принимают вид [21-23]:

$$\delta = \sum_{i=1}^n J_i X_i = 0; \quad (12)$$

$$\delta = \sum_{i,k=1}^n \gamma_{ik} X_i X_k = 0; \quad (13)$$

$$(\gamma_{ik} + \gamma_{ki})^2 = 4\gamma_{ii}\gamma_{kk}. \quad (14)$$

Далее, из (14) находим

$$\gamma_{ik} + \gamma_{ki} = \pm 2\sqrt{\gamma_{ii}\gamma_{kk}}. \quad (15)$$

По логике вещей, т.е. согласно физическому содержанию рассматриваемой задачи, формула (15) должна быть справедливой не только при $i \neq k$, но и при $i = k$. В связи с этим перед квадратным корнем в правой части (15) необходимо брать только положительный знак, т.е.

$$\gamma_{ik} + \gamma_{ki} = 2\sqrt{\gamma_{ii}\gamma_{kk}}. \quad (16)$$

Нетрудно убедиться, что с учетом (16) соотношение (13) можно представить в виде [24]

$$\delta = \left(\sum_{i=1}^n X_i \sqrt{\gamma_{ii}} \right)^2 = 0. \quad (17)$$

Откуда

$$\sum_{i=1}^n X_i \sqrt{\gamma_{ii}} = 0. \quad (18)$$

Также, имея ввиду (10) из (16), находим

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} = \sqrt{\gamma_{ii}\gamma_{kk}}. \quad (19)$$

Тогда, с учетом (18), уравнения (1) можно представить в виде

(20)

$$J_i = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n (\gamma_{ik} - \gamma_{ki}) X_k \quad (i = \overline{1 \dots n}).$$

Из (20) следует, что при $J_i = 0$ соотношения взаимности Отоагера справедливы и наоборот.

Таким образом, выполненный анализ свидетельствует о том, что линейная термодинамика Онзагера в истинном смысле не имеет никакого отношения к линейной неравновесной термодинамике необратимых процессов. Она просто, ошибочно, называлась термодинамикой необратимых процессов.

Имеющиеся многочисленные экспериментальные подтверждения соотношений взаимности Онзагера не конфликтуют с уравнением (20). Отсюда следует вывод о том, что справедливость соотношений взаимности Онзагера экспериментально подтверждается только в обратимых процессах, причем с нулевыми обобщенными термодинамическими потоками.

Согласно уравнению (20), экспериментальные подтверждения справедливости гипотезы Томсона также вполне разумны [20].

Всё это свидетельствует о том, что классическая линейная неравновесная термодинамика необратимых процессов, считающаяся, вроде бы, завершённой феноменологической теорией линейных необратимых процессов, на самом деле является абсолютно неверной, т.е. она в традиционном смысле абсурдна, а в истинном смысле не имеет ничего общего с необратимыми процессами [24].

Таким образом, спустя более семидесяти лет (с 1931г.) термодинамическая наука оказалась перед необходимостью заново создавать адекватную линейную неравновесную термодинамику.

Эту миссию удалось нам выполнить достаточно успешно, даже в более расширенном ва-

рианте. Основные результаты излагается в следующем разделе статьи.

3. О новой линейной неравновесной термодинамике

Совокупность соотношений (1)-(3), (5), (16), кроме всего прочего, образует основы новой линейной неравновесной термодинамики.

В новой термодинамике важную роль играет следующая теорема.

Теорема. В неравновесном состоянии сложной термодинамической системы, описываемой линейными феноменологическими уравнениями термодинамики с положительными диагональными кинетическими коэффициентами, локальные значения производства энтропии неотрицательны в том и только в том случае, если среднеарифметические значения перекрестных кинетических коэффициентов равны среднегеометрическим значениям соответствующих диагональных кинетических коэффициентов [26].

Доказательство. Соотношение (3) представим в виде:

$$\delta = \left[\sum_{i=1}^n X_i \sqrt{\gamma_{ii}} \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n \left[(\gamma_{ik} + \gamma_{ki}) - 2\sqrt{\gamma_{ii}\gamma_{kk}} \right] X_i X_k \geq 0 \quad (21)$$

Из (21), с учетом (16), имеем:

$$\delta = \left[\sum_{i=1}^n X_i \sqrt{\gamma_{ii}} \right]^2 \geq 0. \quad (22)$$

Таким образом, при выполнении условия (16), т.е.

$$\frac{\gamma_{ik} + \gamma_{ki}}{2} = \sqrt{\gamma_{ii}\gamma_{kk}}$$

(23)

справедливо соотношение (3), т.е. $\delta \geq 0$, и наоборот. Что и требовалось доказать. Из доказанной теоремы вытекает ряд важных следствий, приводим здесь некоторые из них.

