

УДК 536.75

Мамедов М.М.



Мамедов М.М.

Фізико - математичний інститут  
Академії наук Туркменістану  
вул. Туркменбаші шаели, 31, м. Ашхабат

### УНІВЕРСАЛЬНА НЕРІВНОВАЖНА ТЕРМОДИНАМІКА Й ЕФЕКТ ЗЕСБЕКА

Згідно із книгою І. Пригожина та Д. Кондепуди «Сучасна термодинаміка», у статті дається опис ефекту Зеебека на основі лінійної термодинаміки Онзагера, в апріорному припущенні про те, що відмінний від нуля тільки узагальнений потік тепла. Більше того, у таких ситуаціях вважається, що термодинамічна система перебуває поблизу рівноважного стану (лінійний режим). Пропонується розгляд зазначеного ефекту в рамках універсальної нерівноважної термодинаміки, де показано, що цінність ефекту Зеебека полягає у підтвердженні справедливості співвідношень взаємності Онзагера завдяки тому, що відповідає необхідності допущень щодо близькості до рівноважного стану. Показано, що ефект є наочним прикладом, що підтверджує адекватність універсальної нерівноважної термодинаміки. Далі викладається термодинамічно-феноменологічний опис ефекту Зеебека на основі запропонованої універсальної нерівноважної термодинаміки. Результати свідчать про те, що ефект Зеебека не тільки без експериментів підтверджує справедливість співвідношень взаємності Онзагера, але й абсурдність термодинаміки Онзагера і принципу Пригожина про мінімум вироблення ентропії. Оскільки термодинаміка Онзагера, будучи термодинамікою оборотних процесів, називається термодинамікою необоротних процесів, а також, згідно принципу Пригожина мінімум вироблення ентропії, будучи рівним нулю, вважається більшим нуля.

**Ключові слова:** універсальна нерівноважна термодинаміка, оборотність, необоротність, термодинаміка Онзагера, принцип Пригожина, ефект Зеебека, співвідношення взаємності Онзагера, виробництво ентропії, вічний двигун, стаціонарний процес, друге начало термодинаміки, наукова революція.

*In conformity with a book by I.Prigozhin 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 Prigozhin principle of minimum entropy production. Onsager's thermodynamics is absurd because being thermodynamics of reversible processes is called thermodynamics of irreversible processes. And the Prigozhin 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, Prigozhin principle, Seebeck effect, Onsager's reciprocity relations, entropy production,

perpetual motion machine, steady-state process, the second law of thermodynamics, scientific revolution.

## Вступ

У книзі «Сучасна термодинаміка» І. Пригожина й Д. Кондепуді для ілюстрації застосування додатків співвідношень взаємності Онзагера розглядаються докладно термоелектричні ефекти й зокрема ефект Зеебека [1].

Як першу ілюстрацію вони розглядають термоелектричні ефекти, за яких наявний потік теплоти  $\overline{J}_q$  й електричний струм  $\overline{J}_e$  у провідниках (нижній індекс  $e$  – означає, що мова йде про потік електронів). У такому випадку вироблення ентропії в одиниці об'єму й пов'язані з ним лінійні феноменологічні закони записуються таким чином [1]:

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

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

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

де  $\overline{E}$  – електричне поле. Для одномірної системи, такої, як провідники, векторний характер  $\overline{J}_q$  і  $\overline{J}_e$  не відіграє ролі, і обидва потоки можуть розглядатися як скаляри. Щоб зв'язати коефіцієнти  $L_{qq}$  і  $L_{ee}$  з теплопровідністю  $K$  і опором  $R$ , можна записати рівняння (2) і (3) в одномірній системі як:

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

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

Закон теплопровідності Фур'є справедливий, коли немає електричного поля, тобто  $E = 0$ . Порівняння виразу для теплопровідності

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

з законом Фур'є

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

приводить до співвідношення

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

Щоб знайти співвідношення між  $L_{ee}$  і опором  $R$ , відзначимо, що ЕРС виражається наступною формулою:

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

Порівняння цього рівняння із законом Ома

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

дає

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

де  $r$  – опір на одиницю довжини. Оскільки закон Ома може бути сформульований у загальному вигляді як

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

де  $\rho$  – питомий опір, порівнюючи (5) за умови  $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$  з (12), одержуємо

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

в одновимірній системі  $\rho$  замінюється на  $r$ , тобто на опір одиниці довжини.

