

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Л.В. ШАШКОВА

ВВЕДЕНИЕ В СИНЕРГЕТИКУ. ОТ КЛАССИЧЕСКОЙ (РАВНОВЕСНОЙ) К СОВРЕМЕННОЙ (НЕРАВНОВЕСНОЙ) ТЕРМОДИНАМИКЕ И СИНЕРГЕТИКЕ

Рекомендовано к изданию Ученым советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, аспирантов, сотрудников и преподавателей вузов, интересующихся неравновесной термодинамикой и синергетикой, а также для физиков, химиков, биологов и инженеров.

Оренбург 2006

УДК 536 (075.8)

ББК 22.317я73

Ш 32

Рецензенты

доктор физ.-мат. наук, проф. Манаков Н.А., к.т.н., доцент Шашкова В.К.

Шашкова Л.В.

Ш 32

Введение в синергетику. От классической (равновесной) к современной (неравновесной) термодинамике и синергетике: учебное пособие/Л.В.Шашкова. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2006. – 146 с.

ISBN

Учебное пособие включает в себя обобщенный теоретический материал: от термодинамических начал до современного состояния термодинамики. При этом в рассмотрение включаются три состояния систем: равновесное, линейная область вблизи равновесия и состояние, далекое от равновесия.

Учебное пособие преследует главным образом педагогические цели, поэтому каждая глава сопровождается контрольными вопросами для самоподготовки. Тематика книги относится к фундаментальным разделам естествознания.

Учебное пособие предназначено для студентов, аспирантов, сотрудников и преподавателей вузов, интересующихся неравновесной термодинамикой и синергетикой, а также для физиков, химиков, биологов и инженеров.

Ш 1604030000

ISBN

©Шашкова Л.В., 2006

©ГОУ ОГУ, 2006

Содержание

Введение.....	8
1 Классическая (равновесная) термодинамика	13
1.1 Основные понятия и определения классической (равновесной) термодинамики.....	13
1.1.1 Термодинамическая система. Термодинамический процесс. Термодинамические параметры. Состояния термодинамической системы.....	13
1.1.2 Уравнения состояния. Функции состояния. Равновесные и неравновесные состояния термодинамической системы.....	17
1.2 Законы (начала) классической термодинамики.....	22
1.2.1 Термодинамическое равновесие. Температура. Температура как функция состояния (нулевое начало).	22
1.2.2 Внутренняя энергия. Работа. Теплота. Первое начало термодинамики.....	25
1.2.3 Свободная энергия. Энтропия. Второе начало термодинамики.	34
1.2.4 Статистическая интерпретация второго закона термодинамики.....	44
1.2.5 Тепловая теорема Нернста (третье начало).	49
2 Линейная неравновесная термодинамика.....	52
2.1 Основные понятия и определения линейной неравновесной термодинамики.....	52
2.1.1 Обобщенные силы и координаты. Потоки и термодинамические силы. Термодинамические уравнения движения.	52
2.1.2 Тензорные процессы. Принцип симметрии Кюри.....	55
2.2 Стационарные неравновесные состояния.....	58
2.3 Принципы линейной неравновесной термодинамики.....	64
2.3.1 Соотношения взаимности Онсагера (принцип симметрии кинетических коэффициентов). Классификация стационарных состояний.....	64
2.3.2 Принцип минимального производства энтропии.....	69
2.3.3 Принцип текущего и локального равновесия.....	71
2.3.4 Устойчивость стационарных состояний. Принцип Ле Шателье—Брауна, (принцип наименьшего принуждения)	74
3 Нелинейная термодинамика и синергетика.....	78
3.1 Основные понятия и определения нелинейной термодинамики и синергетики.....	78
3.1.1 Парадигма современного мира.....	79
3.1.2 Аттракторы	83
3.1.3 Кинетические фазовые переходы и бифуркации.....	88
3.1.4 Флуктуации.....	93
3.2 Основные принципы нелинейной неравновесной термодинамики и синергетики.....	97
3.2.1 Принцип подчинения.....	97
3.2.2 Универсальный критерий эволюции Гленсдорфа - Пригожина.	102
3.2.3 Принцип «неравновесность — источник упорядоченности».....	104
3.3 Самоорганизация диссипативных структур в неравновесных системах	106
3.3.1 Основные свойства самоорганизующихся диссипативных структур	106
3.3.2 Модели поведения активных сред. Автоволновые и диссипативные стационарные структуры.....	108
3.4 Примеры самоорганизации диссипативных структур в физике.....	113
3.4.1 Переход ламинарного течения в турбулентное, бифуркации Ландау - Хопфа, странный аттрактор Лоренца.	113
3.4.2 Ячейки Бенара, модель самоорганизации биосферы	117
3.5 Периодические процессы в неравновесных системах.....	124
3.5.1 Модель «хищник — жертва» как пример периодических процессов в экологии	124
3.5.2 Химические часы (реакция Белоусова - Жаботинского).	127
3.5.3 Примеры самоорганизации диссипативных структур в биологии.....	129
3.6 Самоорганизации диссипативных структур в материаловедении.....	134
3.6.1 От дислокационного к фрактальному материаловедению.....	135

3.6.2 Экстремальные технологии и новые материалы.	138
3.6.3 Получение пленок и слоистых покрытий в неравновесных условиях.....	141
3.6.4 Самоорганизация диссипативных структур при пластической деформации и разрушении.....	144
3.7 Заключение.....	149
Список использованных источников:.....	154

Введение

К концу XX века в традиционной фундаментальной науке произошли заметные перемены. Взамен анализа и дробления наук, на смену детерменизма, линейности, обратимости и континуальности приходит синтез наук, осознание реальных структур, вероятности эволюции сложных, нелинейных, динамических систем.

Стало очевидным, что термодинамические исследования не должны ограничиваться *состояниями равновесия*. Во многих областях науки, прежде всего в химии, механике жидкости, оптике и биологии и т. д., важная роль *необратимых процессов* получила общее признание, а отсюда возникла необходимость развития этого направления.

Классическая наука делала основной упор на равновесие и стабильность. Мы же наблюдаем флуктуации, нестабильности и эволюционные процессы. Всюду вокруг нас необратимые процессы, в которых симметрия во времени нарушена. Различие между обратимыми и необратимыми процессами сначала вошло в термодинамику через понятие «энтропии» или, как назвал ее А. Эддингтон, *стрелы времени*. Тем самым наш новый взгляд на Природу приводит к повышенному интересу к термодинамике.

К сожалению, большинство вводных курсов посвящено изучению *равновесных состояний*, и термодинамика в них ограничена *идеализированными процессами*. Ограничение равновесными ситуациями скрывает некоторые существенные особенности поведения вещества и энергии. Примером может служить роль флуктуаций. Атомная структура вещества приводит к флуктуациям. Но в состоянии равновесия или вблизи равновесия эти флуктуации не имеют каких-либо важных последствий.

Действительно, характерной особенностью равновесной термодинамики является существование *принципов экстремумов*. Для изолированных систем энтропия возрастает и поэтому достигает максимума в состоянии равновесия. В других ситуациях (например, при постоянной температуре) существуют функции, называемые термодинамическими потенциалами, которые также обладают экстремумами (максимумами или минимумами) в состоянии равновесия. Из этого обстоятельства проистекают важные следствия. За флуктуацией, приводящей к отклонению от равновесия, следует отклик (реакция), возвращающий систему в экстремум термодинамического потенциала. Равновесный мир – мир устойчивый.

В *неравновесных* ситуациях это не так. Основная новация заключается в том, что в сильно неравновесных ситуациях принцип экстремумов редко находит свое осуществление. В результате любая флуктуация более не может быть подавлена. Устойчивость перестает быть следствием общих законов физики. Флуктуации могут нарастать и охватывать всю систему. Флуктуации могут усиливаться необратимыми диссипативными процессами и приводить к новым пространственно-временным структурам, которые были названы И.

Пригожиным «*диссипативными структурами*», чтобы отличить их от равновесных структур, например, кристаллов. В сильно неравновесных ситуациях мы начинаем наблюдать новые свойства вещества, которые в состоянии равновесия не проявляются или прибывают в скрытом виде.

Таким образом, отклонение от состояния равновесия становится параметром, до некоторой степени аналогичным *температуре*. При понижении температуры система переходит от газообразного состояния к жидкому, а затем к твердому. Как мы увидим из дальнейшего, с учетом таких процессов разнообразие еще больше.

Взять, например, химические реакции. Увеличивая отклонение от равновесного состояния, мы можем получить колебательные реакции, новые пространственные периодические структуры и хаотические ситуации, в которых временное поведение становится столь беспорядочным, что первоначально близкие траектории экспоненциально «разбегаются».

В настоящей книге предлагается *современное* изложение термодинамики, в котором связь между скоростью увеличения энтропии и необратимыми процессами становится ясной с самого начала. Равновесие остается интересной областью исследования, но при современном состоянии науки представляется существенным включать в сферу исследований и необратимые процессы, т. е. неравновесную термодинамику.

Цель настоящей книги состоит в том, чтобы дать доступное введение в современную термодинамику, начиная с ее исторических корней, и включая термодинамическое описание сильно неравновесных ситуаций. В рассмотрение включаются три состояния систем: *равновесное, линейная область вблизи равновесия и состояние, далекое от равновесия*.

При этом, если в традиционной термодинамике (часть 1) речь идет об обратимых процессах, то основным «действующим лицом» современной термодинамики (части 2 и 3) становится *необратимость*, понимаемая не как следствие приближенного описания процессов, а как первичная физико-химическая реальность, играющая конструктивную роль.

Необратимость обуславливает возможность самоорганизации в открытых системах – ситуации, где традиционные абстракции классической и квантовой физики (понятие траектории и волновой функции) перестают отвечать экспериментальным данным.

Обратимся к истории. Наука XIX века пришла к двум противоположным концепциям эволюции— в виде теории «создания структуры» Ч. Дарвина и теории «разрушения структур», которой, в сущности, является классическая термодинамика.

Эволюционная теория Ч. Дарвина обосновала развитие живой материи от низших форм к высшим, т. е. усложнение организации в процессе эволюции. *Классическая термодинамика*, в частности закон возрастания энтропии и беспорядка в замкнутой системе выражает эволюцию как дезорганизацию или разрушение изначально заданной структуры при эволюции к равновесию.

Максимальная энтропия означает низкую степень организованности и, таким образом, определяет наибольшую неупорядоченность. В то же время окружающий мир является высокоупорядоченным. Из теории Дарвина следует, что в основе принципа отбора лежит повышение организованности биологических систем. Это противоречит второму закону термодинамики, согласно которому энтропия системы с течением времени увеличивается.

Возникла проблема, как дополнить классическую термодинамику отсутствующей в ней теорией «создания структуры». В последнее время физики, химики и биологи сумели приблизиться к пониманию процессов формирования структур в открытых системах, т. е. в системах, обменивающихся веществом и энергией с окружающей средой. Ответ на вопрос о причинах и общих закономерностях самоорганизации содержится, как теперь стало ясно, в термодинамике, точнее в *термодинамике необратимых процессов* или *неравновесной термодинамике*.

Неравновесная термодинамика является сравнительно молодым и интенсивно развивающимся разделом физики. Она сформировалась в законченную область физики в 50-х годах XX века, классическая термодинамика сформировалась примерно на 100 лет раньше, во второй половине XIX века.

Интересно отметить, что первые работы, положившие начало классической термодинамике и неравновесной, появились почти одновременно: в 1822 г. вышла работа Ж. Б. Ж. Фурье «Аналитическая теория тепла», а в 1824 г. — «Размышления о движущейся силе огня» Н. Карно. Время и производные по времени содержались только у Фурье, в работе Карно время не фигурировало.

Закон теплопроводности, установленный Фурье, был удивительно прост и изящен: поток теплоты пропорционален градиенту температуры. Закон Фурье стал первым примером описания *необратимого* процесса. Когда теплота «течет» по закону Фурье - от более высокой температуры к более низкой температуре, возникает *выделенное направление времени*.

В дальнейшем развитие этих двух основных направлений термодинамики на протяжении нескольких десятилетий шло независимо. Идеи Фурье развивались в направлении нахождения уравнений динамики различных процессов. Г. Ом вывел в 1827 г. свой знаменитый закон, А. Фик в 1855 г. — уравнение диффузии и т. д. В становлении термодинамики выдающуюся роль сыграли работы Н. Карно, Б. Клапейрона, Р. Майера, У. Томсона, Р. Клаузиуса и других.

Прошло много времени, прежде чем стало ясно, что термодинамика фактически является *термостатикой*, а уравнения Фурье - Ома - Фика и Навье - Стокса представляют собой эмбрион будущей термодинамики. В течение этого периода лишь изредка появлялись работы, в которых делались попытки найти уравнения, содержащие производные по времени, и выражения, отражающие *необратимость*.

Решительный шаг в развитии неравновесной термодинамики был сделан в 1931 г. американским ученым норвежского происхождения Ларсом Онзагером, который выдвинул принцип, представляющий собой обобщение физических соображений, использованных при выводе уравнений типа Фурье. Его линейная неравновесная термодинамика возникла в результате обобщения классической термодинамики на области малых (линейных) отклонений системы от равновесия. Онзагером были сформулированы основополагающие принципы *линейной* термодинамики.

После второй мировой войны (в 50-60 годы) в значительной мере благодаря работам голландско-бельгийской школы (И. Пригожин, С. де Гроот, П. Мазур и их сотрудники) была развита *термодинамика сильно неравновесных (нелинейных)* открытых систем. Эта теория еще далека от завершения, однако ее принципы стали основной *парадигмой* современной науки.

Противоречие между эволюционной теорией Ч. Дарвина и вторым законом термодинамики было снято с введением в кибернетике представлений об эволюции системы как связанной с самоорганизующимися и саморегулирующимися процессами и с развитием *синергетики*.

Термин “синергетика” происходит от греческого “синергос”, что означает “вместе действующий”. Именно заключенный в этом слове смысл коллективного эффекта позволил Г. Хакену дать название новому научному направлению, связанному с изучением закономерностей неравновесных процессов.

В отличие от *синергетики*, которая охватывает физику, химию, биологию, социологию, языкознание, лингвистику и т. д. и ищет общие аналогии и закономерности, *неравновесная термодинамика* ограничивает свое поле деятельности изучением неравновесных физико-химических систем.

Неравновесная термодинамика и синергетика занимается изучением процессов *самоорганизации*. В этой связи приводим отрывок из доклада К. К. Бибрихера, Г. Николиса и П. Шустера Европейской Комиссии (1994 г.):

«Поддержание организации в Природе не достигается (и не может быть достигнуто) управлением из единого центра, порядок может поддерживаться только с помощью самоорганизации.

Самоорганизующиеся системы делают возможной адаптацию к преобладающей окружающей среде, т. е. реагируют на изменения в окружающей среде, и именно их термодинамический отклик делает такие системы чрезвычайно гибкими и устойчивыми к возмущениям внешних условий.

Мы хотели бы подчеркнуть превосходство самоорганизующихся систем над традиционной человеческой технологией, старательно избегающей сложности и иерархически управляющей процессами.

Например, в синтетической химии различные стадии реакции обычно тщательно отделены друг от друга, диффузию реагирующих веществ вообще можно не учитывать, поскольку процесс происходит в реакторах с перемешиванием.

Совершенно новая технология должна быть создана для того, чтобы использовать высокий потенциал управляемости и регулирования самоорганизующихся систем; это иллюстрируется биологическими системами, способными создавать сложные продукты с непревзойденной точностью, эффективностью и скоростью».

В *неравновесных* системах между *макроскопически* различными частями возникает корреляция. Этим неравновесные системы отличаются от *равновесных*, в которых радиус действия корреляций ограничен короткодействующими *межмолекулярными* силами. В результате ситуации, которые не могут быть реализованы в равновесном состоянии, становятся возможными в сильно неравновесных системах. Это приводит к важным применениям в материаловедении и технике.

Оказалось, что, используя неравновесные технологии можно получать новые материалы, избегая ограничений, налагаемых правилом фаз. Неравновесные структуры встречаются также на всех уровнях в биологии. В настоящее время общепризнано, что биологическая эволюция представляет собой комбинированный результат дарвиновского естественного отбора и самоорганизации, возникающей вследствие необратимых процессов.

Стало очевидным, что *неравновесные состояния* более высокоорганизованные, чем равновесные, так как в них движущей силой процесса является не минимум свободной энергии, как это характерно для равновесных процессов, а минимум производства энтропии.

Теперь мы знаем, что нельзя описать окружающую природу, не апеллируя к неравновесным ситуациям. Биосфера поддерживается в неравновесном состоянии потоком энергии, приходящим на Землю от Солнца, а сам поток энергии является результатом неравновесной ситуации в существующем ныне состоянии Вселенной.

Хакен (основоположник синергетики) считает, что общие законы термодинамики должны получаться из общих законов синергетики как предельные случаи. Это связано с тем, что, с одной стороны, открытую систему всегда можно погрузить в объемлющую ее замкнутую систему, а с другой — открытую систему можно рассматривать в пределе как замкнутую, когда потоки энергии и вещества стремятся к нулю.

Наука не имеет окончательной формулировки. В своем развитии наука движется от статической геометрической картины к описанию, в котором существенную роль играют эволюция и история. Основой нового описания Природы служит термодинамика и синергетика.

1 Классическая (равновесная) термодинамика

Классическая термодинамика — это область физики, которая занимается изучением общих свойств макроскопических систем в равновесии, а также общих закономерностей, имеющих место при установлении равновесия. В этом кратком определении дважды повторяется слово «*равновесие*». Такая "назойливость" не случайна. Из всего многообразия макроскопических объектов, которые нас окружают или которые мы используем в своей повседневной жизни или работе, термодинамика изучает объекты только в состоянии *термодинамического равновесия*.

1.1 Основные понятия и определения классической (равновесной) термодинамики

1.1.1 Термодинамическая система. Термодинамический процесс. Термодинамические параметры. Состояния термодинамической системы

Термодинамическое описание происходящих в природе процессов обычно начинается с разделения мира на «систему» и «внешнюю, или окружающую среду», которая включает в себя весь остальной мир. Разумеется, такое разделение становится невозможным, если в качестве термодинамической системы рассматривается Вселенная. Определение термодинамической системы часто зависит от существования «границ», отделяющих рассматриваемую систему от остального мира.

Наличие контрольной поверхности необходимо для составления уравнений баланса энергии, массы, объема, зарядов и других экстенсивных величин, которыми термодинамическая система может обмениваться с окружающей средой. Эти уравнения баланса лежат в основе вывода всех термодинамических соотношений.

Таким образом, *термодинамической системой* называют макроскопическую часть пространства, выделенную из окружающей среды реальной или воображаемой контрольной поверхностью таким образом, чтобы внутренние связи преобладали над внешними.

Системы, рассматриваемые в термодинамике, - большие системы (число частиц, как правило, сравнимо с числом Авогадро $\sim 10^{23}$).

Чтобы понять термодинамическое поведение физических систем, важно учесть природу взаимодействия между системой и окружающей средой. Поэтому термодинамические системы по характеру взаимодействия с окружающей средой также делятся на три типа: изолированные, закрытые и открытые системы.

- **Изолированные системы** не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом.
- **Закрытые системы** обмениваются с внешней средой энергией, но не обмениваются веществом.
- **Открытые системы** обмениваются с внешней средой и энергией, и веществом.

Существует также иная классификация, связанная с **детализацией энергетического обмена** (обмен теплотой и работой).

Термодинамические системы делятся на открытые и закрытые (нет обмена веществом). В свою очередь последние подразделяются на изолированные, адиабатически изолированные (нет теплообмена, но возможно изменение объема при совершении работы) и замкнутые (возможен теплообмен при постоянстве объема).

Термодинамические системы отличаются от **механических**. Известно, что механическое состояние тела в данный момент определяется начальными условиями и действующими силами, т. е. в механике можно определить и «предысторию», и «будущее» механической системы. При достижении состояния термодинамического равновесия система «забывает» свою предысторию, она «помнит» только сохраняющиеся величины, например, массу, энергию.

Переход термодинамической системы из одного состояния в другое называется **термодинамическим процессом**. Любой такой процесс связан с нарушением термодинамического равновесия системы. Однако часто термодинамические процессы можно рассматривать как последовательность равновесных состояний.

Процессы, протекающие самопроизвольно, называются **положительными**. Они приближают систему к состоянию равновесия, идут без затраты работы, и даже более того, с их помощью можно получить работу.

Процессы, обратные положительным, называют **отрицательными**. Они могут идти только при затрате энергии извне или при сопряжении с положительными процессами внутри системы. В результате этих процессов система удаляется от равновесного состояния.

Состояние любой термодинамической системы может быть охарактеризовано термодинамическими переменными, которые определяют

совокупность ее свойств. **Термодинамическими переменными** являются величины, количественно выражающие термодинамические свойства системы. Переменные, значения которых фиксированы при рассмотрении конкретной задачи, называют **термодинамическими параметрами**.

В общем случае термодинамическое свойство f_i даже в пределах одной фазы зависит от пространственной координаты и времени $f_i(r,t)$. Такая зависимость характерна для **неравновесных** состояний термодинамической системы.

Если свойство постоянно в каждой точке системы, т. е. не зависит от координаты, но может изменяться со временем, то такое состояние называется **однородным**. Условие его реализации –

$$\frac{\partial f_i}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} \neq 0$$

В случае

$$\boxed{\frac{\partial f_i}{\partial r} \neq 0; \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} = 0}$$

т.е. когда термодинамическое свойство изменяется по координате и не зависит от времени, состояние системы называется **стационарным**.

Если справедливы неравенства

$$\boxed{\frac{\partial f_i}{\partial r} \neq 0; \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} \neq 0}$$

то такое состояние называется **неоднородным нестационарным**.

И, наконец, если термодинамическое свойство не зависит ни от координаты, ни от времени:

$$\boxed{\frac{\partial f_i}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} = 0}$$

то такое состояние называют **равновесным**.

Таким образом, равновесие можно рассматривать как частный случай стационарности (однородности), возникающей при наложении дополнительного условия однородности (стационарности).

Термодинамические параметры подразделяются на два класса — интенсивные (внутренние) и экстенсивные (внешние).

Интенсивными называются параметры, не зависящие от количества вещества в системе (или величины системы), а зависящие от координат и скоростей молекул (температура T , давление P , напряженность магнитного поля H и т.п.).

Конечно, координаты и скорости молекул меняются со временем, благодаря тепловому движению молекул, поэтому, вообще говоря, меняются и внутренние параметры. Однако в термодинамике внутренние параметры рассматриваются в макроскопическом смысле как средние по таким временным и пространственным масштабам, которые много больше соответствующих молекулярных масштабов.

Например, типичным интенсивным (внутренним) параметром является давление. Оно определяется числом столкновений и энергией молекул, ударяющихся о стенку. Ясно, что эта величина будет флуктуировать во времени. Если, однако, провести усреднение по интервалу времени много большему, чем время между двумя последовательными столкновениями молекул, то получится сглаженное давление. Мы как бы заменяем барабанную дробь ударяющихся молекул некоторым непрерывным воздействием. Именно сглаженное, усредненное давление и является внутренним параметром (функцией состояния). При отсутствии внешних воздействий состояние чистого вещества однозначно определяется заданием двух независимых интенсивных параметров.

Экстенсивными (внешними) называются параметры, характеризующие свойства, зависящие от количества вещества в системе (пропорциональны числу частиц) и определяемые положением внешних тел, с которыми взаимодействует наша система. Например, объем есть внешний параметр, так как он зависит от положения стенок и пропорционален количеству вещества. Отнесенные к единице количества вещества экстенсивные свойства приобретают смысл интенсивных и называются **удельными**.

Вопросы для самопроверки

- 1 Что такое термодинамическая система?
- 2 Какие системы называются изолированными? закрытыми? открытыми?
- 3 Приведите другую классификацию термодинамических систем, связанную с детализацией энергетического обмена.

- 4 Выразите в математической форме, используя пространственную координату и время, различные состояния гомогенной термодинамической системы.
- 5 Что называют термодинамическими переменными? термодинамическими параметрами?
- 6 Какие параметры называют экстенсивными? интенсивными? удельными? Приведите примеры экстенсивных и интенсивных параметров.
- 7 Что такое термодинамический процесс? Дайте определение положительных и отрицательных процессов.

