

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ И ПРИНЦИП ИХ АДДИТИВНОСТИ

Д.т.н., проф. В.Эткин

Обоснована целесообразность введения понятия парциальной энергии каждой степени свободы поливариантной системы и их аналитические выражения как произведения интенсивного и экстенсивного параметра состояния. Показано, что энергия системы равна сумме парциальных энергий всех ее степеней свободы. Обсуждены специфические свойства и нетривиальные следствия введения понятия парциальной энергии

1. Введение. В предыдущей статье [1] было предложено физико-математическое определение (полной) энергии как наиболее общей функции состояния системы, характеризующей её способность совершать любую работу – упорядоченную и неупорядоченную, внешнюю и внутреннюю, полезную и диссипативную, механическую и немеханическую. Возвращение энергии близкого к изначальному смысла всех действий, которые может оказать система на окружающие тела, устраняет неопределенность этого понятия, делавшую закон сохранения энергии лишь «формулой для расчета определенных численных величин» [2]. Достигнуто это было благодаря различению упорядоченной и неупорядоченной работы и отказу от противопоставления теплообмена неупорядоченной работе.

Рассмотрим теперь вопрос о составляющих полной энергии. Классическая термодинамика, как известно, рассматривала исключительно однородные (внутренне равновесные) системы и оперировала понятием их внутренней энергии U , не подразделяя ее по формам энергии на составляющие. В частности, для достаточно общего случая открытых термомеханических систем, обменивающихся k -ми веществами с окружающей средой, объединенное уравнение ее 1-го и 2-го начал имеет форму соотношения Гиббса [3]:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (1)$$

где T , p , μ_k – абсолютная температура, абсолютное давление и химический потенциал k -го вещества; S , V , N_k – энтропия, объем и числа молей k -х веществ. Члены правой части этого выражения описывают равновесный энергообмен системы с окружающей средой (теплообмен, массообмен, объемную деформацию и диффузию k -х веществ через границы системы).

Приложение этого уравнения к равновесным (бездиссипативным) циклическим процессам в закрытых системах постоянного состава ($dN_k = 0$) приводит к соотношению

$$\oint dU = \oint TdS - \oint pdV = 0, \quad (2)$$

которое отражало сохранение энергии при взаимопревращении тепла $Q = \oint TdS$, полученного тепловой машиной в циклическом процессе, и совершаемой ею работы $W = \oint pdV$, и позволяло установить некоторые закономерности этого процесса, состоящие в необходимости изменения температуры и давления рабочего тела в этом процессе (без чего $Q = \oint TdS = 0$ и $W = \oint pdV = 0$).

Однако соотношение (1) ничего не говорит о неизбежности взаимопревращений энергии в нециклических процессах, поскольку процессы теплообмена и расширения в принципе независимы и вполне могут протекать поочередно, вызывая не сводимые друг к другу изменения состояния системы. В связи с этим остается нерешенной задача выявления и описания процессов взаимопревращения различных форм энергии в более общем случае нециклических процессов. Шагом на этом пути является введение понятия парци-

альной (от лат. *partialis* – частичный) энергии любой из присущих системе степеней ее свободы.

2. Понятие парциальной энергии поливариантных систем. Необходимость введения понятия парциальной энергии обусловлена тем, что одной и той же форме энергии в уравнении (1) могут соответствовать несколько его членов. Например, химической энергии, характеризующейся энергией Гиббса $G = \sum_k \mu_k N_k$, соответствуют $k = 1, 2, \dots, K$ внутренних парциальных энергий компонентов химически реагирующей смеси $\mu_k N_k$. Понятию энергии упругой или пластической деформации соответствуют несколько видов деформации: линейной, сдвиговой, объемной, кручения. Кинетической и магнитной энергии в анизотропных средах соответствуют три независимые декартовы компоненты векторов скорости \mathbf{v} и магнитной индукции \mathbf{B} , и т.д. В результате число степеней свободы системы и соответствующих им парциальных энергий далеко не всегда соответствует числу физических форм движения (взаимодействия). В этих и подобных им случаях введение парциальных энергий, подобно парциальным давлениям в законе Дальтона, облегчает понимание процессов их взаимопревращения.