Следствие 1. Если выполняется условие

(24)

$$\sum_{i=1}^n X_i \sqrt{\gamma_{ii}} = 0,$$

то неравновесный процесс является обратимым. В этом случае уравнение (1) можно представить в виде (20).

Следствие 2. Если выполняется условие

(25)

$$\sum_{i=1}^n X_i \sqrt{\gamma_{ii}} \neq 0,$$

то неравновесный процесс является необратимым. В этом случае уравнение (1) можно представить в виде

(26)

$$J_i = \sqrt{\gamma_{ii}} \sum_{i=1}^n X_i \sqrt{\gamma_{ii}} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n (\gamma_{ik} - \gamma_{ki}) X_k \quad (i = \overline{1...n})$$

Следствие 3. Если $\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$, то из (23) следует, что

(27)

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} = \sqrt{\gamma_{ii}\gamma_{kk}}.$$

Соотношение взаимности (27) представляет собой аналог соотношений взаимности Онза-гера, но они более содержательные и логичные. Позволяют уменьшить количество подлежащих экспериментальному определению кинетических коэффициентов (γ_{ik}) от n^2 до n , а соотношения Онзагера при этом позволяют уменьшить от n^2 до $n(n+1)/2$, что в $(n+1)/2$ раза меньше по сравнению с уменьшением нового соотношения взаимности коэффициентов (27).

Кроме того, соотношения взаимности (16), в отличие от соотношений взаимности Онзагера, являются более универсальными, т.е. они инвариантны относительно обратимости и необратимости.

4. Заключение

Сейчас трудно назвать отрасль человеческой деятельности, где не используется, в той или иной мере, метод математического моделирования для решения различных задач научного и прикладного назначения. При этом, во многих случаях пользуются услугами классической линейной неравновесной термодинамики, в частности, линейных феноменологических уравнений термодинамики. А, они, естественно, из-за несостоятельности этих уравнений, будут вносить непрогнозируемые ошибки в окончательные результаты расчета, и, как следствие, в частности, могут явиться непредсказуемой причиной возможной техногенной аварии, а в лучшем случае будем иметь продукт неоптимального качества, структуры и формы.

Поэтому классическую линейную неравновесную термодинамику необходимо заменить новой линейной неравновесной термодинамикой предлагаемой нами. Теперь проблема тепловой смерти вселенной отпадает, так как, второе начало термодинамики, в новой интерпретации, допускает принципиальную возможность перехода от необратимого состояния к обратимому состоянию термодинамической системы, и наоборот.

Отрадно, что, наконец, спустя более полутора века (1850 г.), когда было сформулировано второе начало термодинамики Клаузиусом, оно впервые приобрело адекватное научное содержание и стало полноценной и надежной научной основой принципиально новой линейной неравновесной термодинамики обратимых и необратимых процессов.

Таким образом, новая линейная неравновесная термодинамика представляет собой не только предполагаемое научное открытие, но и предполагаемую научную революцию в неравновесной термодинамике, призванную осуществить переход от абсолютно необратимой к обратимой и необратимой трактовке природы реальных неравновесных процессов. На этот счет И. Пригожий и И. Стенгерс в книге «Порядок из хаоса» пишут так: «...Мы вынуждены принять плюралистический мир, в котором обратимые и необратимые процессы сосуществуют. Но такой плюралистический мир принять нелегко». Теперь мы можем констатировать, что на самом деле нет нужды принятия такого плюралистического мира, так как он является неотъемлемым атрибутом второго начала термодинамики.

