



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ДГТУ)**

Факультет «Машиностроительные технологии и оборудование»

Кафедра «Физическое и прикладное материаловедение»

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Конспект лекций

Часть 1: «Термодинамическая теория необратимых процессов»

Ростов-на-Дону
2018

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Принятые обозначения	3
Введение	4
Глава 1. Линейная неравновесная термодинамика	4
1.1. Основные представления	4
1.2. Явления переноса	5
1.3. Постулаты линейной неравновесной термодинамики	9
1.4. Стационарные неравновесные состояния	12
Глава 2. Нелинейная термодинамика (система вдали от равновесия)	15
2.1. Самоорганизация в неравновесных системах	15
2.2. Характеристика самоорганизующихся систем	23
2.3. Синергетика	26
Основные выводы	28

Принятые обозначения

A – работа
D – коэффициент диффузии
F - сила
J – поток
 j – плотность тока
L – длина, кинетический коэффициент
M, m - масса
N – количество частиц
n – концентрация частиц
P - давление
p - импульс
R - сопротивление
s - энтропия
S - площадь
t – время
T - температура
V – объём
v – скорость
 $\langle v \rangle$ - средняя скорость теплового движение
W - энергия
I – ток, информация
X – координатная ось, термодинамическая сила
 Ω - статистический вес состояния системы
 λ - средняя длина свободного пробега молекул газа
 σ - производство энтропии
 η - коэффициент внутреннего трения (вязкость)
 γ - коэффициент теплопроводности
 μ - молярная масса
 ρ - плотность вещества, удельное сопротивление

Опорные знания: энергия, температура, работа, начала термодинамики, энтропия, статистический вес состояния системы, макросистема, усреднённые характеристики макросистемы – длина свободного пробега и тепловая скорость молекул; диффузия, процессы в идеальном газе, уравнение состояния идеального газа; градиент величины, сила, момент силы.

Мы живём в сложном неравновесном мире неустойчивости и необратимости, нелинейности и обратных связей, эволюции и катастроф, хаоса и сложнейших самоорганизующихся структур. Любая макросистема ведёт себя как равновесная лишь в некоторых определённых, характерных для неё условиях. Тогда она однозначно реагирует на не слишком сильное возмущение, возвращаясь в исходное состояние. При этом составляющие её объекты взаимодействуют лишь на близких расстояниях, и для её описания применима модель изолированной системы, термодинамическое равновесие которой – максимальный хаос.

При удалении от равновесия система может стать неустойчивой, причём её возврат к начальному состоянию необязателен. В некоторый момент, в так называемой точке **бифуркации** (разветвления) её поведение становится неоднозначным, ничтожно малое воздействие извне может стать причиной выбранного ею дальнейшего пути развития. Такая система открыта, она постоянно обменивается с окружающей средой энергией, энтропией и веществом.

В далёких от равновесия состояниях возникают эффекты согласования объектов, даже значительно удалённых друг от друга в пространстве и во времени. Это характерно для любой макросистемы – молекул, биологических клеток, нейронов, животных, людей и т.д. В результате согласованного поведения объектов происходят процессы упорядочения, возникновения из хаоса довольно сложных структур.

Системами, далёкими от равновесия, являются галактики, в которых идёт постоянный обмен веществом между звёздами и межзвёздными облаками. В недрах звёзд идут мощные термоядерные процессы и громадным выделением энергии. В нейтронных звёздах возникает упорядоченное состояние вещества, подобное сверхтекучести. В Солнечной системе за счёт нестационарных процессов на Солнце излучаемый им поток энергии не постоянен. При его колебаниях солнечный ветер (поток заряженных частиц) может ударно воздействовать на магнитное поле планет и, как результат, – на процессы в атмосфере. Все течения в ней, связанные с конвекцией, сложны и чувствительны даже к слабым внешним возмущениям. Неустойчивости наблюдаются в плазме, в химических реакторах, в механических, гидродинамических процессах. Учёт областей устойчивости и их характеристик необходим для современной технологии и строительства, для организации производства.

Следовательно, изучение неравновесных систем необходимо. Им занимается новая область науки, которую называют и синергетикой, и теорией диссипативных структур. Мы начнём описание открытой макросистемы с небольших её возмущений.

Глава 1. Линейная неравновесная термодинамика

1.1. Основные представления

Итак, неравновесная термодинамика – это теория необратимых процессов в открытых системах.

Равновесная термодинамика изучает макросистемы только в состоянии равновесия и даёт общие закономерности его установления: направление необратимого процесса и принципиальную возможность его протекания в данных условиях. Она заключена в соотношении Гиббса:

$$dW = T \cdot ds - \delta A,$$

которое объединяет в себе её первое и второе начала:

$$dQ = dW + \delta A \quad \text{и} \quad ds = \frac{\delta Q}{T}.$$

Здесь W – внутренняя энергия газа, T – его температура, s – энтропия, A – работа газа, Q – полученное им извне тепло (буква d соответствует малому изменению величины, δ – малой порции).

Эти формулы не содержат времени, поэтому не позволяют получить информацию о скорости процесса. Неравновесный процесс описывается лишь неравенством $ds > 0$, означающим, что энтропия изолированной системы не может убывать.

Если ввести понятие скорости возникновения энтропии (её «производства»)

$$\sigma = \frac{ds}{dt},$$

то второе начало равновесной термодинамики запишется в виде $\sigma \geq 0$.

Термодинамика **неравновесных** процессов позволяет искать ответы на такие вопросы, как

- каковы источники возникновения энтропии в изолированной системе,
- какова их мощность,
- что происходит в открытой системе, способной обмениваться веществом и энергией с окружающей средой.

В **линейной** своей части она изучает процессы в системах, не слишком далёких от равновесных; в её основе лежат несколько постулатов. Прежде, чем их обсуждать, рассмотрим в качестве примера описание необратимых процессов, имеющих общее название «явления переноса».

1.2. Явления переноса

Если макросистему вывести из состояния равновесия, создав в ней градиент какой-либо описывающей ее величины ζ ($\text{grad} \zeta = \frac{d\zeta}{dr}$), то начнутся необратимые процессы возврата системы к начальному состоянию. Возникнет поток J , пропорциональный этому градиенту и направленный против него:

$$J = -B \cdot \text{grad} \zeta.$$

Коэффициент пропорциональности B вычисляется с учетом микроскопических процессов, восстанавливающих равновесие, - столкновений микрочастиц. Рассмотрим явления переноса в разреженном газе.

Диффузия. Если в газе создан градиент концентрации молекул $\text{grad } n$, то возникает поток частиц J_N , определяемый по формуле

$$J_N = \frac{dN}{S_{\perp} \cdot dt},$$

где dN – количество частиц, переходящих за интервал времени dt через поперечную площадку площадью S_{\perp} . При небольших градиентах концентрации n справедлива экспериментальная формула **Фика**: $J_N = -D \cdot \text{grad} n$, где D – коэффициент диффузии. Молекулы газа при своем хаотическом движении сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда, и вся макросистема стремится к наиболее вероятному состоянию – равномерному распределению n .

Пусть $\text{grad } n = -\frac{\partial n}{\partial x}$, а $\frac{\partial n}{\partial y} = \frac{\partial n}{\partial z} = 0$. Для вычисления D представим себе ситуацию вблизи воображаемой плоской поверхности S_{\perp} , перпендикулярной оси X (на рис.1 она изображена прерывистой линией).

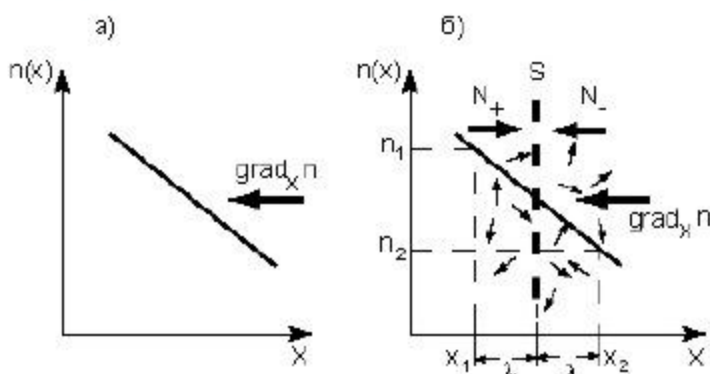


Рис.1

Будем считать, что последние столкновения молекулы претерпевают на расстоянии λ (средняя длина свободного пробега) от площадки. За время dt через нее слева пройдет dN_+ молекул, а справа

$$dN_-: \quad dN_+ = \frac{1}{6} n_1 \cdot dV; \quad dN_- = \frac{1}{6} n_2 \cdot dV,$$

где $dV = \langle v \rangle \cdot dt \cdot S_{\perp}$ - объём газа, молекулы которого успеют за время dt дойти до площадки. Он ограничен плоской поверхностью S и расстоянием, проходимым молекулами за время dt со средней скоростью хаотического теплового движения $\langle v \rangle$.

Множитель $\frac{1}{6}$ учитывает, что из шести равноправных направлений скорости $(\pm v_x, \pm v_y, \pm v_z)$ нас интересует только одно.

$$\text{Тогда} \quad dN_+ = \frac{1}{6} n_1 \cdot \langle v \rangle \cdot S_{\perp} \cdot dt \quad \text{и} \quad dN_- = \frac{1}{6} n_2 \cdot \langle v \rangle \cdot S_{\perp} \cdot dt.$$

В результате за время dt через площадку пройдёт количество молекул

$$dN = dN_+ - dN_- = \frac{1}{6} \langle v \rangle \cdot S_{\perp} \cdot dt (n_1 - n_2)$$

Разность $(n_1 - n_2)$ выразим через градиент концентраций: $(n_1 - n_2) = - \frac{\partial n}{\partial x} \cdot dx$,

где знак «минус» соответствует убыванию концентрации с расстоянием.

Если за dx принять 2λ , то $(n_1 - n_2) = - \frac{\partial n}{\partial x} \cdot 2\lambda = -2\lambda \cdot \text{grad } n$ и

$$dN = -\frac{1}{3} \lambda \cdot \langle v \rangle \cdot \text{grad } n \cdot S_{\perp} \cdot dt.$$

$$\text{Поток частиц} \quad J_N = \frac{dN}{S_{\perp} \cdot dt}, \quad J_N = -\frac{1}{3} \lambda \cdot \langle v \rangle \cdot \text{grad } n$$

$$\text{и коэффициент диффузии} \quad D = \frac{1}{3} \lambda \cdot \langle v \rangle$$

$$\text{Как он зависит от параметров газа?} \quad \lambda \sim \frac{1}{P}, \quad \lambda = \frac{T}{C - T}, \quad \langle v \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}}$$

$$\text{Значит,} \quad D \sim \frac{T \cdot \sqrt{T}}{P \cdot \sqrt{m_0} (C - T)}$$

Чем сильнее разрежен газ (меньше его давление), тем легче молекулам двигаться и выше значение D . Когда λ станет равной ширине сосуда, её значение перестанет изменяться с уменьшением давления, и тогда коэффициент диффузии газа будет определяться только его температурой.

Если обе части уравнения Фика умножим на массу одной молекулы m_0 , получим выражение для потока массы: $J_M = -D \cdot \text{grad } \rho$, где $\rho = n \cdot m_0$ - плотность газа. Масса вещества, переносимого за время Δt через поверхность площадью S_{\perp} , равна

$$\Delta M = -D \cdot \text{grad } \rho \cdot S_{\perp} \cdot \Delta t.$$

Закон диффузии в одномерном варианте справедлив для идеальных газов и растворов (Задача 1, лекционный опыт 1).

Теплопроводность. Если в газе создан градиент температуры, $\text{grad } T$, в нём возникает поток тепловой энергии J_W :

$$J_W = \frac{dW}{S_{\perp} \cdot dt}$$

При небольших значениях $\text{grad } T$ справедлива экспериментальная формула **Фурье** $J_W = -\gamma \cdot \text{grad } T$, где γ - коэффициент теплопроводности газа.

