

МЕРА УПОРЯДОЧЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Д.т.н., проф. Эткин В.А.

Введена функция работоспособности неравновесных систем, представленная через параметры их пространственной неоднородности и названная инергией.

Показаны преимущества инергии перед свободной энергией и эксергией в качестве меры упорядоченности таких систем и критерия их эволюции

Введение. Для термодинамического анализа процессов эволюции, структурообразования и преобразования энергии в открытых пространственно неоднородных (гетерогенных) системах весьма необходим критерий, который мог бы служить общей мерой отклонения таких систем от состояния внутреннего равновесия, их способности к совершению полезной внешней или внутренней работы и степени завершенности процессов их упорядочивания или дезорганизации [1]. Энтропия S для этой цели не применима, поскольку в открытых системах (обменивающихся веществом с окружающей средой) она может изменяться по другим причинам (вследствие теплообмена и массообмена) или, напротив, оставаться неизменной, если удаление системы от равновесия или приближение к нему обусловлено совершением полезной работы. Так называемое «производство» энтропии P (скорость ее возрастания вследствие необратимости) также не отвечает этим требованиям, поскольку этот критерий введен только для стационарных состояний линейных систем вблизи равновесия [2]. Что же касается известных термодинамических потенциалов типа свободной энергии Гиббса G или Гельмгольца F , то они определены только для закрытых систем и неприменимы в граничных условиях, задаваемых потоками вещества [3]. Не может служить мерой упорядоченности системы и ее эксергия (техническая работоспособность) [4,5], поскольку она включает в себя энергию, получаемую системой извне в процессе совершения ею полезной работы, и следовательно, не является характеристикой самой системы.

Все это ограничивает возможности применения метода термодинамических потенциалов к биологическим, экологическим, космологическим и т.п. системам, развивающимся именно благодаря обмену с окружающей средой не только энергией, но и веществом. Прогресса в этом направлении можно достичь, если в качестве объекта исследовать рассматривать неравновесные системы и выразить превратимую часть их энергии системы (названную нами для краткости «инергией») непосредственно через параметры пространственной неоднородности исследуемых систем.

Инергия открытых пространственно неоднородных систем. Известно, что совершать полезную работу могут только пространственно неоднородные среды. Следовательно, для выделения превратимой (способной к совершению полезной работы) части энергии системы необходимо выразить ее через параметры пространственной неоднородности исследуемых систем. Некоторые из таких параметров общеизвестны. Для общего случая непрерывных (континуальных) сред ими являются градиенты потенциалов (температуры, давления, химического, электрического, гравитационного и т.п.). Оставалось найти экстенсивные переменные (координаты) состояния, сопряженные с градиентами потенциалов подобно тому, как температура T сопряжена с энтропией S , давление p - с объемом V , химический потенциал k -го вещества μ_k - с его массой M_k и т.п. Однако такие параметры отсутствовали как в классической, так и в неравновесной термодинамике и были введены впервые лишь в рамках термокинетики [8], обобщающей теорию необратимых процессов переноса (ТНП) на процессы полезного преобразования

энергии. В ней было показано, что состояние пространственно неоднородных сред характеризуется (в отличие от однородных) не только величиной таких экстенсивных параметров, как объем, масса k -го вещества, заряд и т.д., но и их положением в пространстве. В этом легко убедиться, сопоставив два состояния системы с одним и тем же значением «термостатических» параметров (т.е. с одинаковой площадью под кривыми их плотности), но с различным его пространственным распределением [8]. В таком случае нетрудно заметить, что отклонение распределения какой-либо из этих величин от однородного сопровождается переносом некоторой его части из одной области системы в другую. Это приводит к смещению $\Delta \mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i_0}$ центра этой величины, определяемого его радиус-вектором \mathbf{R}_i , от его положения в однородной системе \mathbf{R}_{i_0} (от центра масс). Для наглядности (но не более!) координаты \mathbf{R}_i можно связать с центром совокупности каких-либо частиц (или квазичастиц), являющихся носителями данной формы энергии. В соответствии с современными представлениями, такими энергоносителями для тепловой формы движения являются фононы (кванты энергии звуковой частоты), для электрической – разноименные электрические заряды, для химической – атомы или молекулы k -х веществ, для магнитной – магнитные массы разноименных полюсов (которые в последнее время часто именуют «магнитными зарядами» и т.д. При этом становится особенно очевидным, что координаты \mathbf{R}_i изменяются не только в процессах релаксации (приближения системы к равновесию), но и в стационарных процессах переноса упомянутых энергоносителей.