1.1.2 Уравнения состояния. Функции состояния. Равновесные и неравновесные состояния термодинамической системы

Уравнения, связывающие между собой удельные и интенсивные термодинамические параметры вещества, называются **уравнениями состояния**.

В состоянии термодинамического равновесия все внутренние параметры системы суть функции внешних параметров и температуры, при которой находится система (или энергии системы). Например, для состояния равновесия хорошо известно уравнение Клапейрона—Менделеева

$$pV = mRT/\mu ,$$

где p — давление, V — объем газа массы m , μ — молекулярный вес, R — газовая постоянная, T — температура. Из этого уравнения следует, что внутренний параметр системы, давление p , является функцией внешнего параметра, объема V и температуры T .

В противоположность термодинамическому равновесию в **неравновесном состоянии** внутренние параметры системы уже не являются только функциями внешних параметров и температуры (энергии). Неравновесные состояния характеризуются, помимо задания внешних параметров и температуры, еще заданием **одного или нескольких внутренних параметров**. Например, чтобы определить неравновесное состояние газа с неоднородным распределением плотности по объему, необходимо помимо объема и полной энергии, задать еще распределение плотности.

Термодинамические величины, или **функции состояния** — это тот язык, на котором разговаривает термодинамика. Напомним, что основными понятиями классической механики являются координаты и импульсы составляющих ее частиц. Квантовая механика описывает процессы на языке волновых функций и т. д.

Конечно, можно описывать термодинамическую систему на языке *классических или квантовых представлений*. Однако при этом мы столкнемся с трудностями двух типов.

Во-первых, *большое число частиц*. Макроскопическая система, например один грамм-моль какого-нибудь вещества, содержит примерно 10^{23} частиц, т. е. характеризуется $3 \cdot 10^{23}$ координатами и $3 \cdot 10^{23}$ импульсами. Трудно представить себе пути решения системы из $6 \cdot 10^{23}$ уравнений движения. К тому же, необходимо знать также *начальные условия*, т.е. значения всех координат и импульсов, в начальный момент времени. Практически эти сведения получить невозможно.

Вторая трудность состоит в том, необходимо научиться выбирать в этом море данных типичные свойства, т. е. устанавливать связи между макроскопически измеряемыми параметрами (объемом, давлением, температурой и т. д.) при заведомом игнорировании значений микроскопических характеристик вещества.

Перечисленные трудности создают очень большие неудобства при описании макроскопических тел с помощью уравнений движения. Но именно многочастичность задачи, породившая эти трудности, позволяет подойти к описанию макросистем с *другой* стороны. Макроскопическая система в состоянии равновесия не чувствительна к деталям начального распределения координат и импульсов составляющих ее частиц. Измеряемые параметры (объем, давление, температура и т. д.) характеризуют *средние* свойства системы и являются *функциями состояния*.

Понятие «функции состояния» имеет четкий математический смысл.

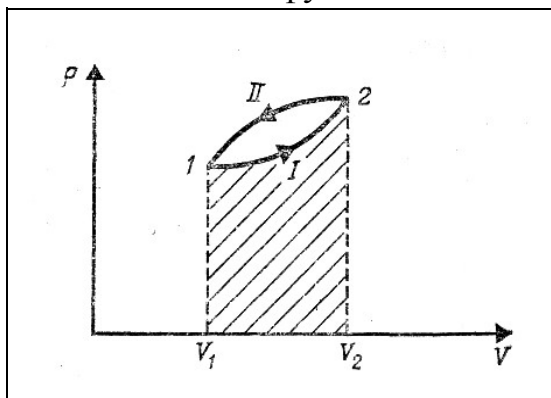


Рисунок 1.1

Рассмотрим функцию состояния $Z(x, y)$, зависящую от двух переменных. По определению функция состояния не зависит от предыстории системы, т. е. от пути, по которому система пришла в рассматриваемое состояние.

Таким образом, приращение ΔZ функции Z при переходе из состояния x_1, y_1 в состояние x_2, y_2 не зависит от пути перехода 1 — 2.

Совершим теперь круговой процесс: сначала из состояния x_1, y_1 перейдем в состояние x_2, y_2 вдоль пути I, а затем по новому пути II вернемся назад в состояние x_1, y_1 . В результате такого кругового процесса, который в плоскости x, y изображается замкнутым контуром (рисунок 1.1., где $x = V, y = P$), суммарное приращение ΔZ оказывается равным *нулю*. Это условие — *математический эквивалент утверждения*, что $Z(x, y)$ есть функция состояния. О величине dZ , равной ΔZ

при бесконечно малых $\Delta x = x_2 - x_1$, $\Delta y = y_2 - y_1$, говорят как о **полном дифференциале** функции состояния $Z(x, y)$.

Состояние называется **стационарным**, если все параметры системы постоянны во времени. Если, кроме того, в системе отсутствуют стационарные потоки, возникающие при действии каких-либо внешних источников, то такое состояние системы называется **термодинамическим равновесием**.

Таким образом, **термодинамическое равновесие** — это состояние системы, в котором ее макропараметры (давление, объем, температура) не изменяют свои значения с течением времени. При изоляции от окружающей среды любая система самопроизвольно стремится к состоянию равновесия.

Под **равновесными процессами** в термодинамике понимают процессы, проходящие через ряд равновесных состояний. Они протекают таким образом, что изменение параметров, описывающих систему, за конечный промежуток времени бесконечно мало. Рассмотрим пример равновесного процесса. Пусть в цилиндре под поршнем находится газ. Если бесконечно медленно повышать температуру газа, то система будет проходить через ряд равновесных состояний. Для всех точек системы значения давления P и температуры T будут одним и тем же.

В **равновесной термодинамике** постулируется, что изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может.

Например, газ, заключенный в сосуд с теплоизолирующими стенками или стенками, поддерживаемыми при постоянной температуре, в конце концов, приходит в состояние равновесия. Однако такой же газ, образовавшийся при сильном взрыве, в первые моменты после взрыва не будет находиться в состоянии термодинамического равновесия, и для описания его свойств термодинамика уже не пригодна.

В процессе перехода из одного равновесного состояния в другое система проходит непрерывный ряд неравновесных состояний. Но если процесс происходит достаточно медленно, то каждое из непрерывного ряда переходных состояний часто считается равновесным. Такие процессы, называемые **квазистатическими**, являются **обратимыми**, т. е. их можно провести в обратном направлении без каких-либо изменений в окружающей среде. Классическая равновесная термодинамика дает **количественное** описание равновесных (обратимых) процессов.

В состоянии теплового равновесия полная внутренняя энергия U и энтропия S целиком определяется температурой T , объемом V и числом молей химических компонентов N_k :

$$U = U(T, V, N_k) \text{ или } S = S(T, V, N_k)$$

Экстенсивные переменные, такие как полная внутренняя энергия U или энтропия S , могут определяться также другими экстенсивными переменными:

$$U = U(S, V, N_k) \text{ или } S = S(U, V, N_k)$$

Термодинамика, как уже говорилось, изучает свойства равновесных состояний. А для равновесных состояний понятие *времени* не существенно. Поэтому время в явном виде в термодинамику не входит. В этом смысле об обычной термодинамике говорят, как о *термостатике*. Термин «термодинамика» был введен в литературу В. Томсоном (1854 г.) и сменил первоначальное название этой дисциплины «механическая теория тепла». В образной форме это положение формулируется в виде изречения «Термодинамика не знает времени».

В реальных положительных или отрицательных неравновесных процессах термодинамические свойства системы изменяются во времени с конечной скоростью и поэтому при их описании в качестве новой переменной величины появляется время.

Таким образом, *неравновесные процессы* – это такие процессы, при которых за конечный промежуток времени происходит конечное изменение параметров системы и, следовательно, равновесие системы нарушается.

Примером неравновесного процесса может служить тот же процесс изменения состояния газа в цилиндре, когда температура и давление газа изменяются настолько быстро (например, при быстром движении поршня в цилиндре), что их значения в различных точках системы в данный момент будут различными.

В неравновесной системе температура и плотность числа молей могут изменяться от точки к точке. Поэтому для таких систем, в которых температура распределена неравномерно, но *локально* вполне определима, мы можем ввести *плотности* таких термодинамических величин (*потенциалов*), как энергия и энтропия.

Например, плотность энергии

$$u(T, n_k(x)) = \text{внутренняя энергия на единицу объема}$$

может быть определена через локальную температуру T и молярную плотность

$$n_k(x) = \text{число молей на единицу объема}$$

Аналогичным образом можно определить плотность энтропии $s(T, n_k)$.

Тогда полную энергию U , полную энтропию S и полное число молей N системы можно выразить через соответствующие плотности:

$$S = \int_V s[T(x), n_k(x)] dV$$

$$U = \int_V u[T(x), n_k(x)] dV$$

$$N = \int_V n_k(x) dV$$

В книгах по классической термодинамике иногда утверждается, что энтропия неравновесной системы не определена. Это означает, что энтропия S не функция переменных U , V и N . Если же температура системы локально вполне определена, то энтропию неравновесной системы можно определить в терминах плотности энтропии.

Вопросы для самопроверки

- 1 Что называют уравнением состояния? Как записывается это уравнение для идеального газа?
- 2 Что такое функция состояния? полный дифференциал функции состояния?
- 3 Какое состояние называется стационарным? равновесным? неравновесным? Приведите примеры равновесных и неравновесных процессов.
- 4 Дайте определение плотности энергии, плотности энтропии, молярной плотности.
- 5 Как можно выразить через соответствующие плотности полную энергию U ? полную энтропию S ? полное число молей N системы?

1.2 Законы (начала) классической термодинамики

Термодинамика представляет собой классический пример аксиоматически построенной науки. В основе ее лежит несколько фундаментальных законов, которые обобщают наш опыт и рассматриваются как аксиомы. В этом смысле термодинамика аналогична евклидовой геометрии. Чтобы подчеркнуть аксиоматический характер основных законов

термодинамики и их общность, о них говорят как о *началах* термодинамики. Обычно выделяют четыре начала.

Нулевое начало термодинамики утверждает, что температура во всех точках системы, находящейся в равновесии, одинакова.

Первое начало термодинамики есть закон сохранения и превращения энергии.

Второе начало термодинамики характеризует направление протекания термодинамического процесса.

Третье начало термодинамики утверждает, что абсолютный нуль температуры недостижим.

1.2.1 Термодинамическое равновесие. Температура. Температура как функция состояния (нулевое начало).

Термодинамика, как уже говорилось, занимается изучением свойств физических систем в состоянии *равновесия*.

Термодинамическое равновесие — это новое понятие, которое не встречается в привычной всем классической механике. Для своего определения оно требует введения нового параметра — температуры. Для дальнейшего нам удобно воспользоваться известным выражением, связывающим температуру со средней кинетической энергией частиц системы

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

Здесь m — масса частиц, составляющих систему, k — постоянная Больцмана, T — температура, $\overline{v^2}$ — средний квадрат скорости частиц.

Из этого соотношения следует, что температура является функцией мгновенного, распределения скоростей молекул, т. е. *функций состояния системы*. Она не зависит от начального состояния и предыстории системы и полностью определяется состоянием системы в данный момент времени.

Температура — не единственная функция состояния. Любая физическая величина, имеющая определенное значение для каждого равновесного состояния системы, является функцией состояния и называется *термодинамической величиной*. К ним относятся, например, температура, давление, внутренняя энергия и т. д.

С точки зрения термодинамики температура – это единственный параметр, одинаковый во всех точках нескольких систем или частей одной и той же системы в состоянии термодинамического равновесия.

Другие параметры состояния (давление, внутренняя энергия) остаются постоянными, но не обязательно одинаковыми во всех точках системы. Важность этого положения настолько велика, что по предложению известного английского физика Р. Фаулера (1889 – 1994) оно было названо **«нулевым началом» (законом) термодинамики.**

Чтобы яснее представить смысл нулевого начала, можно исходить из другого предположения (аксиомы), достаточно очевидного с физической точки зрения. Будем считать, что если системы А и В и В и С находятся в тепловом равновесии, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии между собой (**закон транзитивности теплового равновесия**).

С первого взгляда может показаться, что нулевое начало, или закон транзитивности, очевидно, но это совсем не так. Кусок янтаря А, который потерли шерстью, будет притягивать нейтральный шарик из бузины С. Так же будет вести себя и другой кусок янтаря В, но два куска не будут притягиваться друг к другу.

Пусть состояние каждой из систем А, В и С характеризуется давлением p и объемом V . Когда мы говорим, что между двумя системами существует равновесие, то это значит, что объем и давление одной системы связаны с объемом и давлением другой системы. Таким образом, для трех систем в равновесии существуют три функциональных соотношения

$$\boxed{F_1(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0; \quad \boxed{F_2(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0; \quad \boxed{F_3(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0.}$$

Эти соотношения удовлетворяются, если функции представить в виде

$$\boxed{F_1 = f_A(p_A, V_A) - f_B(p_B, V_B), \quad \boxed{F_2 = f_A(p_A, V_A) - f_C(p_C, V_C).}$$

Если теперь одну из систем, например А, использовать как термометр, то значение функции $f_A(p_A, V_A) = \Theta$ можно рассматривать как **эмпирическую температуру**. Сами же уравнения

$$\boxed{f_A(p_A, V_A) = f_B(p_B, V_B) = f_C(p_C, V_C) = \Theta}$$

называются **уравнениями состояния**. Как было отмечено ранее, в случае идеального газа это — уравнения Клапейрона—Менделеева.

Необходимо подчеркнуть произвол в выборе определенной шкалы температур. Из предыдущего ясно, что за температуру можно было бы принять не только $t^{\circ}\text{C}$, но и любую функцию $f(t)$.

Действительно, в обиходе используется несколько температурных шкал: шкала Цельсия, Фаренгейта, Кельвина. Выбор $t^{\circ}\text{C}$ в качестве температуры соответствует **абсолютной термодинамической шкале температур, или шкале Кельвина**.

Абсолютная температура связана с температурой по шкале Цельсия соотношением: $T = t^{\circ}\text{C} + 273^{\circ}\text{C}$, изменение температуры по шкале Кельвина равно изменению температуры по шкале Цельсия: $\Delta t^{\circ}\text{C} = \Delta T$.

Физический смысл температуры наиболее отчетливо проявляется, если рассмотреть молекулярно-кинетическую картину теплового движения. В условиях равновесия, как мы уже говорили, средняя энергия теплового движения связана с температурой.

Таким образом, **абсолютная температура** выступает как **мера средней кинетической энергии теплового движения частиц вещества**.

Если абсолютная температура T стремится к нулю ($T \rightarrow 0$), то и кинетическая энергия поступательного движения молекул E тоже стремится к нулю ($E \rightarrow 0$).

Подчеркнем одно важное обстоятельство. Любой вывод, приводящий к введению температуры, относится к **термодинамическому равновесию**. Поэтому температура определена только для **равновесных макросистем**.

Если значения температуры и давления в различных точках объема разные, то температура и давление являются функциями координат, т. е. $T(x, y, z)$, $P(x, y, z)$. В этом случае газ (система) находится в неравновесном состоянии, и мы не можем назвать значения давления и температуры, определяющие состояние системы.

Для системы в состояниях, сильно отличающихся от равновесных, понятие температуры вообще теряет смысл. Так, например, нельзя говорить о температуре газа во фронте сильной ударной волны или газа, подвергнутого воздействию мощного лазерного излучения.

Конечно, всегда существует возможность **формально** определить температуру для любой неравновесной системы. Но такая температура не будет удовлетворять термодинамическим требованиям. Так, для систем А и В, находящихся в стационарных условиях в длительном тепловом контакте, $T_A \neq T_B$.

Если систему, находящуюся в неравновесном состоянии, предоставить самой себе, то температура и давление постепенно выравниваются, система приходит в равновесное состояние.

Понятие температуры не применимо к микросистемам – бессмысленно говорить о температуре нескольких молекул.

Простейшие неравновесные системы можно описывать с помощью понятия температуры, если ее *относить к отдельным компонентам* системы. Например, применительно к разреженному газу, в котором происходит электрический разряд, можно говорить отдельно о температуре электронов и температуре ионов.

Эмпирически установленным фактом является существование абсолютного нуля – температуры, ниже (или равной) которой вещество охладить нельзя.

Абсолютный нуль температуры это температура, при которой прекращается поступательное движение молекул.

В дальнейшем вы узнаете, к каким выводам в термодинамике приводит этот достоверно установленный факт.

Вопросы для самопроверки

- 1 Как определяется понятие температуры в термодинамике и в молекулярно-кинетической теории?
- 2 Сформулируйте нулевое начало термодинамики.
- 3 Что такое эмпирическая температура? Какие уравнения называются уравнениями состояния?
- 4 Почему понятие температуры относится только к термодинамическому равновесию?
- 5 Какие физические величины всегда остаются постоянными при длительном контакте различных тел?
- 6 Что называют абсолютной температурой? абсолютным нулем температуры?
- 7 Как изменится средняя кинетическая энергия движения молекул газа при увеличении абсолютной температуры в два раза?

1.2.2 Внутренняя энергия. Работа. Теплота. Первое начало термодинамики.

Слово «энергия» можно найти уже в трудах Аристотеля, термин «внутренняя энергия» был введен У. Томсоном (1852 г.) и Р. Клаузиусом (1876 г.). Приставка «эн» означает «емкость», «содержание», а корень «эрг» аналогично единице с тем же названием происходит от слова «работа».

Под внутренней энергией подразумевается энергия системы, зависящая от ее внутреннего состояния. **Внутренняя энергия** включает кинетическую энергию хаотического (теплового) движения всех микрочастиц системы (молекул, атомов, ионов и т. д.) и потенциальную энергию взаимодействия этих частиц.

Внутреннюю энергию **идеального** газа составляет только кинетическая энергия теплового движения молекул. В молекулярно-кинетической теории **идеальным газом** называют газ, состоящий из молекул, взаимодействием между которыми можно пренебречь в конкретных условиях решаемой проблемы.

Примером одноатомного идеального газа при атмосферном давлении и комнатной температуре могут служить инертные газы: гелий, неон, аргон и др. Так как взаимодействием между атомами такого газа можно пренебречь, то его внутренняя энергия U представляет собой только кинетическую энергию хаотического движения молекул.

Средняя кинетическая энергия теплового движения молекулы одноатомного газа (энергия поступательного движения):

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$$

Внутренняя энергия газа равна произведению средней кинетической энергии теплового движения молекулы $\bar{\epsilon}$ на число молекул N :

$$U = N \frac{3}{2} k T,$$

где

$$N = \frac{m}{M} N_A,$$

откуда

$$U = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT \quad (1.1)$$

Газовая постоянная R связана с числом Авогадро N_A и постоянной Больцмана k :

$$R = k N_A$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж /К., $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, поэтому

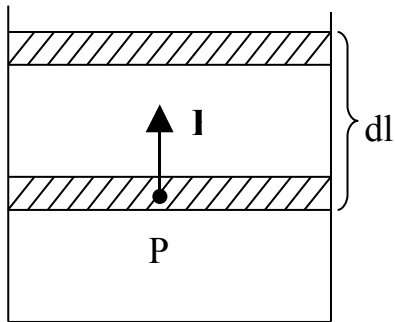


Рисунок 1.2

$$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Из формулы (1.1) следует, что внутренняя энергия одноатомного идеального газа прямо пропорциональна его абсолютной температуре и массе и не зависит от объема, занимаемого газом.

Так как температура является функцией состояния системы, то и внутренняя энергия идеального газа также является функцией состояния системы.

Внутренняя энергия — однозначная функция термодинамического состояния системы, т. е. в каждом состоянии макросистема обладает вполне определенной внутренней энергией (она не зависит от того, как система пришла в данное состояние). Это означает, что при переходе системы из одного состояния в другое, изменение внутренней энергии определяется только разностью значений внутренней энергии этих состояний и не зависит от пути перехода:

$$\int_1^2 dU = U_1 - U_2 \quad (1.2)$$

Если газ состоит из сложных молекул (двух-, трех- и многоатомных), то внутренняя энергия также прямо пропорциональна T , но коэффициент пропорциональности будет другим. Сложные молекулы одновременно участвуют в поступательном и во вращательном движениях, поэтому их средняя кинетическая энергия будет больше.

Кинетическая энергия движения системы как целого и ее потенциальная энергия во внешних силовых полях во внутреннюю энергию не входят.

Для **изолированной** системы, т. е. для системы, не обменивающейся с окружающей средой ни веществом, ни энергией, $dU = 0$, и, следовательно, $U = \text{const}$, т. е. имеет место **закон сохранения энергии**. Подчеркнем, что закон сохранения энергии в изолированной системе справедлив независимо от того, находится система в равновесии или нет.

Термодинамика работает с функциями состояния, однако среди ее основных понятий имеются два — **работа и теплота**, — которым, вообще говоря, **не соответствуют** функции состояния.

Понятие **работы** переключалось в термодинамику из механики и имеет тот же смысл. Внутренняя энергия газа зависит, как видно из формулы (1.1), только от температуры T . Следовательно, для изменения температуры T газа нужно изменить его внутреннюю энергию.

Изменение же энергии, как известно из механики, связано с работой: энергия тела изменяется, если тело совершает, или над телом совершается работа и это изменение энергии как раз равно совершенной работе.

Рассмотрим газ, находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде (рисунок 1.2). Если газ, расширяясь, передвигает поршень на бесконечно малое расстояние dl , то производит над ним работу:

$$\partial A = F \cdot dl = PS \cdot dl = P \cdot dV$$

где S – площадь поршня, $Sdl = dV$ – изменение объема.

Полную работу A_{12} , совершаемую газом при изменении его объема от V_1 до V_2 , найдем интегрированием

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \partial A = \boxed{\int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV} \quad (1.3)$$

Результат интегрирования определяется характером зависимости между давлением и объемом газа. Найденное для работы выражение справедливо при любых изменениях объема твердых, жидких и газообразных тел.

Геометрическая интерпретация работы A имеет очень ясный смысл. На рисунке 1.1 работа, совершаемая системой, равна заштрихованной площади под кривой I . Если система переходит из состояния 1 в состояние 2 по другому пути, то и совершаемая работа, которую выполняет система, зависит от формы пути перехода между начальным и конечным состояниями.

Таким образом, **работа в термодинамике не является функцией состояния, а ∂A не есть полный дифференциал функции состояния**. В этом отношении простейший случай, рассматриваемый в механике, когда работа не зависит от пути, — исключителен. Подчеркнем, что если бы работа вдоль замкнутого пути всегда была равна нулю, «тепловые машины», в которых происходит превращение тепла в работу, были бы невозможны.

Таким образом, работа в термодинамике является **функцией процесса**, в отличие от внутренней энергии, являющейся **функцией состояния**.

Понятие **теплоты** более сложно. Физический смысл таких интуитивно ясных понятий, как теплота, нагревание, охлаждение, проще всего понять, если подойти к ним с исторических позиций. Физики XVIII и первой половины XIX столетия рассматривали теплоту как особое невесомое вещество, содержащееся в телах. Это вещество называлось **теплородом**, и считалось, что общее количество его остается неизменным, т. е. оно не могло быть ни создано, ни уничтожено.

Нагревание тел объяснялось увеличением, а охлаждение — уменьшением теплорода. Основным понятием теории теплорода было **количество теплоты**. В представлениях этой теории оно само собой вполне понятно и не нуждалось в определении. Теория теплорода оказалась несостоятельной. Она не могла объяснить, например, простейшего явления — нагревания тел при трении. Но хотя теория теплорода исчезла из обихода, понятие количества теплоты сохранилось. Терминология всегда более живуча, чем физические представления, сменяющие друг друга.

Термин «количество теплоты» не очень удачный. Им можно пользоваться только при условии, что ему дано ясное и четкое определение, поскольку понятие общего количества теплоты, содержащееся в системе, не имеет смысла. Можно лишь говорить о количестве теплоты, выраженном, например, в калориях, которое подводится к системе вполне определенным образом.