Вычислим γ таким же способом, как и коэффициент диффузии D .

$$\text{Пусть} \quad \text{grad } T = -\frac{\partial T}{\partial x}, \quad \text{а} \quad \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (\text{Рис.2})$$

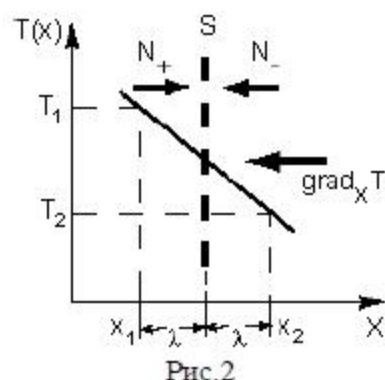


Рис.2

Количество переходящих через площадку S_{\perp} молекул $N_+ = N_-$, поскольку их концентрация одинакова во всём сосуде. Но тепловая энергия, переносимая dN частицами, равна $dW = \frac{i}{2} kT \cdot dN$, где величина i определяется числом степеней свободы молекулы, а температура T зависит от координаты x .

Слева через площадку молекулы переносят энергию $dW_+ = \frac{i}{2} kT_1 \cdot dN$,

а справа $dW_- = \frac{i}{2} kT_2 \cdot dN$. Количество частиц, подходящих к площадке за время dt ,

$$dN = \frac{1}{6} n \cdot \langle v \rangle \cdot S_{\perp} \cdot dt.$$

Температуры T_1 и T_2 соответствуют расстоянию λ от площадки. Общий тепловой поток, пронизывающий её, $W = W_+ - W_-$, равен:

$$dW = \frac{1}{6} n \cdot \langle v \rangle \cdot \frac{i}{2} k (T_1 - T_2) \cdot S_{\perp} \cdot dt$$

Выразим $(T_1 - T_2)$ через $\text{grad } T$: $T_1 - T_2 = \frac{\partial T}{\partial x} \cdot dx = -\text{grad } T \cdot 2\lambda$

Тогда $dW = -\frac{1}{3} n \cdot \lambda \cdot \langle v \rangle \cdot \frac{i}{2} k \cdot \text{grad } T \cdot S_{\perp} \cdot dt$ и тепловой поток

$$J_w = -\frac{1}{3} n \cdot \lambda \cdot \langle v \rangle \cdot \frac{i}{2} k \cdot \text{grad } T$$

Следовательно, $\gamma = \frac{1}{3} \cdot n \cdot \lambda \cdot \langle v \rangle \cdot \frac{i}{2} k$.

Коэффициент теплопроводности измеряется в $\frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К}}$ в системе СИ.

Как он зависит от параметров газа?

Функциями температуры являются $\lambda \sim \frac{T}{C+T}$, $n \sim \frac{P}{T}$ и $\langle v \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}}$,

а также величина i . В пределах неизменного её значения

$$\gamma \sim \frac{\sqrt{T}}{C+T} \quad \text{и} \quad \gamma \sim \frac{1}{\sqrt{m_0}}, \quad \text{от давления } \gamma \text{ не зависит.}$$

Поскольку коэффициент теплопроводности зависит от температуры, уравнение Фурье справедливо лишь для малых $\text{grad } T$. Кроме того, учёт зависимости $\gamma(T)$ при расчёте J_w несколько изменяет вид уравнения теплопроводности: $J_w = -\text{grad}(\gamma T)$

и при линейном изменении температуры газа с расстоянием $T(r)$

$$J_w = \frac{\gamma_1 T_1 - \gamma_2 T_2}{r_1 - r_2},$$

где γ_1 и r_1 соответствуют температуре T_1 , а γ_2 и r_2 - температуре T_2 .

Уравнение теплопроводности справедливо для газов, жидкостей и твёрдых тел (задача 5, лекционный опыт 2, лабораторная работа 1).

Внутреннее трение. Если в газе движется со скоростью \vec{V} какой-либо объект, он увлекает за собой ударяющиеся о его поверхность молекулы газа, передавая им часть своего импульса (то же происходит при протекании газа, например, в трубе). Хаотические столкновения молекул приводят к возникновению градиента скорости их направленного движения $\text{grad}V$, перпендикулярного скорости \vec{V} (Рис.3)

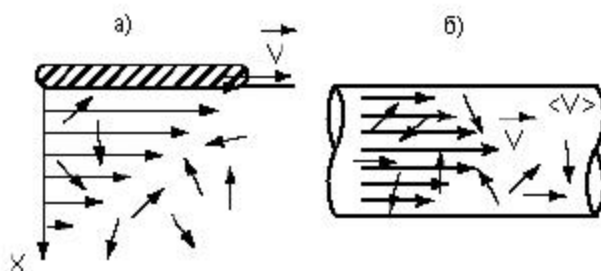


Рис.3

В результате возникает поток импульса J_p :

$$J_p = \frac{dp}{S_{\perp} \cdot dt}$$

При небольших $\text{grad}V$ справедлива экспериментальная формула **Ньютона**

$$J_p = -\eta \cdot \text{grad}V, \quad \text{где } \eta - \text{коэффициент внутреннего трения (вязкость) газа,}$$

он вычисляется аналогично γ и D .

Пусть $\text{grad}V = -\frac{\partial V}{\partial x}$, а $\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{\partial V}{\partial z} = 0$. Справа и слева через площадку S_{\perp} за время dt проходит одинаковое количество частиц, т.е. $dN_+ = dN_- = dN$. Скорость их направленного движения V различна. (Если на рис.2 на оси ординат отложить значения скорости V вместо T , им, рисунком, можно воспользоваться при расчёте η).

Импульс, переносимый молекулами слева, $dp_+ = p_{01} dN_+$, равен

$$dp_+ = m_0 V_1 \cdot \frac{1}{6} \cdot n \cdot \langle v \rangle \cdot S_{\perp} \cdot dt,$$

где p_0 и m_0 - импульс и масса одной молекулы, а переносимый справа -

$$dp_- = m_0 V_2 \cdot \frac{1}{6} \cdot n \cdot \langle v \rangle \cdot S_{\perp} \cdot dt.$$

Скорости V_1 и V_2 соответствуют расстоянию λ от площадки. Результирующий переносимый импульс $dp = \frac{1}{6} \cdot n \cdot \langle v \rangle \cdot m_0 \cdot (V_1 - V_2) \cdot S_{\perp} \cdot dt$.

Выразим $(V_1 - V_2)$ через $\text{grad}V$: $V_1 - V_2 = \frac{\partial V}{\partial x} \cdot 2\lambda = -\text{grad}V \cdot 2\lambda$.

Тогда $dp = -\frac{1}{3} \cdot n \cdot \langle v \rangle \cdot \lambda \cdot m_0 \cdot \text{grad}V \cdot S_{\perp} \cdot dt$ и поток импульса

$$J_p = -\frac{1}{3} \cdot n \cdot \langle v \rangle \cdot \lambda \cdot m_0 \cdot \text{grad}V.$$

Коэффициент внутреннего трения (вязкость) равен:

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot \langle v \rangle \cdot n \cdot m_0 \quad \text{или, выраженный через плотность газа } \rho: \quad \eta = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot \langle v \rangle \cdot \rho$$

он измеряется в $\frac{H \cdot c}{M^2}$ в системе СИ.

Как он зависит от параметров газа?

$$\lambda = \frac{T}{C+T}, \quad \lambda \sim \frac{1}{P}, \quad \langle v \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}}, \quad \text{поэтому} \quad \eta \sim \frac{T \sqrt{T \cdot m_0}}{(C+T) \cdot P}$$

Тепловая скорость молекул $\langle v \rangle$ значительно выше «макроскопической» скорости V направленного движения, с которой газ движется как единое целое (или в нём перемещается посторонний объект), см. Рис.3. Скорость хаотического теплового движения молекул может быть направлена произвольно, молекула может вылететь из слоя, движущегося медленно, в слой, текущий быстрее, и наоборот. Испытав столкновения в соседнем слое, она изменяет свою скорость так, чтобы стать неотличимой: либо замедляется, либо ускоряется, передавая молекулам слоя разницу в импульсах. Суммарный импульс, перенесённый молекулами из одного слоя в другой в единицу времени, создаёт силу трения $F_{тр}$ между слоями. Так как сила $F = \frac{dp}{dt}$, то $F_{тр} = J_p \cdot S_{\perp}$, и на единицу площади поверхности действует сила

$$F_{mp} = -\eta \cdot \text{grad}V$$

Уравнение для внутреннего трения (вязкости) используется при описании газов и многих жидкостей. (Задачи 2, 3, 4, лекционный опыт 3, лабораторная работа 2).

1.3. Постулаты линейной неравновесной термодинамики

1-й постулат - **принцип локального равновесия**. Рассмотренные явления переноса типичны для неравновесной системы. В обычных потоках газа и жидкости плотность, температура и гидродинамическая скорость не постоянны, они меняются от точки к точке. Их градиенты приводят к включению релаксационных процессов, стремящихся выровнять неоднородности среды, - возникают потоки. В общем случае они вызываются **обобщёнными термодинамическими силами**.

Принцип локального равновесия формулируется следующим образом:

Если процессы, нарушающие равновесие, менее интенсивны, чем формирующие его, то наблюдается равновесие в физически бесконечно малом объёме данной системы.

В этом случае неравновесную систему можно описывать теми же функциями состояния, что и равновесную. Тогда для неё справедливо второе начало термодинамики в форме соотношения Гиббса. Возможность его применения для газа ограничивают два условия:

1) скорость внешнего воздействия v_B должна быть малой по сравнению со скоростью релаксационного процесса v_p , восстанавливающего равновесие (отношение $\frac{v_B}{v_p}$ должно быть $\ll 1$);

2) время наблюдения t должно значительно превышать характерное время τ элементарного релаксационного процесса: $t \gg \tau$.

Релаксационный процесс в газе – тепловое хаотическое движение его молекул. При обычных условиях время установления максвелловского распределения молекул по скоростям порядка среднего времени свободного пробега, т.е. $\tau \sim 10^{-10}$ с. Только очень интенсивный процесс может конкурировать с механизмом столкновений молекул. В земных условиях такие процессы происходят при распространении сильных ударных волн или при воздействии мощного лазерного излучения. В космических условиях газ сильно разрежен, среднее время свободного пробега его молекул велико, и поэтому нарушить его равновесие способно и не слишком интенсивное воздействие.

Таким образом, принцип локального равновесия ограничивает класс систем, доступных термодинамическому расчёту.

2-й постулат - **термодинамические уравнения движения**. Согласно экспериментальным данным, для многих необратимых явлений в широком диапазоне условий потоки J линейно связаны с термодинамическими силами X , т.е. $J = LX$, где L – кинетический коэффициент, определяемый параметрами состояния (температура, давление, состав и т.д.), но не зависящий от J и X .

Примеры – законы Фика, Фурье и Ньютона, по которым термодинамические силы определяются градиентами концентрации молекул, температуры и скорости направленного движения (явления переноса). Для химической реакции потоком оказывается её скорость V , а термодинамической силой – химическое сродство A (способность данных веществ к химическому взаимодействию): $V = LA$.

Экспериментально доказана справедливость линейных соотношений при описании диффузии и теплопроводности в достаточно широком диапазоне параметров. К химическим реакциям они применимы лишь в очень узкой области вблизи состояния химического равновесия.

Термодинамика подразделяет необратимые процессы на **три группы**:

- **скалярные** (химическая реакция),
- **векторные** (диффузия, теплопроводность),
- **тензорные** (внутреннее трение).

В реальных системах подобные прямые процессы сопровождаются и так называемыми **перекрёстными**. Например, поток электрического заряда в электрическом поле переносит и кинетическую энергию, и массу движущихся частиц (т.е. возникают и поток тепла и диффузия). В то же время диффузия заряженных частиц создаёт и поток электрического заряда.

Термодинамические уравнения движения макросистемы записываются так:

$$J_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j \quad \dots\dots\dots (1)$$

- уравнение Онсагера, $(i, j = 1, 2, 3, 4, \dots, m)$.