Таким образом, отклонение системы от однородного состояния выражается в смещении центра этой величины и в возникновении некоторого «момента ее распределения» ($S\Delta \mathbf{R}_s, M_k\Delta \mathbf{R}_k$ и т.д.), равного произведению этой величины на указанное смещение. В частном случае тел, несущих свободный заряд, этот момент распределения приобретает смысл вектора электрического смещения. При этом основополагающие понятия ТНП - обобщенная скорость этих процессов \mathbf{w}_i и поток \mathbf{J}_i приобретают различный смысл и определяются соответственно производной от этих координат по времени ($\mathbf{w}_i = d\mathbf{R}_i/dt$) и произведения переносимой термостатической величины (массы, заряда, энтропии, объема, импульса и т.п.) на скорость ее переноса \mathbf{w}_i ($\mathbf{J}_s = S\mathbf{w}_s, \mathbf{J}_k = M_k\mathbf{w}_k$ и т.д.).

Введение параметров, характеризующих положение в пространстве центра какой-либо термостатической величины, позволяет распространить ньютоновское понимание силы $\mathbf{F}_i = - (\partial E / \partial \mathbf{R}_i)$ как производной от энергии системы E по пространственной координате \mathbf{R}_i на явления немеханической природы. Благодаря этому любые (механические, электрические, термические, химические и т.п.) силы получают в термокинетике единый смысл и единую размерность.

Однако основное преимущество такого подхода в контексте настоящей статьи состоит в возможности введения единой меры упорядоченности термодинамической системы – ее «инергии» Y (от греческого «iv» - внутреннее, $\epsilon\rho\upsilon\omicron\nu$ – действие). Этим новым термином мы обозначили превратимую (неравновесную, работоспособную) часть энергии системы, в противоположность ее «анергии» - непревратимой, неработоспособной ее части (см. здесь статью «Энергия и анергия»). Выделить инергию можно по разности между ее величиной в пространственно неоднородном E и однородном (равновесном) состоянии U . Для этого воспользуемся классическим определением химического потенциала k -го вещества μ_k в многокомпонентной системе через удельные внутреннюю энергию u , энтропию s и объем v :

$$\sum_k \mu_k c_k = u - Ts + pv. \quad (1)$$

Полагая это определение справедливым для бесконечно малых элементов континуума с массой dM , энергию последнего можно выразить интегралом:

$$E \equiv \int (Ts - pv + \sum_k \mu_k c_k) dM. \quad (2)$$

В однородных системах потенциалы T , p , μ_k и др. одинаковы во всех точках системы. Вынося их на этом основании за знак интеграла, имеем

$$U = TS - pV + \sum_k \mu_k M_k. \quad (3)$$

Таким образом, инергию системы в ее текущем (неоднородном) состоянии $Y = E - U$ можно найти, зная распределение термостатических параметров по объему или массе системы и уравнения состояния системы, связывающие параметры T и s , p и v , μ_k и c_k . Это положение можно обобщить на системы, обладающие электрической, магнитной, кинетической, деформационной и другими степенями свободы системы с известными термостатическими переменными состояния, аналогичными указанным выше. Отношение

$$Y/E = 1 - U/E \quad (4)$$

характеризует степень упорядоченности (неоднородности) таких систем.