С этой целью рассмотрим достаточно общий случай открытых многокомпонентных систем, для которых справедливо уравнение (1) и классическое соотношение Гиббса-Дюгема [3]:

$$SdT - Vdp + \sum_k N_k d\mu_k = 0. \quad (3)$$

Суммируя (1) и (3), находим:

$$dU = d(TS) - d(pV) + \sum_k d(\mu_k N_k). \quad (4)$$

Интегрирование этого выражения от некоторого значения U_0 , соответствующего состоянию с $T, p = 0$, приводит к представлению внутренней энергии в виде суммы парциальных энергий ее составляющих:

$$U = TS + (U_0 - pV) + \sum_k \mu_k N_k. \quad (5)$$

Входящие в это выражение составляющие внутренней энергии и есть те самые парциальные энергии U_i , о которых говорилось выше. Величина TS известна из классической термодинамики как «связанная энергия» Гельмгольца [3]. Принимая во внимание ее связь с теплотой, целесообразно назвать ее более определенно *парциальной тепловой энергией* U_T . Непротиворечивость такого определения показано в [4]. Член $U_0 - pV$ характеризует ту часть внутренней энергии, которая зависит от расстояния между частицами (атомами, молекулами), составляющими систему, т.е. относится к потенциальной энергии их взаимодействию. Вопреки молекулярно-кинетической модели идеального газа, эта энергия отлична от нуля и для тел, находящихся в так называемом «идеально-газовом состоянии» (подчиняющемся уравнению Клапейрона $pV = RT$), что подтверждается фактом протекания в нем химических реакций. Ее целесообразно назвать *парциальной энергией давления* U_p . При этом U_0 имеет смысл внутренней атомной, ядерной и т.п. энергии, которая сохраняется у газа при $p = 0$, когда расстояние между частицами газа таково, что силы притяжения и отталкивания между ними уравновешиваются. Согласно (6), эта часть энергии также возрастает по мере сжатия системы ($dV < 0$), требующего, как известно, затраты некоторой работы. Тем самым устраняется не имеющее физического смысла отрицательное значение слагаемого $-pV$, принимаемого обычно за внешнюю потенциальную энергию давления. Член $\sum_k \mu_k N_k$ известен как энергия Гиббса, убыль которой определяет работу изобарно-изотермических химических реакций. Поэтому его целесообразно назвать *парциальной химической энергией* и обозначить через U_x . Продвигаясь в этом направлении,

можно выделить также атомную и ядерную парциальную энергию. Однако поскольку это выходит за рамки настоящей статьи, ограничимся записью

$$U = U_\tau + U_p + U_x + \dots = \sum_i U_i. \quad (6)$$

Предложенный здесь подход применим и к слагаемым внешней энергии системы E . Таким путем может быть введена, в частности, парциальная энергия упругой деформации $\mathcal{E}_d = \sigma D$, парциальная гравитационная энергия $\mathcal{E}_g = M\psi_g$, парциальная электростатическая (электрическая) энергия $\mathcal{E}_e = \varphi\Theta_e$ и парциальная электродинамическая (магнитная) $\mathcal{E}_m = \mu B$. Все названные формы энергии имеют единое математическое выражение $E_i = \psi_i\Theta_i$ как произведение экстенсивных Θ_i и интенсивных ψ_i параметров, таких как напряжение σ и деформация D , масса M и потенциал ψ_g гравитационного поля, заряд Θ_e и электрический потенциал области φ , модули τ и B магнитного момента τ индукции \mathbf{B} . Такую же форму $E_k = P_k w_k$ можно придать и удвоенной кинетической энергии диффузии k -х компонентов системы [5], выразив ее в виде произведения модулей его импульса \mathbf{P}_k и относительной скорости w_k . Непротиворечивость такого (единого с другими формами энергии) представления кинетической энергии будет показана ниже. Таким образом, и в поливариантных системах, совершающих работу за счет убыли не только внутренней U , но и внешней E энергии, их полную энергию $\mathcal{E} = E + U$ можно представить в виде:

$$\mathcal{E} = \sum_i \mathcal{E}_i = \sum_i \psi_i \Theta_i; \quad d\mathcal{E} = \sum_i d\mathcal{E}_i = \sum_i d(\psi_i \Theta_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (7)$$

Согласно (7), энергия поливариантной системы равна сумме парциальных энергий всех ее степеней свободы. Это положение составляет содержание предложенного в этой статье «принципа аддитивности парциальных энергий». Полезность его выявляется при анализе сущности сложных физико-химических процессов [4].