(Источник: Естественные и технические науки, №4 (24) 2006г, Москва)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мамедов М.* Уравнения для определения термодиффузионного отношения бинарных газовых смесей // ИФЖ - 1986 - Т. 50, № 6 - С. 989-996.
2. *Мамедов М.* Термодиффузия и диффузионная теплопроводность, их влияние на совместный тепло-и массоперенос в бинарных газовых и парогазовых смесях// Деп. в ВИНТИ 27.08.87, № 6313 - В87.
3. *Мамедов М.* Определение термодиффузионного отношения бинарных газовых смесей на основе линейных феноменологических уравнений полного молекулярного потока тепла и массы// Материалы Всесоюзного совещания-семинара молодых ученых /КазГУ. - Алма-Ата, 1986.-С. 136-137.
4. *Мамедов М.* Критерии для сравнительной оценки термодиффузии и диффузионной теплопроводности на совместный тепло и массоперенос в бинарных газовых смесях// Деп. в ВИНТИ 01.04.86, № 2233 - В86.
5. *Мамедов М.* Теоретический анализ совместного диффузионного тепло- и массопереноса в парогазовой смеси в процессах одновременного испарения и конденсации//Изв.АН ТССР. Сер.физ.-техн., хим. и геол. наук. - 1986. -№ 5. - С. 12-19.
6. *Мамедов М.* Определение концентрационной и температурной зависимостей термо диффузионного отношения бинарных газовых смесей// Изв.АН ТССР. Сер.физ.-техн., хим. и геол. наук. - 1987. -№ 3. - С. 26-34.
7. *Мамедов М.* Термодиффузионное отношение насыщенных парогазовых смесей // ИФЖ. - 1989. - Т. 56, № 1. - С. 48-54.
8. *Мамедов М.* Математическое моделирование стационарной термодиффузии.// III Международная конференция «Математика, компьютер, образование» Дубна, 29 января - 3 февраля 1996. Тезисы, Москва 1996. - С. 89.
9. *Мамедов М., Мамедов С.М.* II Тезисы международной конференции «Математика, компьютер, образование.» Дубна, 26 января - 31 января 1996. Тезисы, 1998. - С. 128.
10. *Мамедов М.* Об адекватности линейных феноменологических уравнений неравновесной термодинамики // Тезисы докладов IX международной конференции 28 мая-2 июня 2001г. - Чебоксары - С. 91.
11. *Мамедов М.* О таинственности линейной неравновесной термодинамики Онзагера// Standart, hil we howpsuzlyk. 2001. - № 3. - С. 24-28. г. Ашгабат.
12. *Мамедов М.* Феноменологический вывод принципа Онзагера и пересмотр основ классической линейной термодинамики. // Standart, hil we howpsuzlyk. 2002. - № 1. - с. 31- 34.
13. *Мамедов М.* Критика теории Онзагера и принципа Пригожина о минимуме производства энтропии // Standart, hil we howpsuzlyk. (Ашгабат) 2002. - № 2. - С. 30-34.
14. *Мамедов М.* Несостоятельность классической линейной неравновесной термодинамики // Standart, hil we howpsuzlyk. (Ашгабат) 2002. - № 3. - С. 30-34,
15. *Мамедов М.* Новая линейная термодинамика - какая должна быть? // Standart, hil we howpsuzlyk. (Ашгабат) 2002. - № 4. - С. 33-37.
16. *Мамедов М.* Основы новой линейной неравновесной термодинамики // Standart, hil we howpsuzlyk. (Ашгабат) 2002. - № 1. - С. 28-32.
17. *Мамедов М.* К обоснованию несостоятельности теории Онзагера // Термоэлектричество. - 2003. -№ 1. - С. 98-102.
18. *Мамедов М.* Неверность традиционного доказательства принципа Пригожина о минимуме производства энтропии // «Письма в ЖТФ.» - 2003. - Том 29. - Вып. 8. - С. 69-71.
19. *Мамедов М.* Феноменологический вывод соотношений взаимности Онзагера // «Письма в ЖТФ.» - 2003. - Том 29. - Вып. 16. - С. 39-44.
20. *Мамедов М.* Гипотеза Томсона - теоретическое обоснование // Standart. hil we howpsuzlyk. (Ашгабат) 2004. - № 3. - С. 23.
21. *Мамедов М.* О новой линейной неравновесной термодинамике //Тезисы докладов XII международной конференции Чебоксары 2004 г. - С. 127.
22. *Мамедов М.* Второе начало термодинамики - обратимость неравновесных

процессов // Standart, hil we howpsuzlyk. (Ашгабат) 2005. - № 1. - С. 31-32.

23. *Мамедов М.* Основы новой линейной неравновесной термодинамики //Тезисы пленарного доклада International Conference «Dynamical system modeling and Stability investigation». - Киев. - 2005. - С. 202.

24. *Мамедов М.* Taze suzykly denagramsyz termodinamika (на туркменском языке: «Новая линейная неравновесная термодинамика»). // ж. Türkmenistanda ylym we tehnika - 2005. - №12.-с. 28-35.

25. *Мамедов ММ., Галканов А.Г.* Теорема о минимуме производства энтропии и её следствия // Естественные и технические науки, 2006, № 1, с. 66-68.

26. *Мамедов М.М.* Принципиально новая математическая и физическая интерпретация второго начала термодинамики//Тезисы XI Международной научной конференции имени акад. М. Кравчука (НТУУ «КПИ»), г. Киев - 2006,18-20 мая. - С. 881.