

# ОСОБЕННОСТИ ПРИНЦИПОВ КВАНТОВОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРИ ОПИСАНИИ РЕАЛЬНЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

А.В. Булыга

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси,  
17, П. Бровка, 220072, г. Минск, mail to: [bulyha@tut.by](mailto:bulyha@tut.by)

**Резюме.** С позиций современной квантовой физики анализируются исходные положения, принципы и границы применения классической равновесной и неравновесной термодинамики, направленной на решение прикладной проблемы переноса и преобразования теплоты в работу. Дискретные свойства *реальных неравновесных* процессов переноса-преобразования *внутренней энергии* в открытых системах нейтральных и/или заряженных частиц изучены на модели разреженного газа при *стационарной сильно неравновесной* теплопроводности и при термоэлектронной эмиссии.

1. **Введение.** Современное состояние термодинамики, начало которой положил С. Карно (1824), и тенденции ее развития достаточно полно отражены в книгах [1-5]. В работе «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» [1, 2], Карно придерживался *закона сохранения энергии*  $U$ , отражая уровень калориметрических измерений того времен и представлений об *обратимости* процессов преобразования силы, т. е. работы  $W$  в *теплоту*  $Q$  и теплоты в *работу*,  $Q = W$ . Он считал излишним объяснять: что такое теплота, температура  $T$  и близкие к ним понятия, но был последователен в применении двух разных определений теплоты (*теплорода*), как невесомого вещества при описании мысленных круговых циклов. Тепловое состояние рабочих тел тепловых машин Карно определял термином “*chaleur*”, а круговой процесс преобразования их теплоты в работу при КПД,  $\eta_k = 1 - T_x / T_n$ , термином “*calorique*”, где  $T_x$ ,  $T_n$  – температуры холодильников и нагревателей таких машин. Но для восстановления равновесия *теплорода* “*calorique*” в каждом цикле действия этих машин нужно было *добывать холод* с затратой *работы*  $W$ .

После экспериментального определения Д. Джоулем [2] механического эквивалента теплоты Р. Клаузиус (1850) и В. Томсон (1851) сформулировали первое и второе начала термодинамики, заменив модели *теплорода* обобщенной энергетической моделью теплоты. Это *расширило границы* применения закона сохранения энергии  $U$  описанием *необратимых* неравновесных процессов *калорической эквивалентностью* преобразованной работы  $W$  в *теплоту*  $Q$ , при *частичном* ее преобразовании в *работу*, как *первого начала* термодинамики,

$$dQ = dU + dW. \quad (1)$$

В уравнении (1) взаимно зависимые при неравновесных процессах элементы  $dQ$  и  $dW$  были не полными дифференциалами, что привело к неравенству *второго начала* термодинамики,

$$dQ \leq T dS, \quad (2)$$

компенсирующего *неполноту* преобразования теплоты в работу не полным дифференциалом  $dS$  возрастающей энтропии  $S$ , но при  $dQ = T dS$  для квазистатических обратимых процессов. В итоге объединенные первое и второе *начала* термодинамики имели вид [1,2],

$$T dS \geq dU + dW, \quad (3)$$

где  $dU$  - полный дифференциал при равновесных и неравновесных *круговых* процессах, независимо от предсказанной Томсоном и Клаузиусом *деградации* энергии.

2. Дальнейшее развитие теории теплоты [3] определяло описание квазистатических процессов в термодинамике и процессов конечной скорости распространения теплоты, как в феноменологическом законе теплопроводности Ж. Фурье (1822),  $q = -\lambda \nabla T$ ,  $\lambda$  [вт/м·град], о плотности теплового потока. К. Каратеодори (1909) и М. Борн (1920) показали преимущества аксиоматического описания обратимых квазистатических процессов при адиабатической недостижимости реальных процессов [2,4]. В них отношение к традиционному изложению термодинамики выражено ключевой фразой Борна: «*Неизбежна критика классических доказательств, но это не означает принижения великолепных достижений мастеров науки, чья интуиция вывела нас на верный путь; нужно только отвести в сторону мусор, который не отважилась удалить чересчур почтительная традиционность*» [4].

Новое дополнение ко второму началу термодинамики изолированных систем [1,2], расширяющее область их применения, внес И. Пригожин [3,5] постулатом А. Эддингтона о стреле времени, которое привело термодинамику к определению стратегии исследований не только в физике и химии, но и в смежных с ними науках, включая биологию. Но в отличие от закона сохранения потока энергии,  $\partial u / \partial t + \text{div} (v u) = 0$ , уравнение для потока энтропии  $\rho s$ ,

$$d(\rho s) / dt = \partial(\rho s) / \partial t + \text{div} (\rho s v) = 0, \quad (4)$$

не было законом ее сохранения [3] из-за первого члена правой части (4), выражающего скорость возрастания энтропии и равного нулю только для обратимых процессов.

Переход от неравенства (2) к уравнению (4), выражающего детерминированный закон возрастания энтропии, не решает проблемы обратимости реальных процессов, основанных и на *аксиомах* недостижимости: адиабатической и локального термодинамического равновесия (ЛТР) реальных систем. Неоспоримость этих аксиом при невозможности создания идеальной тепловой изоляции реальных систем позволяет решить проблему *обратимости* реальных процессов, удовлетворяя закону сохранения *внутренней энергии неравновесных систем*.

Цель этой работы состоит в возврате к решению проблемы Карно по *обратимому* преобразованию теплоты в *работу*, в рамках исходных положений и принципов квантовой термодинамики реальных процессов (КТРП) открытых систем нейтральных и заряженных частиц. Ее исходные положения – аксиомы адиабатической и ЛТР недостижимости реальных процессов, передача энергии упорядоченными и неупорядоченными *способами* с разными скоростями их распространения в пространстве и во времени при температуре,  $T = T_h + F$ , где  $T_h$ ,  $F$  - ее равновесная часть и неравновесная, ответственные за передачу теплоты и работы.

