

УДК 536.75



Мамедов М.М.

Мамедов М.М.

Физико-математический институт Академии наук Туркменистана,
ул. Туркменбашы шаёлы, 31, Ашгабат, Туркменистан

УНИВЕРСАЛЬНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ЭФФЕКТ ЗЕЕБЕКА

Согласно книге И. Пригожина и Д. Кондепуди «Современная термодинамика», в статье даётся описание эффекта Зеебека на основе линейной термодинамики Онзагера, в априорном предположении о том, что отличен от нуля только обобщённый поток теплоты. Более того, в таких ситуациях считается, что термодинамическая система находится вблизи равновесного состояния (линейный режим). Предлагается рассмотрение указанного эффекта в рамках универсальной неравновесной термодинамики, где показано, что ценность эффекта Зеебека состоит в подтверждении справедливости соотношений взаимности Онзагера благодаря тому, что отпадает необходимость допущений относительно близости к равновесному состоянию. Показано, что эффект является наглядным примером, подтверждающим адекватность универсальной неравновесной термодинамики. Далее излагается термодинамически-феноменологическое описание эффекта Зеебека на основе предлагаемой универсальной неравновесной термодинамики. Результаты свидетельствуют о том, что эффект Зеебека не только без экспериментов подтверждает справедливость соотношений взаимности Онзагера, но и абсурдность термодинамики Онзагера и принципа Пригожина о минимуме производства энтропии. Поскольку термодинамика Онзагера, будучи термодинамикой обратимых процессов, называется термодинамикой необратимых процессов, а также, согласно принципу Пригожина, минимум производства энтропии, будучи равным нулю, считается больше нуля.

Ключевые слова: универсальная неравновесная термодинамика, обратимость, необратимость, термодинамика Онзагера, принцип Пригожина, эффект Зеебека, соотношения взаимности Онзагера, производство энтропии, вечный двигатель, стационарный процесс, второе начало термодинамики, научная революция.

In conformity with a book by I. Prigogine and D. Kondepudi "Modern Thermodynamics", this paper describes the Seebeck effect based on Onsager's linear thermodynamics, on the a priori assumption that only a generalized heat flow is different from zero. Moreover, in such situations it is considered that a thermodynamic system is in close to equilibrium state (linear mode). It is proposed to consider the above effect in the framework of universal nonequilibrium thermodynamics, where it is shown that the importance of the Seebeck effect lies in confirming the validity of Onsager's reciprocity relations, since the necessity of making any assumptions as to proximity to equilibrium state is eliminated. The effect is shown to be an illustrative example confirming the adequacy of universal nonequilibrium thermodynamics. Next, a thermodynamically-phenomenological description of the Seebeck effect based on the proposed universal nonequilibrium thermodynamics is provided. The results testify that the Seebeck effect, without experiments, proves not only the validity of Onsager's reciprocity relations, but also the absurdity of Onsager's thermodynamics and of the Prigogine principle of minimum entropy production.

Onsager's thermodynamics is absurd because being thermodynamics of reversible processes is called thermodynamics of irreversible processes. And the Prigogine principle is absurd because minimum entropy production being equal to zero is considered to be more than zero.

Key words: universal nonequilibrium thermodynamics, reversibility, irreversibility, Onsager's thermodynamics, Prigogine principle, Seebeck effect, Onsager's reciprocity relations, entropy production, perpetual motion machine, steady-state process, the second law of thermodynamics, scientific revolution.

Введение

В книге «Современная термодинамика» И. Пригожина и Д. Кондепуди для иллюстрации приложений соотношения взаимности Онзагера рассматриваются подробно термоэлектрические эффекты и, в частности, эффект Зеебека [1].

В качестве первой иллюстрации они рассматривают термоэлектрические эффекты, при которых имеет место тепловой \vec{J}_q и электрический \vec{J}_e потоки в проводниках. В таком случае производство энтропии в единице объёма и связанные с ними линейные феноменологические законы записываются следующим образом [1]:

$$\sigma = \vec{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \vec{J}_e \cdot \frac{\vec{E}}{T}, \quad (1)$$

$$\vec{J}_q = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{qe} \frac{\vec{E}}{T}, \quad (2)$$

$$\vec{J}_e = L_{ee} \frac{\vec{E}}{T} + L_{eq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad (3)$$

где \vec{E} – напряженность электрического поля. Для одномерной системы, такой, как проводники, векторный характер \vec{J}_q и \vec{J}_e не играет роли, и оба потока могут рассматриваться как скаляры.

