

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ

Д.т.н., проф. В. Эткин

Опровергается господствующая точка зрения, согласно которой
«порядок» возникает из «хаоса»

Введение. Согласно классической термодинамике, природа имеет общую направленность эволюционного развития к разрушению структур, деградации энергии и повсеместному росту энтропии. Отражением этой концепции является известное утверждение о фатальной неизбежности “тепловой смерти” Вселенной [1]. Поэтому в ходе многолетних дискуссий по проблеме эволюции живой и неживой природы большинство ученых пришло к выводу о «вопиющем противоречии между эволюцией природы по второму началу термодинамики и теорией биологической эволюции» [2]. Задача настоящей статьи – показать что этот вывод справедлив лишь по отношению к равновесной термодинамике и тем ее обобщениям, которые базируются на гипотезе локального равновесия [3].

Адекватные критерии эволюции термодинамических систем

Классическая (равновесная) термодинамика не рассматривала переходные процессы приближения систем к состоянию равновесия ограничивалась изучением начальных и конечных равновесных состояний. В соответствии с этим она понимала под равновесным состоянием, характеризующееся прекращением в системе каких бы то ни было макропроцессов из-за обращения в нуль их движущих сил F_i . Такое равновесие называется полным.

Однако поливариантные (сложные) системы практически никогда не достигают равновесия одновременно по всем степеням ее свободы. Для таких систем полное равновесие является конечным звеном в цепи состояний «частичного» («неполного», «текущего», «промежуточного» и т.п.) равновесия, каждое из которых характеризуется прекращением одного из процессов по причине взаимной компенсации порождающих этот процесс разнородных сил F_i ($i = 1, 2, \dots, n$). От так называемых «стационарных состояний различного порядка» [3] частичные равновесия отличаются отсутствием внешних сил, обеспечивающих неизменность параметров системы. Примером такого равновесия является прекращение процесса диффузии более подвижного компонента в процессе отжига (релаксации) сварной диффузионной пары при сохранении потоков других компонентов [4]. Это состояние обусловлено «равнодействием» сил диффузии противоположного знака (направления) и характеризуется возникновением скачка концентрации этого компонента на границе разнородных металлов. Оно принципиально отличается от полного равновесия, которое характеризуется отсутствием в системе каких-либо потоков и сил (т.е. «бездействием»).

По Ж. Лагранжу, описание систем, в которых действуют какие-либо силы F_i , предполагает существование обобщенных координат векторной природы r_i , производные по которым от энергии системы E определяют эти силы $F_i \equiv -(\partial E / \partial r_i)$. Если под F_i понимаются силы, стремящиеся вернуть систему в равновесное состояние, то координаты r_i должны характеризовать отклонение системы от равновесия. В равновесной термодинамике, оперирующей понятием внутренней энергии U , такого рода координаты, естественно, отсутствуют. Отсутствуют они, к сожалению, и в неравновесной термодинамике, базирующейся на гипотезе локального равновесия, поскольку последняя предполагает возможность описания состояния элементов неравновесных систем тем же набором переменных, что и в равновесии [1,3]. В результате термодинамика (как равновесная, так и неравновесная) вынуждена ограничиться энтропийными критериями эволюции, выражающимися исключительно через скалярные переменные. Использование таких критериев для анализа проблемам эволюции систем, в которых действуют упомянутые силы F_i , представляет собой не что иное, как попытку учесть необратимость, не учитывая