Таким образом, **количество теплоты Q** — это количество энергии, получаемой или отдаваемой системой при теплообмене. Если привести в контакт два тела с разными температурами, то от более нагретого тела менее нагретому будет передано количество теплоты Q , т. е. более нагретое тело отдает часть своей энергии.

Теплоемкостью C тела называется отношение поглощенного количества теплоты dQ к вызванному этим повышению температуры dT :

$$\frac{dQ}{dT} = C$$

Количество теплоты, необходимое для изменения температуры термодинамической системы, зависит от процесса, поэтому и теплоемкость одного и того же вещества различна при разных процессах. Например, необходимо затратить разное число калорий, чтобы нагреть одну и ту же массу газа на один градус, поддерживая постоянным давление или объем. Соответствующие теплоемкости принято обозначать C_V и C_P .

$\frac{dQ}{dT}$ не является производной, потому что dQ не изменение, а малое

количество. Для того чтобы подчеркнуть это, обычно пишут $\boxed{\frac{dQ}{dT}}$.

Теплоемкость в таком определении не является функцией состояния, так как теплота характеризует не состояние, а процесс передачи энергии. Свойствами функций состояния обладают C_V и C_P .

Для изменения температуры различных тел одинаковой массы на одну и ту же величину требуется разное количество теплоты

$$dq = c \cdot m \cdot dT,$$

где c — удельная теплоемкость.

Удельная теплоемкость численно равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить 1 кг вещества для изменения его температуры на 1 К.

Таким образом, **количество теплоты**, как и работа, **не является функцией состояния**. А количество теплоты, полученное телом ∂Q при бесконечно малом изменении его состояния, **не является полным дифференциалом** какой-либо функции состояния. Поэтому, так же как и в случае работы (1.3), интеграл

$$\int_1^2 \partial Q = Q_{12} \quad (1.4)$$

зависит от пути, по которому производится интегрирование (работа и теплота являются функциями процесса) и не может быть представлен в виде разности значений как в случае внутренней энергии (1.2).

Таким образом, о запасе работы и теплоты, которым обладает тело в различных состояниях, говорить нельзя — эти величины не являются функциями состояния. A_{12} — работа, совершаемая телом в ходе процесса 1-2, Q_{12} — количество теплоты, полученной телом в ходе того же процесса.

Первое начало (закон) термодинамики — одна из частных формулировок закона сохранения энергии для систем, в которых существенную роль играют тепловые процессы.

Закон сохранения энергии — один из самых общих принципов физики и всего естествознания. Проблема для разных разделов физики и естествознания в целом состоит лишь в конкретной формулировке закона сохранения, которая наилучшим образом отражала бы объекты, явления и процессы, изучаемые в данном разделе; в определении границ и условий применимости этой конкретной формулировки.

Например, как вы знаете, в **механике** закон сохранения энергии формулируется в виде утверждения о том, что **сумма кинетической энергии движения тел и потенциальной энергии их взаимодействия сохраняется, если система замкнута и в ней действуют силы, работа которых не зависит от формы траекторий, по которым движутся тела в процессе взаимодействия**.

Следовательно, для механики проблема формулировки закона сохранения энергии состояла не в том, чтобы доказывать, что механическая энергия сохраняется, а в том, чтобы выявить типы сил, при действии которых это происходит.

Аналогично для термодинамики, изучающей процессы изменения внутренней энергии, проблема состоит в поиске наиболее удобной формы записи закона сохранения. Как уже отмечалось, такая формулировка закона сохранения энергии носит название **первого закона** или **начала термодинамики**.

Допустим, что некоторая система (газ, заключенный в цилиндр под поршнем), обладая внутренней энергией U_1 , получила некоторое количество теплоты Q и, перейдя в новое состояние, характеризующееся внутренней энергией U_2 , совершила работу A над внешней средой, т. е. против внешних сил.

Количество теплоты Q считается положительным, если оно подводится к системе, а работа A положительной, когда система совершает ее против внешних сил.

Опыт показывает, что в соответствии с **законом сохранения энергии** при любом способе перехода системы из первого состояния во второе изменение внутренней энергии системы dU будет равным разности между количеством теплоты Q , полученным системой, и работой A , совершаемой системой против внешних сил:

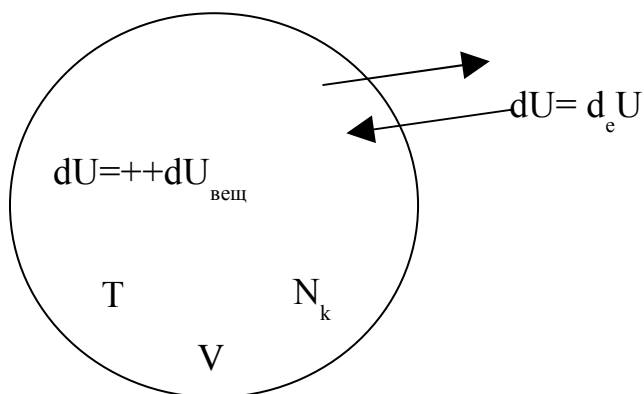


Рисунок 1.3

$$dU = \delta Q - \delta A$$

Закон можно переписать в виде:

$$Q = dU + A$$

Здесь Q - элементарное количество теплоты; A - элементарная работа; dU - приращение внутренней энергии.

Это и есть обычная математическая формулировка **первого начала термодинамики**: количество теплоты, сообщенное системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение системой работы против внешних сил.

Для **открытых систем** существует дополнительный вклад из-за потока вещества $dU_{\text{вещ}}$ (рисунок 1.3).

$$dU = Q + A + dU_{\text{вещ}}$$

Сохранение энергии означает, что полная энергия U изолированной системы остается постоянной. Изменение энергии dU системы за время dt может быть обусловлено *только обменом энергией* $d_e U$ с *окружающей средой* путем теплообмена, механических процессов, связанных с совершением работы $\boxed{i_A}$, и обмена веществом $dU_{\text{вещ}}$. Изменение энергии системы равно по величине и противоположно по знаку изменению энергии внешней среды.

Кроме того, для открытых систем мы определяем объем как пространство, заданное не количеством молей, а *границей системы*, которая может быть мембраной. Поток вещества, входящий в систему и выходящий из нее, может быть связан с механической работой (например, поток молекул, поступающих в систему через полупроницаемую мембрану из-за избыточного внешнего давления), поэтому $\boxed{i_A}$ не обязательно связано с изменениями объема системы.

Вычисление изменений энергии dU *открытой системы* не вызывает принципиальных затруднений. Для любого процесса можно рассчитать изменение энергии, если могут быть вычислены изменения величин T , V и N_k .

Полное изменение энергии может быть получено затем интегрированием $dU(T, V, N_k)$ от начального состояния 1 до конечного состояния 2 по формуле (1.2), приведенной выше.

Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии $dU = 0$, тогда согласно первому началу термодинамики:

$$\boxed{i_A} = \boxed{i_Q}$$

Откуда следует, что *вечный двигатель первого рода* - периодически действующий двигатель, который совершал бы большую работу, чем сообщенная ему извне энергия, - невозможен. Это есть одна из формулировок первого начала термодинамики.

Говоря о первом начале термодинамики, необходимо подробно остановиться на *законе сохранения и превращения материи и энергии* в самом общем его понимании. Этот закон утверждает, что материя может бесконечно переходить из одной формы в другую, и эти превращения обязательно сопровождаются энергетическими изменениями.

М. В. Ломоносов, впервые сформулировавший указанный закон, весьма близко подошел к современному его пониманию. В своем знаменитом письме к Эйлеру он писал: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько же присовокупляется к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своей силой другое, столь же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Закон сохранения материи и энергии, установленный Ломоносовым, был конкретизирован другими учеными. Так, русский химик, академик **Герман Иванович Гесс** в 1840 г. сформулировал закон сохранения энергии для химических реакций. Закон Гесса – основной закон термохимии – в современной науке широко используется при вычислении теплот химических реакций. **Ленц** в 1844 г. дал формулировку закона сохранения и превращения энергии для теплового действия электрического тока.

Робертом Майером в 1842 г. впервые было сделано обобщение количественного соотношения между теплотой и работой и высказан принцип взаимопревращаемости теплоты и работы. Ослепляющая вспышка гениального предвидения озарила его, двадцатилетнего немецкого корабельного врача, однажды вблизи Явы, когда он заметил, что венозная кровь у оперируемого больного оказалась необыкновенно ярко-красной. Майер предположил, что это может быть связано с созданной **Лавуазье** теорией окисления крови у животных. Из этой теории следовало, что в тропических зонах процесс окисления крови может происходить **медленнее из-за уменьшения скорости теплообмена** организма со средой. Обобщение этого наблюдения привело Майера к идее об **эквивалентности тепла и механической работы**.

Майер вычислил механический эквивалент теплоты раньше **Джоуля** (1843 г.), определив теплоту, необходимую для нагревания газов при постоянном объеме. Однако в своей работе он использовал неверные данные по теплоемкости воздуха, и поэтому полученное им соотношение между тепловыми и механическими единицами является неточным. Решающее значение для доказательства принципа взаимопревращаемости теплоты и работы имели исследования **Г. Гельмгольца** «О сохранении силы» (1847 г.).

Вопросы для самопроверки

- 1 Как определяется понятие «внутренняя энергия» термодинамической системы?
- 2 Какой газ называют идеальным? Чему равна внутренняя энергия одноатомного идеального газа? От каких параметров зависит внутренняя энергия идеального газа?
- 3 Что имеют в виду, когда говорят, что внутренняя энергия есть однозначная функция термодинамического состояния системы?
- 4 Как определяется работа газа? В чем сущность графического способа нахождения работы в термодинамике?
- 5 Что называется количеством теплоты? удельной теплоемкостью?

- 6 Что имеют в виду, когда говорят, что работа и теплота являются функциями процесса? Почему работа и теплота не являются полными дифференциалами функции состояния?
- 7 Как формулируется закон сохранения энергии в механике?
- 8 Запишите и сформулируйте первое начало термодинамики. Как записывается и формулируется первое начало для открытых систем?
- 9 С именами каких ученых связано открытие закона сохранения энергии?

1.2.3 Свободная энергия. Энтропия. Второе начало термодинамики.

Первый закон термодинамики, объединив в своей формулировке два способа изменения внутренней энергии, показал возможность использования внутренней энергии для получения механической энергии.

Внутренняя энергия распределена между огромным числом частиц, образующих данную термодинамическую систему. В простейшем случае идеального газа – это кинетическая энергия хаотически движущихся частиц. Для более сложных термодинамических систем к кинетической энергии поступательного движения добавляется кинетическая энергия, связанная с вращением и колебанием частиц, а также потенциальная энергия их взаимодействия. Это обстоятельство – распределение внутренней энергии между огромным числом хаотически движущихся и взаимодействующих частиц – и приводит к тому, что **полностью превратить ее в механическую энергию невозможно**. Ведь при механической работе макроскопическое тело перемещается как целое. И вероятность того, что частицы вещества передадут всю свою энергию макроскопическому телу, стремится к нулю.

Таким образом, внутренняя энергия может быть представлена в виде суммы двух слагаемых. Одно из них – **свободная энергия**, другое – связанная:

$$U = U_{\text{своб}} + U_{\text{связ}}$$

Представление о свободной энергии впервые ввел Дж. Гиббс в 1875 г., а начиная с 1882 г. широко использовал Г. Гельмгольц. Поэтому свободная энергия часто называется **энергией Гельмгольца**. Обозначим ее буквой F . Итак,

$$U = F + U_{\text{связ}}$$

Представление о свободной энергии позволяет более детально разобраться в том, что же происходит с внутренней энергией идеального газа при *изотермическом процессе*.

С помощью первого закона термодинамики можно сделать лишь количественный анализ. Поскольку dU зависит только от температуры, то можно сделать вывод, что внутренняя энергия не изменяется ($dU = 0$; $U_1 = U_2$), работа системы A равна подведенному количеству теплоты Q , т. е. $A = Q$.

Воспользовавшись введенным Г. Гельмгольцем разделением внутренней энергии на две компоненты, можно записать $U = F + U_{\text{связ}}$.

Изменение внутренней энергии

$$U_2 - U_1 = (F_2 + U_{\text{связ}2}) - (F_1 + U_{\text{связ}1}) = (F_2 - F_1) + (U_{\text{связ}2} - U_{\text{связ}1}) = \Delta F + \Delta U_{\text{связ}} = 0.$$

Воспользуемся равенством $\Delta F + \Delta U_{\text{связ}} = 0$

для более внимательного анализа изотермического процесса, происходящего с идеальным газом.

При *изотермическом расширении* свободная энергия уменьшается, газ совершает работу, равную убыли свободной энергии, при этом связанная компонента увеличивается ровно на столько, на сколько уменьшается свободная энергия. Может показаться, что мы пришли к противоречию с законом сохранения энергии: газ совершил работу за счет свободной энергии, за счет чего же увеличилась связанная компонента внутренней энергии?

Первый закон разрешает это противоречие: увеличение связанной компоненты происходит за счет поглощенного количества теплоты: $\Delta U_{\text{связ}} = Q$.

При *изотермическом сжатии* внешние силы совершают работу, свободная энергия возрастает, газ отдает количество теплоты, при этом связанная компонента внутренней энергии уменьшается ровно на столько, на сколько увеличилась свободная энергия.

Проведенный анализ показывает, в чем состоит различие между теплообменом и работой как способами изменения внутренней энергии: **теплообмен изменяет связанную компоненту внутренней энергии, совершение работы изменяет свободную энергию.**

Объективным основанием для выделения из внутренней энергии ее связанной компоненты являются хаотическое движение частиц вещества, беспорядочный характер этого движения. От чего же зависит связанная энергия? Ответить на этот вопрос помогает специальная величина – *энтропия* (S), которая характеризует неупорядоченность, хаотичность системы. Термин

«энтропия» предложен Клаузиусом, он образован от греческого слова entropia и означает «поворот», «превращение».

Связанная энергия пропорциональна энтропии: $\boxed{U_{\text{св}}}$ = αS

Таким образом, $F = U - \alpha S$. Наиболее просто связь между F , U и S выглядит при изотермическом процессе, для которого $\alpha = T$. Поэтому

$$F = U - TS$$

В процессе изотермического расширения запас внутренней энергии не изменяется, однако с ней происходят изменения: часть энергии, количественно равной совершенной работе, из свободной переходит в связанную ($dA = d\boxed{U_{\text{св}}} = T \cdot dS$). Можно сказать, что при этом «качество» внутренней энергии «стало хуже», оно в меньшей мере может быть использовано для совершения работы.

Из последнего равенства видно, что **совершенная работа оказывается пропорциональной возрастанию энтропии**. В изотермическом процессе $dA = dQ$, поэтому $dQ = T dS$.

Отсюда мы получаем фундаментальное соотношение термодинамики:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Смысл этого соотношения состоит в следующем: **если в изотермическом процессе системе передали количество теплоты dQ , то ее энтропия возросла на dS** .

Увеличение энтропии происходит потому, что часть внутренней энергии из свободной переходит в связанную. Увеличение энтропии вообще означает, что теплота становится менее доступной для преобразования ее в механическую работу. **Рост энтропии приводит как бы к обесцениванию тепловой энергии, к сокращению возможности получить работу**.

Таким образом, энтропия как функция состояния существенно отличается от энергии. В то время как энергия не может быть ни создана, ни уничтожена, энтропия может создаваться, и она постепенно создается во всяком процессе перехода к равновесию. Но однажды созданная, она уже не может быть уничтожена; обратный процесс с уменьшением энтропии не может идти.

С точки зрения первого начала термодинамики возможны все процессы, при которых сохраняется энергия. Всякая работа производится за счет некоторой затраты энергии, это значит, что построить такую машину, которая производила бы работу без затраты энергии, т. е. вечный двигатель первого рода, нельзя.

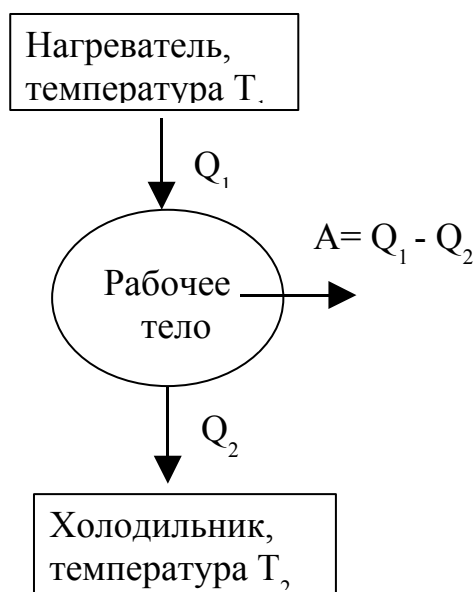


Рисунок 1.4

Однако, учитывая, что при охлаждении всех тел природы выделяется огромное количество теплоты, можно, казалось бы, построить машину, работающую за счет этой теплоты. Во всяком случае, первому началу термодинамики построение такой машины не противоречило бы.

Например, если бы удалось построить двигатель, работающий за счет выделяющейся при остывании океанов и морей теплоты, то весь земной шар был бы полностью обеспечен энергией около 1700 лет, а температура воды океанов понизилась бы при этом только на $0,01^{\circ}\text{C}$. Мы имели бы, таким образом, *вечный двигатель второго рода*.

Именно это утверждается вторым законом термодинамики: *в циклически действующей тепловой машине невозможен процесс, единственным результатом которого было бы преобразование в механическую энергию всего количества теплоты, полученного от источника энергии – нагревателя.*

В этом виде этот закон сформулировал *У.Томпсон* в 1851 г. Открытию второго закона термодинамики способствовали труды ученых и инженеров (особенно С. Карно) по созданию тепловых двигателей. Работа Карно проложила дорогу, по которой Томпсон и Клаузиус пришли в 50-е годы прошлого столетия ко второму началу.

Оказалось, что в любом двигателе часть количества теплоты, получаемого от нагревателя, обязательно передается холодильнику.

Принципиальная схема работы *тепловой машины* изображена на рисунке 1.4. Из рисунка видно, что полезная работа может быть совершена только за счет части энергии, выделившейся при сжигании топлива. Даже если пренебречь всеми тепловыми потерями, то

$$A = Q_1 - Q_2,$$

где Q_1 — количество теплоты, передаваемое нагревателем рабочему телу, Q_2 — количество теплоты, передаваемое рабочим телом холодильнику.

Другими словами, для работы теплового двигателя нужны три тела:

- *нагреватель* – источник энергии (перегретый при высоком давлении пар или газ при высокой температуре, созданной за счет сгорания топлива);

- **рабочее тело** (обычно это газ, который совершает работу при расширении);

- **холодильник** (атмосфера или специальное устройство для охлаждения и конденсации отработанного пара).

Коэффициент полезного действия тепловой машины

$$\eta = \frac{A}{Q} 100\% = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \cdot 100\%$$

Опишем работу тепловой машины. Если рабочее тело (например, сосуд с поршнем) получает тепло, то газ начинает расширяться – газ совершает положительную механическую работу. Например, при изотермическом процессе (рисунок 1.5) работа равна площади заштрихованной фигуры 1 – 2 – V₂ – V₁.

Тепловая машина работает циклически. **Цикл** – это последовательность процессов, в результате которой система возвращается в исходное состояние. Если система возвращается в исходное состояние по кривой 2 – C – 1, то суммарная работа газа за цикл будет равна нулю.

Следовательно, возвращение в исходное состояние должно осуществляться по кривой, проходящей ниже 1 – C – 2, чтобы работа за цикл была больше нуля. Коэффициенты полезного действия первых тепловых машин были очень малы.

Французский инженер **Сади Карно** показал, что самым выгодным был бы тепловой двигатель, работающий по циклу, состоящему из двух изотерм и двух адиабат (рисунок 1.6), причем, все процессы обратимы.

Кривая 1 – 2 — **изотермический процесс**, при котором Q₁ = A₁, все тепло, сообщенное рабочему телу, переходит в механическую работу.

Кривая 3 – 4 — **изотермическое сжатие** газа, при котором Q₂ = A₂.

2 – 3, 4 – 1 — **адиабаты**, при этих процессах теплообмена не происходит.

Цикл Карно **обратим**, т. е. его можно провести как в прямом, так и в обратном направлении через одни и те же промежуточные состояния и при этом не происходит изменений в

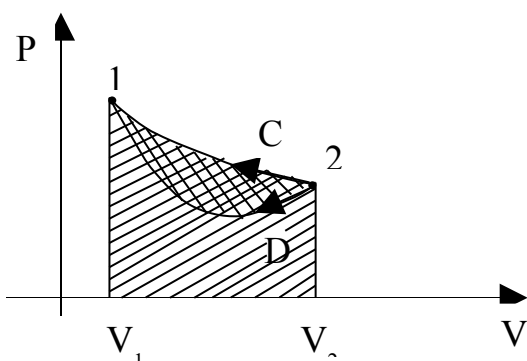


Рисунок 1.5

окружающих телах.

Процесс 1–2, например, является обратимым, так как при расширении система получает количество теплоты Q_1 , при изотермическом сжатии по кривой 2 – 1 она отдает количество теплоты, также равное Q_1 .

Обратимых процессов в природе не существует. Работа "идеальной" тепловой машины Карно на самом деле реализована быть не может. Коэффициент полезного действия "идеального" теплового двигателя (машины) равен

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot 100\%$$

Коэффициент полезного действия любого теплового двигателя, работающего в том же диапазоне температур, всегда меньше $\eta_{ид}$ т. е.

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Перепишем в виде

$$\eta_{ид} = 1 - \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \cdot 100\%,$$

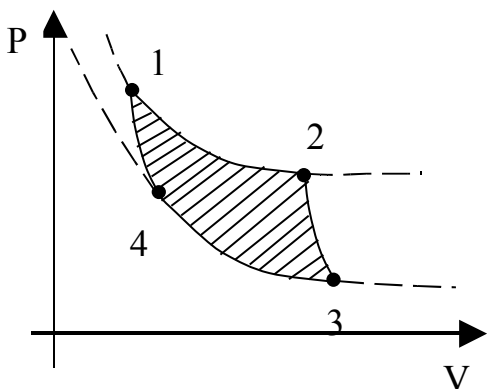


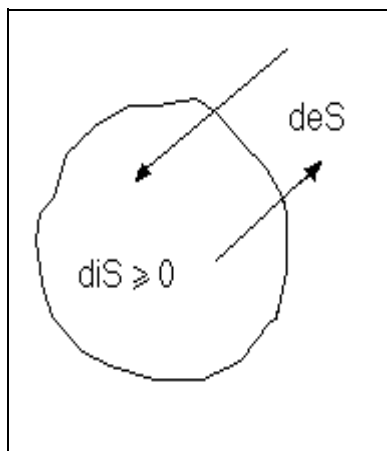
Рисунок 1.6

откуда ясно, что КПД можно повысить при уменьшении температуры холодильника или увеличении температуры нагревателя. В качестве холодильника обычно используется окружающий воздух, поэтому, как правило идут по пути увеличения температуры нагревателя, работая с перегретым паром.

Например, для паровой турбины с $T_1 = 800$ К, $T_2 = 300$ К имеем $(\text{КПД})_{ид} = 62\%$. У реальных турбин КПД порядка 40%. Заметим, что КПД идеальной тепловой машины не зависит от рабочего вещества (газ, пар), а зависит только от температур нагревателя и холодильника, что позволило ввести абсолютную температурную шкалу, называемую шкалой Кельвина. Введение любой эмпирической шкалы связано с рабочим телом (ртутные, спиртовые термометры и т. д.).

Второй закон термодинамики непосредственно связан с необратимостью тепловых процессов в природе.

Известно, что *самопроизвольно* происходящие процессы теплообмена между телами всегда протекают таким образом, что горячее тело охлаждается, передавая энергию менее нагретому телу. Процесс теплообмена происходит до тех пор, пока температуры тел не сравняются, в системе при этом устанавливается термодинамическое равновесие.



Обратный процесс *самопроизвольно* никогда не происходит, хотя и не запрещается первым законом термодинамики.

Например, не запрещается переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому, только при этом необходимо, чтобы количество теплоты, отданное одним телом, было передано полностью другому телу. На самом деле это невозможно.