В частности, отсюда, следует, что принятая в неравновесной термодинамике [5] форма обобщения уравнения 1-го и 2-го начал классической термодинамики

$$d\mathcal{E} = \sum_i \psi_i d\Theta_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

является неполной, поскольку в соответствии с (7)

$$d\mathcal{E} = \sum_i \psi_i d\Theta_i + \sum_i \Theta_i d\psi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (9)$$

Это уравнение переходит в (8) лишь при условии $\psi_i = \psi_i(t)$, когда соотношение Гиббса-Дюгема сохраняет силу и при его обобщении на поливариантные системы:

$$\sum_i \Theta_i d\psi_i(t) = 0. \quad (10)$$

Однако в неоднородных системах, когда потенциалы ψ_i становятся функцией не только времени, но и пространственных координат \mathbf{r} , это соотношение явным образом нарушается. Это становится особенно очевидным, когда рассматриваются системы, находящиеся во внешних силовых полях. Такие системы неравновесны, в чем несложно убедиться, наблюдая векторные процессы поляризации или намагничивания при введении их в электрическое или магнитное поле, или же процессы релаксации при удалении их из этих полей (изоляции системы). При этом даже в квазистатических (бесконечно медленных) процессах потенциалы остаются функциями пространственных координат $\psi_i = \psi_i(\mathbf{r})$, так что их дифференциал принимает вид:

$$d\psi_i(\mathbf{r}) = (d\mathbf{r}, \nabla)\psi_i = -\Theta_i^{-1} \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}, \quad (11)$$

где $\Theta_i^{-1}\mathbf{F}_i = -\nabla\psi_i$ – удельные (отнесенные к Θ_i) значения сил \mathbf{F}_i в их обычном (ньютоновском) понимании. В теории необратимых процессов [5] они называются («термодинамическими силами в энергетическом представлении») и выражаются отрицательными градиентами обобщенных потенциалов ψ_i . В таком случае вместо (10) имеем:

$$-\sum_i \Theta_i d\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (12)$$

Отсюда следует, что объединенное уравнение 1-го и 2-го начал термодинамики для неоднородных систем должно быть дополнено слагаемыми правой части (12), ответственными за так называемую «техническую» (упорядоченную) работу $dW_i^T = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}$ [6]:

$$d\mathcal{E} = \sum_i \psi_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (13)$$

Тем самым подтверждается данный ранее вывод основного уравнения энергодинамики неоднородных сред, основанный на доказательстве наличия у них дополнительных степеней свободы [4].

3. Обсуждение результатов. Введение понятия парциальной энергии полезно во многих отношениях. Прежде всего, обнаруживается наличие у каждого вида энергии интенсивных ψ_i и экстенсивных Θ_i свойств, что позволяет охарактеризовать его как с количественной, так и качественной стороны. Это обстоятельство вскрывает, например, неполноту описания лучистой энергии в квантовой механике, где энергия фотона определяется произведением постоянной Планка h на его частоту ν , т.е. характеризуется только одной переменной. Это противоречит классической волновой теории, где доказывалось, что плотность энергии волны $\rho_v = \rho A^2 \nu^2 / 2$, т.е. определяется как ее амплитудой A , так и частотой ν [7].