Принцип Кюри определяет, какие процессы могут влиять друг на друга:

для изотропных систем (свойства которых по всем направлениям одинаковы) **потоки и термодинамические силы из разных групп не могут быть связаны друг с другом**.

Это означает, что, например, скалярная термодинамическая сила не может вызвать векторного потока, и наоборот.

Если кинетические коэффициенты зависят от термодинамических сил, то методы линейной термодинамики не пригодны для описания процесса.

Все потоки производят энтропию, производство энтропии за счёт необратимых процессов представляют в виде равенства:

$$\sigma = \sum_{i=1}^m J_i \cdot X_i, \quad \dots\dots\dots (2)$$

которое позволяет связать потоки и термодинамические силы (т.с.) в данных условиях.

Если с учётом специфики конкретной макросистемы потоки и т.с. выбраны правильно, то условия (1) и (2) должны выполняться. Они позволяют определить эволюцию всех локальных термодинамических параметров состояния макросистемы.

Методом анализа размерностей можно вывести формулы для X и L в любом процессе.

$$[\sigma] = \text{Дж}/(\text{с К м}^3), \quad \text{т.к. } \sigma = ds/(dt V),$$

$s = k \ln \Gamma$, значит, энтропия имеет размерность постоянной Больцмана, $[s] = \text{Дж}/\text{К}$.

Рассмотрим в качестве примера **поток тепла**, J_w .

По определению поток тепловой энергии равен энергии, проходящей через единичную поперечную площадку S_{\perp} за единицу времени, поэтому

$$[J_w] = \frac{[dW]}{[S_{\perp}] \cdot [dt]} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}},$$

$$\text{а так как } [\sigma] = [J_w][X_T], \quad \text{то} \quad \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^3} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \cdot [X_T], \quad \text{т.е.} \quad [X_T] = \frac{1}{\text{К} \cdot \text{м}}$$

$$\text{Выразим } X_T \text{ через } \text{grad}T: \quad [\text{grad}T] = \frac{\text{К}}{\text{м}}, \quad \text{поэтому} \quad X_T = -\text{grad}T \cdot \frac{1}{T^2}$$

$$\text{Тогда} \quad \sigma = -J_w \cdot \text{grad}T \cdot \frac{1}{T^2}$$

Зная экспериментальную формулу Фурье для теплопроводности $J_w = -\kappa \cdot \text{grad}T$ (κ - коэффициент теплопроводности), можно вычислить L :

$$J_w = -\kappa \cdot \text{grad}T = L_w X_T = -L_w \cdot \text{grad}T \cdot \frac{1}{T^2} \quad \text{и} \quad L_w = \kappa T^2.$$

Рассмотрим **поток заряда (электрический ток)** в проводнике.

Экспериментальная формула для **плотности тока**:

$$j = \frac{E}{\rho}, \quad \text{где } \rho - \text{удельное сопротивление материала,}$$

E – напряжённость электрического поля в той точке, где рассматриваем j . В то же время E связана с разностью потенциалов $d\varphi$ следующей формулой:

$$E = -\frac{d\varphi}{dr} = -\text{grad}\varphi, \text{ поэтому } j = -\frac{1}{\rho} \cdot \text{grad}\varphi.$$

Обозначим $j = J_q$. Тогда поток заряда $J_q = -\frac{1}{\rho} \cdot \text{grad}\varphi$.

По определению поток заряда $J_q = \frac{dq}{dt \cdot S_{\perp}}$ и $[J_q] = \frac{K\lambda}{c \cdot M^2} = \frac{A}{M^2}$

Поэтому $[\sigma] = [X_q] \cdot [J_q]$, т.е. $\frac{Дж}{c \cdot K \cdot M^3} = [X_q] \cdot \frac{A}{M^2}$ и тогда $[X_q] = \frac{Дж}{c \cdot K \cdot M}$

В то же время по экспериментальному закону **Джоуля-Ленца** при протекании по проводнику тока I в нём за время t выделяется тепловая энергия W , если к нему приложено напряжение U :

$$W = I \cdot U \cdot t, \text{ т.е. } Дж = A \cdot B \cdot c, \text{ откуда } [X_q] = \frac{A \cdot B \cdot c}{c \cdot K \cdot M \cdot A} = \frac{B}{K \cdot M}$$

Вольт (В) – единица измерения разности потенциалов, $[\Delta\varphi] = B$

$\frac{B}{M} = \left[\frac{d\varphi}{dr} \right]$, но $\frac{d\varphi}{dr} = -\text{grad}\varphi$, поэтому $X_q = -\text{grad}\varphi \cdot \frac{1}{T}$

Определим L_q : $J_q = L_q X_q$; $J_q = -\frac{1}{\rho} \text{grad}\varphi$

Приравняем: $\frac{1}{\rho} \cdot \text{grad}\varphi = L_q \cdot \frac{1}{T} \cdot \text{grad}\varphi$ и $L_q = \frac{1}{\rho} \cdot T$

Поток тепла переносит частицы, т.е. одновременно есть потоки и тепла и частиц. А если эти частицы заряжены, то ещё и поток заряда, т.е. $\text{grad}T$ создаёт потоки J_w, J_N, J_q .

Уравнение Онсагера в общем виде: $J_i = \sum_{j=1}^6 L_{ij} \cdot X_j$, где $i, j = 1, 2, 3, 4, \dots, m$

А если есть градиенты и T , и φ и q , то $J_N = L_{NN} \cdot X_N + L_{Nq} \cdot X_q + L_{NT} \cdot X_T$,

$J_w = L_{ww} \cdot X_T + L_{wq} \cdot X_q + L_{wN} \cdot X_N$, $J_q = L_{qq} \cdot X_q + L_{qT} \cdot X_T + L_{qN} \cdot X_N$.

3-й постулат – принцип симметрии кинетических коэффициентов (соотношение Онсагера):

При соответствующем выборе потоков и термодинамических сил в линейных уравнениях Онсагера перекрёстные кинетические коэффициенты равны,

$$L_{ij} = L_{ji} \text{ при } i \neq j \text{ (т.е. не может быть } L_{ii} = L_{jj}).$$

Если на поток J_i влияет X_j , то так же влияет X_i на J_j (тот же характер).

Зная закономерности одного потока, можно предсказать характер другого.

Линейная термодинамика необратимых процессов имеет универсальный характер – в определённых пределах она применима для анализа любой молекулярной системы. Ограничение – кинетические коэффициенты не должны зависеть от термодинамических сил, действующих в системе.

Примеры связанных (перекрёстных) потоков

Рассмотрим связанные потоки тепла J_w и заряда J_q , создаваемые градиентами температуры и потенциала в проводнике:

$$J_w = L_{ww} \cdot X_T + L_{wq} \cdot X_q, \quad J_q = j = L_{qw} \cdot X_T + L_{qq} \cdot X_q$$

Используем полученные выражения для т.с.:

$$J_w = -L_{ww} \cdot \frac{\text{grad}T}{T^2} - L_{wq} \cdot \frac{\text{grad}\varphi}{T} \text{ и } j = -L_{qw} \cdot \frac{\text{grad}T}{T^2} - L_{qq} \cdot \frac{\text{grad}\varphi}{T}$$

Согласно соотношениям взаимности Онсагера, $L_{qw} = L_{wq}$. Определим этот коэффициент.

Пусть **проводник не замкнут**. Ток по нему не протекает, $j = 0$ (два противотока компенсируют друг друга). Тогда $J_q = j = L_{qw} \cdot X_T + L_{qq} \cdot X_q = 0$,

$$\text{откуда } L_{qw} \cdot X_T = -L_{qq} \cdot X_q, \text{ т.е. } L_{qw} \cdot \frac{\text{grad} T}{T^2} = -L_{qq} \cdot \frac{\text{grad} \varphi}{T}$$

$$\text{Разделим градиент потенциала на градиент температуры: } \frac{\text{grad} \varphi}{\text{grad} T} = -\frac{L_{qw}}{T \cdot L_{qq}}$$

Если градиенты T и φ имеют одно направление в проводнике, то левая часть этого выражения равна величине $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{j=0}$. Она не равна нулю, следовательно,

градиент температуры создаёт в незамкнутом проводнике градиент потенциала, в нём возникает электрическое поле. Это явление называют **эффектом Зеебека**, а величину

$$\varepsilon_T = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{j=0} \text{ - термоэлектродвижущей силой (тэдс). Это явление наблюдается, например, в}$$

термопаре при измерении ею температуры какого-либо тела.

$$\text{Поскольку } L_{qq} = \frac{1}{\rho} \cdot T, \text{ то } \varepsilon_T = \frac{L_{qw} \cdot \rho}{T \cdot L_{qq} \cdot T} = \frac{L_{qw} \cdot \rho}{T^2},$$

что позволяет вычислять кинетические коэффициенты по измеренному значению тэдс:

$$L_{qw} = \frac{1}{\rho} \cdot \varepsilon_T \cdot T^2$$

Если проводник **замкнём**, в нём возникнет ток. Выразим потоки тепла и заряда через экспериментально измеряемые величины:

$$L_{ww} = \lambda \cdot T^2, \quad L_{qq} = \frac{1}{\rho} \cdot T, \quad L_{qw} = \frac{1}{\rho} \cdot \varepsilon_T \cdot T^2$$

$$\text{Следовательно, } J_w = -\lambda \cdot \text{grad} T - \frac{1}{\rho} \cdot \varepsilon_T \cdot T \cdot \text{grad} \varphi.$$

Градиент потенциала имеет два источника – внешнее поле и градиент температуры (эффект Зеебека). Пусть **внешнего поля нет**. Тогда для **незамкнутого** проводника $\text{grad} \varphi = -\varepsilon_T \cdot \text{grad} T$, поэтому

$$(J_w)_{j=0} = -\lambda \cdot \text{grad} T + \frac{1}{\rho} \cdot \varepsilon_T^2 \cdot T \cdot \text{grad} T = -\left(\lambda - \frac{1}{\rho} \cdot \varepsilon_T^2 \cdot T\right) \cdot \text{grad} T.$$

Величина $\left(\lambda - \frac{1}{\rho} \cdot \varepsilon_T^2 \cdot T\right) = \lambda_{wq}$ описывает **теплопроводность** в системе связанных между собой электрического тока и теплового потока.

Замкнём проводник, не включая внешнего поля, – потечёт **ток (поток заряда)**:

$$j = -\frac{1}{\rho} \cdot \varepsilon_T \cdot T^2 \cdot \text{grad} T \cdot \frac{1}{T^2} - \frac{1}{\rho} \cdot T \cdot \text{grad} \varphi \cdot \frac{1}{T} = -\frac{1}{\rho} \cdot \varepsilon_T \cdot \text{grad} T - \frac{1}{\rho} \cdot \text{grad} \varphi$$

$$\text{Но } \text{grad} \varphi = -\varepsilon_T \cdot \text{grad} T, \text{ поэтому } j = -\frac{2}{\rho} \cdot \varepsilon_T \cdot \text{grad} T.$$

Приложим к **замкнутому** проводнику **внешнее электрическое поле** напряжённости $E = -\text{grad} \varphi$. Запишем выражения для потоков тепла и заряда:

$$J_w = -\lambda \cdot \text{grad} T + \frac{1}{\rho} \cdot \varepsilon_T \cdot T \cdot E; \quad j = -\frac{2}{\rho} \cdot \varepsilon_T \cdot \text{grad} T + \frac{1}{\rho} \cdot E.$$

Линейная термодинамика необратимых процессов имеет универсальный характер – в определённых пределах она применима для анализа любой молекулярной системы.

1.4. Стационарные неравновесные состояния

Неравновесное состояние системы может быть **стационарным**, её параметры в этом случае **не зависят от времени**. Условие установления такого состояния – неизменное во времени внешнее воздействие.

Примеры:

- живой организм самостоятельно регулирует внутренние процессы;
- большинство реакций химических технологий проводится в стационарных условиях: извне поступают реагенты, а продукты реакции извлекаются вовне; если концентрации промежуточных соединений не меняются со временем, состояние всей системы стационарно;
- в явлениях переноса потоки стационарны, если постоянны градиенты температуры (теплопроводность), концентрации частиц (диффузия), скорости направленного движения (внутреннее трение).