Все процессы имеют направленность, второе начало термодинамики определяет условия, при которых возможны превращения энергии из одних видов в другие, т. е. *указывает направленность процесса*.

Одна из формулировок второго начала термодинамики, данная *Р. Клаузиусом*: *невозможен самопроизвольный процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена от холодного тела к горячему*.

В формулировке *А. Зоммерфельда* второе начало термодинамики гласит: *«Каждая термодинамическая система обладает функцией состояния, называемой энтропией. Энтропия вычисляется следующим образом. Система переводится из произвольно выбранного начального состояния в соответствующее конечное состояние через последовательность состояний равновесия; вычисляются все подводимые при этом к системе порции тепла dQ , делятся каждая на соответствующую ей абсолютную температуру T , и все полученные таким образом значения суммируются. (Первая часть второго начала термодинамики.) При реальных (не идеальных) процессах энтропия изолированной системы возрастает. (Вторая часть второго начала термодинамики.)»*.

Под *реальными* (не идеальными) процессами Зоммерфельд подразумевает *необратимые (неравновесные)* процессы.

Вторая часть второго начала утверждает, что энтропия *адиабатически изолированной* системы может только *возрастать*, т. е. для *необратимых* процессов $dS > 0$. Простейшим примером необратимого адиабатического процесса может служить расширение газа в вакуум. В реальном процессе $dQ = 0$.

Однако чтобы подсчитать изменение энтропии, надо в соответствии со вторым началом придумать произвольный обратимый процесс. В таком процессе $dQ = 0$, поэтому энтропия конечного состояния оказывается больше энтропии начального.

Клаузиус рассматривал изолированные системы, не обменивающиеся с внешним миром ни энергией, ни веществом. Из второго начала термодинамики для таких систем следует, что энтропия S монотонно возрастает до тех пор, пока не достигнет своего максимального значения в состоянии термодинамического равновесия системы:

$$\frac{dS}{dt} = 0$$

Таким образом, **необратимые (неравновесные)** процессы всегда сопровождаются **увеличением** энтропии. Если рассматривать **обратимые** процессы, то $dS = 0$.

Поэтому можно дать еще одну формулировку второго закона термодинамики: **в замкнутых термодинамических системах энтропия либо увеличивается, либо остается неизменной.**

Формулировка Клаузиуса без труда обобщается на **открытые системы**, обменивающиеся энергией и веществом с внешним миром. В приращении энтропии dS необходимо различать два слагаемых: первое $d_e S$ описывает **перенос энтропии через границу системы**, второе $d_i S$ означает энтропию, **произведенную в системе** (рисунок 1.7).

Согласно второму началу производство энтропии внутри системы положительно:

$$dS = d_e S + d_i S \quad d_i S \geq 0$$

В этой формулировке становится существенным основное различие между **обратимыми** и **необратимыми** процессами. Вклад в производство энтропии дают только необратимые процессы.

Рассмотрим **замкнутую систему** (может обмениваться с внешним миром энергией, но не веществом). Если система, например, идеальный газ, находится в состоянии равновесия, то производство энтропии $d_i S$ равно нулю, а изменение макроскопической энтропии определяется теплом, полученным из внешнего окружения:

$$d_e S = \boxed{\frac{dQ}{T}}; \quad d_i S = 0$$

Тогда в соответствии с законом сохранения энергии (первым началом термодинамики)

$$dU = dQ - pdV,$$

Смысл этой формулировки ясен: изменение внутренней энергии (dU) газа может происходить как за счет совершаемой им работы, так и за счет поступления тепла извне.

Если подставить энтропию $\boxed{dS = \frac{dQ}{dT}}$ в выражение для первого начала термодинамики, то получится соотношение

$$\boxed{dU = TdS - dA},$$

которое известно в литературе как *соотношение Гиббса*. Это фундаментальное уравнение объединяет *первое и второе* начала, и в нем, по существу, заключена *вся равновесная термодинамика*.

$$TdS \quad \square \quad dU + pdV$$

где знак равенства относится к *равновесным*, а неравенства к *неравновесным* (необратимым) элементарным процессам. При этом, как отмечалось ранее, энергия делится на связанную TdS (обусловленную энтропией) и свободную, которая может перейти в работу pdV .

Необратимое возрастание энтропии в замкнутых системах по второму началу термодинамики обуславливает отличие будущих событий от прошедших. Это привело Больцмана к мысли об использовании второго начала для определения роста времени. Наше время, по Больцману, растет в том направлении, в котором возрастает энтропия в обитаемой нами части Вселенной.

Таким образом, второе начало термодинамики устанавливает определенное *направление течения процессов* в природе; английский астрофизик А. Эддингтон говорит о «стреле времени». В механической картине мира это избранное направление отсутствует.

Формулировка второго начала термодинамики — одно из важнейших достижений физики XIX века. В своей Нобелевской лекции 1977 г. *И. Пригожин* говорил: «В истории науки второй закон термодинамики сыграл

выдающуюся роль, далеко выходящую за рамки, явлений, для объяснения сущности которых он был предназначен. Достаточно упомянуть работы **Больцмана** в области кинетической теории, разработку **Планком** квантовой теории излучения и **Эйнштейном** теории спонтанной эмиссии: в основе *всех* этих достижений лежит второй закон термодинамики».

Далее И. Пригожин пишет, имея в виду применение второго начала к неравновесным процессам: «...хочу обратить Ваше внимание на тот факт, что через 150 лет после того, как второй закон был сформулирован, он все еще представляет собой скорее программу, чем четко очерченную теорию в обычном смысле этого понятия. Действительно, единственное, что второй, закон точно говорит о производстве энтропии, - знак этой величины. Не определена даже область справедливости неравенства. Это обстоятельство — одна из главных причин того, почему применение термодинамики, по существу, ограничено анализом равновесных процессов».

Вопросы для самопроверки

- 1 Какие свойства движения и взаимодействия частиц вещества обуславливают выделение свободной энергии из внутренней энергии?
- 2 Запишите уравнение, устанавливающее связь между свободной энергией, внутренней энергией и энтропией. Каков физический смысл этого уравнения?
- 3 Какие качественные изменения происходят с внутренней энергией при изотермическом процессе?
- 4 Как сформулировал второй закон термодинамики У. Томпсон?
- 5 Что называют тепловой машиной (двигателем)? Из каких частей она состоит? Что называют циклом? Опишите работу тепловой машины.
- 6 Что называют циклом Карно? Из каких процессов он состоит? Начертите и объясните его диаграмму. По какой формуле вычисляют КПД цикла Карно? Каковы пути повышения КПД?
- 7 Как сформулировал второй закон термодинамики Р. Клаузиус? А. Зоммерфельд?
- 8 Сформулируйте второй закон термодинамики, используя понятие энтропии.
- 9 Что представляют собой слагаемые приращения энтропия открытой системы? Запишите соотношение Гиббса. Каков физический смысл этого соотношения?

1.2.4 Статистическая интерпретация второго закона термодинамики

Наиболее глубоко смысл энтропии вскрывается при *статистической интерпретации* энтропии. Статистический метод позволяет объяснить, почему реальные процессы в природе необратимы.

Представим себе, например, полый сосуд, разделенный перегородкой на две равные части. Если одну из частей сосуда наполнить и разорвать перегородку, то в соответствии с термодинамикой газ должен равномерно заполнить весь сосуд. При этом плотность, давление и температура газа во всех точках сосуда будут одинаковыми (наступит термодинамическое равновесие). Все указанные параметры не будут изменяться, хотя хаотическое движение молекул не прекращается. Сколько бы времени мы ни наблюдали в дальнейшем за газом, его молекулы *самопроизвольно* не перейдут из одной части сосуда в другую. Поэтому данный процесс *является необратимым*.

Необратимость тепловых процессов связана с тем, что переход к равновесному состоянию является более *вероятным* по сравнению со всеми переходами. Поэтому и наблюдаются только те изменения состояния, при которых система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное состояние.

Здесь очевидно сходство двух величин – *энтропии и вероятности*: обе они растут при переходе к равновесию. Естественно вытекает связь между энтропией системы в том или ином состоянии с вероятностью этого состояния. Такая связь была открыта Л. Больцманом. В термодинамике принято пользоваться понятием термодинамической вероятности, (а не математической).

Термодинамической вероятностью W (статистическим весом) называется число способов, которыми может быть реализовано данное состояние *макроскопической* системы, или число *микросостояний*, осуществляющих данное макросостояние. В приведенном выше примере с газом, состояние, при котором газ распределен равномерно более вероятно, т. к. оно может быть осуществлено большим числом способов, чем состояние, когда газ находится в одной половине сосуда.

Математическая и термодинамическая вероятность связаны друг с другом. Термодинамическая вероятность W является числителем математической вероятности и всегда больше или равна единице: $W \geq 1$. Очевидно, что термодинамическая вероятность W является функцией состояния и максимальна при равновесии.

Пусть две системы с термодинамическими вероятностями W_1 и W_2 образуют одну сложную систему, для которой термодинамическая вероятность W_{1+2} . Т. к. каждый способ, которым осуществляется состояние первой системы, может сочетаться со всеми способами осуществления второй

системы, то общее число способов, которыми может быть осуществлена сложная система, составляет

$$W_{1+2} = W_1 \cdot W_2$$

Это свойство *мультипликативности* делает функцию W неудобной для непосредственных расчетов, кроме того, функция W *неаддитивна* - увеличение количества вещества вдвое не приводит к такому же увеличению функции W . Кроме того, вероятность W связана не с термическими характеристиками системы, а с механическими, такими, например, как положение молекул в пространстве и их скорости.

Таким образом, целесообразно найти такую функцию вероятности, которая была бы связана с тепловыми характеристиками и, таким образом, могла быть использована в термодинамике. К такой функции предъявляются два требования: она должна обладать свойством аддитивности и принимать экстремальные значения при равновесии.

И такая функция - энтропия была найдена, как указывалось выше, Л. Больцманом. В 1872 году Больцман доказывает свою теорему, связывающую энтропию с вероятностью, и приходит к выводу, что **«второе начало термодинамики оказывается вероятностным законом»**.

В отличие от закона сохранения энергии, который может быть применен к отдельным молекулам, атомам, электронам, ионам и другим частицам, второй закон термодинамики применим лишь к системам, состоящим из очень большого числа частиц.

В математическом виде второй закон термодинамики выражается формулой:

$$S = k \ln W.$$

Здесь k — постоянная Больцмана, а W — термодинамическая вероятность, равная числу различных способов (микросостояний), которыми можно задать фиксированное макросостояние газа.

Таким образом, *энтропия* определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние. Следовательно, энтропия может рассматриваться как *мера вероятности* состояния термодинамической системы.

Основываясь на приведенных выше рассуждениях, Больцман дал такую формулировку второму закону термодинамики: **«Природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным»**.

Таким образом, *переход от маловероятных состояний к состояниям более вероятным определяет эволюцию системы и объясняет необратимость макроскопических процессов, несмотря на то, что законы, определяющие движение отдельных частиц, обратимы.*

Обсуждая принцип Больцмана, А. Зоммерфельд пишет: «Высеченная на памятнике Больцману на Венском кладбище эта формула царит на фоне облаков, плывущих над могилой великого Больцмана. Неважно, что сам Больцман никогда не писал этой формулы. Это сделал Планк в первом издании лекций по теории теплового излучения (1906 г.). Планку же принадлежит введение постоянной k . Сам Больцман говорил только, о *пропорциональности между энтропией и логарифмом вероятности состояния*. Термин «принцип Больцмана» был введен Эйнштейном».

Формула Больцмана позволяет дать энтропии следующее статистическое толкование: *энтропия является мерой неупорядоченности системы*. В самом деле, чем больше число микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия. В состоянии равновесия – наиболее вероятного состояния системы – число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.

Состояние макросистемы, которое реализуется малым числом микросостояний (W мало), называется *упорядоченным*. Состояние, осуществляемое большим числом микросостояний (W очень велико), называется *беспорядком, хаосом*. Следовательно, *равновесное* состояние соответствует хаосу в макросистеме, т. е. наиболее неупорядоченному состоянию – состоянию с максимальной энтропией S .

Итак, энтропия является мерой неупорядоченности системы, а необратимость процессов можно трактовать как самопроизвольный переход системы от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному, образно говоря, «от порядка к хаосу».

Приведем примеры, иллюстрирующие полученный вывод:

- механическое движение упорядоченно, а, следовательно, ему соответствует небольшое число микросостояний по сравнению с беспорядочным тепловым движением. Поэтому механическая энергия самопроизвольно превращается во внутреннюю энергию;
- любой вид энергии при ее всевозможных превращениях, в конечном счете, переходит в энергию теплового движения, связанного с беспорядочным хаотическим движением частиц, так как любой другой вид энергии является мерой более упорядоченных движений. Например, энергия электрического тока связана с более упорядоченным движением заряженных частиц по сравнению с тепловым, хаотическим движением;
- теплообмен самопроизвольно происходит от горячего тела к холодному до установления состояния теплового равновесия, так как этому состоянию соответствует максимальное число микросостояний.

Именно эту сторону понятия энтропии подчеркнул немецкий физик и математик А. Зоммерфельд, назвав энтропию царицей мира.

Он писал: «Будучи студентом, я с пользой прочел небольшую книгу Ф. Вальда «Царица мира и ее тень». Имелись в виду энергия и энтропия. Достигнув более глубокого понимания, я пришел к выводу, что их надо поменять местами. В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит».

В какой связи находятся энтропия и энергия? Для ответа на этот вопрос А. Зоммерфельд приводит в своем Курсе теоретической физики небольшую заметку Роберта Эмдена, опубликованную в английском журнале «Nature» в 1938 г. Воспроизводим ее текст. «Почему мы топим печь зимой? Неспециалист ответит: чтобы сделать комнату теплее; “знаток” термодинамики выразится, возможно, таким образом: чтобы подвести недостающую энергию. В таком случае правым окажется профан, а не “знаток”».

Действительно, изменение внутренней энергии воздуха в комнате

$$\Delta U = \Delta \left(\frac{5mRT}{2M} \right) = \frac{5R}{2M} (m_2 T_2 - m_1 T_1),$$

т. е. когда мы топим печь, то не только увеличивается температура воздуха в комнате, но и уменьшается масса воздуха, так как, расширившись от нагревания, часть воздуха выйдет из комнаты.

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона для двух состояний воздуха в комнате до и после нагревания, получим:

$$pV = \frac{m_1 R T_1}{M} \quad \text{и} \quad pV = \frac{m_2 R T_2}{M}.$$

Из этих выражений следует, что $m_1 T_1 = m_2 T_2$,

а значит $\Delta U = 0$,

т. е. внутренняя энергия воздуха в комнате не изменяется. (Проведенный расчет верен для идеального газа, но воздух в комнате близок к идеальному газу).

Почему же мы все-таки топим? По той же самой причине, по которой жизнь на Земле была бы невозможна без солнечного излучения. При этом дело заключается не в падающей энергии. Последняя будет снова излучена вплоть до пренебрежимо малой доли, подобно тому, как человек не меняет своего веса, несмотря на принятие пищи. Условия нашего существования требуют известной температуры, и чтобы ее поддерживать, используется *не увеличение энергии, а понижение энтропии*.

Следовательно, отапливая квартиру, мы понижаем энтропию, а она, в свою очередь, самопроизвольно повышается в процессе нашей жизнедеятельности.

Вопросы для самопроверки

- 1 В чем смысл понятия «термодинамическая вероятность»?
- 2 Как связаны математическая и термодинамическая вероятность?
- 3 Что означают термины «свойство мультипликативности» и «аддитивность функции»?
- 4 В чем сходство двух величин – энтропии и вероятности?
- 5 Какую формулировку дал второму закону термодинамики Больцман?
- 6 Какой формулой выражается второй закон термодинамики в математическом виде?
- 7 В чем смысл понятия необратимости?
- 8 Почему все реальные тепловые процессы необратимы?
- 9 Какое состояние макросистемы называется упорядоченным?
- 10 Как можно определить понятие порядка и хаоса?
- 11 Приведите примеры, иллюстрирующие переход «от порядка к хаосу».
- 12 Какой вид движения наиболее беспорядочен?
- 13 Как связано понятие энтропии с хаосом?

1.2.5 Тепловая теорема Нернста (третье начало).

Экспериментальное изучение свойств вещества при сверхнизких температурах, *близких* к абсолютному нулю ($-273,16^{\circ}\text{C}$), привело к установлению *третьего* закона термодинамики, который можно

сформулировать так: *невозможен процесс, в результате которого тело могло бы быть охлаждено до абсолютного нуля температуры.*

При охлаждении газа до жидкого, а затем и твердого состояния порядок в расположении частиц вещества растет, а, следовательно, энтропия уменьшается. С приближением значения абсолютной температуры T к нулю можно предположить, что энтропия S будет также стремиться к нулю.

Важно определить, до какого предела происходит уменьшение энтропии.

Энтропия определяется через ее дифференциал dS . Поэтому сама величина S определена лишь с точностью до произвольной постоянной S_0 . Поскольку обычно имеют дело, с *разностью* энтропий в различных состояниях (как, в механике с разностью энергий), то сама по себе эта неопределенность не существенна. Однако среди функций состояния, кроме температуры T , энергии U и энтропии S , имеются и такие, которые содержат произведение TS . Например, при изучении химических реакций важную роль играют такие функции состояния, как *свободная энергия*

$$F = U - TS$$

или *потенциал Гиббса*

$$G = U + pV - TS.$$

Поскольку в эти функции состояния входит произведение TS , в них остается неопределенной уже *линейная функция температуры*

$$TS_0 + \text{const},$$

которая не исчезает при рассмотрении разности термодинамических потенциалов в двух состояниях с различными температурами. Следовательно, без конкретизации S_0 применение функций состояния в термодинамике становится иллюзорным.

Таким образом, возникает вопрос об *абсолютном* значении энтропии. Как всегда, при постановке фундаментальных вопросов природа дает математически наиболее удовлетворительный и самый простой ответ.

Он заключается в *тепловой теореме Нернста*, которая в формулировке *Планка* сводится к утверждению: *при абсолютном нуле температуры энтропия принимает значение S_0 , не зависящее от*

давления, агрегатного состояния и других характеристик вещества. Эту величину можно положить равной нулю.

Тепловая теорема была сформулирована Нернстом в начале XX века (1906 г.). Она не вытекает из первых двух начал, поэтому в силу своей общности с полным правом может рассматриваться как новый закон природы — *третье начало термодинамики*.

В отличие от нулевого, первого и второго начал, каждое из которых вводит функцию состояния (T , U , S) третье начало не вводит в термодинамику новой функции состояния, однако именно она делает функции состояния *численно определенными и практически полезными*. Зоммерфельд назвал теорему Нернста гениальнейшим расширением классической термодинамики, достигнутым в XX столетии.

Теоремой Нернста был подведен итог классической равновесной термодинамике. Дальнейшее развитие термодинамики связано с созданием теории описания неравновесных процессов.

В заключение остановимся на так называемой «*тепловой смерти*» Вселенной.

Известная работа Клаузиуса, в которой он ввел понятие энтропии, заканчивалась знаменитой фразой: «Энергия Вселенной постоянна, энтропия Вселенной возрастает». Это наиболее драматичная формулировка второго начала.

Именно она послужила основой утверждения о стремлении к всеобщей дезорганизации, заканчивающейся тепловой смертью. Жизнь с точки зрения таких представлений - это гигантская флуктуация, развитие которой идет по пути разрушения изначально заданной структуры.

Второй закон термодинамики утверждает, что во всех реальных процессах энтропия возрастает до наступления термодинамического равновесия. Из этого в середине XIX века ряд ученых сделали вывод об «энтропийном» конце света – «тепловой смерти» Вселенной.

Этот термин означает следующее: со временем все виды энергии самопроизвольно преобразуются в энергию теплового движения. В результате необратимых процессов существующие во Вселенной перепады температур рано или поздно исчезнут, и установится некоторая средняя температура. При этом в соответствии с законом сохранения энергии, полная энергия Вселенной, конечно не изменится. Но исчезнет свободная энергия, за счет которой может совершаться работа, остановятся все машины, прекратится жизнь.

Такие мрачные прогнозы основаны на предположении, что второй закон термодинамики применим к Вселенной, однако Вселенная не является изолированной термодинамической системой конечных размеров, для которой этот закон был установлен. Кроме того, тела Вселенной движутся не хаотически, а каждое – в соответствии с законом динамики.

Логическая стройность равновесной термодинамики, основанной на четырех началах, породила мнение, что термодинамика уже доведена до

окончательного завершения. Эту точку зрения целиком поддерживал Нернст. Одним из первых выступил против концепции завершенности термодинамики советский физик К. А. Путилов.

Еще в 30-х годах он указывал: «Весьма распространено заблуждение, что развитие термодинамики якобы закончилось и будто бы нет уже оснований рассчитывать на ее дальнейший крупный прогресс». И далее К. А. Путилов перечисляет ряд областей термодинамики, которые находятся еще в зачаточном состоянии. Среди них термодинамика космических процессов, термодинамика биологических процессов и т. д.

При оценке завершенности какой-либо области науки всегда следует помнить об *относительности* наших знаний. Здесь уместно процитировать Сократа: «Основная ошибка, которой следует остерегаться, - полагать, что мы знаем больше, чем на самом деле».

Эту же мысль очень отчетливо сформулировал крупнейший современный физик Л. де Бройль: «Величайшей ошибкой, которую, кстати, очень легко сделать, было бы мнение о том, что современные представления науки являются окончательными... Мы никогда не должны забывать (история наук это доказывает), что каждый успех нашего познания ставит больше проблем, чем решает...»

Яркой иллюстрацией сказанного является как раз развитие термодинамики необратимых процессов. *Неравновесная термодинамика* выросла из классической термодинамики, и это лишний раз демонстрирует плодотворность и неиссякаемость термодинамических концепций.

Вопросы для самопроверки

- 1 Как изменяется порядок в расположении частиц при приближении температуры к абсолютному нулю?
- 2 Как изменяется энтропия при приближении температуры к абсолютному нулю?
- 3 Как формулируется третий закон термодинамики?
- 4 Как формулируется тепловая теорема Нернста?
- 5 Почему говорят о «тепловой смерти» Вселенной?
- 6 Почему «тепловая смерть» не грозит Вселенной?

2 Линейная неравновесная термодинамика

Физико-химия неравновесных процессов и состояний, а также теория нелинейных динамических систем в корне изменила наши представления о физической картине мира, заложив основы (по терминологии И. Р. Пригожина) «фи-

зики возникающего» и открыв, что неравновесность, нелинейность, кооперативность, сопровождаемые неустойчивостями и флуктуациями, в конечном счете, ответственны за поразительное многообразие форм и структур окружающей нас природы.

Освоение этой новой, увлекательной и захватывающей области естествознания следует начинать со знакомства с *линейной термодинамикой неравновесных процессов*, чему посвящена настоящая глава.

В линейной области не возникают диссипативные структуры, в ней речь идет о неравновесных в целом, но *локально равновесных* структурах, модифицированных внешними воздействиями. Следует подчеркнуть, что линейная термодинамика неравновесных процессов служит не только логически оправданным введением в нелинейную термодинамику, но и решает важные самостоятельные задачи, в частности, по анализу сопряженных явлений и выяснению взаимосвязи между различными процессами.

2.1 Основные понятия и определения линейной неравновесной термодинамики

2.1.1 Обобщенные силы и координаты. Потoki и термодинамические силы. Термодинамические уравнения движения.

С типичным примером неравновесной системы мы встречаемся, например, в обычных потоках газа, когда его плотность, гидродинамическая скорость и температура меняются от точки к точке. Существование *градиентов этих параметров* приводит к переносу массы, импульса и энергии. Возникающие процессы переноса стараются выровнять неоднородности в распределении плотности, скорости и температуры, приближая систему к равновесию.

Каждый вид взаимодействия между двумя объектами, например, системой и средой или двумя контактирующими системами, выражается в переносе или передаче определенного *экстенсивного свойства*, присущего обоим объектам.