Чтобы связать коэффициенты L_{qq} и L_{ee} с теплопроводностью K и сопротивлением R , можно записать уравнения (2) и (3) в одномерной системе как:

$$J_q = -\frac{1}{T^2} L_{qq} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{qe} \frac{E}{T}, \quad (4)$$

$$J_e = L_{ee} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{eq} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (5)$$

Закон теплопроводности Фурье справедлив в отсутствие электрического поля, т.е. при $E = 0$. Сравнение выражения для теплопроводности

$$J_q = -\left(\frac{1}{T^2} \right) L_{qq} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6)$$

с законом Фурье

$$J_q = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (7)$$

приводит к соотношению

$$K = \frac{L_{qq}}{T^2}. \quad (8)$$

Чтобы найти соотношение между L_{ee} и сопротивлением R , заметим, что ЭДС определяется как

$$V = -\nabla\varphi = \int_0^l E dx \quad \text{или} \quad J_e l = \frac{L_{ee}}{T} V. \quad (9)$$

Сравнения этого уравнения с законом Ома

$$J_e = \frac{V}{R} \quad (10)$$

даёт
$$L_{ee} = T \frac{l}{R} = \frac{T}{r}, \quad (11)$$

где r – линейное удельное сопротивление. Поскольку

$$\vec{J}_e = \frac{\vec{E}}{\rho}, \quad (12)$$

где ρ – удельное сопротивление, сравнивая (5) при условии $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ с (12), получаем

$$L_{ee} = \frac{T}{\rho}. \quad (13)$$

В одномерной системе ρ заменяется на r .

В приведённых выше формулах поперёк коэффициенты L_{qe} и L_{eq} могут быть связаны также с экспериментально измеряемыми величинами.

Например, в эффекте Зеебека разность температур между двумя контактами в различных металлических проводниках порождает ЭДС. Эта ЭДС измеряется при нулевом токе, т.е. при $J_e = 0$. Для такой системы могут быть использованы уравнения (4) и (5). Полагая, что в (5) $J_e = 0$, получаем

$$0 = L_{ee} E T - L_{eq} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (14)$$

Чтобы установить связь между разностью температур ΔT контактов и порождённой ею ЭДС, ($\Delta\varphi = -\int E dx$), проинтегрируем это уравнение. Предполагая, что полное изменение ΔT мало, можно использовать приближение

$$\int T E dx \approx T \int E dx = -T \Delta\varphi, \quad (15)$$

тогда

$$L_{eq} = -L_{ee} T \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \right)_{J_e=0}. \quad (16)$$

Экспериментально измеряемый параметр – $(\Delta\varphi/\Delta T)_{J_e=0}$, называется термоэлектрической мощностью. Используя (16), можно связать коэффициент L_{eq} с измеряемыми величинами: коэффициентом L_{ee} , температурой T и термоэлектрической мощностью $-\Delta\varphi/\Delta T$.

Следует отметить, что формула (16) имеет смысл при линейном режиме, т.е. тогда, когда термоэлектрические эффекты исследуются в состояниях, близких к равновесию. Это означает, что коэффициенты L_{qq} , L_{ee} и т.д. могут считаться постоянными. Так как $T(x)$ – функция коор-

динаты x , то такое предположение, строго говоря, неверно. Поэтому формула (16) имеет смысл не только при $J_e = 0$, но и при $\partial T/\partial x \rightarrow 0$ [1, 2].

Описание эффекта Зеебека в рамках универсальной неравновесной термодинамики

Изложенное выше свидетельствует о том, что кроме всего прочего, эффект Зеебека имеет важное значения в экспериментальном подтверждении справедливости соотношения взаимности Онзагера [3], по крайней мере, вблизи равновесного состояния.

В рамках нашей универсальной неравновесной термодинамики, ценность эффекта Зеебека в подтверждении справедливости соотношения взаимности Онзагера существенно возрастает из-за того, что отпадает необходимость делать какие-либо допущения относительно близости к равновесному состоянию. Более того, эффект Зеебека является одним из наглядных примеров, подтверждающих адекватность нашей универсальной неравновесной термодинамики [4].