Так как в неравновесной системе потоки и термодинамические силы не равны нулю, то идёт процесс возникновения энтропии: $\sigma = \sum_i J_i X_i \neq 0$.

Одновременно происходит выброс энтропии во внешнюю среду (считается, что система при этом получает отрицательную энтропию («негэнтропию»). Этот процесс компенсирует внутреннее производство энтропии. Если из внешней среды система получает энтропии меньше, чем выводит наружу, то считают, что в неё поступает поток негэнтропии.

Теорема Пригожина: в стационарном неравновесном состоянии системы производство энтропии минимально.

Пусть в системе действуют две термодинамические силы, X_1 и X_2 :

$$\sigma = J_1 X_1 + J_2 X_2$$

В состоянии равновесия энтропия максимальна, потоки и термодинамические силы равны нулю, $\sigma = 0$. В неравновесном стационарном состоянии при фиксированной т.с. X_1 поток, связанный с другой т.с., X_2 , обращается в ноль, поэтому

$$\sigma = J_1 X_1 = \sigma_{\min}.$$

Теорема о минимуме производства энтропии отражает внутреннюю устойчивость неравновесных систем. Если заданные граничные условия не позволяют системе достичь термодинамического равновесия, когда она не создаёт энтропии, система стремится к состоянию с минимальным её производством.

Теорема Пригожина применима к любой физической системе, независимо от её природы. Однако необходимо, чтобы были постоянны кинетические коэффициенты. Значит, она справедлива при малых градиентах термодинамических параметров.

Стационарное неустойчивое состояние – краткий миг в жизни системы. Пример – переохлаждённый пар в камере Вильсона для наблюдения следов заряженных частиц. В стационарном устойчивом состоянии система может находиться длительное время (теоретически бесконечно). Это позволяет использовать её как рабочее тело.

Принцип Ле-Шателье-Брауна (устойчивость стационарных состояний):

внешнее воздействие, выводящее систему из состояния с минимальным производством энтропии, стимулирует в ней процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.

Математически условие устойчивости записывают в виде неравенства:

$$\frac{d\sigma}{dt} \leq 0. \quad (3)$$

Оно означает, что **внутренние неравновесные процессы всегда действуют в направлении, снижающем производство энтропии**. Поэтому система, находящаяся в состоянии с минимальным производством энтропии, не может самопроизвольно выйти из него.

Условие (3) показывает, в каком направлении развивается физическая система. Это – **критерий эволюции системы**.

В любом стационарном состоянии физические параметры флуктуируют. Если флуктуация (возникшее отклонение) с течением времени самопроизвольно уменьшается, состояние системы устойчиво. Если она не выдерживает флуктуаций, а начинается нарастание их амплитуды, система спонтанно выходит из исходного состояния.

Рассмотрим несколько примеров систем в стационарном неравновесном состоянии.

Прерывные системы.

Допустим, два сосуда с газом в равновесном состоянии соединены капилляром, пористой стенкой или проницаемой мембраной (рис.4.). Параметры состояния в сосудах различны. Если капилляр достаточно тонкий, так что содержащаяся в нём масса вещества мала по сравнению с массой всего газа, то на границе между сосудах наблюдается скачкообразное изменение параметров. Такую систему называют прерывной, или вентильной.

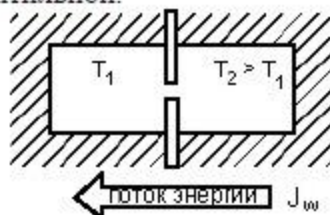


Рис.4

Эта модель описывает самые различные объекты — плёночные биологические системы с мембранами, гидродинамические потоки с фильтрацией и т.д. Если релаксационные процессы выравнивания температуры, давления и концентрации компонент внутри каждого из сосудов протекают быстрее, чем обмен энергией и веществом между ними, можно использовать методы термодинамики необратимых процессов.

Если температура газа в сосудах отличается на величину ΔT , а давление — на ΔP , то в них идёт обмен энергией и частицами, т.е. возникают потоки частиц J_N и энергии J_w . Им соответствуют обобщенные термодинамические силы X_N и X_w . В рассматриваемом опыте можно принять, что $X_N \sim \Delta P$ и ΔT . Зафиксируем ΔT (т.е. будем поддерживать постоянным значение разности температур) и будем наблюдать за объединённой системой. Сначала появятся потоки энергии и массы (частиц). Наряду с прямыми эффектами — фильтрацией (поток массы из-за разности давлений) и теплопроводностью возможны перекрестные эффекты — перенос массы из-за разности давлений.

Поток частиц $J_N = -D \text{ grad } n$; концентрация $n = \frac{P}{kT}$;

т.е. $\Delta n = \frac{\Delta P}{kT} - n \cdot \frac{\Delta T}{T}$, поэтому $J_N = -\frac{D}{kT} \text{ grad } P + \frac{D \cdot n}{T} \text{ grad } T$.

Какое значение температуры использовать в этой формуле при вычислении J_N ? Если ΔT невелико, то будем считать, что $T = \langle T \rangle$:

$$J_N = -\frac{D}{k \langle T \rangle} \frac{\Delta P}{\Delta r} + \frac{Dn}{\langle T \rangle} \frac{\Delta T}{\Delta r}, \quad \text{где } \Delta r \text{ есть расстояние между сосудами}$$

Возникли два противотока, т.е. поток массы вызывает противодействие, препятствующее перетеканию массы (переходу молекул). Наконец, с течением времени устанавливается такой стационарный режим, при котором поток частиц прекращается совсем ($J_N = 0$). Поток энергии остаётся, так как он поддерживается постоянной разностью температур. Возникает типичное стационарное, но не равновесное состояние: в двух сообщающихся сосудах, соединённых тонким капилляром и находящихся при разных температурах, устанавливаются разные давления. Интересно то, что в стационарном состоянии поток, определяемый нефиксированной силой, равен нулю (в данном случае такой т.с. является разность давлений и поэтому $J_N = 0$). Определим эту установившуюся разность давлений:

$$\frac{D}{kT} \cdot \Delta P = \frac{D \cdot n}{T} \cdot \Delta T, \quad \Delta P = \frac{\langle P \rangle}{\langle T \rangle} \cdot \Delta T.$$

Можно сделать подобную прерывную систему очень эффектной: использовать жидкий гелий в сверхтекучем состоянии. Его нагревание приводит к повышению давления. Соединяем два сосуда с гелием капиллярами, например, с помощью гигроскопической ваты. Начинаем нагревать гелий в одном из сосудов, освещая специально насыпанный в него порошок (рис.5). Гелий перетекает снизу в нагреваемый объем, заканчивающийся узкой трубкой, и начинает фонтанировать (фонтан — эффект).

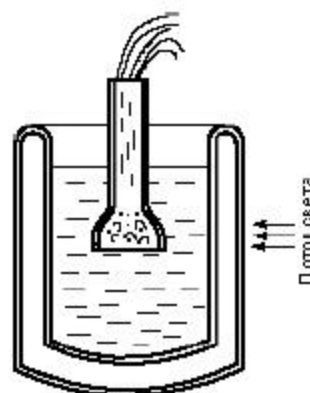


Рис.5

Непрерывные системы.

Непрерывные системы – это системы, параметры которых меняются непрерывным образом от точки к точке. Типичным примером служит смесь газов с градиентом концентрации и температуры. Представим себе сосуд (рис.6), наполненный однородной бинарной смесью (два различных газа).

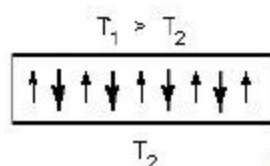


Рис.6

Если температура у верхней границы T_1 выше, чем у нижней T_2 , то термодиффузия в большинстве случаев приводит к тому, что сверху оказывается избыток легких молекул, а снизу, у холодной границы, - тяжелых. (В некоторых смесях наблюдается обратная картина).

Возникшая разность концентраций вызывает обычную концентрационную диффузию, в которой поток частиц направлен против термодиффузионного потока. В стационарных условиях они компенсируют друг друга, образуется стационарный градиент концентрации. Если фиксировать градиент температуры, то поток, определяемый другой т.с., равен нулю (в данном случае диффузионный поток).

Явление **термодиффузии** широко используется для разделения изотопов. Если сосуд с бинарной смесью, изображенный на рис.6, поставлен вертикально (рис.7), то в дополнение к самодиффузии возникают процессы конвективного переноса: газ у горячей стенки, расширяясь, уменьшает свою плотность и поднимается вверх, а холодный газ вблизи другой стенки опускается вниз.

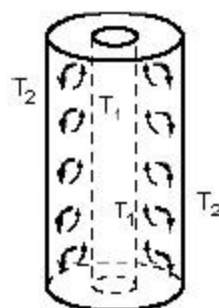


Рис.7

Таким образом, в результате термодиффузии легкие молекулы подводятся к горячей стенке, а конвекция «уносит» их вверх. С тяжелыми молекулами ситуация обратная – конвективный поток опускает их вниз. В процессе перемешивания газа постепенно происходит и термодиффузия. Поэтому разделение легкой и тяжелой компонент оказывается во много раз эффективнее, чем в чисто термодиффузионном переносе.

2.1. Самоорганизация в неравновесных системах

Рассмотрим примеры природных, естественных самоорганизующихся структур.

1. Турбулентное течение жидкости, газа. При термодинамическом равновесии система находится в покое (скорость движения жидкости равна нулю, см. рис.8,а). Если система замкнута, её энтропия максимальна.

Нарушим равновесие, создав, например, градиент давления. Жидкость начнёт перемещаться в сторону меньших давлений. При небольших скоростях течения жидкости поток выглядит спокойным, плавным – «ламинарным» (Рис.8,б).

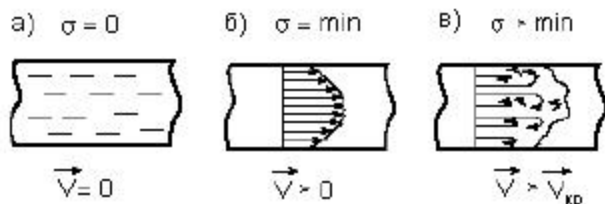


Рис.8

Жидкость перемещается как бы слоями, параллельными направлению течения. В этом случае потоки и термодинамические силы связаны линейными соотношениями, а производство энтропии в стационарном состоянии минимально.

Как только скорость превысит некоторое критическое значение, ламинарное течение становится неустойчивым, возникают стационарные колебания скорости течения. В потоке появляются завихрения - цепочка вихрей, вращающихся попеременно то в одну, то в другую сторону («вихревая дорожка»). Это – первая бифуркация (выбор нового пути развития, перестройка системы). При ещё бо́льшей скорости этот вид движения, возникает более сложное движение с двумя характерными частотами (вторая бифуркация). Затем это движение также становится неустойчивым, появляется нерегулярная картина – турбулентный поток, устанавливается «динамический хаос». Между отдельными областями потока устанавливаются связи. В этом состоянии система сильнее отклонена от равновесия, необходимо уже учитывать нелинейность, вызванную резко возросшими диссипативными процессами (рассеяние энергии). Теорема Пригожина о минимуме производства энтропии перестаёт выполняться. Таким образом, турбулентный поток представляет пример стационарной системы с производством энтропии, большим минимума. Такую картину можно наблюдать на воде за быстро движущимся катером, в структуре облаков, гонимых ветром над городом.

Большая часть Вселенной заполнена средой, находящейся в состоянии турбулентного движения. Универсальное свойство естественных течений – их изменчивость – является следствием неустойчивости движения жидкости (газа), их составляющей.

1. **Вихревые структуры.** Вихри являются наиболее распространённым видом самоорганизующихся систем. Они образуются при турбулентном движении газа и жидкости. Рассмотрим два примера.

Космические вихри. Согласно современным представлениям вещество Вселенной при её расширении самопроизвольно сформировалось в виде огромных газовых сгущений, «блинов». Они возникали не изолированно друг от друга, многие из них соединялись своими краями, образуя вместе сложную систему сгущений и пустот, отдалённо напоминающую пчелиные соты.