Такое свойство называют *обобщенной координатой* (иногда *субстанцией*) и обозначают буквой q . Например, при расширении газа можно утверждать, что объем перешел из окружающей среды в систему.

Помимо обобщенной координаты каждый вид взаимодействия между объектами требует введения еще одного свойства, которое будет определять появление данного взаимодействия. Такое свойство называют *обобщенной силой* и обозначают буквой P . Обобщенные силы относятся к скалярным *интенсивным свойствам*.

В неравновесном состоянии отличная от нуля *разность сил* возбуждает перенос обобщенной координаты, т. е. вызывает потоки. Эта разность сил определяет *степень отклонения системы от ее термодинамического равновесия* и входит в выражение для *термодинамической силы*, введенной Онсагером (принято также менее точное написание фамилии ученого «Онзагера»).

Таким образом, величину ΔP , равную разности сил, определяющую меру неравновесности и являющуюся движущей силой процесса, называют **термодинамической силой** $\Delta P_i = X_i$.

Поток, или, что тоже, перенос обобщенной координаты, называют **самопроизвольным**, если он вызван сопряженной с ним термодинамической силой. В общем случае говорят, что потоки вызываются **обобщенными термодинамическими силами** (градиенты температуры или концентрации — простейшие примеры термодинамических сил).

Например, градиент температуры вызывает поток теплоты, градиент концентрации — поток массы, и т. д. Следует подчеркнуть, что обобщенные термодинамические силы не имеют ничего общего с силами в ньютоновском понимании этого термина. Не следует всегда приписывать обобщенной силе размерность дины или Ньютона. Её размерность зависит от размерности обобщенной координаты. Однако произведение обобщенной силы на обобщенную координату всегда имеет размерность энергии.

Поток, вызванный не сопряженной с ним термодинамической силой, называют **вынужденным**. Так, градиент электрического потенциала вызывает сопряженный с ним поток электрических зарядов, например, ионов. Но, так как у электрических зарядов есть их материальный носитель — масса, то одновременно возбуждается поток массы. В этом состоит эффект увлечения одних обобщенных координат другими.

Таким образом, **эффект увлечения одних обобщенных координат другими** состоит в том, что перенос какой-либо координаты от одного объекта к другому одновременно сопровождается переносом в том же направлении других координат (даже при отсутствии термодинамических сил для их переноса).

Таким образом, **неравновесные системы** характеризуются не только набором термодинамических параметров, но и скоростью их измерения во времени или в пространстве, определяющей **потоки и термодинамические силы**.

Появление потоков в системе, вообще говоря, нарушает статистическое равновесие. Например, перенос тепла можно представить как диффузию «горячих» молекул (т. е. молекул с большой энергией), а уход «горячих» молекул нарушает равновесное состояние в системе. Для неравновесных состояний термодинамическое описание, строго говоря, теряет смысл, поскольку, например, нельзя говорить о температуре такого состояния.

С другой стороны, в любой физической системе всегда происходят процессы, старающиеся **вернуть** систему в состояние равновесия. Таким образом, происходит своеобразное **противоборство** между процессами **переноса**, нарушающими равновесие, и внутренними (**релаксационными**) процессами, стремящимися его восстановить. В разреженном газе внутренние процессы — это процессы столкновения.

Из опыта известно, что для широкого класса необратимых явлений и в широком диапазоне экспериментальных условий **потоки являются линейными функциями термодинамических сил**.

Так **закон теплопроводности Фурье** связывает поток тепла I_q с градиентом температуры $\text{grad } T$ ($I_q = -\lambda \text{ grad } T$). Аналогичную форму имеет **закон Фика**, устанавливающий линейную связь между потоком массы за счет диффузии и градиентом концентрации ($I_m = -D \text{ grad } C$). По закону Ома градиент потенциала вызывает ток ($I = -\delta \text{ grad } \Phi$) и т. д.

Наряду с этими «основными» (прямыми) процессами переноса существуют и «побочные», **перекрестные**, которые неразрывно связаны с первыми.

Как уже отмечалось, перенос заряда под действием электрического поля, осуществляемый при движении ионов в электролите или электронов в металле, есть одновременно и перенос их кинетической энергии (тепла) и массы (диффузия). Наоборот, перенос массы под действием градиента плотности или тепла под действием градиента температуры в системе заряженных частиц есть одновременно и перенос заряда.

Все сказанное позволило **Л. Онсагеру** предположить, что при небольших отклонениях от равновесия существует **линейная связь** между потоками I_i и термодинамическими силами X_j ($i, j = 1, 2, 3 \dots m$)

$$I_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j \quad (2.1)$$

Коэффициенты L_{ij} называются **феноменологическими**, или **кинетическими**, и могут быть любыми функциями параметров состояния (температуры, давления, состава и т. д.). Однако они не зависят от I_i и X_j .

Отметим, что кинетические коэффициенты не определяются в неравновесной термодинамике. Явные выражения для кинетических коэффициентов можно получить **только в рамках молекулярно-кинетической теории**.

Совершенно ясно, что существование линейных соотношений между потоками и термодинамическими силами является сверхтермодинамической гипотезой, поскольку эти соотношения отсутствуют в обычной термодинамике. Уравнения (2.1) американский физик К. Эккарт назвал в работе 1940 г. **термодинамическими уравнениями движения**.

В рамках термодинамики необратимых процессов определить конкретные границы применимости линейных соотношений (2.1) невозможно. Эксперимент показывает, что для процессов **диффузии и теплопроводности** линейные соотношения справедливы **в достаточно широкой области** параметров.

Совсем иное положение наблюдается для **химических реакций**. Потоком здесь является скорость химической реакции A , т. е. скорость изменения концентрации реагирующих компонентов, а термодинамической силой - химическое сродство A .

Термин «химическое сродство» был введен в 1922 г. голландским физиком Т. де Донде и означает функцию состояния, характеризующую способность данных веществ к химическому взаимодействию между собой или степень незавершенности химической реакции. Линейное соотношение для хими-

ческой реакции $\omega = L\Lambda$ доказываемым справедливый в очень узкой области вблизи состояния химического равновесия.

Вопросы для самопроверки

- 1 Объясните понятия: обобщенная координата, обобщенная сила, поток, термодинамическая сила.
- 2 Что можно сказать о взаимосвязи потоков и сил?
- 3 Дайте определение самопроизвольного и вынужденного потоков.
- 4 Что такое эффект увлечения одних обобщенных координат другими?
- 5 Как записать в общем виде взаимосвязь потоков и сил?
- 6 Что означают термины «химическое сродство»?

2.1.2 Тензорные процессы. Принцип симметрии Кюри.

Принципиальный вопрос, который возникает при анализе термодинамических уравнений движения (2.1), состоит в следующем: какие необратимые процессы могут влиять друг на друга? Иными словами, какие термодинамические силы определяют потоки?

Ответ на этот вопрос дает *принцип симметрии Кюри*. В формулировке немецкого математика Г. Вейля принцип Кюри гласит: *«Если условия, однозначно определяющие какой-либо эффект, обладают некоторой симметрией, то и результат их действия обнаруживает ту же симметрию»*.

Все существующие необратимые процессы можно разбить на три группы:

- *скалярные* (такие, как химические реакции, где поток — скорость реакции, а термодинамическая сила — химическое сродство — скалярные величины);
- *векторные* (такие, как диффузия и теплопроводность);
- *тензорные процессы* (такие, как вязкие течения или теплопроводность неоднородных сред);

Напомним, что *тензор нулевого ранга* — это скаляр.

Тензор первого ранга называют вектором. Векторная величина определяется величиной и направлением. Чтобы задать вектор в трехмерном пространстве, необходимо использовать три числа, что обозначают соответствующими индексами.

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}, \quad \text{или} \quad \mathbf{a} = \{a_i\}, \quad i = x, y, z$$

Величины a_x , a_y , a_z называют компонентами вектора a . Происхождение термина «тензор первого ранга» связано с использованием *одного* индекса. Так как для скаляра индексов не требуется, то ему соответствует нулевой ранг.

Компоненты *тензора второго ранга* (его обычно называют просто тензором) имеют два индекса, следовательно, в трехмерном пространстве компонент будет девять, а тензор записывается в форме квадратной матрицы.

$$A = \begin{vmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{vmatrix}, \quad \text{или} \quad A = a_{ij}, \quad i, j \in \{x, y, z\}.$$

Тензоры используются для описания процессов в анизотропных средах. Например, закон теплопроводности Фурье в общем случае должен быть записан как

$$\begin{aligned} I_{qx} &= -\lambda_{xx} \text{grad}_x T - \lambda_{xy} \text{grad}_y T - \lambda_{xz} \text{grad}_z T \\ I_{qy} &= -\lambda_{yx} \text{grad}_x T - \lambda_{yy} \text{grad}_y T - \lambda_{yz} \text{grad}_z T \\ I_{qz} &= -\lambda_{zx} \text{grad}_x T - \lambda_{zy} \text{grad}_y T - \lambda_{zz} \text{grad}_z T \end{aligned}$$

Данная система означает, что градиент температуры, например, по оси x вызывает поток также и по осям y и z (первые члены правой части выражений для I_{qy} и I_{qz}).

Данную систему уравнений можно переписать в компактном виде:

$$I_{qi} = - \sum_{j=x}^z \lambda_{ij} \text{grad}_j T \quad (2.2)$$

Коэффициенты пропорциональности при компонентах градиента температуры λ_{ij} являются компонентами тензора коэффициента теплопроводности λ .

Уравнение (2.2) можно переписать в более компактном виде

$$I_q = - \lambda \text{grad} T$$

По определению

$$\text{grad} T = \frac{\partial T}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial T}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial T}{\partial z} \vec{k}$$

где $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ - единичные векторы (орты), направленные вдоль осей координат.

Часто для обозначения градиента используют оператор Гамильтона ∇ (оператор «набла»):

$$\text{grad } T = \nabla T.$$

Существуют тензоры более высоких рангов. Например, тензор плотности упругой энергии твердого тела с низшей возможной симметрией является **тензором четвертого ранга**. Он содержит 81 компоненту, но из них различных только 21. Для кристаллов с более высокой симметрией число необходимых постоянных уменьшается.

Тензорный анализ часто применяют для описания пространств с кривизной. С его помощью удастся проследить за изменением сложных количественных характеристик объекта при переходе от одной системы отсчета к другой.

Принцип Кюри накладывает ограничения на связь между процессами различной тензорной размерности: *в изотропной системе, свойства которой одинаковы во всех направлениях, потоки и термодинамические силы разной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом.*

Суть приведенной формулировки принципа Кюри может быть выражена другими словами: *макроскопическое явление в системе не может иметь больше элементов симметрии, чем породившая его причина.*

В соответствии с принципом Кюри химическое сродство, являющееся термодинамической силой химической реакции, - скаляр (тензор нулевого ранга), - не может вызвать векторный тепловой поток. Действительно, химическое сродство как скалярная величина не имеет выделенного направления, поэтому оно не может вызвать векторный поток тепла хотя бы потому, что не может указать его направление.

Таким образом, принцип симметрии в неравновесной термодинамике упрощает задачи, позволяя заранее исключить из рассмотрения **несвязанные** между собой перекрестные процессы.

Гипотеза о линейных связях потоков и термодинамических сил позволяет в общем виде рассмотреть **все явления переноса**. Вместе с тем она является основным препятствием для применения неравновесной термодинамики в области больших градиентов макропараметров.

В связи с этим принято говорить **о линейной термодинамике необратимых процессов**, основанной на линейных соотношениях потоков и сил, и **о нелинейной неравновесной термодинамике**. В последней в термодинамических условиях движения учитываются **члены порядка выше первого** или принимается во внимание **зависимость кинетических коэффициентов от термодинамических сил**.

Вопросы для самопроверки

- 1 Приведите принцип Кюри в формулировке немецкого математика Г. Вейля.
- 2 На какие группы можно разбить все существующие необратимые процессы? Приведите примеры для каждой группы.
- 3 Что такое тензор нулевого ранга? Приведите пример.
- 4 Что такое тензор первого ранга? С чем связано происхождение термина «тензор первого ранга»? Что называют компонентами вектора a ? Приведите формулу записи тензора первого ранга.
- 5 Что такое тензор второго ранга? С чем связано происхождение термина «тензор второго ранга»? Сколько компонент имеет тензор второго ранга? Приведите формулу записи тензора второго ранга.
- 6 Где и для чего применяют тензорный анализ?
- 7 Приведите принцип Кюри в формулировке, где накладывает ограничения на связь между процессами различной тензорной размерности.
- 8 Какова роль принцип симметрии Кюри в неравновесной термодинамике?
- 9 Что называют линейной термодинамикой неравновесных процессов? нелинейной неравновесной термодинамикой?

2.2 Стационарные неравновесные состояния.

Хорошо известно, что физическая система, *изолированная* от внешних воздействий, с течением времени стремится к состоянию *равновесия*, характеризующемуся *максимумом* энтропии. Состояние равновесия выступает как своеобразная «приманка» для неравновесных состояний. Во многих случаях, однако, граничные условия, наложенные на систему, не позволяют ей достичь равновесия.

Например, атмосфера Земли, представляющая газ без стенок, не находится в равновесии, поскольку всегда имеются быстрые атомы, молекулы или ионы, которые при скоростях выше второй космической скорости (11,2 км/с) уходят из верхних слоев атмосферы в космическое пространство (явление убегания атмосферы).

Если граничные условия не зависят от времени, например в системе, поддерживается *постоянный* перепад температур или разность давлений, то переменные состояния стремятся асимптотически к независимым от времени величинам. В этом случае достигается *стационарное неравновесное состояние* или просто *стационарное состояние*.

Нельзя путать такие состояния и равновесие, которое характеризуется максимумом энтропии или равенством нулю производства энтропии.

Стационарные состояния играют в физике огромную роль, поскольку подавляющую часть времени системы, подвергающиеся постоянным (или почти постоянным) внешним воздействиям, проводят в стационарном состоянии.

Возьмем, например, такую физическую систему, как живой организм. Если исключить аномалии в состоянии живого организма, кратковременные колебания и ритмические процессы (болезнь, сон, усиленная или ослабленная деятельность и т. п.), то зрелый организм находится в стационарном состоянии с постоянной массой отдельных областей системы.

Стационарные состояния встречаются во многих областях физики. Они, например, типичны для гидродинамики, где изучаются течения при постоянном перепаде давления или при фиксированных температурах на граничных поверхностях, как при полете самолета или обтекании модели в аэродинамической трубе.

Наконец, большинство процессов химической технологии также проходит в стационарных условиях. В этом случае в систему из внешней среды поступают реагенты. Они преобразуются в продукты, которые забираются из системы и снова возвращаются во внешнюю среду. Стационарное состояние возникает, когда концентрации промежуточных соединений не меняются со временем.

В более общем смысле, стационарные состояния являются *этапом* в эволюции системы к равновесию. Переход системы к равновесию обычно распадается на *два* более или менее четко разделенных этапа: ***формирование квазистационарных неравновесных состояний и эволюция квазистационарных состояний к полному статистическому равновесию.***

Слово «*квазистационарное*» здесь употребляется, чтобы подчеркнуть, что стационарные состояния существуют в ограниченном интервале времени. По мере выхода из этого интервала стационарные состояния начинают медленно эволюционировать в другие стационарные состояния или к равновесию.

Пусть, например, в какой-то момент времени в атмосфере произошел сильный взрыв. Сначала во взрывном облаке в каждом физически бесконечно малом объеме установится *локальное* равновесие. Затем облако начнет расширяться, но в каждой точке по-прежнему будет существовать локальное равновесие. Однако параметры этого равновесия начнут медленно меняться в соответствии с общей эволюцией взрывного облака.

Стационарные равновесные состояния характеризуются, как уже говорилось, ***максимумом энтропии***. Возникает естественный вопрос: каким экстремальным свойством характеризуется ***стационарное неравновесное*** состояние? Иными словами, какая из функций состояния достигает ***экстремума (максимума или минимума)*** в стационарном неравновесном состоянии подобно тому как равновесное состояние характеризуется максимальной энтропией?

Прежде чем ответить на этот вопрос, рассмотрим несколько примеров.

1) Прерывные системы, фонтан-эффект и механокалорический процесс в гелии.

Пусть система состоит из двух сосудов, каждый из которых находится в равновесном состоянии и которые соединены капилляром, пористой стенкой или проницаемой мембраной (рисунок 2.1). Если капилляр достаточно тонкий и содержащаяся в нем масса вещества мала по сравнению с массой всей системы, то можно говорить, что при переходе от подсистемы I к подсистеме II происхо-

дит скачкообразное изменение переменных состояния. По этой причине такую систему называют *прерывной, или вентильной*.

Прерывные системы моделируют очень большой класс самых разнообразных объектов - от пленочных биологических систем с мембранами до гидродинамических потоков с фильтрацией.

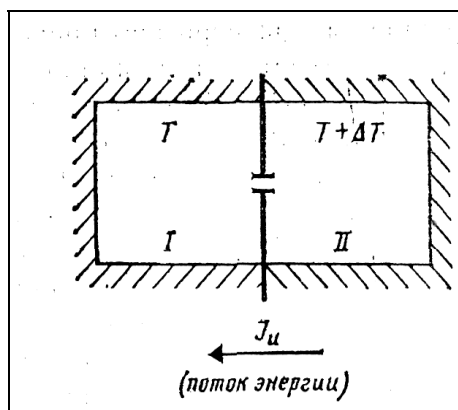


Рисунок 2.1

Если *процессы выравнивания* температуры, давления и концентрации компонент *внутри каждой из подсистем I и II* протекают *быстрее*, чем *обмен энергией и веществом между подсистемами I и II*, то к рассматриваемым явлениям можно применять методы термодинамики *необратимых* процессов.

Пусть между подсистемами II и I имеется разность температур ΔT и давлений Δp . Подсистемы II и I начинают обмениваться энергией и массой, т. е. возникают потоки массы J_m и энергии J_u . Им соответствуют обобщенные

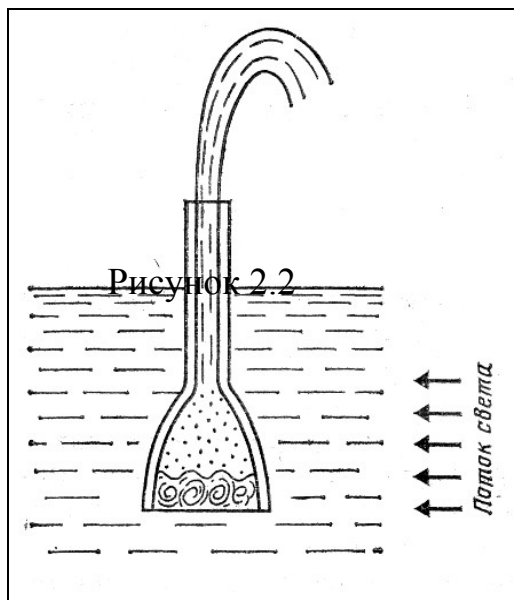
термодинамические силы X_m и X_u . Без ограничения общности можно считать, что $X_m \sim \Delta p$, а $X_u \sim \Delta T$. Фиксируем теперь ΔT , и будем наблюдать за объединенной системой.

Сначала появятся и поток энергии, и поток массы. Причем наряду с *прямыми эффектами* - фильтрацией (возникновением потока массы под действием разности давлений) и теплопроводностью (появлением потока тепла вследствие разности температур) возможны *перекрестные эффекты* - массоперенос в результате разности температур и связанный с ним теплоперенос вследствие разности давлений.

Появление потока массы приведет к возникновению в подсистеме противодействия, которое будет препятствовать перетеканию массы. Наконец, с течением времени наступает такой стационарный режим, при котором *поток массы прекратится* совсем ($J_m = 0$). *Поток энергии останется*, поскольку он поддерживается постоянной разностью температур. Возникает *типичное стационарное, но не равновесное состояние*: в двух сообщающихся сосудах, соединенных тонким капилляром и находящихся при разных температурах, устанавливаются разные давления. Достижению равновесия препятствует условие $\Delta T \neq 0$ или в общем случае $X_m \neq 0$.

Отметим важное для дальнейшего обстоятельство: в стационарном состоянии поток (в данном случае поток массы), сопряженный с *нефиксированной силой*, оказывается равным нулю. Нефиксированная сила в рассматриваемом примере пропорциональна разности давлений. Возникновение разности давлений в стационарных неравновесных системах, которую называют термомолекулярной разностью давлений (или *термомеханическим эффектом*), подтверждается экспериментально.

Очень наглядно этот эффект проявляется для жидкого гелия II (сверхтекучего гелия). В этом случае β оказывается отрицательным, т. е. нагревание приводит к повышению давления. Соединим два объема со сверхтекучим жидким гелием капиллярами, например, через гигроскопическую вату. Будем теперь нагревать один из объемов, освещая его, например, излучением, которое поглощается специально добавленным туда порошком. В соответствии с предыдущим сверхтекучий гелий будет перетекать в нагреваемый объем. Если объем заканчивается узкой трубкой, как показано на рисунке 2.2, то гелий начнет фонтанировать (**фонтан-эффект**).



Обратный эффект - охлаждение сверхтекучего гелия при продавливании его через узкие щели или капилляры - называется **механокалорическим эффектом**. В этом явлении сверхтекучий гелий, вытекающий из сосуда под давлением через тонкие отверстия в другой сосуд, оставляет в первом сосуде все свое тепло, вследствие чего остающийся гелий нагревается.

Механокалорический и фонтан-эффект в гелии были обнаружены в 1938 г.

Термодинамика необратимых процессов устанавливает связь между характеристическими параметрами термомеханического и механокалорического эффектов, которая была экспериментально подтверждена в опытах советского физика академика П. Л. Капицы.

С точки зрения физики, возникновение термомолекулярной разности давления интересно еще и потому, что здесь мы сталкиваемся с **нарушением известного закона Паскаля**, согласно которому давление в жидкости или газе передается одинаково во всех направлениях. Причина нарушения закона Паскаля состоит в том, что он применим только в **сплошных средах**, а газ или жидкость в капилляре не является сплошной средой, поскольку диаметр капилляра меньше длины свободного пробега.

Отметим следующее важное обстоятельство. В стационарных состояниях характеристики системы не зависят от времени. Это значит, что и полная энтропия системы не меняется.

Вместе с тем **в такой неравновесной системе все время возникает энтропия**. Поскольку имеются отличные от нуля потоки и силы, то **отлично от нуля и производство энтропии** $\sigma = \sum I_i X_i$.

Полная энтропия не будет меняться лишь в том случае, если одновременно из внешней среды в рассматриваемую систему все время поступает **отрицательная энтропия, компенсирующая производство энтропии внутри системы**. Поток отрицательной энтропии означает, что **из окружающей среды энтропии поступает меньше, чем отдается обратно в среду за тот же**

промежуток времени. Именно это обстоятельство дало основание Э. Шредингеру сказать, что «организм питается отрицательной энтропией». Живой организм и внешняя среда - это *прерывная система*. Конечно, всегда следует иметь в виду, что организм наряду с отрицательной энтропией питается еще и положительной энергией.

2) Непрерывные системы, термодиффузионное разделение изотопов.

Непрерывными системами в неравновесной термодинамике называются системы, параметры которых, например температура и давление, меняются *непрерывным образом от точки к точке*.

Типичным примером непрерывной системы является бинарная смесь газов, в которой существуют градиенты температуры и концентрации.

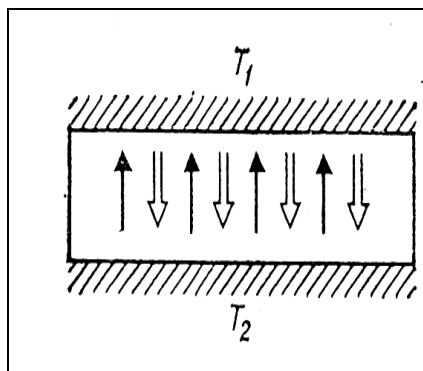


Рисунок 2.3

Представим себе сосуд с плоскими стенками (рисунок 2.3), наполненный однородной бинарной смесью. Если температура верхней стенки T_1 больше температуры нижней стенки T_2 , то явление *термодиффузии* в большинстве случаев приведет к тому, что у более нагретой верхней стенки оказывается избыток легких молекул, а у холодной - тяжелых.