Далее, становится ясно, что изменение $d\mathcal{E}_i$ любой парциальной энергии может осуществляться двояким образом:

$$d\mathcal{E}_i = \psi_i d\Theta_i + \Theta_i d\psi_i = \text{const}. \quad (14)$$

Как известно, изменение любого параметра состояния, в том числе \mathcal{E}_i , не зависит от того, каким путем пришла система в это состояние. Это означает, что величину \mathcal{E}_i можно найти, интегрируя выражение (14) от некоторого состояния $\mathcal{E}_{i0} = 0$ сначала по Θ_i при $\psi_i = \text{const}$, а затем по ψ_i при $\Theta_i = \text{const}$. Первый путь, при котором пополнение парциальной энергии осуществляется лишь за счет увеличения количества материального носителя Θ_i данной формы движения (для краткости – энергоносителя), является *экстенсивным*. Другой путь, напротив, *интенсивный*, затрагивающий только уровень ψ_i энергии данной формы. Эти два пути, как показано в [4], отнюдь не равноценны: первый характеризует перенос энергии без изменения ее формы, второй – превращение энергии из одной формы в другую.

В-третьих, выясняется, что не только энергия \mathcal{E} в целом, но и каждая ее составляющая $d\mathcal{E}_i = \psi_i \Theta_i$ является сугубо положительной величиной. Это обстоятельство вынуждает критически отнестись к введению в естествознание лишнего физического смысла понятия отрицательной энергии [1].

В-четвертых, положительная определенность парциальной энергии исключает возможность квантования уровней энергии на основе уравнения Шрёдингера, поскольку дискретные решения этого уравнения возможны только при отрицательных собственных значениях энергии объекта [8].

В-пятых, понятие парциальной энергии позволяет вскрыть физический смысл соотношения Гиббса-Дюгема (3) и (10), которое отражает закон сохранения энергии при ее внутренних превращениях из одной формы в другую.

Наконец, различие упорядоченных и неупорядоченных форм парциальной энергии позволяет обнаружить возможность «стимулированного» внешней работой преобразования неупорядоченных форм энергии в упорядоченные, что выходит за рамки 2-го начала термодинамики. Действительно, поскольку работа dW_w ускорения многокомпонентной системы определяется выражением

$$dW_w = \sum_k \mathbf{w}_k \cdot d\mathbf{P}_k = \sum_k d(\mathbf{w}_k \cdot \mathbf{P}_k) - \sum_k \mathbf{P}_k \cdot d\mathbf{w}_k, \quad (15)$$

то в соответствии с (7) парциальная кинетическая энергия k -го компонента $E_k = \mathbf{w}_k \cdot \mathbf{P}_k$, так что в соотношении Гиббса-Дюгема (10) наряду с другими членами $\Theta_i d\psi_i$ войдет слагаемое $\sum_k \mathbf{P}_k \cdot d\mathbf{w}_k$:

$$\sum_{i-k} \Theta_i d\psi_i + \sum_k \mathbf{P}_k \cdot d\mathbf{w}_k = 0. \quad (16)$$

Согласно этому выражению, при совершении над системой работы ускорения макроскопических частей системы ($d\mathbf{w}_k > 0$) все другие формы энергии системы вырождаются ($d\psi_i < 0$) и при достижении предельной скорости $w_k = c$ исчезают полностью. Для СТО это означает неизбежность вырождения всех форм внутренней энергии тела по мере его ускорения до скорости света, т.е. превращение вещества в эфир [9].

Литература

1. Эткин В.А. Устранение неопределенности понятия энергии.
<http://new-idea.kulichki.net/> 24.07.2014.
2. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т.5., М.: Наука, 1977.
3. Базаров И.П. Термодинамика. Изд. 4-е. М., «Высшая школа», 1991.
4. Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии).- СПб, «Наука», 2008.- 409 с.
5. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. - М., «Мир», 1974
6. Эткин В.А. Энергия упорядоченная и неупорядоченная.
<http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/10904.html>. 24.02.2011
7. Эткин В.А. О потенциале и движущей силе лучистого теплообмена. //Вестник Дома ученых Хайфы, 2010.–Т.20. – С.2-6.
8. Эткин В.А. Термодинамический вывод уравнения Шрёдингера.
http://samlib.ru/editors/e/etkin_w_a/shtml.08.12.2004.
9. Эткин В.А. О единой природе всех взаимодействий.
<http://www.sciteclibrary.ru/catalog/pages/13945.html>. 17.07.2014.