На границах и внутри «блинов» неизбежно рождались вихри при их отделении от общего вещества расширяющейся Вселенной. Из них формировались сверхскопления путём их дробления на различные по массе и размерам фрагменты.

Отдельные части превращались со временем в галактики, сохраняя вращение своего вещества. Так, наша Галактика принадлежит к классу спиральных (Рис.9), Туманность Андромеды – тоже спиральная галактика. Характерная черта подобных образований – быстрое вращение их центральной части – диска. Самые молодые и яркие звёзды очерчивают в диске широкие дуги, которые отходят от центра галактики, подобно ветвям спирали.

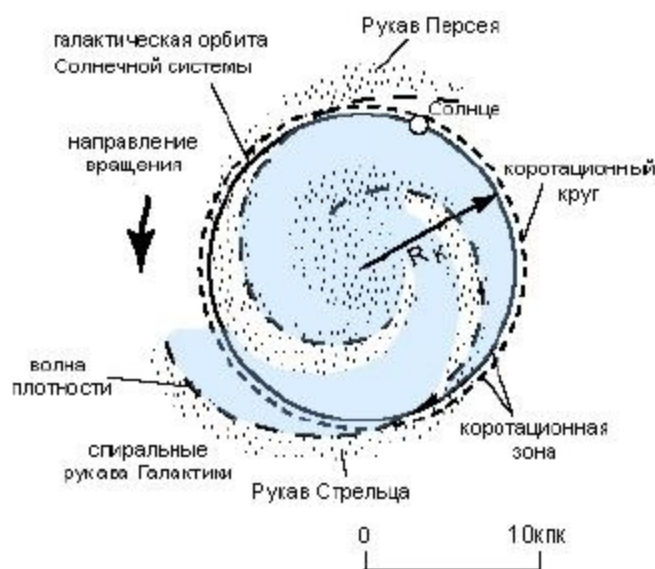


Рис.9

Вихревые решётки. В первой половине XX века были открыты два сходных явления – **сверхтекучесть** жидкого гелия, охлаждённого ниже 2,2 К, и **сверхпроводимость** некоторых металлов при низких температурах – в веществе полностью исчезает сопротивление электрическому

току. Оба явления – результат **коллективного (кооперативного) поведения микрочастиц** – молекул гелия, электронов металла. Это тоже эффект самоорганизации.

Если любую жидкость вращать с большой скоростью вместе с сосудом, в ней образуются вихри. При остановке сосуда движение жидкости прекращается, постепенно затухая. Но сверхтекучая жидкость не прекращает вращения, и вихри не исчезают. Аналогично ведёт себя сверхпроводящее вещество (роль жидкости в нём играют свободные в пределах металла электроны).

Незатухающее вихревое движение сверхтекучей и сверхпроводящей жидкостей обладает удивительным свойством. Независимо от способа закручивания в ней образуется большое количество одинаковых вихрей, взаимодействие между которыми выстраивает их в правильную «кристаллическую решётку». Так как при круговом движении электронов возникает магнитное поле, то сверхпроводящие вихри обладают магнитным моментом.

Нередко вихревая решётка представляет собою кристалл, а иногда свойства среды не позволяют вихрям выстраиваться правильным образом. В высокотемпературных сверхпроводниках вихревая решётка при нагревании может плавиться и образовывать вихревую жидкость.

Согласно современным представлениям в **нейтронных звёздах** вещество находится в сверхтекучем состоянии с могучими вихрями.

Конвективные ячейки (ячейки Бенара). Если слой жидкости подогревать снизу, то при малой разности температур верхней и нижней её поверхностей, ΔT , тепловая энергия переносится снизу вверх с помощью механизма теплопроводности, т.е. за счёт столкновения молекул при их хаотическом движении.

При достижении ΔT критического значения (Рис.10) этот механизм уже

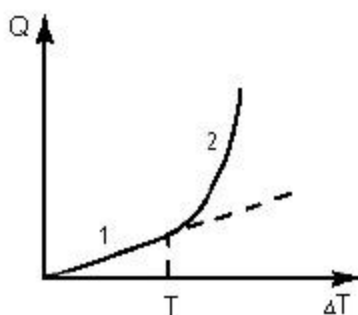


Рис.10

не справляется с переносом большого количества тепла, начинается конвекция жидкости: более нагретые нижние слои жидкости расширяются, становятся легче более холодных верхних, всплывают наверх, там охлаждаются и снова опускаются и т.д. В жидкости возникают ячейки, аналогичные пчелиным сотам, – вертикально расположенные вплотную друг к другу шестигранники (ячейки Бенара, Рис.11). Движение жидкости стабилизируется её вязкостью, т.к. силы трения направлены против него. Жидкость поднимается внутри ячейки вдоль её оси, растекается по верхнему основанию, опускается по боковым граням и собирается по нижнему основанию к его середине и снова вверх. **Возникает динамическая упорядоченная структура.**

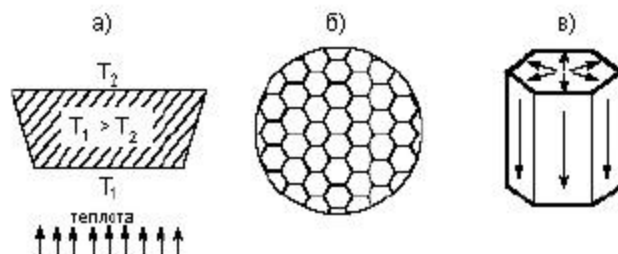


Рис.11

Такой механизм позволяет переносить большое количество тепловой энергии, т.к. обеспечивает большую скорость молекулам жидкости благодаря строгой регулировке встречных потоков. По сравнению с неподвижной жидкостью со слабонеоднородным распределением параметров ячейки

являются **более высокоорганизованной структурой**, возникающей в результате **коллективного движения молекул** в жидкости. Поскольку система обменивается со средой теплом и в стационарных условиях получает (при температуре T_1) такое же количество тепла, сколько и отдаёт (при $T_2 < T_1$), то оказывается, что она выбрасывает в среду количество энтропии, равное $\Delta S = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} < 0$. Иными словами, внутренняя структура, самоорганизация, поддерживается за счёт поглощения отрицательной энтропии (негэнтропии).

Ячейки Бенара как бы в миниатюре воспроизводят условия, необходимые для существования жизни на Земле. Жизнь – это упорядоченная структура. Она стала возможной лишь благодаря негэнтропии солнечного излучения, которой она питается. Энергия солнечного излучения поступает на Землю из высокотемпературного источника (на поверхности Солнца $T_1 \approx 6000\text{K}$), а уходит в космическое пространство при низкой температуре (на поверхности Земли $T_2 \approx 300\text{K}$). Если предположить, что энергия на Земле не накапливается, а почти вся отражается, то поток энтропии от Солнца на Землю меньше потока энтропии от Земли в космическое пространство. Наблюдается полная аналогия с тепловым балансом в ячейках Бенара.

Таким образом, Земля получает высококачественную энергию от Солнца (так называют энергию, полученную при малом потоке энтропии) перерабатывает её, что сопровождается ростом энтропии, и выбрасывает в окружающее пространство вместе с наработанной энтропией. Именно это обстоятельство обеспечивает жизнедеятельность на Земле.

Постоянство негэнтропийного рациона Земли в обозримые интервалы времени, по-видимому, лежит в основе открытого В.И.Вернадским закона сохранения биомассы на Земле.

Грандиозная структура подобных ячеек образуется на Солнце. Она составляет конвективную зону в виде сферического слоя толщиной $\sim 10^5$ км, который позволяет выносить энергию, высвобождающуюся при термоядерных реакциях в недрах Солнца, к его поверхности.

2. **Сверхрешётка пор в металле.** При непрерывном облучении металла потоком частиц высокой энергии атомы в нём могут сместиться из узлов кристаллической решётки и оказаться в междоузлии. Тогда возникает пара квазичастиц (как бы частиц) – сам междоузельный атом и свободный узел, так называемая **вакансия**. Они могут или рекомбинировать (соединиться) или двигаться по кристаллу. Атомы, двигаясь быстрее, могут присоединяться к другим дефектам, выходить на поверхность, а вакансии могут объединяться, образуя поры – «частицы пустоты».

Пространственное распределение вакансионных пор обычно случайно, близко к равномерному. Однако при определённых условиях может образоваться как бы кристаллическая решётка пор с такими же кристаллографическими осями и симметрией, как и у решётки самого кристалла.

Такая структура называется **сверхрешёткой пор**. Это – открытая система. Источником энергии для неё является внешнее облучение. Процесс её построения можно представить следующим образом. По мере роста количества вакансий образуется их «пересыщенный раствор», начинается процесс конденсации – возникают поры. Вакансии присоединяются к порам, увеличивая их размеры. Поток вакансий на поры как будто уравнивает их образование в объёме.

При увеличении интенсивности облучения рост числа вакансий должен компенсироваться ростом их потока на поры. Поток вакансий определяется площадью поверхности пор и их расположением. Он становится максимальным при упорядочении пор. Наблюдается прямая аналогия с ячейками Бенара.

4. **Жидкие кристаллы.** Так называют жидкость с оптическими свойствами, аналогичными свойствам кристалла. Это – органическое вещество, молекулы которого обладают, как правило, вытянутой формой, ориентация их осей определяет все интересующие нас свойства жидкости.

При плавлении кристалла этого вещества образуется жидкость, в которой определённым образом ориентированы оси всех молекул. Характер их ориентации может быть различным (есть нематики, смектики и холестерики), поэтому и свойства несколько отличаются. Но одно объединяет их – коллективное (кооперативное) поведение молекул создаёт **оптическую ось** – направление наибольшей скорости прохождения света через жидкость. Такая упорядоченность молекул (самоорганизация) наблюдается в некотором диапазоне температур, дальнейшее нагревание жидкого кристалла превращает его в обычную жидкость.

Жидкие кристаллы текучи, принимают форму сосуда, в который помещены, но образующие их молекулы упорядочены в пространстве. В некоторых кристаллах молекула имеет форму диска, её осью считается нормаль к его поверхности. Такие вещества называются **дискотиками**.

Нематики имеют наиболее простую структуру: взаимодействие молекул ориентирует их так, что оси \vec{e} оказываются почти параллельными, хотя движение и расположение частиц хаотично (рис.12). Молекулы совершают ориентационные колебания, амплитуда их зависит от температуры и увеличивается при приближении точки фазового перехода в обычную жидкость. Дискотики по своим свойствам подобны нематикам (см. рис.12,б).

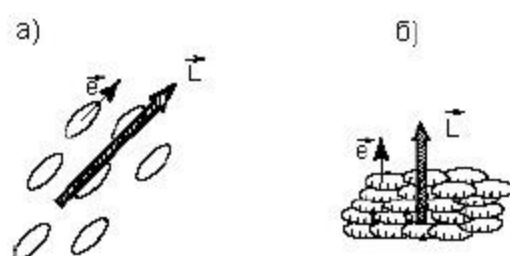


Рис.12

Для характеристики ориентационного порядка вводится вектор единичной длины (орт) \vec{L} , называемый *директором*, который указывает преимущественное направление осей молекул. Степень упорядоченности характеризуется параметром порядка S :

$$S = \frac{3}{2} (\langle \cos^2 \alpha \rangle - \frac{1}{3}),$$

где α - угол между направлениями директора \vec{L} и осей \vec{e} молекул; квадрат косинуса α усредняется по времени. Параметр S может принимать значения от 0 до 1: полному ориентационному порядку соответствует $S = 1$ (как на рис.13), переходу в изотропную жидкость – $S = 0$.



Рис.13

Обычно нематик состоит из отдельных «доменов» - областей, обладающих директором определенного направления. Между собой они не связаны и ориентированы хаотически. Однако при тщательном приготовлении образца можно получить его однодоменным. Тогда жидкий кристалл обладает «оптической осью» - направлением наибольшей (а в некоторых материалах наименьшей) скорости прохождения светового луча. Это - \vec{L} .