Чтобы выяснить физический смысл введенного таким образом понятия инергии, учтем, что в соответствии со 2-м началом термодинамики совершать полезную работу могут только пространственно неоднородные системы. Таковы, в частности, термически неоднородные среды, в составе которых можно выделить источники и приемники тепла с различной температурой. Универсальность этого требования, т.е. обязательность наличия в системе перепадов или градиентов каких-либо потенциалов или других интенсивных свойств показана нами в [8]. Вывести систему из однородного (внутренне и внешне равновесного) состояния и создать в ней пространственную неоднородность можно только путем совершения над системой полезной внешней работы. Такая работа относится, как известно, к упорядоченным воздействиям на систему. Именно она приводит к разделению в пространстве элементов системы с противоположными свойствами, взаимодействие между которыми и определяет назначение данного элемента и его роль в дальнейшем функционировании любых объектов живой и неживой природы. Такими элементами являются положительные и отрицательные заряды диполей, северные и южные полюса магнитов, электроны и «дырки» в полупроводниках, катионы и анионы в химических соединениях, противоположно направленные спины в системе элементарных частиц и т.п.) Следовательно, упорядоченность системы измеряется именно суммарной работой сил различной природы, затраченной на выведение системы из однородного состояния. Такая работа приводит, как отмечалось выше, к относительному смещению $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i_0}$. Это смещение не зависит от текущего значения параметров T , S , p , V , μ_k и M_k , так что разность $(E - U)$ не изменяется в процессах равновесного теплообмена, массообмена и работы расширения. Это означает, что эта разность может быть найдена по известному распределению указанных параметров в текущий момент времени независимо от предыстории данного состояния. Поэтому, умножая и деля $(E - U)$ на $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i_0}$ и учитывая данное выше определение силы, найдем для инергии системы выражение:

$$Y = - \sum_i \mathbf{F}_i (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i_0}) \quad (5),$$

где \mathbf{F}_i и $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}$ - движущие силы и вызванные ими смещения объектов их приложения, найденные для текущего состояния системы.

Таким образом, инергия измеряется полезной работой, затраченной на выведение системы из однородного (равновесного) состояния. Убыль инергии неоднородной системы определяет лишь те виды работ, которые совершаются системой за счет ее пространственной неоднородности. В отличие от энергии Гиббса или Гельмгольца, обладающих свойствами термодинамического потенциала лишь в условиях постоянства определенных параметров системы (p, T или V, T), величина Y не зависит от характера пути в пространстве переменных, т.е. свободна от каких бы то ни было ограничений. Поэтому она является наиболее общим термодинамическим потенциалом.

Обсуждение результатов. Представление инергии непосредственно через параметры пространственной неоднородности дает целый ряд преимуществ. Одно из них состоит в том, что параметры \mathbf{R}_i не изменяются при равновесном массообмене, теплообмене или расширении системы. Это устраняет главное препятствие к применению понятия свободной энергии к открытым (в том числе биологическим) системам [2].

Другое преимущество инергии проявляется при использовании ее как критерия эволюции. Прежде всего, выражение (5) позволяют составить более детальную картину эволюции сложных систем, отражающую удаление их от равновесия по одним (i - м) степеням свободы (когда $\mathbf{F}_i(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0}) \geq 0$), и приближение ее к нему по другим (j - м) степеням свободы (когда $\mathbf{F}_j(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j0}) \leq 0$). Особый интерес представляет случай, когда такое поведение системы обусловлено внутренними превращениями энергии одних (j - х) форм в другие (i - е), т.е. совершением внутренней работы против i -х сил), как это происходит в любых колебательных системах. Сопровождающие такие процессы явления частичного упорядочивания систем часто трактуются как антидиссипативные (протекающие в направлении убывания энтропии) [2]. Такой вывод возникает с неизбежностью, когда потоки и силы находятся из выражения для производства энтропии, поскольку его члены имеют в таком случае противоположный знак. Между тем этот вывод находится в резком противоречии с термодинамикой, согласно которой полезная работа (единственно способная вывести систему из равновесия) относится к адиабатическим воздействиям и потому никоим образом не может вызвать уменьшения энтропии. Выражение (4) снимает это противоречие.

Независимость инергии от величины теплообмена и в особенности массообмена системы с окружающей средой открывает широкие возможности применения ее в качестве критерия зрелости биоорганизмов. Твердо установлено, например, что химический состав биотканей многих организмов на протяжении жизни меняется: уменьшается содержание воды и возрастает содержание энергоемких веществ - жиров, белков, полисахаридов и т.п.[2]. В результате удельное значение составляющей инергии, зависящей от состава системы, постепенно понижается. Однако с возрастом увеличивается масса организма M , в результате чего величина Y проходит через максимум, которой соответствует наивысшей работоспособности организма и может служить критерием его зрелости [9].