У вищенаведених формулах перехресні коефіцієнти  $L_{qe}$  і  $L_{eq}$  можуть бути зв'язані також з експериментально вимірюваними величинами.

Наприклад, в ефекті Зесбека різниця температур між двома контактами різних металевих провідників породжує ЕРС. Ця ЕРС вимірюється за нульового струму, тобто за  $J_e = 0$ . Для такої системи можуть бути використані рівняння (4) і (5). В (5) вважаючи, що  $J_e = 0$ , одержуємо

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

Щоб вивести співвідношення між різницею температур  $\Delta T$  контактів і ЕРС, породженою цією різницею температур,  $\Delta\phi = -\int E dx$ , проінтегруємо це рівняння. При цьому допускаємо, що повна зміна  $\Delta T$  мала, і можна використовувати наближення

$$\int TE dx \approx T \int E dx = -T\Delta\phi. \quad (15)$$

Тоді

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

Експериментально вимірюваний параметр  $-(\Delta\phi / \Delta T)_{J_e=0}$ , називається термоелектричною потужністю. З використанням (16) коефіцієнт  $L_{eq}$  може бути пов'язаний з вимірюваними величинами: коефіцієнтом  $L_{ee}$ , температурою  $T$  й термоелектричною потужністю  $-\Delta\phi / \Delta T$ .

Необхідно відзначити, що формула (16) має зміст тоді, коли термоелектричні ефекти досліджуються в станах близьких до рівноваги, лінійний режим. Це означає, що коефіцієнти  $L_{qp}$ ,  $L_{ee}$  і т.д. можуть розглядатися як константи. Так як  $T(x)$  – функція координати  $x$ , то таке припущення, строго кажучи, невірне. По цьому формула (16) має зміст не тільки, при  $J_e = 0$ , але й при  $\partial T / \partial x \rightarrow 0$  [1,2].

Таким чином, викладене вище свідчить про те, що ефект Зесбека, крім усього іншого, важливе значення має в експериментальному підтвердженні справедливості співвідношення взаємності Онзагера [3], хоча б поблизу рівноважного стану.

### Опис ефекту Зесбека в рамках універсальної нерівноважної термодинаміки

Насправді, у рамках нашої універсальної нерівноважної термодинаміки, цінність ефекту Зесбека стає незрівнянно вище в підтвердженні справедливості співвідношення взаємності Онзагера через те, що відпадає необхідність зробити які-небудь допущення щодо близькості до рівноважного стану. Більше того, ефект Зесбека є одним з наочних прикладів, що підтверджують адекватність нашої універсальної нерівноважної термодинаміки [4].

Тепер, щоб наші похвальні твердження на адресу ефекту Зеебека не були голосливими, ефект Зеебека будемо інтерпретувати з погляду універсальної нерівноважної термодинаміки, інакше кажучи, будемо пропонувати принципово новий термодинамічно-феноменологічний опис ефекту Зеебека на основі законів універсальної нерівноважної термодинаміки [5].

Для компактності запису вводимо наступні позначення:

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

Тоді рівняння (1)–(3) для одномірного випадку приймуть вигляд:

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

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

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

При цьому:  $J_q$  і  $J_e$  – називаються узагальненими потоками, а  $X_1$  і  $X_2$  – називаються узагальненими силами.

Згідно із другим початком термодинаміки, з врахуванням (19) і (20), співвідношення (18) прийме вигляд:

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

тобто, в нерівноважному стані термодинамічної системи локальні значення вироблення ентропії ( $\sigma$ ) негативні. У рамках термодинаміки Онзагера й у книзі – сучасна термодинаміка – І. Пригожина й Д. Кондепуді співвідношення (21) замінене наступним співвідношенням [1,3]:

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

з накладенням до нього умови:

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

і тим самим, апіорі, виключена можливість звертання до нуля раз і назавжди вироблення ентропії (22) у нерівноважних станах термодинамічних систем, а також, поставлена заборона на можливість реалізації вічного двигуна другого роду [4]. У всьому цьому корінь зла полягає в тому, що до нас нікому не вдалося математично й фізично адекватно інтерпретувати другий початок термодинаміки, тобто, знак рівності у формулі (21) відносили тільки до рівноважного стану термодинамічної системи, тим самим другий початок термодинаміки споконвічно було покладено на прокрустове ложе незворотної термодинаміки на основі співвідношень (22) і (23) [6].