Для некоторых смесей наблюдается противоположное направление термодиффузии.

Возникающая разность концентраций приведет к появлению обычной *концентрационной диффузии*, поток которой направлен *против термодиффузионного потока*. В стационарных условиях эти потоки компенсируют друг друга, приводя к образованию стационарного градиента концентрации.

Таким образом, мы имеем картину, полностью аналогичную *прерывной* системе. Если фиксировать градиент температуры (обобщенную термодинамическую силу), то в стационарных неравновесных условиях поток, сопряженный другой силе (диффузионный поток), оказывается равным нулю.

Явление термодиффузии в противоположность вязкости или теплопроводности *не имеет* простого молекулярно-кинетического объяснения. Теоретические оценки показывают, что в термодиффузии существенную роль играют силы взаимодействия между молекулами компонентов. Если считать, что сила взаимодействия между молекулами убывает по закону $1/r^n$, где r — расстояние между молекулами, то при $n > 5$ термодиффузия происходит в направлении, указанном выше. Если $n < 5$, то знак термодиффузионной разности концентраций меняется на противоположный. Наконец, при $n = 5$ термодиффузия вообще не происходит. Сильная чувствительность термодиффузии к характеру сил взаимодействия между молекулами приводит к тому, что одним из объектов изучения в современных ее исследованиях являются межмолекулярные взаимодействия.

Явление термодиффузии широко используется для разделения изотопов. Сам по себе эффект термодиффузии очень мал. Например, для изотопов неона с атомными весами 20 и 22 при $T_1 = 900^\circ\text{C}$ и $T_2 = 300^\circ\text{C}$ исходная концентрация в

результате термодиффузии изменяется всего на 3%. Для усиления эффекта термодиффузии была использована идея противотока.

Если сосуд на рисунке 2.4 повернуть на 90° и поставить вертикально то в дополнение к процессам самодиффузии возникнут процессы **конвективного переноса**. Газ у горячей стенки, расширяясь, уменьшает свою плотность и поднимается вверх, а холодный газ вблизи другой стенки опускается вниз.

Таким образом, термодиффузия «подводит» легкие молекулы к горячей

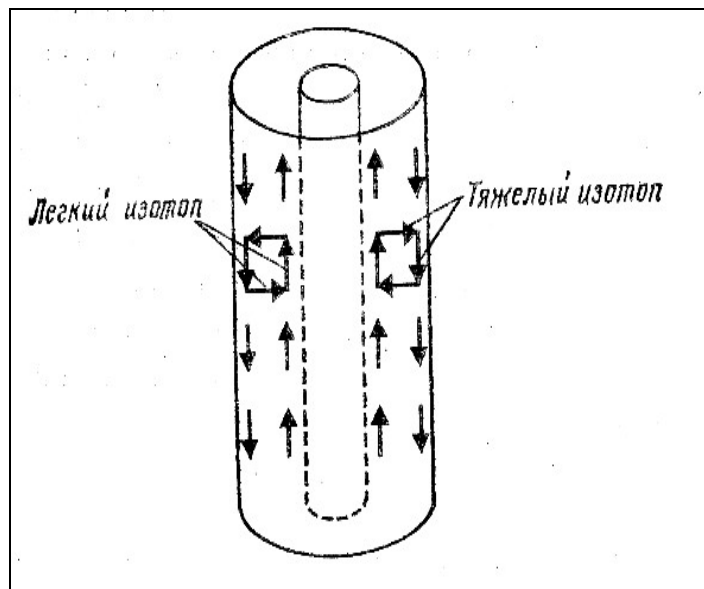


Рисунок 2.4

стенке, а конвекция «уводит» их вверх. С тяжелыми молекулами ситуация обратная - конвективный поток уносит их вниз. В процессе перемещения газа все время происходит термодиффузия. Поэтому разделение легкой и тяжелой компонент оказывается во много раз большим, чем при чисто термодиффузионном переносе.

Практически эта идея, предложенная Клаузиусом и Диккелем в 1938 г., реализуется в **термодиффузионной вертикальной колонке**, внутри которой прогреваемая проволока, а наружная охлаждается.

тянута на-
стенка

Действие термодиффузионной колонки можно наблюдать в ходе весьма простого демонстрационного опыта. Наполним такую колонку высотой от 1 до 2 м однородной газовой смесью азота с парами брома. Известно, что пары брома представляют собой газ красного цвета и большой плотности (молекулярная масса брома - 160, азота - 28).

Итак, вначале колонка равномерно окрашена в красный цвет. В момент, когда центральная нить накала разогреется электрическим током, вступает в действие эффект разделения, и через несколько минут в колонке возникают две четко различимые зоны: нижняя ярко-красного цвета, состоящая из чистого брома, и совершенно бесцветная верхняя, содержащая азот. В этом частном случае разделение очень четкое, так как из-за заметной разницы плотностей газов фракционирование на две отчетливо различимые зоны стабилизируется само собой.

В начале этого параграфа был поставлен вопрос: какой параметр достигает экстремума в стационарном неравновесном состоянии? Ответ на этот вопрос дает один из **принципов линейной неравновесной термодинамики**. Рассмотрим более подробно основные принципы линейной неравновесной термодинамики.

Вопросы для самопроверки

- 1 Какие состояния называются стационарными? квазистационарными?
- 2 Приведите примеры стационарных состояний в физики, биологии, химии.
- 3 Чем отличаются стационарные равновесные состояния от стационарных неравновесных состояний?
- 4 Что называют прерывными системами? непрерывными системами?
- 5 Опишите фонтан-эффект и механокалорический процесс в гелии.
- 6 Что представляет собой явление термодиффузии? Где оно широко применяется?
- 7 Опишите принцип действия термодиффузионной вертикальной колонки.

2.3 Принципы линейной неравновесной термодинамики.

Термодинамика необратимых процессов основана на *нескольких постулатах*, которые не могут быть обоснованы в рамках макроскопических представлений. Эти положения не являются настолько общими, чтобы их называть началами. Вместе с тем они достаточно общи, чтобы строить неравновесную термодинамику, не конкретизируя объект исследования с точки зрения его молекулярного строения.

2.3.1 Соотношения взаимности Онсагера (принцип симметрии кинетических коэффициентов). Классификация стационарных состояний

Уменьшение числа независимых феноменологических коэффициентов, необходимых для количественного описания неравновесных систем, достигают применением соотношения взаимности Онсагера.

Принцип симметрии Онсагера гласит, что при соответствующем выборе потоков и термодинамических сил в линейных соотношениях (2.1) недиагональные кинетические коэффициенты равны. Иными словами, в уравнениях (2.1).

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad i \neq j \quad (2.3)$$

т. е. матрица кинетических коэффициентов в линейных законах должна быть симметричной.

Равенство (2.3), которое называют *соотношением взаимности Онсагера*, или *соотношением симметрии*.

Физическая суть соотношения (2.3) состоит в том, что если некая сила X_i (она соответствует, например, градиенту температуры) влияет на поток J_j (например, на диффузионный процесс), то сила X_j (градиент концентрации) в одинаковой мере влияет на поток J_i (тепловой поток).

Таким образом, речь идет об определенной симметрии неравновесных процессов.

Результат, выраженный соотношениями взаимности, может показаться более чем скромным. Однако это впечатление обманчиво. Соотношения взаимности сыграли громадную роль в термодинамике необратимых процессов. Значение соотношений взаимности или, точнее, физические следствия равенств (2.3) состоят, прежде всего, в том, что соотношения симметрии связывают различные физические процессы.

Например, явление термодиффузии (эффект Соре) и обратный процесс - диффузионный термоэффект (эффект Дюфура). Таким образом, по известным характеристикам одного процесса можно предсказать характеристики другого, обратного.

Линейные соотношения между потоками и термодинамическими силами (2.1) не позволяют однозначно определить потоки и силы. В термодинамике необратимых процессов принимается, что *скорость приращения энтропии (производство энтропии)* σ за счет необратимых процессов может быть представлена в виде

$$\sigma = \sum_{i=1}^m I_i X_i \quad (2.4)$$

Равенство (2.4) является исходным для определения потоков и термодинамических сил. Оно по-прежнему не позволяет выбрать их однозначно. Однако это обстоятельство теперь уже не является существенным. При любом правильном выборе потоков и термодинамических сил должно выполняться условие (2.4), а также линейные соотношения между потоками и силами (2.1) и соотношения взаимности (2.3). Конкретный выбор потоков и сил диктуется спецификой рассматриваемой задачи.

Приведем *классификацию стационарных состояний*.

По определению в стационарном состоянии все обобщенные термодинамические силы и потоки не зависят от времени.

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = 0; \quad \frac{\partial I_i}{\partial t} = 0; \quad (2.5)$$

Отсюда из (2.4) с неизбежностью следует, что

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0. \quad (2.6)$$

Условия (2.5) означают, что температура, давление, состав и все другие интенсивные переменные в каждом элементе объема не зависят от времени.

Однако уравнения (2.5) и (2.6) могут выполняться при *различных внешних условиях*.

В случае *закрытых систем*, для которых исключен обмен веществом и энергией с окружающей средой, стационарное состояние достигается только тогда, когда все термодинамические силы равны нулю $X_1 = 0$ и $X_2 = 0$, а значит скорость возникновения энтропии также равна нулю $\sigma = 0$. Такие стационарные состояния называют *состояниями нулевого рода* или *нулевого порядка*. Ясно, что речь идет о состояниях *термодинамического равновесия*, которые, как было отмечено в разделе 1.1, характеризуются тем, что условия стационарности дополнены условиями однородности.

В *открытой системе* появляется возможность за счет внешних воздействий поддерживать *одну из сил постоянной*

$$X_1 \neq 0; \quad \boxed{\frac{\partial X_1}{\partial t} = 0}$$

Тогда сопряженный с ней поток $I_i \neq 0$, но $\boxed{\frac{\partial I_i}{\partial t} = 0}$ и $\sigma > 0$.

Такие состояния называют *стационарными состояниями первого рода*. Простейшим примером такого состояния является стационарная теплопроводность в непрерывной однокомпонентной системе.

В *стационарном состоянии второго рода* от нуля одновременно отличаются две термодинамические силы

$$X_1 \neq 0; X_2 \neq 0; \text{ и } \boxed{\frac{\partial X_1}{\partial t} = 0}; \boxed{\frac{\partial X_2}{\partial t} = 0}$$

Если отсутствуют какие-либо кинетические затруднения, то $I_i \neq 0$ и $I_2 \neq 0$, а скорость возрастания энтропии положительна $\sigma > 0$, но не зависит от времени $\boxed{\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0}$.

Примером такого состояния является смесь газов, разделенная селективно проницаемой мембраной, по обе стороны которой состав и температура различны и постоянны во времени.

Стационарные состояния третьего рода трудно реализуемы, т. к. требуют постоянства трех различных термодинамических сил.

Соотношения взаимности (2.3) были выведены Л. Онсагером в 1931 г. В дальнейшем они были обобщены *Х. Казимиром* на случай *термодинамических сил*, которые меняют свой знак при обращении знака времени, и на векторные явления.

При рассмотрении соотношений симметрии Онсагера естественно возникает вопрос: следствием каких общих закономерностей они являются? В своем выводе соотношений взаимности Онсагер опирался на два положения: на *прин-*

цип микроскопической обратимости и на *гипотезу о макроскопическом характере затухания флуктуаций*.

Принцип микроскопической обратимости основан на инвариантности механических уравнений движения по отношению к замене времени t на $-t$, т. е. к *замене прошлого на будущее*. Эта «эквивалентность» прошлого и будущего приводит к тому, что некоторые макропараметры системы, например, плотность, давление, температура, не меняются при изменении знака времени.

Макропараметры однозначно связаны с микроскопическими характеристиками, так как все они являются средними от характеристик отдельных частиц. Например, температура связана со средней энергией теплового движения частиц, скорость движения центра масс системы - со средней скоростью частиц, плотность - со средним числом частиц в единице объема и т. д.

Среди микроскопических характеристик есть величины, которые не меняются при обращении времени. Например, координаты частиц. Именно этим величинам соответствуют макропараметры, не изменяющиеся при инверсии времени.

С другой стороны, существуют характеристики, которые меняют свой знак при замене t на $-t$, например скорости частиц. Этим характеристикам соответствуют макропараметры (термодинамические силы), изменяющие свой знак при инверсии времени. К числу таких величин относятся перепады макроскопической скорости в потоках с внутренним трением. (Под внутренним трением понимается сопротивление движению, вызванное перепадом скоростей в потоках газа или жидкости.)

Гипотеза о рассасывании флуктуации предполагает, что в среднем флуктуации рассасываются по обычным макроскопическим законам (*принцип Онсагера*). Эта гипотеза с физической точки зрения достаточно очевидна, поскольку неравновесную систему, в которой происходят макроскопические процессы переноса, например, энергии и массы, можно представить как результат некоторой флуктуации. Например, разность температур в газе можно создать искусственным путем. Вместе с тем она может возникнуть естественно за счет флуктуации.

Таким образом, происхождение соотношений взаимности Онсагера связано с особенностями *молекулярной динамики систем*. С другой стороны, эти соотношения сами по себе появляются только в рамках *макроскопического* описания, которое не требует никакой специальной молекулярной модели. В этой *универсальности* и состоит ценность соотношений взаимности. Именно она придает соотношениям взаимности характер термодинамического результата.

За открытие соотношений взаимности, которое по праву может считаться поворотным пунктом в истории термодинамики, Л. Онсагеру в 1968 г. была присуждена Нобелевская премия по химии. Элементы неравновесной термодинамики содержались и в классических работах по термодинамике, выполненных до Онсагера.

Термодинамические соображения при рассмотрении необратимых процессов впервые применил В. Томсон (Кельвин) в 1854 г. при исследовании тер-

моэлектрических явлений. Учение о потоке энергии создал в 1874 г. русский физик Н. А. Умов (1846 - 1915 гг.), профессор Московского университета. Представление о потоке энтропии развивали австрийские физики Г. Яуман и Е. Лор (1911 г.) и т. д.

Однако только после работ Онсагера (1931 г.) началось, по существу, развитие современной неравновесной термодинамики. Соотношения взаимности Онсагера ознаменовали поворотный пункт в смещении интереса от равновесия к неравновесию.

Выражение для производства энтропии, термодинамические уравнения движения (линейные соотношения между потоками и термодинамическими силами) и соотношения взаимности Онсагера позволяют в принципе определить *эволюцию всех локальных термодинамических переменных состояния системы* и установить важные *соотношения между феноменологическими коэффициентами*.

В этом состоит одно из преимуществ последовательной формулировки термодинамики необратимых процессов. Подчеркнем еще раз, что термодинамика необратимых процессов, как и равновесная термодинамика, имеет универсальный характер, т. е. применима в определенных пределах для анализа любых молекулярных систем.

Вопросы для самопроверки

- 1 Что такое соотношение взаимности Онсагера? Какова его физическая суть?
- 2 Как определяется скорость приращения энтропии?
- 3 Приведите классификацию стационарных состояний.
- 4 Что представляет собой принцип микроскопической обратимости и гипотеза о макроскопическом характере затухания флуктуаций?

2.3.2 Принцип минимального производства энтропии

Второй принцип линейно необратимых систем характеризует их стационарное не зависящее от времени состояние. Вопрос о специфической особенности стационарных (установившихся) необратимых процессов, отличающих их от нестационарных (неустановившихся, переходных) процессов, обсуждался многими физиками и биологами.

Вопрос заключался в обнаружении физической величины, которая при стационарном процессе имела бы экстремальное значение, подобно тому, как равновесное состояние характеризуется максимальной энтропией. Мы также ставили этот вопрос при обсуждении стационарных состояний в разделе 2.2.

Ответ был дан *Онсагером в виде принципа наименьшего рассеяния энергии* и независимо от него *И. Пригожиным в виде принципа минимального производства энтропии*.

В работах И. Пригожина по неравновесной термодинамике это положение сформулировано как принцип минимума производства энтропии в стационарном состоянии: **«стационарное слабо неравновесное состояние системы, в которой происходит необратимый процесс, характеризуется тем, что скорость приращения энтропии (производство энтропии) имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния».**

Производство энтропии играет в необратимых процессах такую же роль, как энтропия в равновесных системах. Энтропию открытых систем (см. также 1.2.3), обменивающихся энергией и веществом с окружающей средой, Гленсдорф и Пригожин рассматривают в виде суммы двух составляющих:

$$dS = d_e S + d_i S$$

где $d_e S$ — перенос энтропии через границы системы, а $d_i S$ — производство энтропии внутри системы. **Производство энтропии** определяется с помощью выражения

$$\sigma = d_i S / dt$$

Производство энтропии в необратимых процессах обусловлено диссипацией энергии – переходом части энергии упорядоченного движения в энергию неупорядоченного движения, в конечном итоге – теплоту.

Для описания поведения открытой системы используют также **функцию диссипации**

$$\psi = T \sigma = T d_i S / dt$$

В стационарном неравновесном состоянии производство энтропии в системе достигает минимального значения.

Это отвечает **теореме Гленсдорфа — Пригожина** о производстве энтропии в **открытой системе**, которая гласит: **«в стационарном состоянии функция диссипации (соответственно, скорость возрастания энтропии) минимальна при заданных значениях сил и постоянстве феноменологических коэффициентов».**

Существует и другая формулировка теоремы **Гленсдорфа — Пригожина** **«Состояние всякой линейной открытой системы с не зависящими от времени краевыми условиями всегда изменяется в направлении уменьшения производства энтропии, пока не будет достигнуто состояние текущего равновесия, при котором производство энтропии минимально».**

Под **текущим равновесием** понимают стационарное неравновесное состояние открытой системы, устойчивое по отношению к малым отклонениям.

Таким образом, можно сделать вывод, что в стационарном состоянии скорость возникновения энтропии минимальна при заданных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния. При этом:

Если таких препятствий нет, то стационарное состояние переходит в *равновесное*, в котором существенные для описания системы параметры не меняются со временем и скорость возникновения энтропии достигает своего абсолютного минимума – нуля: $\sigma = 0$.

Стационарное слабо-неравновесное состояние открытой системы, в которой происходят необратимый процесс, характеризуется тем, что скорость возникновения энтропии имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния. При этом условие эволюции имеет вид $d\sigma \leq 0$,

Условие *текущего* равновесия: $\sigma = \min, d\sigma = 0$.

Теорема о минимуме производства энтропии отражает *внутреннюю устойчивость неравновесных систем*. Если заданные граничные условия, фиксирующие какую-либо термодинамическую силу, не позволяют системе достичь термодинамического равновесия (т. е. состояния, при котором она энтропии не производит), то система стремится к состоянию с минимальной диссипацией (минимальным производством энтропии).

Теорема о минимуме производства энтропии обладает большой общностью. Она применима ко *всем неравновесным, стационарным состояниям* независимо от конкретной природы физической системы. Вместе с тем эта общность сильно ограничена, так как теорема справедлива при довольно *жестких* предположениях.

Помимо требований, налагаемых соотношениями между потоками и термодинамическими силами и соотношениями Онсагера, необходимо еще, чтобы феноменологические коэффициенты можно было бы считать *постоянными*. Реально это в общем случае не выполняется.

Феноменологические коэффициенты, такие, как коэффициенты вязкости, диффузии и теплопроводности, зависят от температуры и других параметров среды. Поэтому для применения теоремы Пригожина необходимо предположить, что градиенты термодинамических параметров во всей системе должны быть настолько *малы*, чтобы условие постоянства феноменологических коэффициентов *приблизительно* выполнялось.

Справедливость неравенства $d\sigma / dt \leq 0$ была доказана для *линейных необратимых процессов*, т.е. в рамках *линейной термодинамики*. Вопрос о возможности обобщения принципа и на *нелинейные* термодинамические системы оставался открытым.

Вопросы для самопроверки

- 1 Приведите формулировку принципа минимума производства энтропии в стационарном состоянии.
- 2 Что представляет собой производство энтропии и какую роль играет оно в необратимых процессах? Что такое функцию диссипации?
- 3 Приведите формулировку теоремы Гленсдорфа — Пригожина.

- 4 Запишите условие эволюции стационарного слабо-неравновесного состояния, условие текущего равновесия открытой системы.
- 5 Какие существуют ограничения применимости теоремы о минимуме производстве энтропии, несмотря на ее общность?

2.3.3 Принцип текущего и локального равновесия

Как уже отмечалось, в неравновесную термодинамику время вводят дифференцированием энтропии – функции, с помощью которой можно охарактеризовать любой неравновесный процесс, протекающий в локально равновесной термодинамической системе

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} \quad (2.7)$$

В стационарном состоянии $\frac{dS}{dt} = 0$ и согласно (2.7),

$$-\frac{d_e S}{dt} = \frac{d_i S}{dt} \quad (2.8)$$

Это означает, что энтропию стационарного состояния нельзя повысить, а возникающая в неравновесном процессе энтропия не может оставаться в системе и «вытекает» в окружающую среду, увеличивая энтропию последней. Иными словами, стационарное состояние как бы насыщено энтропией.

Такую ситуацию можно трактовать иначе, а именно так, что в систему «втекает» **отрицательная энтропия (негоэнтропия)**.

Отсюда следует важная роль **текущего** равновесия в природе. Для поддержания устойчивого стационарного состояния должен происходить приток отрицательной энергии (негоэнтропии) в объеме системы, компенсирующей производство энтропии в ней, а также приток вещества, компенсирующий изменения, вызванные химическими реакциями.

Таким образом, принципиальное различие между термодинамическим равновесием и текущим связано с наличием **конечного производства энтропии**. Признаком текущего равновесия является **диссипация энергии**. Локальный характер этого процесса позволяет перейти к рассмотрению **локального равновесия**.

Принцип локального равновесия означает справедливость всех уравнений равновесной термодинамики для бесконечно малых элементов массы (объема) неравновесных систем.

В **равновесной** термодинамике рассматриваются системы, находящиеся в состоянии равновесия, и изучаются очень медленные (квазистатические, обратимые) процессы, протекающие через непрерывную последовательность равно-

весных состояниях. В этих условиях переменные состояния, например давление и температура, не зависят от пространственных координат.

Если процессы, возмущающие равновесие, менее интенсивны, чем процессы, которые его формируют, то можно говорить с определенной степенью точности о *локальном равновесии*, т.е. о равновесии в физически бесконечно малом объеме. Точность такого утверждения будет тем выше, чем меньше отношение скорости изменения состояния за счет внешних условий к скорости восстановления равновесия за счет внутренних релаксационных процессов.

Подчеркнем, что существование локального равновесия еще не означает малости отклонения всей системы от равновесия. Представим себе газ, заключенный между двумя плоскостями, одна из которых поддерживается при температуре 0°C , а другая — при 100°C . Ясно, что отклонение этой системы от равновесия конечно, однако процесс теплопроводности настолько медленный, что в каждом физически бесконечно малом объеме столкновения практически успевают восстановить локальное равновесие.

Идея о локальном термодинамическом равновесии была впервые высказана *Пригожиным* и оказалась очень плодотворной. Это в первую очередь определяется тем, что для неравновесных состояний можно ввести функции состояния, например энтропию, которые будут зависеть от тех же переменных, от которых они зависят, когда система находится в состоянии равновесия. Это значит, что второе начало термодинамики в форме соотношения Гиббса справедливо и для *неравновесных состояний*, когда термодинамические функции являются функциями координат и времени.

Обосновать применимость уравнения Гиббса к неравновесным системам в рамках термодинамики необратимых процессов нельзя. Поэтому принцип локального равновесия является *постулатом, гипотезой*. Справедливость этой гипотезы в рамках феноменологического подхода можно оправдать только совпадением результатов теории с экспериментальными данными.

Статистическое рассмотрение позволяет получить условия применимости соотношения Гиббса, но только в частном случае разреженного газа. Соотношение Гиббса для разреженного газа справедливо с точностью до членов первого порядка по параметру, равному отношению скорости внешнего воздействия к скорости установления равновесия, и для моментов времени, больших среднего времени свободного пробега.