Теперь, чтобы наши утверждения относительно эффекта Зеебека не были голословными, будем интерпретировать эффект Зеебека с точки зрения универсальной неравновесной термодинамики. Иначе говоря, будем предлагать принципиально новое термодинамически-феноменологическое описание эффекта Зеебека на основе законов универсальной неравновесной термодинамики [5].

Для компактности записи уравнений (1) – (3) в одномерном случае, вводим следующие обозначения:

$$X_1 = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad X_2 = \frac{E}{T}. \quad (17)$$

Тогда они примут вид

$$\sigma = J_q X_1 + J_e X_2, \quad (18)$$

$$J_q = L_{qq} X_1 + L_{qe} X_2, \quad (19)$$

$$J_e = L_{eq} X_1 + L_{ee} X_2. \quad (20)$$

При этом назовем J_q и J_e обобщёнными потоками, а X_1 и X_2 – обобщёнными силами.

Согласно второму началу термодинамики, с учётом (19) и (20), соотношение (18) примет вид

$$\sigma = L_{qq} X_1^2 + (L_{qe} + L_{eq}) X_1 X_2 + L_{ee} X_2^2 \geq 0, \quad (21)$$

то есть в неравновесном состоянии термодинамической системы локальные значения производства энтропии (σ) неотрицательны. В рамках термодинамики Онзагера [3] и в книге [1] соотношение (21) заменено следующим:

$$\sigma = L_{qq} X_1^2 + (L_{qe} + L_{eq}) X_1 X_2 + L_{ee} X_2^2 > 0 \quad (22)$$

с наложением условия:

$$L_{qq} > 0, \quad L_{ee} > 0 \quad \text{и} \quad (L_{qe} + L_{eq})^2 < 4L_{qq}L_{ee}. \quad (23)$$

Тем самым, априори, раз и навсегда исключена возможность обращения в нуль производства энтропии (22) в неравновесных состояниях термодинамических систем, а также установлен запрет на возможность реализации вечного двигателя второго рода [4]. Корень зла заключается

в том, что до нас никому не удавалось математически и физически адекватно интерпретировать второе начало термодинамики, то есть, знак равенства в формуле (21) относили только к равновесному состоянию термодинамической системы. Тем самым второе начало термодинамики изначально было положено на прокрустово ложе необратимой термодинамики на основе соотношений (22) и (23) [6].

На самом деле, согласно универсальной неравновесной термодинамике, справедливость соотношения (21) предполагает выполнение следующих необходимых и достаточных условий [4]:

$$L_{qq} > 0, L_{ee} > 0 \text{ и } (L_{qe} + L_{eq})^2 - 4L_{qq}L_{ee} = 0. \quad (24)$$

Таким образом, соотношение (21) с условиями (24) представляет собой адекватную математическую модель второго начала термодинамики применительно к описанию неравновесных необратимых и обратимых состояний термодинамических систем с двумя обобщёнными потоками; при этом коэффициенты L_{qq} , L_{qe} , L_{eq} , L_{ee} в уравнениях (19) и (20) могут быть функциями интенсивных параметров термодинамической системы. Этот факт свидетельствует о том, что в рамках универсальной неравновесной термодинамики линейная обратимая и линейная необратимая термодинамика, а также нелинейная обратимая и нелинейная необратимая термодинамика представляются частными случаями универсальной неравновесной термодинамики [4]. Таким образом, оказывается, что обратимость, так же как и необратимость, является неотъемлемым атрибутом реальных неравновесных процессов. Иначе говоря, все стационарные неравновесные процессы переносов в термодинамических системах с двумя и более обобщёнными потоками являются обратимыми из-за того, что в таких ситуациях локальные значения производства энтропии в термодинамической системе равны нулю.