ее причины – неравновесности. Совершенно иначе выглядит дело, если термодинамическая теория с самого начала будет исходить из отсутствия в исследуемых системах равновесия, а классическая термодинамика будет рассматриваться как ее частный случай при бесконечно малой скорости процессов и пренебрежимо малой диссипации (т.е. как «термостатика»). В таком случае становится совершенно ясной необходимость рассмотрения не только конечных состояний равновесия, но и промежуточных состояний на пути реальных систем к нему. Теорию такого типа мы назвали термокинетикой [5]. В отличие от «квазитермодинамики» Л. Онсагера [3], также базирующейся на идеях Ж. Лагранжа, в термокинетике удаление системы от равновесия оценивается не по отклонению ее температуры T , давления p , плотности ρ , концентрации ζ_k и т.п. интенсивных переменных от их равновесных значений, а по величине смещения $\Delta \mathbf{R}_i$ центра какой-либо экстенсивной термодинамической величины Θ_i (энтропии S , масс k -х веществ M_k , электрического заряда Θ_e , импульса k -го компонента $\mathbf{P}_k = M_k \mathbf{v}_k$ и т.д.) от их положения при однородном (равновесном) распределении. Тем самым сохраняется ньютоновское понимание силы и способ ее определения $\mathbf{F}_i \equiv -(\partial E / \partial \mathbf{R}_i)$, что позволяет выразить термодинамические силы \mathbf{X}_i через градиенты температуры ∇T , давления ∇p , химического и электрического потенциала k -го компонента $\nabla \mu_k$ и $\nabla \phi_k$, его скорости $\nabla \mathbf{v}_k$, и т.п., придав им простой и ясный смысл сил \mathbf{F}_i , отнесенных к переносимой ими величине Θ_i (т.е. удельных сил). Эти силы стремятся вернуть систему в равновесное состояние и порождают в ней векторные процессы релаксации, сопровождающихся переносом энергоносителя Θ_i в пространстве и смещением радиус-вектора центра этой величины \mathbf{R}_i со скоростью $\mathbf{w}_i = d\mathbf{R}_i/dt$. При этом возникает векторный поток $\mathbf{J}_i = \Theta_i \mathbf{w}_i$ i -го энергоносителя Θ_i , который зависит от всех компонент $\mathbf{F}_{ij} = -(\partial E_j / \partial \mathbf{R}_i)$ результирующей силы \mathbf{F}_i , где E_j ($j = 1, 2, \dots, n$) – составляющие энергии системы с n степенями свободы. Эта зависимость устанавливается из эксперимента и носит название феноменологических законов. Основанная на этих понятиях обобщенная теория скорости реальных процессов позволяет вести неэнтропийные критерии эволюции, выраженные непосредственно через параметры неравновесности \mathbf{F}_i и \mathbf{R}_i . Поскольку самопроизвольные процессы в термодинамических системах протекают в направлении установления в них равновесия ($d\mathbf{R}_i < 0$), условия частичного равновесия i -го рода принимают при этом вид:

$$dE_i = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i \leq 0. \quad (1)$$

Здесь знак « $<$ » относится к эволюции системы к равновесию, знак « $=$ » – к состоянию частичного равновесия (где $\sum_j \mathbf{F}_{ij} = 0$). Главное преимущество «неэнтропийных» критериев эволюции состоит в возможности проследить за направлением эволюции каждой из присущих системе степеней свободы в отдельности, отражая приближение к равновесию одних из них ($\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i < 0$) и удаление от равновесия – других ($\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i > 0$). Именно таковы реальные процессы в системах типа хищник – жертва, когда рост одних популяций сопровождается угнетением других, а также «сопряженные» химические реакции типа циклических реакций Белоусова – Жаботинского (химических часов). В обоих случаях увеличение одних составляющих энергии системы E_i сопровождается уменьшением других E_j . Что же касается энтропии, то она отражает лишь суммарный результат всей совокупности подобных процессов, который будет заведомо односторонним, если хоть один из них сопровождается диссипацией.

Примеры процессов самоорганизации, удовлетворяющих термокинетическим критериям эволюции

Введение неэнтропийных критериев эволюции термодинамических систем (1) позволяет установить существование в неравновесных системах ряда процессов, упорядочивающих отдельные степени ее свободы вопреки приближению системы в целом к равновесию и уменьшению ее энергии. Одним из таких процессов демонстрирует явление аккреции – падение вещества Вселенной на какую-либо из звезд под действием гравитации, сопровождающееся перераспределением масс во Вселенной. Известно, что два тела с массами M_1 и M_2 , притягиваются с силой F_g , определяемой законом Ньютона:

$$F_g = -f M_1 M_2 / R^2, \quad (2)$$

где f – постоянная тяготения, R – расстояние между центрами тяготеющих масс. Это позволяет ввести гравитационный потенциал $\Psi_g = E_g / M_1$ выражением:

$$\Psi_g = -f M_2 (1/R_{g0} - 1/R_g), \quad (3)$$

где R_{g0} – минимальное расстояние, на которое могут быть сближены массы M_1 и M_2 (учет R_{g0} позволяет избежать значения $\Psi_g = \infty$ и не имеющей физического смысла отрицательной энергии $E_g = \Psi_g M_1$). Поскольку в соответствии с общим критерием эволюции (1) $F_g dR_g < 0$, то отсюда следует, что в процессе установления гравитационного равновесия тела должны сближаться ($dR_g < 0$), что и наблюдается в действительности. Такое сближение означает самопроизвольное отклонение Вселенной от однородного распределения в ней масс и их плотности, т.е. возникновение в ней определенной материальной структуры. Таким образом, процесс образования звезд из пылевой массы Вселенной вполне согласуется с термодинамикой, если пользоваться более общим критерием (1), а не условием максимума энтропии Больцмана, согласно которому Вселенная обязана развиваться в направлении исчезновения неоднородностей плотности.

В качестве другого примера рассмотрим систему вращающихся тел с несферической симметрией (от уравновешенных волчков или гироскопов до Галактик). Предположим, что момент количества движения любого k -го тела такой системы \mathbf{L}_k по каким-либо причинам не совпадает с собственной осью его вращения (см. рисунок). В таком случае оно помимо вращения вокруг собственной оси с постоянной угловой скоростью $\mathbf{\Omega}_k$ испытывает регулярную прецессию с угловой скоростью $\mathbf{\omega}_k$. Если воспользоваться произвольностью выбора осей координат и совместить вслед за [6] ось x с осью симметрии волчка, а ось y – с плоскостью, образованной векторами \mathbf{L}_k и $\mathbf{\Omega}_k$, то угловую скорость вращения волчка вокруг собственной оси $\Omega_k = |\mathbf{\Omega}_k|$ и угловую скорость его прецессии $\omega_k = |\mathbf{\omega}_k|$ можно выразить соотношением [6]:

$$\Omega_k = L_k \cos \varphi / I_x; \quad \omega_k = L_k / I_y, \quad (4)$$

где $L_k = |\mathbf{L}_k|$; I_x, I_y – моменты инерции волчка относительно осей x и y ; φ – угол, образованный векторами \mathbf{L}_k и $\mathbf{\Omega}_k$. Этим угловым скоростям соответствуют кинетические энергии собственного E_{kc} и прецессионного $E_{kп}$ вращения, равные:

$$E_{kc} = L_k^2 \cos^2 \varphi / 2I_x; \quad E_{kп} = L_k^2 / 2I_y. \quad (5)$$

Таким образом, суммарная кинетическая энергия рассматриваемого волчка

$$E_k = E_{kc} + E_{kп} = L_k^2 (\cos^2 \varphi + I_x / I_y) / 2I_x \quad (6)$$

является в общем случае функцией не только количества движения \mathbf{L}_k , но и угла φ , определяющего ориентацию оси его собственного вращения в пространстве $E_k = E_k(\mathbf{L}_k, \varphi)$. Сопоставляя $E_k(\mathbf{L}_k, \varphi)$ с ее величиной $E_{k0} = L_k^2 / 2I_x$ при том же значении L_k и $\varphi=0$, находим:

$$E_k - E_{k0} = L_k^2 (I_x / I_y - \sin^2 \varphi) / 2I_x. \quad (7)$$

Согласно (6), при $\sin \varphi < (I_x / I_y)^{0.5}$ кинетическая энергия прецессирующего волчка E_k превышает таковую в отсутствие прецессии (при $\varphi = 0$). Это означает, что для возбуждения прецессионного движения необходимо затратить определенную работу $dW_k = -\mathbf{M}_k \cdot d\varphi$, где $\mathbf{M}_k = d\mathbf{L}_k / dt$ – крутящий момент. В условиях замкнутой системы с неизменным суммарным моментом количества движения $\mathbf{L}_0 = \Sigma \mathbf{L}_{k0}$ это может быть вызвано только превращением в кинетическую потенциальной энергии взаимной ориентации тел $E_{п} = E_{п}(\varphi)$. Вычислить эту работу и тем самым найти изменение «ориентационной» энергии $dE_{п} = \mathbf{\omega}_k \cdot d\mathbf{L}_k$ можно, воспользовавшись известным выражением скорости прецессии $\omega_k = M_k / I_x \Omega_k \sin \varphi$ [6]. Интегрируя это выражение по φ в условиях постоянства L_k , имеем:

$$L_k = L_{k0} (1 - \cos\varphi). \quad (8)$$

Согласно этому выражению, с возникновением прецессии у вращающихся тел появляется дополнительная кинетическая энергия внутреннего вращения $E_k(\varphi)$, которая и может служить мерой «разориентации» системы вращающихся тел. Отсюда совершенно естественно вытекает тот факт, что прецессия прекращается с исчезновением крутящих моментов M_k . Это соответствует наступлению *ориентационного равновесия* в системе взаимодействующих тел, т.е. состояния, характеризующегося одинаковой ориентацией осей вращения тел или частиц. Нетрудно видеть, что такое «упорядочивание» ориентации вращающихся тел полностью соответствует критерию (1), если под E_i понимать $E_k(\varphi)$.

В качестве третьего примера рассмотрим процесс образования монокристаллов. Применительно к этому случаю критерий (1) определяет минимум свободной поверхностной энергии E_f и имеет вид:

$$dE_f = \sum_j \sigma_j df_j = \sum_j (\sigma_j/h_j) h_j df_j \leq 0, \quad (9)$$

где σ_j – поверхностное натяжение j -й грани монокристалла ($j = 5, 6, \dots$), f_j – его поверхность.

В процессе формирования монокристалла поверхности граней f_j нарастают в общем случае с различной скоростью. Этот процесс перераспределения величины поверхности граней, в ходе которого устанавливается равновесная форма кристалла, не зависит от процесса роста кристалла в целом (увеличения его объема V). Поэтому его следует рассматривать в условиях постоянства объема монокристалла V в целом. Этот объем можно рассматривать как сумму объемов V_j пирамид, основанием которых является соответствующая j -я грань монокристалла, а вершина находится в произвольной точке внутри кристалла [1], т.е. $V = \sum_j V_j = \frac{1}{3} \sum_j f_j h_j$, где h_j – высота пирамиды. В таком случае с точностью до величин второго порядка малости имеем $dV = \frac{1}{2} \sum_j h_j df_j = 0$ [1]. Рассматривая это соотношение как выражение взаимосвязи h_j и f_j , находим, что критерий (9) удовлетворяется при

$$\sigma_j/h_j = \text{const}. \quad (10)$$

Таким образом, равновесная форма монокристалла характеризуется тем, что его грани удалены от некоторой «точки Вульфа» (общей вершины пирамид) на расстояния, пропорциональные поверхностным натяжениям граней. Это утверждение составляет содержание так называемой «теоремы Вульфа». Таким образом, и в этом случае упорядоченный рост монокристаллов предопределяется законами термодинамики.

Приведенные здесь примеры относятся к различным уровням мироздания (мега – макро – и микроуровня). Тем не менее все они показывают, что состояния частичного равновесия характеризуются определенным порядком, и этот порядок возникает отнюдь не из «хаоса» [2], о чем свидетельствует уменьшение в этом процессе упорядоченной (наравновесной) энергии (соответственно гравитационной, кинетической, и потенциальной поверхностной энергии). Это обстоятельство не могло быть обнаружено в рамках классической термодинамики или теории необратимых процессов, которые использовали слишком грубый энтропийный критерий эволюции, не способный отразить поведение отдельных степеней свободы поливариантной системы [5].

Литература

1. Базаров И.П. Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991.
2. Пригожин И. Время, структура и флуктуации (нобелевская лекция по химии 1977 года). // Успехи физических наук, 1980. – Т. 131. – С.185...207.

3. *Де Грот С.Р., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
4. *Кристал М.А., Волков А.И.* Многокомпонентная диффузия в металлах. – М.:Металлургия, 1985.
5. *Эткин В.А.* Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Тольятти, 1999, 228 с.
6. *Эткин В.А.* Неэнтропийные критерии эволюции сложных систем (<http://zhurnal.lib.ru/>).
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т.1. Механика. – М.: Физмашлит, 1973.