Таким образом, для существования локального равновесия в неравновесной системе, кроме *условия медленности изменения внешнего воздействия*, необходимо еще выполнение требования $t \gg \tau$, где τ - *характерное время элементарного релаксационного процесса*, формирующего равновесие.

Первое условие мы уже обсуждали. Оно сводится к требованию, чтобы скорость изменения макроскопического состояния была значительно меньше скорости элементарного процесса, восстанавливающего равновесие.

Скорость формирования равновесия очень *высока*. В разреженном газе, например, характерное время установления локального равновесия сопоставимо со временем установления распределения Максвелла по скоростям невязи-

модействующих молекул τ_0 (при атмосферном давлении и комнатной температуре составляет $\tau_0 \simeq 10^{-10}$ с).

Плотность жидкости примерно на три десятичных порядка больше плотности газа, поэтому время установления локального равновесия в жидкостях составляет около $\tau_0 \simeq 10^{-13}$ с.

Следовательно, необходим очень интенсивный процесс, чтобы конкурировать со столкновительным механизмом. 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 между столкновениями велико, и требования к интенсивности воздействия, способного нарушить равновесие, слабее.

Требование на интервал времени $t \gg \tau_0$, начиная с которого применимо соотношение Гиббса, также имеет четкий физический смысл. Соотношение Гиббса начинает работать в тот момент времени, когда процессы, приводящие систему к равновесию, сформировали распределение, близкое к равновесному, и можно говорить о термодинамических функциях (температуре, энтропии и т. д.). Для формирования такого распределения как раз и требуется время τ_0 , отсюда и появляется условие $t \gg \tau_0$.

Таким образом, принцип локального равновесия ограничивает класс систем, доступных термодинамическому рассмотрению. Однако это ограничение наименее сильное из всех, накладываемых остальными постулатами неравновесной термодинамики.

Вопросы для самопроверки

- 1 Как в неравновесную термодинамику вводят новую переменную – время?
- 2 Что можно сказать об изменении энтропии во времени в стационарном состоянии? Что такое негэнтропия?
- 3 Что такое текущее и локальное термодинамическое равновесие?
- 4 Какое принципиальное различие между термодинамическим равновесием и текущим?
- 5 Каковы необходимые условия (требования) для существования локального равновесия в неравновесной системе?
- 6 Каков порядок времени установления локального равновесия?

2.3.4 Устойчивость стационарных состояний. Принцип Ле Шателье — Брауна, (принцип наименьшего принуждения)

Стационарные состояния в неравновесной термодинамике представляют интерес, прежде всего тогда, когда они устойчивы. Приведем классификацию устойчивости стационарных состояний, аналогичную той, которая дается в механике.

- Стационарное состояние называется *устойчивым*, если при небольших возмущениях (флуктуациях) система возвращается в первоначальное состояние.
- Стационарное состояние называется *неустойчивым*, если при небольших возмущениях система уходит из первоначального состояния.
- Стационарное состояние обладает *нейтральной устойчивостью*, если при незначительном выводе системы из первоначального состояния система остается в том состоянии, в котором она в результате оказалась.

Наглядная механическая интерпретация введенных определений очевидна: устойчивое состояние можно ассоциировать с поведением шарика на дне ямы, неустойчивое – на вершине барьера, а нейтральная устойчивость соответствует поведению шарика на плоской поверхности.

В *стационарных устойчивых состояниях* система может находиться длительное время (теоретически бесконечно). Это позволяет использовать такую систему как рабочее тело.

Например, активная среда непрерывно действующего лазера представляет собой стационарную неравновесную систему в устойчивом состоянии. Когерентное излучение активной (рабочей) среды лазера компенсируется энергией, подводимой, за счет внешней накачки.

Таким образом, создается неравновесное устойчивое состояние, обеспечивающее постоянный выход лазерного излучения.

С другой стороны, *стационарное неустойчивое состояние* - это всего лишь краткий миг в поведении системы.

Рассмотрим, например, переохлажденный пар. Такое состояние можно создать, быстро охладив закрытый сосуд, с воздухом. Если в таком паре не будет явных центров конденсации - пыли или электрических зарядов, то какое-то время пар будет находиться в пересыщенном состоянии. Однако, в конце концов, за счет флуктуационного слипания молекул образуются центры конденсации, и пересыщенный пар распадается на конденсированную фазу и насыщенный пар.

Такие системы используются в физике, но используется именно их *неустойчивость*.

Например, прибор для наблюдения следов заряженных частиц - камера Вильсона - основан на конденсации пересыщенного пара на ионах, образующихся вдоль траектории заряженных частиц. Если рабочий объем камеры Вильсона сильно осветить, то цепочка капель на пути частицы становится видимой, и она может быть сфотографирована. Таким образом, наблюдаются и изучаются частицы космических лучей и ядерные частицы.

Подчеркнем еще раз, что использовать неустойчивые системы как постоянно действующее рабочее тело нельзя.

Существует *два подхода* к анализу устойчивости состояний термодинамических систем:

1. Классическая теория Гиббса, описывающая устойчивость равновесных систем.

2. Теория устойчивости стационарных состояний неравновесных систем, основанная на анализе скорости возникновения энтропии, обусловленной флуктуациями. В неравновесной термодинамике показывается, что **стационарные состояния с минимальным производством энтропии являются устойчивыми.**

Широко используют также теорию А. М. Ляпунова (1857 - 1918 гг.), содержащую общие критерии устойчивости. Следует подчеркнуть, что теория А. М. Ляпунова не относится к термодинамике. Она представляет собой анализ свойств решений дифференциальных уравнений по линейному приближению.

Не вдаваясь в детали этой теории, отметим, что в любом стационарном состоянии физические параметры флуктуируют аналогично тому, как постоянно дрожит стрелка чувствительного гальванометра.

Если возникшая флуктуация с течением времени самопроизвольно уменьшается, то говорят об **устойчивости** состояния. Устойчивая система до некоторой степени «нечувствительна» к отклонениям, поскольку самопроизвольные внутренние процессы в системе не ведут к усилению флуктуаций.

Напротив, **неустойчивое** состояние проявляет повышенную «аллергию» к отклонениям, начинается нарастание их амплитуды (так называемое усиление), и система спонтанно покидает исходное стационарное состояние.

В стационарном неравновесном состоянии, когда одна из обобщенных термодинамических сил фиксирована (например, градиент температуры), вторая нефиксированная сила (например, градиент концентраций) может испытывать **флуктуационные колебания**. Появление флуктуации нефиксированной термодинамической силы приведет к **увеличению производства энтропии** по отношению к минимальному производству ее в стационарном состоянии.

Следовательно, система выйдет из стационарного состояния. Поскольку дальнейшая эволюция системы всегда идет в направлении **минимальной** диссипации, т. е. к состоянию с **наименьшим производством энтропии**, то система вернется в **стационарное** состояние.

Если бы флуктуационные изменения нефиксированной термодинамической силы приводили к уменьшению производства энтропии, стационарное состояние было бы **неустойчивым**.

Математически условие устойчивости стационарных состояний с минимальным производством энтропии записывается в виде неравенства

$$\boxed{d\sigma / dt \leq 0} \quad (2.9)$$

Это неравенство означает, что внутренние неравновесные процессы всегда действуют в направлении, **уменьшающем производство энтропии**. Именно поэтому система, находящаяся в состоянии с минимальным производством энтропии, не может самопроизвольно из него выйти.

Условие (2.9) указывает, в каком **направлении** развивается физическая система в процессе эволюции, поэтому оно называется **критерием эволюции**.

Термин «эволюция» используется здесь в узком смысле «физической эволюции», т. е. относится к направленному развитию физических систем в устойчивое стационарное состояние.

Условия стабильности термодинамических систем и, прежде всего **открытых** систем, обменивающихся энергией и веществом с окружающей средой, определяются **принципом Ле Шателье—Брауна**, или **принципом наименьшего принуждения**.

В своем первоначальном виде он формулируется следующим образом: **« в любой системе, находящейся в равновесном состоянии, всякое изменение параметра, выводящее систему из равновесия, сопровождается такими изменениями, которые стремятся свести на нет возмущающее изменение параметра»**.

Стационарная термодинамическая система с минимальным производством энтропии обладает своеобразной инерционностью, стремящейся, если не свести совсем, то хотя бы уменьшить результат внешнего воздействия.

Физика явления здесь состоит в следующем. Внешнее воздействие изменяет фиксированные термодинамические силы (например, разность температур в случае прерывной системы). Откликом на это воздействие будет изменение потока, связанного с измененной термодинамической силой (в нашем примере - это вариация потока энергии). Так вот, с течением времени система будет эволюционировать в новое стационарное состояние, в котором изменение потока энергии будет меньше первоначального. Система стремится в состояние, в котором результат внешнего воздействия уменьшается.

Таким образом, принцип Ле Шателье—Брауна определяет устойчивость равновесного состояния. Действительно, если бы всякий первичный процесс усиливался благодаря вызванному им вторичному процессу, то это привело бы к полному расстройству равновесия системы.

Принцип Ле Шателье—Брауна носит общий характер. Для его доказательства применительно к релаксационным процессам вблизи равновесия используется **термодинамический критерий устойчивости в равновесном состоянии**.

Принцип Ле-Шателье - Брауна сформулирован в 1884 г. французским химиком А. Ле-Шателье (1850 - 1936 гг.) и термодинамически обоснован в 1887 г. немецким физиком К. Брауном (1850 - 1918 гг.).

Строгое, обобщение принципа Ле-Шателье - Брауна на случай стационарных неравновесных состояний с минимальным производством энтропии проведено в 1983 г. профессором Московского университета Е. В. Ступоченко.

Таким образом, критерий эволюции систем, подчиняющихся **линейным законам неравновесной термодинамики**, состоит в том, что внутренние процессы всегда развиваются в направлении, уменьшающем скорость возникновения энтропии.

Вопросы для самопроверки

- 1 Приведите классификацию устойчивости стационарных состояний, аналогичную той, которая дается в механике.

- 2 Какие существуют подходы к анализу устойчивости состояний термодинамических систем? В чем их суть?
- 3 Какое состояние системы называют устойчивым? неустойчивым?
- 4 Как используют неустойчивость систем в физике?
- 5 Как математически записывается условие устойчивости стационарных состояний? Что оно означает?
- 6 Как формулируется принцип Ле Шателье—Брауна, (принципом наименьшего принуждения)? Что он определяет?

3 Нелинейная термодинамика и синергетика

Нелинейная термодинамика имеет дело с *открытыми нелинейными* системами и системами далекими от равновесия, когда связь между термодинамическими потоками и силами перестает быть линейной, а соотношения взаимности Онзагера не выполняются.

Главная заслуга неравновесной нелинейной термодинамики состоит в установлении того факта, что общим свойством открытых нелинейных систем является их *самоорганизация*. Именно самоорганизация в открытых системах выступает как противодействие второму закону термодинамики, предсказывающему дезорганизацию и разрушение первоначально заданной структуры в изолированной системе.

Изучением процессов самоорганизации в системах *любой природы* занимается новая научная дисциплина – *синергетика*.

К концу XX века синергетика определилась как новое объединяющее направление в науке. Цель синергетики – выявить общие идеи, общие методы и закономерности в самых различных областях естествознания и социологии.

Синергетика имеет много общего с нелинейной термодинамикой, занимающейся самоорганизацией в открытых системах. Только термодинамика ограничивается в основном *физико-химическими процессами*, а синергетика охватывает значительно более широкий круг дисциплин (начиная от физики, химии и биологии и заканчивая лингвистикой и социологией), используя строгие и не очень строгие аналогии.

3.1 Основные понятия и определения нелинейной термодинамики и синергетики

3.1.1 Парадигма современного мира

Австрийский физик Э. Шредингер (1887-1961) в своей книге «Что такое жизнь с точки зрения физики» отмечает, что живой организм поддерживается непрерывным обменом с окружающей средой – едой, питьем, дыханием и т. д.

Но сам по себе обмен ничего не дает. Атомы кислорода, азота и другие не изменяются в процессе такого обмена. Содержание энергии также не изменяется (замена одного джоуля другим ничего не меняет). Как было отмечено ранее, практически вся полученная энергия переизлучается живым организмом.

Все, что происходит в природе, ведет к увеличению энтропии. Это относится и к живым системам. При достижении максимальной энтропии наступает смерть.

Отсюда Шредингер делает вывод: неравновесное состояние живых систем поддерживается вследствие понижения энтропии за счет окружающей среды. Следовательно, назначение обмена веществ – понижение энтропии.

Повышение энтропии ведет к беспорядку, хаосу; понижение ее, наоборот, ведет к повышению упорядоченности организма.

Существуют два механизма понижения энтропии:

1. *Создание высшего порядка из порядка низшего уровня.*

Так, для растений мощным фактором понижения энтропии является солнечный свет, с помощью которого в хлорофилле происходит фотосинтез – повышение упорядоченности деградированных веществ. Это единственный на Земле естественный самопроизвольный процесс, в котором энтропия уменьшается (конечно, за счет затраты «даровой» солнечной энергии).

Механизм поддержания упорядоченности в живых системах пока неясен. Поисками этих закономерностей заняты в настоящее время физики, химики, биологи, биофизики, биохимики и даже биомеханики.

Возможно, скоро для оценки качества пищи потребуются не только ее свойства, вызывающие вкусовые ощущения, не только ее калорийность (содержание энергии), но также ее способность понижать энтропию.

2. Создание порядка из хаоса, самоорганизация процессов.

Изучением процессов самоорганизации в системах любой природы занимается новая научная дисциплина – **синергетика**. Это название происходит от греческого *synergetikos*, что означает совместное, или кооперативное, действие. Впервые этот термин был введен, и именно в этом смысле, великим английским физиологом Шаррингтоном около ста лет назад в ходе исследования мышечных систем и управления ими со стороны спинного мозга.

Именно заключенный в этом слове смысл коллективного эффекта позволил Г. Хаккену дать название новому научному направлению, связанному с изучением закономерностей неравновесных процессов. **Физическая природа синергетики** состоит в том, что в нелинейной области, вдали от равновесного состояния, система теряет устойчивость, и малые флуктуации приводят к новому режиму – совместному кооперативному движению многих частиц, больших групп молекул или других элементарных структурных единиц системы.

Установлено, что в нелинейной области неравновесности открытые системы способны развиваться, т.е. спонтанно образовывать упорядоченные структуры, **самоорганизовываться**. Отдельные примеры подобных процессов были известны. Это возникновение турбулентности, вихрей, образование ячеистой структуры в неоднородно нагретом горизонтальном слое жидкости и т. д.

Теория самоорганизации – синергетика возникла на стыке кибернетики (теории управления), нелинейной физики колебаний и волн, термодинамики открытых систем, далеких от равновесия, статистической физики открытых систем.

Таким образом, **синергетика – это направление в науки, в котором изучаются процессы самоорганизации, устойчивости и распада структур различной природы, формирующихся в системах, далеких от равновесия.**

Они являются общими для живой и неживой природы. Синергетика стирает грани между физическими и химическими процессами с одной стороны, и биологическими – с другой, ибо исследует общие механизмы самоорганизации тех и других.

Нелинейные системы ведут себя как живые в том смысле, что их реакция на внешнее воздействие зависит не только от величины этого воздействия, но и существенным, нелинейным образом от собственных свойств системы.

В химических и физических процессах образования относительно устойчивых структур при соответствующих условиях проявляются те же свойства самодостраивания, самовоспроизведения структур, которые ранее рассматривались как специфичные для живой природы. В этом (и только в этом) смысле относительно устойчивые структуры, возникающие в нелинейных системах, как бы оживают: рождаются, претерпевают направленные необратимые изменения и разрушаются, умирают.

Огромной заслугой неравновесной термодинамики и синергетики является установление того факта, что самоорганизация присуща не только «живым» системам.

Нелинейная термодинамика и синергетика вводит принципиально новое видение мира и новое понимание процессов развития.

Оно ново по сравнению с тем преобладающим способом видения, который господствовал на протяжении предшествующих столетий в *классической* науке:

- случайность исключалась как нечто внешнее и несущественное;
- процессы в мире представлялись как обратимые во времени, предсказуемые и ретросказуемые на неограниченно большие промежутки времени;
- эволюция – как процесс, лишенный отклонений, возвратов, побочных линий.

Нелинейная термодинамика и синергетика основана на идеях:

- 1 **системности** или, можно сказать, **целостности** и мира и научного знания о нем, общности закономерностей развития объектов всех уровней материальной и духовной организации.
- 2 **нелинейности** (т. е. многовариантности и необратимости). Нелинейность – одно из центральных понятий в синергетике. Что такое линейное и нелинейное поведение системы? Основным признаком **линейности** является прямо пропорциональный отклик системы на внешнее воздействие. В этом случае результат суммы воздействий на систему равен сумме их результатов (принцип суперпозиции). Принципом **нелинейности** является нарушение принципа суперпозиции, т.е. в этом случае целое не есть сумма его частей. При нелинейном поведении системы сохранение ее целостности связано с **самоорганизацией структур** при переходе через границу неустойчивости.

Нелинейные системы – системы, свойства которых зависят от происходящих в них процессах. Нелинейными являются механические системы, в которых модуль упругости зависит от деформации, или коэффициент трения между поверхностями тел зависит от относительной скорости этих тел. При этом нарушаются законы трения, закон Гука. В элек-

тродинамике нарушается закон Ома (сила тока линейно не зависит от напряжения), в оптике – закон преломления (нарушается линейная зависимость синуса угла преломления от синуса угла падения) и т. д.

Такие системы описываются нелинейными уравнениями. Нелинейные уравнения имеют несколько (более одного) решений. Отсюда качественный физический смысл нелинейности. Множеству решений нелинейного уравнения соответствует множество путей эволюции системы, описываемой этими уравнениями.

Нелинейность в самом общем, мировоззренческом плане, может быть развернута посредством идеи многовариантности (или, как сейчас говорят, альтернативности) путей эволюции, идеи выбора из альтернатив и вытекающей отсюда идеи необратимости эволюции.

- 3 **открытости.** Мир, в котором мы живем - сложноорганизован. Он открыт, т.е. является не ставшим, а становящимся, не просто существующим, а непрерывно возникающим миром.

Открытые системы в отличие от идеализированных замкнутых (изолированных) систем могут обмениваться с окружающими телами как энергией и веществом, так и информацией. Спектр открытых систем чрезвычайно широк. Их роль могут играть атомы и молекулы в физике и химии, клетки и микроскопические живые существа в биологии, высокоорганизованные организмы в социологии, планеты и звезды в астрономии.

- 4 **глубинной взаимосвязи хаоса и порядка** (случайности и необходимости).

Синергетика вновь открывает случайность как элемент мира. Хаос, беспорядок, случайности необходимы для рождения нового, основа для процесса развития. Как правило, всякий процесс развития сопровождается огромным фоном случайностей. Они имеют слабое, несоизмеримое с основным течением влияние, никак не сказываются, забываются, не определяют динамику развертывания процесса, его «судьбу».

Когда же и какой случайности удастся стать существенной, прорваться с микроуровня на макроуровень, с малого масштаба в масштаб системы в целом? Синергетика показывает при каких условиях и для каких систем (сред) случайности (флуктуации, т. е. случайные отклонения мгновенных значений величин от их средних значений) могут привести к возникновению порядка, новой пространственно-временной структуры. Для объяснения этого перехода И. Пригожин вводит принцип «порядок через флуктуацию».

Механизмы образования и разрушения структур, механизмы перехода от хаоса к порядку и обратно не зависят от конкретной природы эле-

ментов или подсистем. Они присущи и миру природных (живых и неживых), и миру человеческих, социальных процессов.

Большое разнообразие научных школ, направлений, идей свидетельствуют о том, что синергетика представляет собой скорее парадигму, чем теорию (*парадигма* – совокупность общепринятых в научном сообществе идей и методов научного исследования). Синергетику как новую парадигму можно охарактеризовать тремя ключевыми словами: нелинейность, самоорганизация и открытые системы.

Вопросы для самопроверки

- 1 Что изучает неравновесная нелинейная термодинамика и синергетика? Что общего и в чем отличие синергетики и нелинейной термодинамики?
- 2 Назовите и опишите два механизма понижения энтропии.
- 3 В чем состоит физическая природа синергетики? На каких идеях основана нелинейная термодинамика и синергетика?
- 4 Какие системы называют нелинейными? открытыми? Приведите примеры нелинейных и открытых систем.
- 5 Что такое парадигма? Почему синергетику называют парадигмой современного мира?

3.1.2 Аттракторы

Синергетика имеет свой язык. Одним из важных понятий синергетики и нелинейной термодинамики является понятие аттрактора.

Аттрактор – конечное состояние диссипативной системы (системы, в которой энергия рассеивается). Понятие «аттрактор» близко к понятию «цель».

Под аттрактором в синергетике понимают относительно устойчивое состояние системы, которое как бы притягивает к себе все множество «траекторий» системы, определяемых разными начальными условиями. Если система попадает в конус аттрактора, то она неизбежно эволюционирует к этому относительно устойчивому состоянию (структуре). Например, независимо от начального положения мяча, он скатывается на дно ямы. Состояние покоя мяча на дне ямы – это аттрактор движения мяча.

Нелинейное поведение диссипативных систем удобно анализировать по фазовым траекториям и диаграммам. Под *фазовой траекторией* понимается изменение импульса (P) системы по координате (X или \square).

На рисунке 3.1 в качестве примера показаны фазовые портреты математического маятника для четырех случаев: гармонические идеальные (1) и затухающие (2) колебания, нелинейные колебания (3) и вращение вокруг точки подвеса (4).

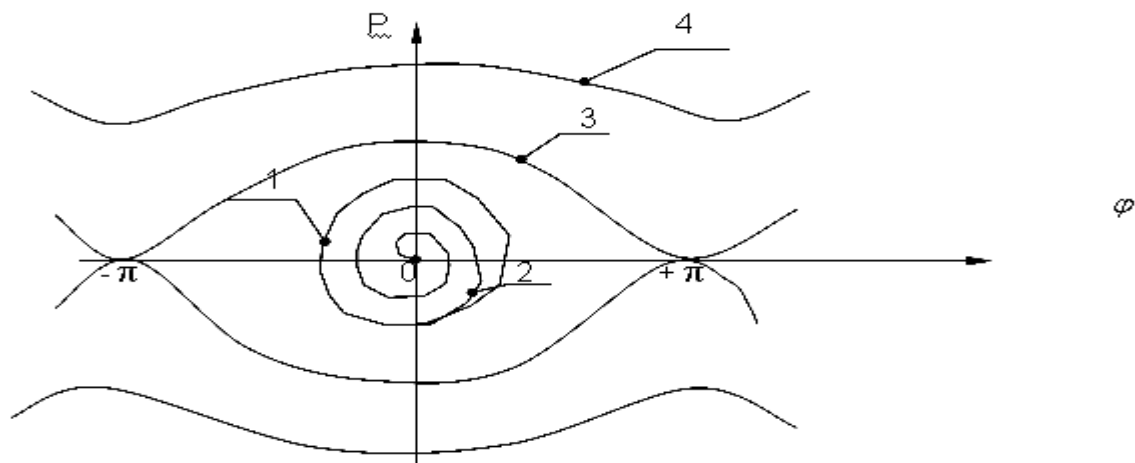


Рисунок 3.1

Понятие аттрактора связано с разнообразием диссипативных систем. Идеальный маятник (без трения) не имеет аттрактора и колеблется бесконечно.

С другой стороны, движение реального маятника – диссипативной системы, движение которой включает трение, – постепенно останавливается в положении равновесия. Это положение называется аттрактором. В отсутствие трения аттрактор не существует, но даже самое слабое трение радикально изменяет движение маятника и вводит аттрактор. Как видим из рисунка 3.1, аттрактором затухающих колебаний является фазовая точка O – состояние покоя.

Во всех случаях, каково бы ни было первоначальное предназначение системы, ее эволюция – при данных граничных условиях – может быть описана траекторией, ведущей из точки, которая представляет начальное состояние, к аттрактору. Таким образом, конечная **точка** – аттрактор – представляет собой финальное состояние любой траектории в пространстве.