Материалы с оптической осью могут управлять световыми лучами, изменяя их интенсивность, цвет, направление. Заранее нельзя сказать, как будет ориентирована оптическая ось в данном кристалле, все ее направления энергетически равноправны в неорганической среде. Будет ли она ориентированна одинаково во всех точках среды, зависит от многих условий, к которым относятся и внешние границы, и наличие примесей, и различные воздействия на жидкий кристалл. Способность жидких кристаллов к самоорганизации в причудливые макроскопические структуры под воздействием внешних факторов открывает богатейшие возможности для их применения.

Для жидких кристаллов характерно довольно сильное изменение направления оптической оси в пространстве. Нередко наблюдаются дефекты ориентации, в окрестности которых изменение выражено наиболее резко. На рис.14 яркими точками изображены типичные дефекты. Сплошные линии показывают локальную ориентацию оптической оси в плоскости рисунка, образующую звезду. Поскольку слой жидкости имеет и третье измерение (перпендикулярно плоскости рисунка), точки являются проекциями дефектов-линий на данную плоскость. Такие линейные ориентационные дефекты называют *дисклинациями*, или нитями. Они хорошо видны под микроскопом.

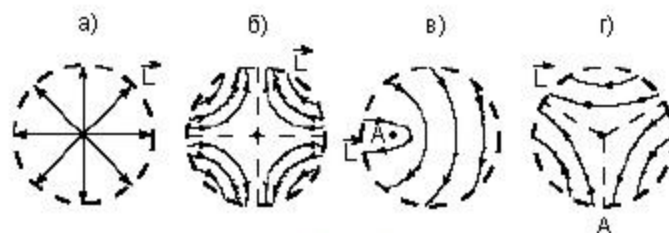


Рис.14

Как и всякие дефекты, нити энергетически невыгодны для скопления молекул: в центре звезды соседние молекулы должны резко изменить свою ориентацию. Одни их концы должны соединиться, а противоположные – сильно разойтись. Это несовместимо с балансом сил притяжения и отталкивания, благодаря которому и существует жидкий кристалл. Поэтому молекулы в центре звезды вообще никак не ориентируются, нить как бы «расплавляется» в обычную жидкость. Избавиться от нитей мешают посторонние причины: нити могут закрепиться на примесных твердых частицах, внешних поверхностях, могут зацепиться друг за друга, образовав сеть и удерживая друг друга. Некоторые нити очень прочны (рис.14, а и б); если у нематика есть возможность вытолкнуть нить-дефект, например течением, то происходит так называемое вытекание нити в третье измерение. На рис.14, в и г изображены устойчивые «звезды». Общее правило сводится к следующему: если направления соседних оптических осей параллельны, звезда неустойчива, если антипараллельны, - устойчива.

Смектики представляют собой как бы набор монослоев, в каждом из которых все молекулы ориентированы одинаково и свободно перемещаются вдоль него, но так, что центры их масс находятся на одной и той же плоскости. Эти так называемые смектические плоскости расположены на одинаковом расстоянии друг от друга, примерно равном длине молекулы. Все слои имеют одно и то же направление директора (см. рис.15), которое может зависеть от внешних условий (например, электрического поля, как на рис.15,б). Для описания смектиков используют параметр порядка S , как и для нематиков.

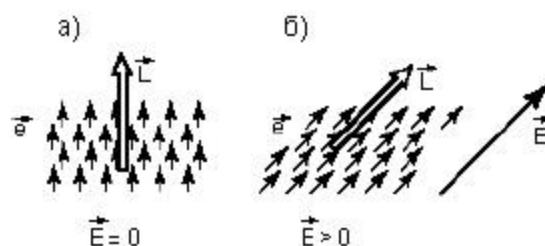


Рис.15

Общим для всех смектиков является слабое взаимодействие между молекулами, принадлежащими разным слоям. Поэтому слои легко скользят относительно друг друга. Твердое вещество при плавлении становится смектиком, затем при дальнейшем нагревании происходит переход в нематическую фазу и только при более высокой температуре образуется изотропная жидкость. (Некоторые смектики минуют нематическую фазу).

Холестерики имеют более сложную структуру. Локально она такая же, как и у нематика (в малом объеме). Отличие проявляется на большом по сравнению с молекулярными размерами расстоянии. Молекулы образуют спираль (рис.16). Её ось называют **холестерической осью**.

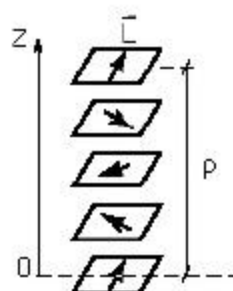


Рис.16

Направление директора не остаётся неизменным по его объёму даже для доменного образца: он перпендикулярен оси спирали и вращается вокруг нее. Угол поворота φ линейно зависит от расстояния z вдоль холестерической оси:

$$\varphi = \frac{2\pi}{p} z.$$

Расстояние p вдоль оси спирали, на котором директор поворачивается на 360° , называется ее **шагом**. При повышении температуры спираль закручивается, ее шаг уменьшается. Как правило, он минимален на верхней температурной границе существования холестерической фазы и максимален вблизи температуры перехода в кристаллическую фазу. (Существуют вещества с обратной зависимостью p от T).

Типичные значения шага холестерической спирали – порядка длин волн видимого света, поэтому температурные изменения шага приводят к **сильной зависимости от температуры оптических свойств** жидкого кристалла - холестерика.

В **индикаторе часов**, калькуляторах, электронных переводчиков, в жидкокристаллическом плоском **телевизионном экране** происходит один и тот же основной процесс: довольно слабое электрическое поле создаёт заметный вращательный момент, переориентирующий оптическую ось жидкости. В результате меняются её оптические свойства. Благодаря вязкоупругим свойствам жидкого кристалла его используют для **запоминания информации**.

Свойствами жидких кристаллов обладают в живом организме биологические мембраны, слюна, желчь. Их фазовые превращения могут служить причиной заболеваний. Сложные процессы **мышечных сокращений** и передачи **нервных импульсов** также имеют много общих черт с поведением жидких кристаллов.

5. Автоволны. Это - волны, распространяющиеся в активной среде.

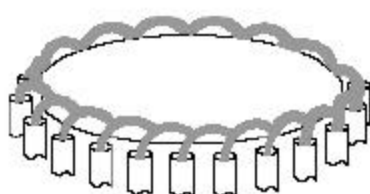
Всё многообразие существующих сред можно разделить на две большие группы – консервативные и активные. Активная среда в **каждой** своей точке содержит **запас энергии**. Простейший пример – **волна горения**, т.е. движение огненного фронта во время лесного пожара. Энергия запасена в каждом горючем объекте на пути огня. Ещё пример – бег пламени по **бикфордову шнуру**, энергия запасена в его пороховой начинке. **Автоволна – самоорганизующийся процесс**.

На значительные расстояния автоволны распространяются как бы по эстафете: сигнал заново воспроизводится в каждой точке среды. Энергия среды не сохраняется, а расходуется на поддержание автоволны. Поэтому волна **не отражается** от преграды, **не интерферирует** с другой волной: две автоволны, сталкиваясь, **уничтожают друг друга**, так как за фронтом бегущей волны остаётся «выжженная» зона, в которой среда уже перешла из состояния с высокой энергией в состояние с низкой энергией. **Дифракция** (огибание препятствий) для автоволн характерна, как и для обычных волн (волн в консервативной среде).

Наиболее интересна автоволна в среде, **восстанавливающей свой энергетический запас** после её пробега. В ней автоволна может распространяться сколько угодно раз, так как каждый элемент среды возвращается на уровень с высокой энергией вследствие медленных процессов восстановления – **накачки энергии**.

Для демонстрации автоволны можно воспользоваться горелкой специальной конструкции. В металлическом листе просверлены отверстия на близком расстоянии друг от друга. В них вставлены полосы асбеста, концы которых опущены в ванну с густым маслом. Сам по себе асбест не горит, но пропитанный маслом он становится уже фитилём, его можно поджечь. Скорость горения масла на асбесте выше скорости поступления его из ванны, поэтому фитиль скоро гаснет. Когда за счёт диффузии он снова пропитывается маслом, его вновь можно поджечь. Таким образом, фитилю свойственны три состояния: **горение**; **пауза**, когда засасывается горючее; **готовность** вновь вспыхнуть.

Если фитили соединить (Рис.17) и поджечь один из них, то от него загорится соседний.



Первый фитиль вскоре погаснет (когда выгорит на нём масло), но к этому времени по фитилям уже побежит фронт пламени (волна горения). Повторно поджигать фитиль можно извне, а можно замкнуть линию фитилей, например, в кольцо. Огонь начнёт вращаться по нему.

Можно отверстиями в металлическом листе изобразить любую замысловатую линию – огонь побежит по ней. Если фитили заполняют плоскость, то на ней при определённых формах соединения фитилей станет вращаться огненный вихрь или побегут круговые волны.

По форме автоволны разделяют на четыре типа: концентрические, спиральные, ячеистые волны (например, ячейки Бенара) и пространственные вихри.

Взаимодействие автоволн характеризуется тремя основными свойствами:

- 1) существуют два режима работы источников волн – **ждущий** и **автоколебательный**, и возможен переход от одного к другому;
- 2) между источниками возникает **конкуренция** за пространство, в котором распространяются испускаемые ими автоволны; обычно побеждают наиболее быстрые источники, остальные «гаснут»;
- 3) имеется возможность **управления частотой** излучения автогенераторов:

изменением **скорости расхода энергии** в цепи возбуждения или **скорости восстановления энергии** через цепь торможения. В описанной горелке такое управление можно обеспечить, например, изменяя вязкость масла, подавая периодически на фитиль растворитель или изменяя сечение фитиля, пережимая его.

Для технической реализации лучше применять такие среды, в которых в цепях управления частотой процесса можно использовать электрические или световые сигналы.

Для изготовления активных сред хороши жидкие кристаллы.

Пример биологической активной среды с восстановлением – **нервное волокно**. Распространяющийся по нему импульс, несущий информацию, представляет собой автоволну. Это – электрохимическая волна перехода между двумя состояниями: покоя, когда разность потенциалов на мембране велика (примерно + 0.08 В), и активного состояния – возбуждения, когда она мала (около + 0.04 В). При распространении нервного импульса в каждой точке возбудимой мембраны высвобождается энергия, исходно запасённая в виде неравновесных концентраций ионов калия и натрия по обе стороны мембраны.

Распространение автоволны сопровождает **передачу информации в мозг, сокращение сердечной мышцы, начальные этапы морфогенеза** у некоторых простейших организмов, **активацию катализаторов** в химических реакциях и т.д.

6. **Излучение лазера**. В активной зоне лазера под действием энергии накачки активные атомы переходят в возбуждённое состояние и начинают **излучать** избыточную энергию. Каждый атом действует как микроскопическая антенна, испуская последовательность (пуг) световых волн. При малых мощностях накачки атомы излучают независимо друг от друга, хаотично. Лазер работает, как обычная лампа. Но при определённом, **пороговом значении мощности накачки** все атомы начинают излучать в одинаковой фазе, испускается **один гигантский пуг лазерного излучения** (наблюдается самоорганизация в атомной среде). Интенсивность выходящего луча (т.е. мощность излучения) резко возрастает. Рис.11 описывает и ситуацию в лазере.

7. **Эволюция численности животных – хищников и жертв** (самоорганизующаяся в р е м е н н а я структура). Когда на изолированном пространстве (например, на острове) становится слишком много хищников, жертвы интенсивно уничтожаются. Это вызывает нехватку пищи для хищников, снижается их численность. Тогда увеличивается популяция жертв. Устойчивым оказывается режим колебаний с определённым периодом. На рис.11 колебаниям соответствует **точка «излома»** прямой, перехода линейной части кривой к нелинейной.

Подобная модель (модель «хищник – жертва»), называемая **процессом Лотки – Вольтерра**, описывает не только колебания популяций, но и незатухающие колебания концентраций реагентов в химических системах (реакция Жаботинского – Белоусова).