Аксиомы недостижимости адиабатической и ЛТР не противоречат закону возрастания энтропии, а только уточняют его и составляющие закона сохранения внутренней энергии систем, указывая на ее еще не учтенные источники. Первый принцип КТРП, как *закон сохранения потока внутренней энергии* реальных систем, формулируется точными уравнениями в *полных дифференциалах*. Второй, *независимый* от него принцип – *закон преобразования потока внутренней энергии* путем отбора из реальных систем *заложенной* при недостижимости их ЛТР *полезной работы* и оптимизации управления круговыми макро процессами, в сочетании с микроскопическим чередованием квантов работы и теплоты.

Принципы КТРП уточняют и дополняют принципы классической и неравновесной термодинамики, теории теплопроводности, термоэлектронной эмиссии и статистические методы, разработанные Френкелем [6] и Власовым [7]. Например, данные монографии [6] о поведении энтропии систем при определении элемента фазового пространства  $\Delta \Gamma$ , с учетом и без учета влияния сил взаимодействия между его частицами, стали определяющими. Они показали, что *H*-теорема Больцмана, доказанная для модели частиц типа твердых упругих сфер, может обосновывать процессы, удовлетворяющие закону возрастания энтропии. Для

оценки влияния вида потенциала взаимодействия атомных частиц реальных систем на изменение в них энтропии использовались модели твердых упругих сфер и электронов, с кулоновским потенциалом взаимодействия и функцией распределения неразличимых между собой частиц,  $f(r, v, w, \omega, \dots, \tau)$ , удовлетворяющей закону сохранения Власова [7],

$$\partial f / \partial \tau + \operatorname{div}_r v f + \operatorname{div}_v w f + \operatorname{div}_w \omega f + \dots = 0, \quad (5)$$

где  $\tau, r, v, w, \dots$  – время, координаты частиц, их скорости и ускорения первого порядка.

3. Выводы, полученные по результатам анализа: начала *эволюции* теории реальных тепловых процессов [1-8], аксиомы недостижимости ЛТР [9-14] и принципов КТРП [15-17].

3.1. Достоинство теории Карно в его рекомендации ограничить использование запасов энергии Земли, повышающего температуру ее поверхности, как «холодильника» тепловых машин, а заслуга Томсона и Клаузиуса – в предсказании, которое с рекомендацией Карно согласуется, но основывается на их интуиции о деградации энергии с повышением энтропии.

3.2. Теория Карно, основанная на законе *сохранения* энергии и обратимости тепловых процессов, не противоречит *калорической* эквивалентности теплоты и работы, которая в законе возрастания энтропии приближенно компенсируется деградацией энергии, а в КТРП дает точную величину «деградированной» энергии в другом *близком* месте и/или времени.

3.3. Обратимость реальных *процессов*: тепловых, элетромагнитных или процессов более тонкой структуры, КТРП допускает только при полном наборе источников *внутренней* энергии неравновесных систем с характерной для них дискретностью энергии.

3.4. Основанная на законе сохранения *внутренней энергии* КТРП учитывает полный набор ее источников для объяснения механизма кинетических эффектов твердых тел, в том числе температурные зависимости их коэффициентов теплопроводности и работы выхода.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Сб.: Второе начало термодинамики. ГТТЛ, М. (1934).
- [2] Я.М. Гельфер. История и методология термодинамики и статистической физики. Т. I. М. (1969).
- [3] К. Денбиг. Термодинамика стационарных необратимых процессов. М. (1954).
- [4] М. Борн. Размышления и воспоминания физика, М., (1977). - С. 92.
- [5] И. Пригожин, Д. Кандеупди. Современная термодинамика, от тепловых двигателей до диссипативных структур. М. (2002).
- [6] Я.И. Френкель. Статистическая физика. АН СССР, М. – Л. (1948). – С. 138.
- [7] А.А. Власов. Статистические функции распределения.. М. (1966).
- [8] А.В. Булыга. Полупроводниковые теплоэлектрические вакуумметры. М. (1966).
- [9] А.В. Булыга. ИФЖ – Т. 15, № 3 (1968).
- [10] P. Vernotte. Comptes rendus Acad. Sci. 245 (1958).– P. 3154.
- [11] А.В. Булыга. Доклады АН БССР. – Т. 14, № 12. (1970).
- [12] А.В. Булыга. Известия АН БССР. Серия ф.-м. н. № 5. (1971); № 4. (1976); № 2. (1978).
- [13] А.В. Булыга. Доклады АН БССР. – Т. 27, № 6; № 9. (1983). - Т. 34, № 3. (1990).
- [14] А.В. Булыга. Сб.: Термодинамика необрат. процессов. М. (1987).- С. 24; (1992).- С. 39.
- [15] A.V. Bulyga. Proc. of 9<sup>th</sup>, 10<sup>th</sup> and 11<sup>th</sup> Annual Seminar: Nonlinear Phenomena in Complex Systems. Institute of Physics, Minsk. (2000) – P. 331; (2001) - P. 96; (2002) – P. 69.
- [16] А.В. Булыга, В.Б. Шипило, К.И. Янушкевич. Отчет ИФТТП НАНБ Бел–Рос. Проект № Ф 99Р–068, рег. № 20003204 БелИСА, Мн. (2002).
- [17] А.В. Булыга. ФТТ–203. Актуальные проблемы физики твердого тела. Тез. докладов. Минск (2003).