В качестве критерия равновесия ($dY = 0$) инергия обладает тем преимуществом, что позволяет отличить полное (внутреннее) равновесие, характеризующееся обращением в нуль всех движущих сил, от частичного (механического, термического, химического и т.п.) равновесия, характеризующегося обращением в нуль только части координат \mathbf{R}_i и сопряженных с ними сил \mathbf{F}_i , а также от внешнего равновесия в различных силовых полях, когда процессы внешнего энергообмена отсутствуют ($d\mathbf{R}_i = 0$), несмотря на отличие соответствующей силы \mathbf{F}_i от нуля.

Еще одно преимущество использования инергии проявляется в возможности выражать скорость эволюции dY/dt через потоки (тепла, вещества, заряда и т.п.), т.е. задавать ее граничными условиями, подобными применяемым в теории теплообмена. В соответствии с этим выражением, система может удаляться от равновесия даже при протекании в ней релаксационных процессов, если скорость внешнего (возмущающего) воздействия превышает скорость релаксации, и наоборот, приближаться к равновесию, если скорость процессов диссипации превышает внешнее возмущение. Естественно, что в изолированных системах инергия может только убывать. В таком случае величина dY/dt позволяет оценить скорость приближения системы к равновесию по каждой из присущих ей степеней свободы, если известны феноменологические законы, выражающие указанные потоки в функции части или всех действующих в системе сил F_i . Становится также очевидным, что стационарное состояние неоднородных систем наступает, когда мощность процессов рассеяния становится равной подводимой к системе полезной мощности. Это делает излишним предпринятое И. Пригожиным доказательство принципа минимального «производства» энтропии в стационарных состояниях. Действительно, совершенно очевидно, что если внешнее принуждение не позволяет системе достичь равновесия, она останавливается в состоянии с минимальной инергией (и минимальной мощностью процессов рассеяния, определяемой подводимой извне мощностью). Столь же очевидно, что с прекращением i -го принуждения новое стационарное состояние будет соответствовать равновесию i -го рода (термическому, механическому и т.п.).

Немаловажно и то, что инергия как прямая функция смещения $R_i - R_{i0}$ может служить мерой неоднородности какой-либо структуры, поскольку величина $R_i - R_{i0}$ различна для различных конфигураций некоторых элементов, образующих эту структуру. Действительно, если эти элементы имеют одну и ту же размерность, то отклонение центра совокупности этих элементов от центра занимаемого ими объема $R_i - R_{i0}$ характеризует неоднородность их распределения, а тем самым (косвенным образом) и величину инергии, затраченной на создание этой структуры. Таким образом можно, например, оценить смещение электронного облака различных химических элементов с известным числом электронов на различных орбитах и известными радиусами этих орбит с тем, чтобы выявить корреляцию этой конфигурации орбит с химическими свойствами этих элементов. Аналогичным образом можно оценить отклонение от равновесной структуры кристаллов, молекулярных соединений вплоть до ДНК.

Все это делает инергию весьма полезным инструментом при анализе неоднородных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.- 280 с.
2. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. - Москва: Наука, 1988.- 287 с.
3. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.:Мир, 1964.-456 с.
4. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М.: Энергия, 1968.
5. Эксергетические расчеты технических систем (справочное пособие п/р А.А. Долинского и В.М. Бродянского). Киев: Наукова Думка, 1991
6. Эткин В.А. Техническая работоспособность неравновесных систем. // Сибирский физико-технический журнал, 1991.-Вып.6.-С.72-77.
7. Эткин В.А. Эксергия как критерий эволюции, равновесия и устойчивости термодинамических систем. // Журнал физической химии, 1992.-Т.66.-№ 5.-С.1205-1212.

8. Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии) Изд. 2-е. – Тольятти, 1999.
9. Эткин В.А. Свободная энергия биологических систем. // Биофизика, 2003, Т.48. - Вып.4. - С.740-746.

09.11.2004.