Насправді, відповідно до універсальної нерівноважної термодинаміки, до співвідношення (21), щоб воно було слухне, необхідно й досить додавати наступні умови [4]:

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

Таким чином, співвідношення (21) з умовами (24) являє собою адекватну математичну модель другого початку термодинаміки стосовно до опису нерівноважних незворотних і зворотних станів термодинамічних систем із двома узагальненими потоками й при цьому коефіцієнти рівнянь (19) і (20)  $L_{qq}$ ,  $L_{qe}$ ,  $L_{eq}$ ,  $L_{ee}$  можуть бути функціями від інтенсивних параметрів термодинамічної системи. Таке положення свідчить про те, що в рамках універсальної нерівноважної термодинаміки лінійна зворотна й лінійна незворотна термодинаміка, а також нелінійна зворотна й нелінійна незворотна термодинаміка являють собою часткові випадки універсальної нерівноважної термодинаміки [4]. Таким чином, виявляється, що зворотність так само, як і незворотність є невід'ємним атрибутом реальних нерівноважних процесів, інакше кажучи, усі стаціонарні нерівноважні процеси переносів у термодинамічних системах з двома й

більше узагальненими потоками є зворотними через те, що в таких ситуаціях локальні значення вироблення ентропії в термодинамічній системі дорівнюють нулю.

Оскільки в ефекті Зеєбека процеси переносу електрики й теплоти є стаціонарними, тому нерівноважний процес є зворотним через перетворення в нуль локальних значень вироблення ентропії ( $\sigma$ ), тобто

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

або, з врахуванням (19) і (20),

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

за умов

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

Або співвідношення (27) можна подати так:

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

Подальший аналіз показав, що в (28) необхідно знехтувати від'ємним знаком перед коренем, тоді маємо [7]

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

З урахуванням (29) співвідношення (26) набуде вигляду

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

З (30) випливає, що

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

З урахуванням (31) рівняння (19) і (20) матимуть вигляд

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

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

При цьому, якщо виконується співвідношення взаємності Онзагера

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

тепловий потік  $J_q$  і потік електрики  $J_e$  перетворюються в нуль і навпаки. Більше того, згідно зі співвідношеннями (32) і (33), навіть з перетворенням в нуль тільки потоку електрики, тобто за умови  $J_e=0$ , виконується співвідношення взаємності Онзагера (34) і перетворюється в нуль тепловий потік  $J_q$ .

Таким чином, виконання традиційної умови (14) в ефекті Зеєбека [1] є беззастережним підтвердженням справедливості знаменитих співвідношень взаємності Онзагера. У свою чергу, справедливість співвідношень взаємності Онзагера (34), згідно зі співвідношеннями (32) і (33), а також завдяки другому початку термодинаміки (21), з усією очевидністю підтверджує абсурдність термодинаміки Онзагера, оскільки у термодинаміці Онзагера не тільки локальні значення вироблення ентропії дорівнюють нулю, але й завдяки співвідношенню взаємності Онзагера (34), згідно зі співвідношеннями (32) і (33) одночасно дорівнюють нулю й потоки  $J_q$  і  $J_e$ .

Отже, викладений фундаментальний теоретичний аналіз ефекту Зеєбека на основі його принципово нового термодинамічно-феноменологічного опису в рамках нашої універсальної нерівноважної термодинаміки свідчить про те, що ефект Зеєбека не тільки підтверджує справедливість, (без

експериментів) знаменитих співвідношень взаємності Онзагера, але й підтверджує з усією наочністю абсурдність термодинаміки Онзагера й принцип Пригожина про мінімум вироблення ентропії.

Термодинаміка Онзагера абсурдна тому, що вона завдяки співвідношенням взаємності Онзагера, будучи термодинамікою зворотних процесів, називається термодинамікою незворотних процесів. А також принцип Пригожина про мінімум вироблення ентропії є абсурдним, через те, що мінімум вироблення ентропії, будучи рівним нулю при стаціонарних процесах, вважається більшим нуля [8, 9].

## Підсумки

Зміст цього дослідження свідчить про те, що вчені термодинаміки із часу формулювання другого початку термодинаміки Вільямом Томсоном і Рудольфом Клаузіусом йшли неправильним шляхом у розвитку науки в області нерівноважної термодинаміки через невміння математично й фізично адекватно інтерпретувати другий початок термодинаміки. Про це свідчить також таке висловлення у Нобелівській лекції І. Пригожина «І через сто п'ятдесят років після його формулювання другий закон термодинаміки усе ще сприймається скоріше програмою, а не добре розробленою теорією у звичайному змісті, тому що нічого точного (крім знака) про вироблення ентропії не говориться. Навіть область справедливості цієї нерівності залишається невизначеною».

