

01

Неверность традиционного доказательства принципа Пригожина о минимуме производства энтропии

© М.М. Мамедов

Центр физико-математических исследований при Туркменском
государственном университете им. Магтымгулы, Ашгабат
E-mail: Nazarov@online.tm

Поступило в Редакцию 18 ноября 2002 г.

Показана неверность традиционного доказательства принципа Пригожина о минимуме производства энтропии.

Оказывается, что принцип Пригожина при выполнении соотношений взаимности Онзагера справедлив в том и только в том случае, если обобщенные термодинамические потоки одновременно равны нулю при неравных нулю значениях обобщенных термодинамических сил.

Со времени провозглашения И. Пригожиным принципа о минимуме производства энтропии (1945 г.) прошло более полувека. Тем не менее до сих пор в научно-технической и учебной литературе используется в той или иной модификации неверное доказательство его, впервые (1945) предложенное Пригожиным [1].

Здесь приводим его (с заменой индексов, обозначенных через T и M , соответственно на 1 и 2) в полном содержании.

Рассмотрим нарастание S как процесс, соответствующий переносу вещества и энергии между двумя фазами с разной температурой. В этом случае

$$\frac{d_i S}{dt} = J_1 X_1 + J_2 X_2 > 0, \quad (1)$$

а феноменологическими уравнениями будут

$$J_1 = \gamma_{11} X_1 + \gamma_{12} X_2, \quad (2)$$

$$J_2 = \gamma_{21} X_1 + \gamma_{22} X_2. \quad (3)$$

Для стационарного состояния

$$J_2 = \gamma_{21} X_1 + \gamma_{22} X_2 = 0. \quad (4)$$

С учетом $\gamma_{12} = \gamma_{21}$ из (1):

$$\frac{d_i S}{dt} = \gamma_{11} X_1^2 + 2\gamma_{21} X_1 X_2 + \gamma_{22} X_2^2 > 0 \quad (5)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial X_2} \left(\frac{d_i S}{dt} \right)_{X_1} = 2(\gamma_{21} X_1 + \gamma_{22} X_2) = 2J_2 = 0. \quad (6)$$

Два условия:

$$J_2 = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial X_1} \left(\frac{d_i S}{dt} \right)_{X_1} = 0 \quad (7)$$

полностью эквивалентны.

Теперь критически проанализируем это доказательство.

Во-первых, отметим, что, вообще говоря, соотношение (1) необходимо заменить более полноценным соотношением

$$\frac{d_i S}{dt} = J_1 X_1 + J_2 X_2 \geq 0. \quad (8)$$

Во-вторых, если рассуждать корректно, то для стационарного состояния (4) с учетом $\gamma_{12} = \gamma_{21}$ из (8) имеем:

$$\frac{d_i S}{dt} = \gamma_{11} X_1^2 + 2\gamma_{21} X_1 X_2 + \gamma_{22} X_2^2 = \frac{\gamma_{22}(\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{21}^2)}{\gamma_{21}^2} X_2^2 \quad (9)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial X_2} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = \frac{2\gamma_{22}(\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{21}^2)}{\gamma_{21}^2} X_2. \quad (10)$$

Таким образом, нетрудно убедиться, что с учетом (10) условия (7) не являются полностью эквивалентными. На самом деле при $\gamma_{22} > 0$ и $\gamma_{21} \neq 0$ с учетом (10) полностью эквивалентными являются следующие условия:

$$J_1 = 0, \quad J_2 = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial X_2} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = 0. \quad (11)$$

Согласно (10), из условия

$$\frac{\partial}{\partial X_2} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = 0 \quad (12)$$

при $\gamma_{22} > 0$ и $\gamma_{21} \neq 0$ следует условие

$$\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{21}^2 = 0, \quad (13)$$

поэтому, чтобы обеспечить существование нетривиального решения системы уравнений (2) и (3) при $\gamma_{12} = \gamma_{21}$, необходимо и достаточно выполнение условий

$$J_1 = 0 \quad \text{и} \quad J_2 = 0. \quad (14)$$

Из (14) следует, что при выполнении соотношений взаимности Онзагера принцип Пригожина справедлив в том и только в том случае, если обобщенные термодинамические потоки одновременно равны нулю при неравных нулю значениях обобщенных термодинамических сил.

Проведенный анализ можно выполнить и в общем случае, когда число обобщенных термодинамических потоков равно n , на основе теории матриц и определителей.

Значит, традиционное доказательство принципа Пригожина о том, что в стационарном состоянии сложной линейной диссипативной системы производство энтропии минимально и неравно нулю, является неверным.

Таким образом, принцип Пригожина является неверным в его традиционной интерпретации, т. е. в стационарном состоянии линейной диссипативной системы производство энтропии, являясь минимальным, не может быть отличным от нуля.

Список литературы

- [1] *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960.