Поскольку в эффекте Зеебека процессы переноса электричества и теплоты являются стационарными, то неравновесный процесс является обратимым из-за обращения в нуль локальных значений производства энтропии (σ), то есть при

$$\sigma = J_q X_1 + J_e X_2 = 0 \quad (25)$$

или, с учётом (19) и (20),

$$\sigma = L_{qq} X_1^2 + (L_{qe} + L_{eq}) X_1 X_2 + L_{ee} X_2^2 = 0 \quad (26)$$

при условиях

$$L_{qq} > 0, L_{ee} > 0 \text{ и } (L_{qe} + L_{eq})^2 - 4L_{qq}L_{ee} = 0. \quad (27)$$

Соотношения (27) можно представить и так:

$$L_{qe} + L_{eq} = \pm 2\sqrt{L_{qq}L_{ee}}. \quad (28)$$

Дальнейший анализ показывает, что в (28) следует пренебрегать знаком минус перед корнем [7], тогда

$$L_{qe} + L_{eq} = 2\sqrt{L_{qq}L_{ee}}. \quad (29)$$

С учётом (29) соотношение (26) примет вид

$$\sigma = (X_1\sqrt{L_{qq}} + X_2\sqrt{L_{ee}})^2 = 0, \quad (30)$$

из чего следует, что

$$X_1\sqrt{L_{qq}} + X_2\sqrt{L_{ee}} = 0. \quad (31)$$

С учётом (31), уравнения (19) и (20) примут вид

$$J_q = \frac{1}{2}[L_{qe} - L_{eq}]X_2, \quad (32)$$

$$J_e = -\frac{1}{2}[L_{qe} - L_{eq}]X_1. \quad (33)$$

Если при этом выполняется соотношение взаимности Онзагера

$$L_{qe} = L_{eq}, \quad (34)$$

то потоки J_q и J_e обращаются в нуль, и наоборот. Более того, согласно соотношениям (32) и (33), даже при условии $J_e = 0$, соотношение взаимности Онзагера (34) выполняется и тепловой поток J_q обращается в нуль.

Таким образом, выполнение традиционного условия (14) в эффекте Зеебека [1] является безоговорочным подтверждением справедливости знаменитого соотношения взаимности Онзагера. В свою очередь, справедливость соотношения (34), согласно (32), (33) и (21), со всей очевидностью подтверждает абсурдность термодинамики Онзагера, так как в термодинамике Онзагера равны нулю не только локальные значения производства энтропии, но и потоки J_q и J_e .

Таким образом, изложенный здесь фундаментальный теоретический анализ эффекта Зеебека на основе его принципиально нового описания в рамках универсальной неравновесной термодинамики свидетельствует о том, что он подтверждает не только справедливость знаменитых соотношений взаимности Онзагера, но и абсурдность термодинамики Онзагера, а также принцип Пригожина о минимуме производства энтропии.

Термодинамика Онзагера абсурдна потому, что она, будучи термодинамикой обратимых процессов, вследствие выполнения соотношения взаимности Онзагера, называется термодинамикой необратимых процессов. Принцип Пригожина о минимуме производства энтропии является абсурдным из-за того, что минимум производства энтропии полагается большим нуля [8, 9], тогда как при стационарных процессах он равен нулю.

Заключение

Вышеизложенное свидетельствует о том, что учёные в области термодинамики, со времени сформулирования второго начала термодинамики Уильямом Томсоном и Рудольфом Клаузиусом, шли по неправильному пути развития неравновесной термодинамики из-за неумения математически и физически адекватно интерпретировать второе начало термодинамики. Это подтверждается также следующим высказыванием в Нобелевской лекции И. Пригожина: «И через сто пятьдесят лет после его формулировки второй закон термодинамики всё ещё представляется скорее программой, а не хорошо разработанной теорией в обычном смысле, так как ничего точного (кроме знака) о производстве энтропии не говорит. Даже область справедливости этого неравенства остаётся неопределённой».

Резюмируя изложенное, можно сказать, что наша универсальная неравновесная термодинамика и эффект Зеебека, взаимно дополняя друг-друга, открывают новую перспективу для развития неравновесной термодинамики на основе адекватной интерпретации второго начала. Классическая же линейная термодинамика необратимых процессов (линейная необратимая термодинамика Онзагера) является всего лишь линейной термодинамикой обратимых нерав-

новесных процессов, с нулевыми обобщёнными потоками. Таким образом, получается так, что благодаря знаменитому соотношению взаимности Онзагера человечество ещё не располагает даже линейной термодинамикой необратимых процессов, не говоря уж о нелинейной необратимой термодинамике. Образно говоря, развитие термодинамической науки в области неравновесной термодинамики затормозилось в течение более полутора веков благодаря использованию неверных интерпретаций второго начала термодинамики и соотношения взаимности Онзагера. Благодаря предложенному нами последовательному описанию на основе адекватной интерпретации второго начала термодинамики появилась реальная возможность впервые корректно и однозначно определить понятие обратимости. А именно: неравновесный процесс в термодинамической системе называется обратимым, если в системе локальные значения производства энтропии равны нулю; в противном случае процесс называется необратимым.