Резюмуючи викладене, можна сказати, що наша універсальна нерівноважна термодинаміка й ефект Зеебека, взаємно доповнюючи й збагачуючи одне одного, відкривають нову перспективу для розвитку нерівноважної термодинаміки на основі адекватної інтерпретації другого початку через більш як півтора століття з часу його формулювання. А що стосується класичної лінійної термодинаміки незворотних процесів або як інакше її називають лінійної незворотної термодинаміки Онзагера, вона була всього лише лінійною термодинамікою зворотних нерівноважних процесів, причому нерівноважних процесів з нульовими узагальненими потоками. Таким чином, виходить так, що завдяки знаменитим співвідношенням взаємності Онзагера людство ще не володіє навіть лінійною термодинамікою незворотних процесів, не говорячи вже про нелінійну незворотну термодинаміку. Образно кажучи, розвиток термодинамічної науки в області нерівноважної термодинаміки загальмувався в плінні більш як півтора століття через використання невірних інтерпретацій другого початку термодинаміки й співвідношень взаємності Онзагера. І, нарешті, завдяки нашим революційного характеру новим науковим досягненням з'явилася реальна можливість вперше коректно й однозначно визначити поняття зворотності на основі адекватної інтерпретації другого початку термодинаміки, а саме: нерівноважний процес у термодинамічній системі називається зворотним, якщо в системі локальні значення вироблення ентропії дорівнюють нулю, а якщо ні, то процес називається незворотним. До класу термодинамічних систем з нульовим виробленням ентропії належать усі термодинамічні системи, що перебувають у стаціонарному нерівноважному стані, тому всі стаціонарні нерівноважні процеси є зворотними процесами, а всі інші нерівноважні процеси є незворотними. На тлі цих визначень зворотних і незворотних процесів, будь-який двигун, працюючий у стаціонарному режимі, являє собою вічний двигун другого роду, через те що в такому режимі локальні значення вироблення ентропії у двигуні дорівнюють нулю. У зв'язку з цим існуюча заборона на вічний двигун другого роду раз і назавжди знімається з порядку денного, тобто відтепер ніякої мови не може бути про заборону вічного двигуна другого роду в рамках універсальної нерівноважної термодинаміки. [10]

Таким чином, наша універсальна нерівноважна термодинаміка є науковою революцією не тільки в нерівноважній термодинаміці, але й у виробленні століттями світогляді людства [4, 5].

У зв'язку з викладеним, віднині ніякої мови не може бути про використання класичної лінійної нерівноважної термодинаміки, заснованої на співвідношеннях взаємності Онзагера для розв'язку різного роду завдань теоретичного й практичного характеру з області термодинаміки незворотних процесів.

### Висновки

1. Традиційний кількісний опис ефекту Зеєбека в рамках термодинаміки Онзагера невірний при великих значеннях градієнтів потенціалів переносу.
2. Зазвичай, ефект Зеєбека важливе значення має в експериментальному підтвердженні справедливості співвідношень взаємності Онзагера, тільки поблизу рівноважного стану.
3. У рамках універсальної термодинаміки ефект Зеєбека підтверджує справедливість співвідношень взаємності Онзагера, не накладаючи ніяких обмежень на величини градієнтів потенціалів переносу.
4. У рамках універсальної термодинаміки всі стаціонарні нерівноважні процеси є оборотними, а всі інші нерівноважні процеси є необоротними.
5. Будь-який двигун працюючий у стаціонарному режимі являє собою вічний двигун другого роду, через те, що в такому режимі локальні значення вироблення ентропії у двигуні дорівнюють нулю, тим самим, у рамках універсальної термодинаміки заборона на вічний двигун другого роду не допустима.

### Література:

1. Пригожин И. Современная термодинамика. / И. Пригожин, Д. Кондепуди // М. Мир, 2002. -461с.
2. Miller D.G. Thermodynamics of irreversible processes. Chem. Rev., 60, 15-37 (1960).
3. Onzager L. 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 // М. АПСН, 2012, – №1, – С.115-118.
5. Мамедов М.М. Законы универсальной неравновесной термодинамики / М.М. Мамедов, Б.М. Мамедов // М. АПСН, 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 // М. 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 // М. 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, Т. 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 XII Межгосударственного семинара (ноябрь 2012 г.) «Термоэлектрики и их применения». Санкт – Петербург. 2013. – С. 220-225.

Надійшла до редакції 22.04.2013