8. **«Химические часы»** (Реакция Жаботинского-Белоусова). Это химическая окислительная реакция колебательного типа. В процессе реакции окисления

выделяется **ингибитор**, тормозящий её на некоторое время, когда использована лишь небольшая доля реагентов (окислителя или восстановителя).

Роль маятника играет вещество переменной валентности – изначально это был **церий**. Он оказывается то в окисленной, то в восстановленной форме. В хорошо перемешиваемой среде в некоторой области начальных концентраций реагентов наблюдаются **незатухающие колебания** – периодические **изменения окраски** раствора от красной (избыток трёхвалентного церия) до синей (преобладание его четырёхвалентной формы). На рис.11 колебаниям соответствует **точка «излома» прямой**, перехода линейной части кривой к нелинейной.

Период колебаний цвета зависит от концентраций реагентов, его возможные значения - от 2 до 100 секунд. Продолжаются они около часа: так как система замкнута, колебания со временем прекращаются. При одних и тех же условиях колебания полностью воспроизводятся по амплитуде, форме, частоте.

Если реакция идёт в длинной вертикальной трубке, то возникают горизонтальные слои разного цвета, соответствующие чередующимся областям высоких концентраций церия разной валентности.

Колебательные химические реакции входят в класс автоволновых процессов.

2.2. Характеристики самоорганизующихся систем

Пороговый характер самоорганизации. Теория катастроф. Возникновение диссипативных структур (так называются самопроизвольно образующиеся структуры) носит пороговый характер. Это связано с неустойчивостью системы. С математической точки зрения неустойчивость и пороговый характер самоорганизации связаны с **нелинейностью уравнений**, описывающих поведение системы при больших отклонениях от равновесия. Для линейных уравнений существует лишь одно стационарное состояние, для нелинейных – несколько; физический смысл имеют только те из них, которые устойчивы по отношению к флуктуациям. Таким образом, **пороговый характер самоорганизации связан с переходом из одного устойчивого стационарного состояния в другое**. Конечное состояние может иметь более высокую степень упорядоченности, так как **макросистемы обладают огромными структурными резервами**.

Потеря системой устойчивости называется **катастрофой**. Более точно, катастрофа – это **скачкообразное изменение состояния** системы в виде ее внезапного ответа на **плавное изменение** внешних условий. Рассмотрим типичный пример.

Процессы в химическом реакторе. Согласно закону Аррениуса скорость химической реакции непрерывно и плавно меняется с температурой (рис.18,а). Однако при некоторых условиях происходит воспламенение реагентов, взрыв, т.е. химическая реакция может быть неустойчивой. Каковы условия протекания экзотермической реакции, происходящей с выделением тепла?

События в реакторе определяются не только тепловыделением, но и условиями отвода тепла, которые, в свою очередь, зависят от разности температур реакционной смеси и окружающей среды ΔT . Графически зависимость скорости отвода тепла $Q_{отв}$ от температуры в реакторе T изображена на рис.18,б в виде прямой. С ней совмещена кривая тепловыделения $Q_v(T)$. Рассмотрим точки их пересечения А, В и С (впервые такой анализ кривых выполнил в конце двадцатых годов нашего века Н.Н.Семенов, впоследствии академик, лауреат Нобелевской премии, основатель теории теплового взрыва, теории цепных реакций, создатель отечественной школы химической физики).

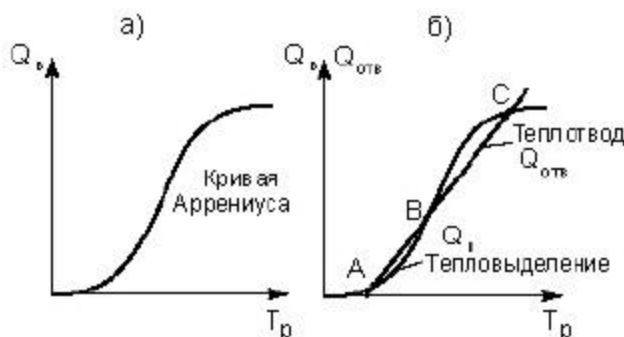


Рис.18

В точках пересечения разности между скоростями притока и отвода тепла равна нулю, и поэтому в реакторе устанавливается режим, когда температура остается неизменной, а система находится в стационарном состоянии. Этот «нулевой» вариант состояния реактора очень важен. Во-первых, в таком режиме работают современные мощные реакторы непрерывного действия. Во-вторых, стационарный режим может быть устойчивым. Вызвать неустойчивость помогает алгоритм Семенова.

Как следует из рис.18,б, точки пересечения кривых $Q_{\text{в}}(T)$ и $Q_{\text{от}}(T)$ бывают двух типов. Точка А соответствует такому состоянию, когда увеличение температуры приводит к превышению теплоотвода над тепловыделением. Это неизбежно снижает температуру в реакторе, т.е. возвращает систему в стационарное состояние А. Если значение T снизилось, преобладает тепловыделение, температура повышается, пока не достигнет значения T_A . Система явно проявляет устойчивость в точке А. Состояние С в этом отношении идентично состоянию А.

Состояние В такой способностью не обладает. Малейшее отклонение уводит систему еще дальше от равновесия. При повышении температуры тепловыделение преобладает над теплоотводом; ее снижение вызывает еще большее охлаждение. В состоянии В не соблюдается принцип Ле-Шателье – Брауна: система не противодействует отклонению ее от «нулевого варианта».

Таким образом, соотношения скоростей тепловыделения и теплоотвода могут дать ответ на вопрос об устойчивости стационарного состояния. Почему же при плавной зависимости скорости реакции от температуры возможно внезапное воспламенение? Неустойчивость состояния В означает, что система стремится выйти из него и перейти в состояние А или С. Но это нельзя назвать внезапным поведением на фоне спокойных условий. «Загнать» систему в состояние В не так-то просто – она упорно этому сопротивляется. Так в чем же дело?

Пусть реактор работает в режиме А. Начнем плавно увеличивать температуру окружающей среды. Так как при этом разность температур ΔT уменьшается, то при той же температуре в реакторе теплоотвод становится менее эффективным, прямая $Q_{\text{отв}}(T)$ смещается вправо параллельно самой себе. Точки А и В сближаются и, наконец, сливаются в точке касания $Q_{\text{отв}}(T)$ и $Q_{\text{в}}(T)$, как видно на рис.19. Это состояние крайне неустойчиво: при слабом повышении температуры в реакторе точка касания исчезает, а режим реактора скачкообразно, внезапно переходит в состояние С. Температура реагентов резко повышается. Это и есть воспламенение, взрыв.

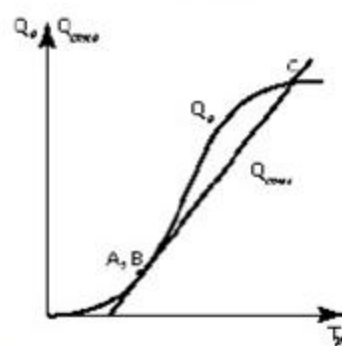


Рис.19

Точка касания кривых $Q_{\text{в}}(T)$ и $Q_{\text{отв}}(T)$ есть точка бифуркации. При малейшем изменении условий в системе она или распадается на две (А и В) или исчезает вовсе. В математике переход системы из точки бифуркации в состояние С называют **катастрофой**. Бифуркация всегда ведет или к рождению новых стационарных состояний, или к их исчезновению, «смерти» реактора.

Кооперативное поведение элементов диссипативных структур. Условия, вызывающие неравновесный фазовый переход, вынуждают систему к коллективному характеру микропроцессов в ней. В результате формируется структура. Ниже точки фазового перехода энергия система распределена случайным образом между ее элементами, например, молекулами. За точкой фазового перехода она проявляется, по крайней мере частично, как энергия коллектива (как, скажем, энергия макроскопического регулярного движения в ячейках Бенара). При термодинамическом равновесии вероятность того, что макроскопическое количество молекул ($\sim 10^{23}$) спонтанно организуется в регулярный поток, пренебрежимо мала. Система может образовывать упорядоченные высококооперативные структуры только вследствие того, что внешние ограничения (температурный градиент, поле излучения) удерживают ее вдали от равновесия. В любом случае при этом проявляется новый принцип упорядочения, не приводящий к хаотическому состоянию системы.

Информационные характеристики систем, далеких от равновесия. Существенную роль в анализе систем, далеких от равновесия, играют два взаимосвязанных понятия: **энтропия** и **информация**. Энтропия в некотором смысле управляет структурой открытой системы. Если внутренний прирост энтропии равен ее оттоку, возникает текущее равновесие – структура

сохраняется. В самоорганизующихся системах энтропия убывает. Можно сказать, что значение **энтропии служит мерой организации** системы. Прямой расчет ее для конкретных систем дает оценку степени организованности. Например, значение энтропии оказывается меньшим для турбулентного течения, чем для ламинарного.

С помощью энтропии задаются и простые критерии направления протекания процессов. Наглядный пример – **деление клеток**, рассматриваемых как открытые системы. Клетку живого организма можно принять за сферу радиусом R . Производство энтропии внутри нее пропорционально объему, отток – площади поверхности, прирост энтропии равен их разности. При некотором значении радиуса R_0 производство энтропии уравнивается ее оттоком, $\Delta S = 0$. Тогда окажется, что при $R > R_0$ и $\Delta S > 0$, так как производство энтропии пропорционально R^3 , а отток – R^2 . С ростом размеров клетки за пределы R_0 растет энтропия, а значит, и беспорядок. Клетка погибнет, если не разделится на две части: объем при делении не меняется, а площадь поверхности увеличивается, поэтому энтропия уменьшается, $\Delta S < 0$.

В некотором смысле и **старение организма** можно рассматривать как процесс **накопления избыточной энтропии**. Активный образ жизни, закаливание, бег, разгрузки, по существу, являются мерами, направленными на уменьшение энтропии в организме. Именно в этом смысле они задерживают старение.

Вероятностное определение энтропии описывается формулой Больцмана: $s = k \cdot \ln \Omega$, где k – постоянная Больцмана; Ω – статистический вес данного состояния, связанный с его вероятностью.

Сильнонеравновесные системы описываются еще одной характеристикой – **информацией** J : $J = \log_2 N$, где N – количество равновероятных событий, из которых производится выбор. Если таких событий два, то $J = \log_2 2 = 1$ бит. Например, при бросании монеты $J = 1$ бит. Событиями являются его результаты – «орел» или «решка», каждое из них обладает вероятностью $W = 1/2$. Если бросать игральный кубик, то количество равновероятных событий $N = 6$, поэтому информация $J = \log_2 6 \approx 2,6$ бит.

Сколько информации J содержит макросистема – идеальный газ в одном из своих состояний?

Пусть в сосуде содержатся шесть молекул газа. В наиболее вероятном его состоянии в обеих половинах сосуда находится по три частицы. Соответствующий статистический вес $\Omega = 20$, значение энтропии $s = k \cdot \ln \Omega = 1,8 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$. Вероятность такого состояния $w = \frac{\Omega_i}{\sum_i \Omega_i}$, а сумма $\sum_i \Omega_i = 2^6 = 64$.

Информация $J = \log_2 N$; так как $N = 1$ (и справа и слева по три молекулы, безразлично каких, – одно событие с вероятностью $w = \frac{20}{64}$), то $J = \log_2 1 = 0$, никакой **информации система в равновесии не несёт**.

Таким образом, определения информации и энтропии совпадают. Но между ними имеется не только внешнее сходство, но и непосредственная связь. **Энтропия является мерой информативности описания системы**. Чем меньше энтропия, тем больше информации оно содержит. Информацию об изолированной системе иметь принципиально невозможно, так как измерительный прибор является частью внешнего мира. В этом смысле **информация – характеристика открытых систем**. Для них второй закон термодинамики должен записываться в обобщённом виде:

$$\Delta(s - J) \geq 0.$$

Процесс получения информации повышает энтропию. Кроме того, каждая измерительная процедура связана и с определёнными энергетическими затратами. В системе, далёкой от равновесия, даже малое воздействие может привести к развитию неустойчивостей и необратимому изменению её состояния. Следовательно, в сильнонеравновесной системе невозможны исчерпывающие измерения, полностью определяющие её состояние. Поэтому необходимо не только подобрать наилучший способ обработки результатов наблюдений, но и выбрать, какие измерения следует проводить, а саму измерительную процедуру рассматривать как канал передачи и обработки информации.