К классу термодинамических систем с нулевым производством энтропии относятся все термодинамические системы, находящиеся в стационарном неравновесном состоянии, поэтому все стационарные неравновесные процессы являются обратимыми процессами, а все остальные неравновесные процессы – необратимы. Согласно такому определению обратимых и необратимых процессов, любой двигатель, работающий в стационарном режиме, представляет собой вечный двигатель второго рода, поскольку в таком режиме локальные значения производства энтропии в нем равны нулю. В связи с этим существующий запрет на вечный двигатель второго рода снимается. То есть, отныне, не может быть никакой речи о запрете вечного двигателя второго рода в рамках универсальной неравновесной термодинамики [10].

Следовательно, наша универсальная неравновесная термодинамика является научной революцией не только в неравновесной термодинамике, но и в сложившемся веками мировоззрении человечества [4, 5].

В связи с изложенным, отныне не может быть и речи об использовании классической линейной неравновесной термодинамики, основанной на соотношении взаимности Онзагера, для решения различного рода задач теоретического и практического характера из области термодинамики необратимых процессов.

Выводы

1. Традиционное количественное описание эффекта Зеебека в рамках термодинамики Онзагера неверно при больших значениях градиентов потенциалов переноса.
2. Обычно эффект Зеебека имеет важное значение в экспериментальном подтверждении справедливости соотношений взаимности Онзагера только вблизи равновесного состояния.
3. В рамках универсальной термодинамики эффект Зеебека подтверждает справедливость соотношений взаимности Онзагера не накладывая никаких ограничений на величины градиентов потенциалов переноса.
4. В рамках универсальной термодинамики все стационарные неравновесные процессы являются обратимыми, а все остальные неравновесные процессы являются необратимыми.
5. Любой двигатель, работающий в стационарном режиме, представляет собой вечный двигатель второго рода, вследствие того, что в таком режиме локальные значения производства энтропии в нем равны нулю. В рамках универсальной термодинамики запрет на вечный двигатель второго рода снимается.

Литература

1. Пригожин И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
2. D.G. Miller, Thermodynamics of Irreversible Processes, *Chem.Rev.* 60, 15 – 37 (1960).
3. L. Onzager, Reciprocal Relations in Irreversible Processes, *I. Phys. Rev.* 37, 405 – 426 (1931).
4. Мамедов М.М. Основы универсальной неравновесной термодинамики / М.М. Мамедов, Б.М. Мамедов // Актуальные проблемы современной науки. – 2012. – № 1. – С. 115 – 118.
5. Мамедов М.М. Законы универсальной неравновесной термодинамики / М.М. Мамедов, Б.М. Мамедов // Актуальные проблемы современной науки. – 2012. – № 5. – С. 133 – 137.
6. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов / Р. Хаазе. – М.: Мир, 1967. – 544 с.
7. Мамедов М.М. Новая линейная неравновесная термодинамика – предполагаемое научное открытие революционного характера / М.М. Мамедов // Естественные и технические науки. – 2006. – № 4. – С. 56 – 62.
8. Мамедов М.М. Доказательство абсурдности термодинамики Онзагера на основе экспериментальных данных / М.М. Мамедов, Б.М. Мамедов // Актуальные проблемы современной науки. – 2012. – № 3. – С. 175 – 179.
9. Мамедов М.М. Неверность традиционного доказательства принципа Пригожина о минимуме производства энтропии / М.М. Мамедов // Письма в ЖТФ. – 2003. – Том 29, Вып. 8. – С. 69 – 71.
10. Мамедов М.М. Универсальная неравновесная термодинамика и принципиально новая научная концепция о вечном двигателе второго рода (в порядке дискуссии) / М.М. Мамедов // Сборник докладов XIII Межгосударственного семинара (ноябрь 2012г.) «Термоэлектрики и их применения». Санкт-Петербург. – 2013. – С. 220 – 225.

Поступила в редакцию 22.04.2013.