Количество информации в такой процедуре равно изменению энтропии состояния ($-\Delta S$), возникшему в результате измерений. На этой основе решается задача подбора наиболее подходящего инструмента для данной совокупности наблюдаемых объектов. Суть проблемы измерений для систем, далёких от равновесия, состоит в стратегии принятия решений.

Какова роль информации для самой системы? В сложной нелинейной системе, далёкой от равновесия, существенную роль играют **обратные связи**. Как неотъемлемый элемент в ней содержатся кибернетические, информационные характеристики: возможности **восприятия** информации, её **запоминания (хранения)** и **выдачи** при взаимодействии с другими системами.

Получение информации и её запоминание – процессы принципиально необратимые, они происходят при неустойчивых исходных состояниях системы. Неравномерность процесса запоминания может приводить к возникновению явлений, подобных кинетическому (неравновесному) фазовому переходу. В этом случае малое количество информации вызывает значительные макроскопические события.

Роль информации для биологических систем хорошо известна: она управляет образованием живого объекта и процессами в нём. Она предполагает выбор одного или нескольких вариантов из многих возможных либо под действием внешних сил, либо спонтанно в результате неустойчивости состояния самой системы. В последнем случае новая информация рождается внезапно, скачком.

В цепи последовательных бифуркаций система каждый раз делает случайный, но необратимый выбор. Дальнейшие события – следствия выбора в прошлом. **Наследственная информация** организмов, создававшаяся в ходе эволюции, записана в виде последовательности оснований в молекулах нуклеиновых кислот и **хранится в ядрах клеток**. Количество информации, которое содержит живой организм, определяется степенью его упорядоченности. Изменение управляющих параметров, т.е. химизма окружающей среды в моменты бифуркаций, может воздействовать на формирование зародыша, искажая его развитие. Особую опасность представляют вещества, активно влияющие на биохимические процессы при морфогенезе (морфогенез – возникновение тканей и органов в процессе эмбрионального развития организма).

Однако для эволюции существенно не только количество информации, содержащейся в организме, но и её **качество, ценность**. Она может быть положительной, отрицательной (дезинформация) и нулевой (дублирование, повторы, поступление сообщений, не воспринимаемых системой). Ни организм в целом, ни клетка не вносят энергетической платы за ценность информации, оплачивается только её количество. А за него расходы уже произведены на более ранних стадиях биологической эволюции.

В морфогенезе в первые периоды развития зародыша клетки универсальны, они сохраняют способность превратиться в любую ткань. Но на более позднем этапе из клеток определённого вида могут развиваться только такие же клетки, процесс идёт избирательно, информация становится незаменимой. Одновременно с возрастанием ценности информации в ходе эволюции повышается избирательность получения информации самой биосистемой.

2.3. Синергетика

Изучением общих закономерностей процессов самоорганизации в системах различной природы занимается новая наука, названная Г.Хакеном **синергетикой**. Это слово означает **кооперативное, коллективное действие**. Самоорганизация и хаос – порядок и беспорядок – основные структурные характеристики материи. Противоборствующий характер тенденций к порядку и беспорядку хорошо известен. Эволюция живой и неживой природы – это процессы организации и дезорганизации материи. Явления бифуркации, самоорганизации и эволюции структур свойственны природе в целом. Они стали предметом изучения в химии, биохимии, биологии, физике, социологии. Методы анализа структур, способы математического описания такие же, как в нелинейных физических системах: механических, гидродинамических, электрических. Для конкретных объектов исследований меняется лишь интерпретация параметров состояния, зависящих от координат и времени. В химии – это, как правило, концентрация реагентов, в биологии – биомасса или число организмов данного вида, в биохимии – концентрация и состояния молекул, значения мембранного электрического потенциала. Уравнения, описывающие простую экологическую систему, совпадают с уравнениями динамической метеорологии.

В качестве конкретного примера использования методов синергетики в области социологии можно привести попытку разработки Г.Хакеном модели формирования общественного мнения, в которой содержится резкий переход между различными состояниями. В этих моделях существенную роль играют неустойчивости и обратные связи, поэтому при их описании можно использовать информационный подход.

Открытой системой является сама наука. Процесс познания окружающего мира описывается методами теории систем, далёких от равновесия. **Наука – открытая информационная система**, связанная с внешним миром, откуда поступает поток информации. Это – совокупность знаний, приведённых в систему, где факты и законы связаны между собой определёнными соотношениями и взаимно обуславливают друг друга. Система научных структур, научных понятий в своём единстве называется **парадигмой**. С точки зрения теории открытых систем парадигма – это устойчивое состояние текущего равновесия.

В условиях нормального развития парадигма разрешает возникающие затруднения, рассогласования. Но наступает период, когда старая парадигма не может усвоить новый накопившийся экспериментальный материал. Переход к новой, более высокой парадигме – это не обогащение старой, это всегда переосмысление основ теории, изменение научной картины мира.

Такая коренная смена ведущих представлений называется **научной революцией**. Это своего рода кинетический фазовый переход к новой системе понятий. В старой парадигме со всеми её отклонениями, флуктуациями в установившихся понятиях всё чаще появляются новые «еретические» гипотезы, возникают связи типа одновременности и независимости одних и тех же научных открытий разными группами исследователей. В результате происходит научная революция. Следовательно, развитие научного знания – единый процесс самоорганизации, проходящий через ряд устойчивых, всё время усложняющихся состояний – парадигм.

Нарушение открытости системы, прекращение поступления новой информации приводит к диссипации (рассеянию) знаний и, как результат, к искажённому отражению внешнего мира.

В настоящее время в познании окружающего мира произошли важные сдвиги: появился новый взгляд на проблему взаимодействия и взаимосвязей в природе и обществе, на структуру пространства-времени, на эволюцию и развитие, на возможности познания. Мы существуем в необратимом, непредсказуемом мире. Для систем, далёких от равновесия, любое предсказание имеет вероятностный характер. При повышении степени неравновесности в открытых системах возникают корреляции, взаимосвязи между отдельными процессами, возможности управления, взаимодействия при малых затратах энергии, кибернетическая обратная связь.

Вблизи состояния равновесия материя имеет много общих черт. Удаляясь от него, система идёт в сторону специфического, уникального, возникают разнообразные структуры. При наличии цепочки неустойчивостей число путей к различным состояниям резко возрастает. Выбор пути дальнейшего развития случаен, но система его запоминает. В этом смысле любой вид растений и животных, существующих ныне, уникален. Даже в тех же условиях развития природа не повторила бы себя именно в таком виде.

При слабом отклонении от равновесия в замкнутой системе эволюция рано или поздно приводит систему к конечному состоянию. В открытых системах при значительном отклонении от равновесия ситуация меняется. Повышая степень неравновесности внешних условий (например, градиент температур, интенсивность облучения), можно получить цепочку упорядоченных структур с постепенным уменьшением энтропии; однако в конце концов наступит динамический хаос (как при турбулентном движении жидкости). Если степень неравновесности внешних условий поддерживается примерно постоянной (как, например, на поверхности Земли), то энтропия постепенно уменьшается, структура усложняется, образуются всё более упорядоченные системы. В таких условиях важным признаком истинного процесса развития является его **неограниченность**, т.е. отсутствие финального состояния, в которое система могла бы прийти за конечный интервал времени. Так, процессы биологического или общественного развития не имеют конечного состояния. Развитие связано с углублением неравновесности, а значит, с усовершенствованием структуры. Однако при этом растёт количество и глубина неустойчивостей, вероятность бифуркации, следовательно, возникает необходимость в новых связях, корреляциях, совместном действии всех элементов развивающейся системы.

Основные выводы

1. В **закрытой** системе процессы идут с положительным производством энтропии, значение энтропии растёт:

$$\sigma = \frac{ds}{dt} > 0, \quad s \rightarrow \max.$$

При равновесии $\sigma = 0, \quad s = \max.$

2. В **открытой** системе производство энтропии складывается из её выработки, $\sigma_{\text{внут}}$, и оттока во внешнюю среду, $\sigma_{\text{внеш}}$:

$$\sigma = \sigma_{\text{внут}} + \sigma_{\text{внеш}}$$

3. При небольшом отклонении от равновесия потоки линейно связаны с термодинамическими силами.

4. Поток молекул газа определяется градиентом их концентрации:

$$J_N = -D \operatorname{grad} n \quad (\text{диффузия})$$

5. В единицу времени через поперечную площадку площадью S проходит вещество массой

$$M = -D \cdot \operatorname{grad} \rho \cdot S_{\perp},$$

где ρ - плотность вещества.

6. Поток тепловой энергии определяется градиентом температуры:

$$J_W = -\gamma \cdot \operatorname{grad} T \quad (\text{теплопроводность})$$

7. В единицу времени через поперечную площадку площадью S проходит энергия

$$W = -\gamma \cdot \operatorname{grad} N \cdot S_{\perp}.$$

8. Поток импульса в газе определяется градиентом скорости направленного движения его молекул:

$$J_p = -\eta \cdot \operatorname{grad} V \quad (\text{внутреннее трение})$$

9. Сила трения, действующая между слоями газа (жидкости) в потоке:

$$F_{\text{тр}} = -\eta \cdot \operatorname{grad} V \cdot S_{\perp},$$

где S – площадь поверхности соприкосновения.

10. Принцип локального равновесия: если процессы, возмущающие равновесие, менее интенсивны, чем формирующие его, то можно говорить о равновесии в физически бесконечно малом объёме.

11. Термодинамические уравнения движения:

$$J_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} \cdot X_j \quad (\text{уравнения Онсагера}),$$

где J – поток, X – термодинамические силы, L – кинетические коэффициенты. Уравнения справедливы при малых отклонениях от равновесия.

12. Принцип Кюри: для изотропных систем потоки и термодинамические силы из разных групп не могут быть связаны друг с другом (процессы разделяют по группам – скалярные, векторные, тензорные).

13. Соотношения взаимности Онсагера: при соответствующем выборе потоков и термодинамических сил в линейных уравнениях Онсагера перекрёстные кинетические коэффициенты равны:

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad i \neq j$$

(принцип симметрии кинетических коэффициентов).

14. Производство энтропии за счёт необратимых процессов:

$$\sigma = \sum_{i=1}^m J_i \cdot X_i$$

15. В **стационарном** состоянии характеристики системы постоянны во времени, но она получает извне негэнтропию (отрицательную энтропию):

$$\sigma = \sigma_{\text{внут}} - \sigma_{\text{внеш}} < 0$$

16. Теорема Пригожина о минимуме производства энтропии: в стационарном состоянии производство энтропии минимально.
17. Принцип Ле-Шателье – Брауна (устойчивость стационарных состояний): внешнее воздействие, выводящее систему из состояния с минимальным производством энтропии, стимулирует в ней процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.
18. При сильном удалении системы от равновесия её поведение непредсказуемо, неоднозначно.
19. При возникновении корреляций в пространстве и во времени между элементами сильнонеравновесной системы возможно образование самоорганизующихся (диссипативных) структур.
20. Характеристики самоорганизующихся систем:
 - пороговый характер самоорганизации,
 - кооперативное поведение её элементов,
 - наличие информационных характеристик: информации $J = \log_2 N$
и энтропии $s = k \cdot \ln \Omega$
21. Второй закон термодинамики в обобщённом виде справедлив для открытых систем:
$$\Delta(s - J) \geq 0$$
22. Процесс получения информации о системе повышает её энтропию.
23. Информация, содержащаяся в системе, управляет образованием диссипативной структуры и процессами в ней.
24. Синергетика – наука, изучающая общие закономерности процессов самоорганизации в системах различной природы.
25. Бифуркация – разветвление возможного пути дальнейшего развития системы, она выбирает его под действием даже малого возмущения.
26. Катастрофа – внезапное изменение состояния неравновесной системы.