Но оказывается, не все диссипативные системы эволюционируют к одной-единственной конечной точке, как в случае с реальным маятником. Существуют системы, например, сильно неравновесная диссипативная система под названием «химические часы», которые эволюционируют не к какому-нибудь состоянию, а к устойчивому периодическому режиму. В этом случае аттрактор более не точка, а **линия**, описывающая периодические во времени изменения системы.

Но и это еще не все. Как указывает И. Пригожин: «В других случаях, пытаясь построить изображение аттрактора, мы получаем не точку или линию, а **поверхность** или **объем**».

Полной неожиданностью стало открытие аттракторов, не относящихся к столь простым геометрическим объектам, так называемых **странных аттрак-**

торов. В отличие от линии или поверхности, странные аттракторы характеризуются не целыми, а дробными размерностями.

Итак, различают аттракторы **простые** и **странные**. Простые аттракторы – это стационарные точки (фокусы), устойчивые предельные циклы и инвариантные торы в фазовом пространстве. Странный аттрактор сочетает глобальное сжатие фазового объема и локальную неустойчивость фазовых траекторий.

Наиболее четко классификацию аттракторов дал американский исследователь, доктор Билл М. Вильямс. Так он пишет: «Всеми внешними явлениями управляют четыре силы, извлекающие порядок из беспорядка, получившие название аттракторов»:

- 1 Точечный аттрактор;
- 2 Циклический (круговой) аттрактор;
- 3 Аттрактор тора;
- 4 Странный аттрактор.

Вот как объясняет аттракторы Вильямс.

Точечный аттрактор (стационарная точка или фокус) – аттрактор первой размерности – это простейший способ привести порядок в хаос. Он живет в **первом измерении линии**, которая составлена из бесконечного числа точек. На рисунке 3.2а показан такой стационарный фокус.

Характеристика **циклического аттрактора** – движение взад-вперед, подобно маятнику или циклическому магниту. Он притягивает, затем отталкивает, затем снова притягивает и т. д. Он живет во **втором измерении плоскости**, которая состоит из бесконечного числа линий. Им характеризуется рынок, заключенный в коридор, где цена движется вверх и вниз в определенном диапазоне в течение некоторого промежутка времени. Этот аттрактор более сложен, чем точечный аттрактор, и является основной структурой для более сложного поведения (рисунок 3.2б).

Одна деятельность автоматически ведет к другой в повторяющемся порядке. Например, высокие рыночные цены на зерно осенью этого года вызовут

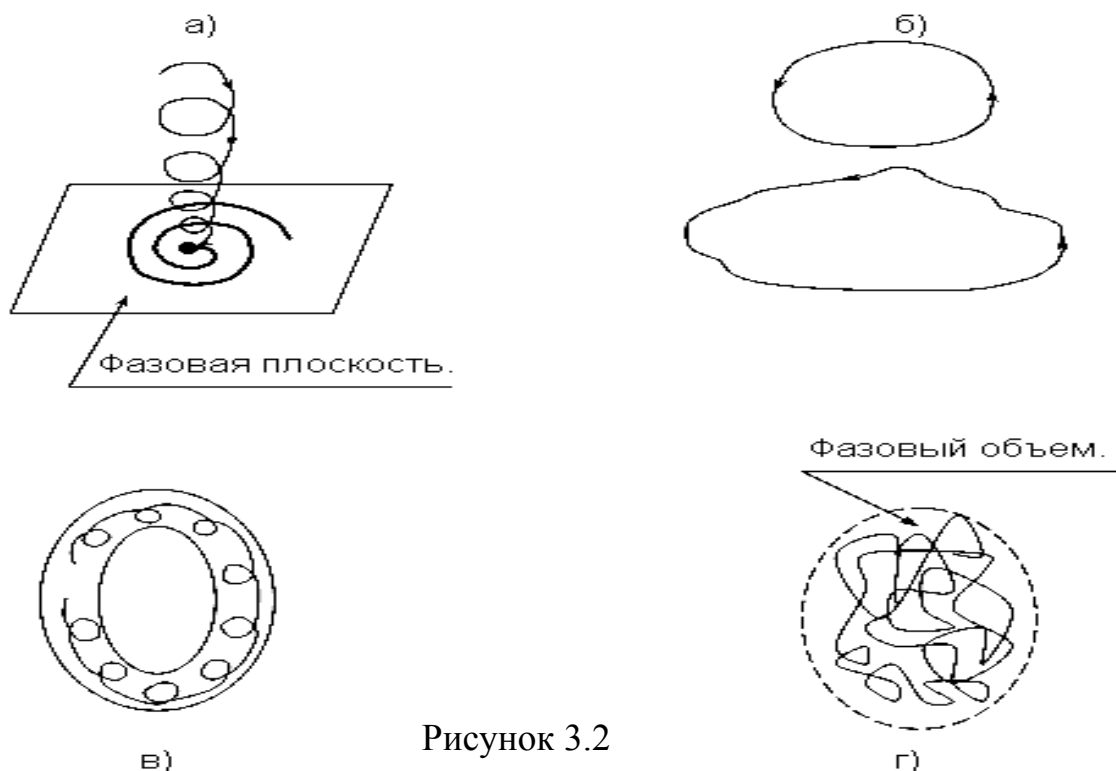


Рисунок 3.2

увеличение посевных площадей следующей весной, что, в свою очередь, приведет к увеличению урожая зерна и снижению цены в будущем году. Затем фермеры уменьшат посевные площади и т. д.

Аттрактор торас является еще более сложным аттрактором. Он начинает сложную циркуляцию, которая повторяет себя по мере движения вперед. Он живет в **третьем измерении, которое состоит из бесконечного числа плоскостей**. По сравнению с циклическим и точечным аттракторами, аттрактор торас вводит большую степень беспорядочности, и его модели более сложны. Графически он выглядит как кольцо или рогалик. Он образует спиралевидные круги на ряде различных плоскостей и иногда возвращается сам к себе, завершая полный оборот (рисунок 3.2в).

Его основная характеристика – это повторяющееся действие. Этот аттрактор создает что-то вроде беспорядочного гомеостаза, подобно тому, как популяция насекомых влияет на популяцию лягушек. В частности, присутствие большого числа насекомых приводит к увеличению числа лягушек, а большее число лягушек будет поедать больше насекомых, что сократит популяцию этих насекомых. Из-за снижения количества пищи, популяция лягушек начнет уменьшаться.

Торас отражает тот факт, что в процессе эволюции система не выходит за пределы его объема, а внутри тораса формируются автоволновые структуры. Этот вид аттрактора наблюдается у таких структур самоорганизации как вихри, смерчи, торнадо в атмосфере и других средах.

Из всего вышесказанного следует, что точечный аттрактор можно представить в виде одномерной линии, циклический аттрактор – множеством линий (необязательно прямых) в двухмерной плоскости, аттрактор торас - множеством линий в трехмерном пространстве.

И, наконец, **странный аттрактор** ("привлекающий хаос") – самый сложный вид. Этот аттрактор из **четвертого измерения**. То, что поверхностный взгляд воспринимает как абсолютный Хаос, в котором не заметно никакого порядка, имеет определенный порядок, базирующийся на странном аттракторе, если наблюдение ведется из четвертого измерения.

По аналогии с вышеуказанными аттракторами странный аттрактор можно представить множеством пульсирующих линий в трехмерном пространстве, подобных вибрирующим струнам. Четырехмерность странного аттрактора получается за счет добавления пульсаций (вибраций).

Важнейшей характеристикой странного аттрактора является чувствительность к начальным условиям. Малейшее отклонение от начальных условий может привести к огромным различиям в результате. Фазовые траектории в ограниченном фазовом объеме блуждают. Близкие траектории разбегаются, дальние сближаются.

Странные аттракторы обладают геометрической (масштабной) инвариантностью, или, как иногда говорят, **скейлинговой структурой**. Другими сло-

вами, структура произвольного фрагмента странного аттрактора подобна структуре объекта в целом. Самоподобные объекты получили специальное название – фракталы, и странный аттрактор представляет собой *фрактал*.

Оказалось, что окружающая нас среда, климат, экология, наша нервная система могут быть поняты и описаны в свете представлений о странных аттракторах, учитывающих как стабильность, так и не стабильность.

Мир, окружающий нас не стабилен, но это не означает, что он не поддается научному изучению. Нужно только понимать, что мы не можем (и никогда не сможем) полностью контролировать сложные процессы (в частности, социальные), что невозможна экстраполяция законов классической физики на общество.

Невозможно и предсказание будущего, так как имеющаяся у нас информация по истечении определенного времени теряется. Экстраполяции возможны, но они ограничены.

Даже самые, казалось бы, незыблемые расчеты движения небесных тел в соответствии с динамическими законами Ньютона в настоящее время поколеблены. Как было доказано В.И. Арнольдом, существуют кометы, поведение которых носит *стохастический* (случайный) характер и определяется странным аттрактором. Это означает, что движение таких комет настолько неустойчиво, что предсказать их траекторию невозможно.

Таким образом, разрушается образ «великого Администратора», направляющего движение каждого электрона, атома, физического объекта, биологического организма. В отличие от классической термодинамики, в которой имеется лишь один конечный пункт эволюции – термодинамическое равновесие (точечный аттрактор), в нелинейной неравновесной термодинамике и синергетике *возможны разные пути развития* (странные аттракторы).

Вопросы для самопроверки

- 1 Что понимают под аттрактором в синергетике? Что представляет собой фазовая траектория?
- 2 Нарисуйте фазовые портреты математического маятника для четырех случаев: гармонические колебания, затухающие колебания, нелинейные колебания и вращение вокруг точки подвеса.
- 3 Дайте определение и приведите примеры а) точечного аттрактора; б) циклического аттрактора; в) аттрактора тора; г) странного аттрактора.
- 4 Что такое фрактал? Почему странный аттрактор представляет собой фрактал?
- 5 Каково соотношение между динамическим и вероятностным (стохастическим) описанием природы?

3.1.3 Кинетические фазовые переходы и бифуркации

Эффект образования диссипативных структур квалифицируется как *кинетический фазовый переход*, при котором скачкообразно изменяются основные характеристики и качество открытой неравновесной системы.

Напомним, что *фазой* называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества.

Если, например, в закрытом сосуде находится вода, то эта система является *двухфазной*: жидкая фаза — вода; газообразная фаза — смесь воздуха с водяными парами. Если в воду бросить кусочки льда, то эта система станет трехфазной, в которой лед является твердой фазой.

Часто понятие «фаза» употребляется в смысле агрегатного состояния, однако надо учитывать, что оно шире, чем понятие «агрегатное состояние». В пределах одного агрегатного состояния вещество может находиться в нескольких фазах, отличающихся по своим свойствам, составу и строению (лед, например, встречается в пяти различных модификациях — фазах).

Переход вещества из одной фазы в другую — *фазовый переход* — всегда связан с качественными изменениями свойств вещества. Примером фазового перехода могут служить изменения агрегатного состояния вещества или переходы, связанные с *изменениями в составе, строении и свойствах вещества* (например, переход кристаллического вещества из одной модификации в другую).

Следовательно, под *фазовым переходом* в физике понимается скачкообразное изменение физических свойств при непрерывном изменении внешних параметров.

Обычно различают фазовые переходы I и II рода. Эту терминологию ввел П. С. Эренфест в 1933 г.

При *фазовых переходах I рода* (испарение и конденсация, плавление и затвердевание и т. д.) скачком меняется плотность, выделяется или поглощается теплота, называемая теплотой фазового перехода. Фазовые переходы I рода характеризуются *постоянством температуры, изменениями энтропии и объема*. Объяснение этому можно дать следующим образом.

Например, при плавлении телу нужно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызвать разрушение кристаллической решетки. Подводимая при плавлении теплота идет не на нагрев тела, а на разрыв межатомных связей, поэтому плавление протекает при постоянной температуре. В подобных пере-

ходах — из более упорядоченного кристаллического состояния в менее упорядоченное жидкое состояние — степень беспорядка увеличивается, т. е., согласно второму началу термодинамики, этот процесс связан *с возрастанием энтропии* системы. Если переход происходит в обратном направлении (кристаллизация), то система теплоту выделяет.

Для *фазовых переходов II рода* характерно появление по одну сторону от точки перехода некоторой физической величины, которая равна *нулю* по другую сторону от точки перехода. При этом плотность изменяется непрерывно, теплота не выделяется и не поглощается. Эти переходы характеризуются *постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости*.

Общая трактовка фазовых переходов II рода предложена советским ученым Л. Д. Ландау (1908—1968). Согласно этой трактовке, фазовые переходы II рода связаны *с изменением симметрии*: выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода. Изменение симметрии системы характеризуется так называемым *параметром порядка*.

Примерами фазовых переходов II рода являются: переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и некоторых сплавов при температуре, близкой к 0 К, в сверхпроводящее состояние, характеризующееся скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля; превращение обыкновенного жидкого гелия (гелия I) при $T = 2,9$ К в другую жидкую модификацию (гелий II), обладающую свойствами сверхтекучести.

Рассмотрим более подробно фазовый переход *парамагнетик - ферромагнетик*, который наблюдается в некоторых кристаллах при понижении температуры в отсутствие внешнего магнитного поля.

В *парамагнитном* состоянии магнитные моменты (спины) отдельных атомов ориентированы *случайно*, и поэтому суммарный магнитный момент кристалла равен *нулю*.

В отличие от этого в *ферромагнитном* состоянии спины отдельных атомов частично или полностью *упорядочены* - выстроены вдоль некоторого общего направления. В результате магнитный момент ферромагнетика оказывается *отличным от нуля*.

Переход от парамагнитного к ферромагнитному состоянию происходит при температуре *Кюри*. Величина суммарного магнитного момента убывает с возрастанием температуры и обращается в нуль при температуре Кюри.

Таким образом, по сравнению с парамагнетиком кристалл в ферромагнитном состоянии обладает дополнительной характеристикой - *вектором намагниченности*. Величина этого вектора есть фактически *мера упорядочения* атомных спинов, или, как говорят, *параметр порядка данного фазового перехода*. Для сегнетоэлектрика параметром порядка служит спонтанная электрическая поляризация, для сплавов — доля упорядочившихся атомов. В системах жидкость — жидкость или жидкость — пар симметрия не изменяется. В этом слу-

чае за параметр порядка условно принимают разность плотностей сосуществующих фаз.

Сходство процесса самоорганизации с фазовыми переходами II рода и позволило Г. Хакену назвать их **неравновесными фазовыми переходами**.

Подчеркнем, однако, что природа равновесных и неравновесных фазовых переходов принципиально **различна**.

Неравновесный фазовый переход связан с диссипацией, т. е. с производством энтропии. Поэтому он возможен лишь в **открытых системах**, где поток негэнтропии из окружающей среды компенсирует производство энтропии внутри системы.

Энергия системы ниже неустойчивости (ниже точки фазового перехода) распределена случайным образом между молекулами. За точкой фазового перехода она проявляется, по крайней мере, частично, как энергия макроскопического регулярного движения. Система может образовать упорядоченные высококооперативные структуры только вследствие того, что внешние ограничения (температурный градиент, поле излучения) удерживают систему вдали от равновесия. Во всех этих явлениях проявляется **новый принцип упорядочения**, не сводимый к больцмановскому принципу хаотизации.

Действительно, при термодинамическом равновесии действует больцмановский принцип хаотизации, вероятность того, что макроскопическое число молекул (порядка 10^{23}) спонтанно организуется в регулярный поток или сфазированный коллектив, пренебрежимо мало.

Однако вдали от равновесия возможна самоорганизация - формирование структуры **более сложной**, чем первоначальная. Такой переход сопровождается **понижением симметрии**. Если взять, например, пустое пространство, то оно в высшей степени симметрично: любая точка подобна любой другой, и ни в одной точке нет внутреннего различия между разными направлениями. Появление структуры сразу понижает симметрию.

Французский физик П. Кюри сказал по этому поводу так: «Дисимметрия творит явление». Другие крылатые фразы по этому же поводу приписывают И. Пригожину: «Порядок есть нарушение симметрии» и «Хаос порождает порядок».

Приведем еще несколько примеров понижения симметрии в связи с формированием более сложных структур

- рост твердых тел из расплавов;
- кристаллизация веществ из пересыщенных растворов с образованием дендритов (кристаллов ветвистых, древовидных форм);
- образование снежинок из капель воды;
- образование и распространение дефектов в кристаллах

Заметим, что во всех рассмотренных примерах **масштабы получившихся структур на много порядков превосходят размеры молекул**. Именно этим данные процессы отличаются от **простых** фазовых переходов, например, перехода из жидкой в твердую фазу.

Изотропная жидкость превращается при этом в анизотропный кристалл, но эта структура характеризуется определенной *микроскопической* длиной, равной периоду кристаллической решетки. Кроме того, упорядоченность, обусловленная фазовым переходом, не зависит от времени.

В отличие от классических термодинамических фазовых переходов *кинетические неравновесные фазовые* переходы происходят в *макроскопических* системах, размеры которых сравнимы с характерными размерами рассматриваемых физических, химических или биологических систем. При этом в результате таких переходов могут возникать явления, зависящие от времени. Поэтому следует отличать простые равновесные фазовые переходы от кинетических неравновесных фазовых переходов.

Особое значение в синергетике имеет момент выбора между различными аттракторами, развилка дорог эволюции. Для обозначения этого решающего момента используется термин *бифуркация* (от латинского слова *bifurcus* – раздвоение, разделение). Путь эволюции становится жестко предзадан только после попадания в воронку аттрактора и прохождения точки бифуркации. Но до этого момента при приближении к точке бифуркации и обострении неустойчивости роль флуктуаций многократно усиливается. На сцену выходит фактор случайности.

Жизненный путь каждого человека содержит множество моментов решающего выбора, цепь бифуркаций. По сути дела, синергетическую картину жизни рисует В. В. Набоков: «Есть острая забава в том, чтобы, оглядываясь на прошлое, спрашивать себя, что было бы, если бы... заменять одну случайность другой, наблюдать, как из какой-нибудь серой минуты жизни, прошедшей незаметно и бесплодно, вырастает дивное розовое событие, которое в свое время так и не вылупилось, не просияло. Таинственная эта ветвистость жизни, в каждом былом мгновении чувствуется распутие, — было так, а могло бы быть иначе, — и тянутся, дwoятся, трoятся несметные огненные извилины по темному полю прошлого».

На рисунке 3.3 схематично представлена термодинамическая ветвь развития (эволюции) открытой системы - схема последовательных бифуркаций А, В, С (точек ветвления путей эволюции системы).

Точки 1, 2, 3 – пороговые значения управляющего параметра, при достижении которых открытая система теряет динамическую устойчивость (состояния А, В, С).

В точках неустойчивости (А, В, С) даже замкнутая система становится открытой. Эти точки принято называть точками бифуркаций (раздвоениями), характеризующих переход системы к новому качеству.

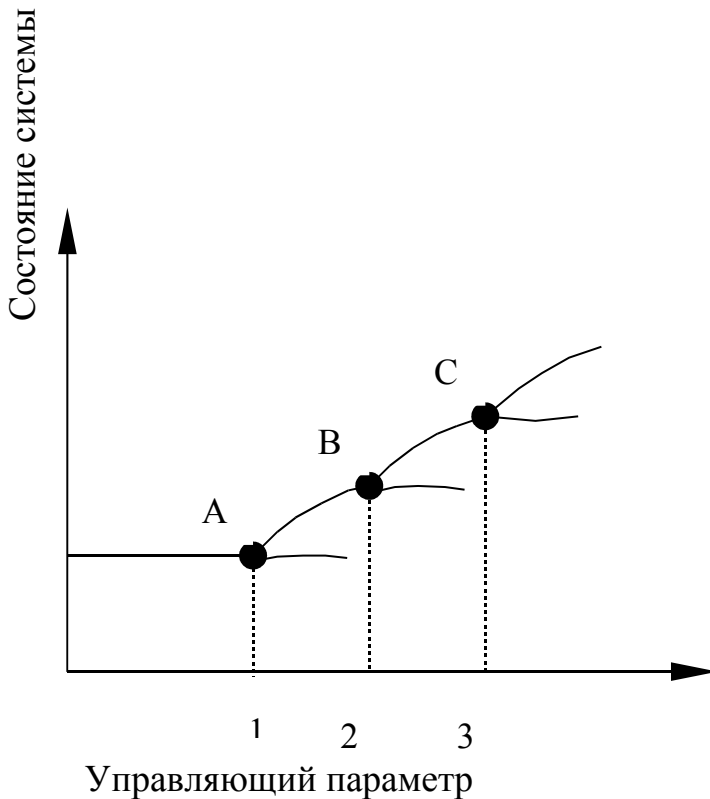


Рисунок 3.3

Точки бифуркации – критические пороговые точки, в которых поведение системы становится неустойчивым и может эволюционировать к нескольким альтернативам. В этом случае мы можем иметь дело только с вероятностями.

На рисунке 3.4 показана механическая модель бифуркации. Шарик движется по впадине (ветвь а), которая в некоторой точке λ_c разветвляется и образует две новые впадины (ветви b_1 и b_2), разделенные воз-

вышением.

Слово «бифуркация» употребляется в широком смысле для обозначения всевозможных качественных перестроек или метаморфоз различных объектов при изменении параметров, от которых они зависят.

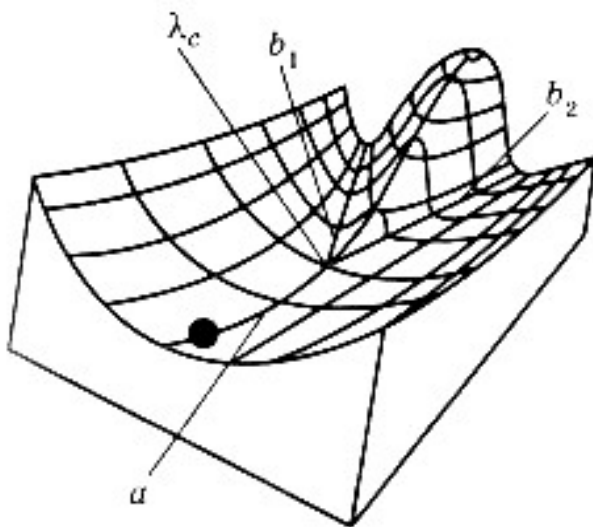


Рисунок 3.4

Только в этих точках система способна отстраиваться от внешнего воздействия и за счет внутренней энергии и обратных связей осуществлять выбор наиболее оптимальной структуры для дальнейшего функционирования системы, как целой.

В точках бифуркаций система становится весьма чувствительной к слабым (информационным) сигналам, от которых зависит вариант образования диссипативных структур, т.е. дальнейший путь развития. Между точками бифуркаций в си-

стеме выполняются детерминистические законы, но в окрестностях точек бифуркации важную роль играют флуктуации и вероятностные закономерности.

Вопросы для самопроверки

- 1 Дайте определение фазы, агрегатного состояния, фазового перехода. Приведите примеры.
- 2 Чем характеризуются фазовые переходы I рода и фазовые переходы II рода? Приведите примеры.
- 3 В чем принципиальное отличие равновесных и неравновесных фазовых переходов?
- 4 Что называют параметр порядка данного фазового перехода?
- 5 Приведите примеры понижения симметрии в связи с формированием более сложных структур.
- 6 Как связано изменение энтропии с симметрией?
- 7 Что означает термин «бифуркация»? Что понимают под точками бифуркации?
- 8 Что такое термодинамическую ветвь развития (эволюции) открытой системы? Сделайте рисунок и прокомментируйте.
- 9 Приведите пример механической модели бифуркации.

3.1.4 Флуктуации

Флуктуации (от английского слова fluctuation – колебания) - это незначительные, случайные отклонения физических величин от их средних значений. Эти незначительные, случайные возмущения в системе, играют, согласно моделям синергетики, тройственную роль.

Во-первых, они могут выступать как нейтральный фон, ровное взаимно уравновешенное мерцание всей массы внешних помех и внутренних шумов системы, не вносящее в систему заметных отклонений. Даже крупная флуктуация, если она не превысила некоторого порогового значения, гасится всей остальной массой “спокойных” атомов или молекул.

Во-вторых, флуктуации могут играть роль зародыша нового состояния: при благоприятных условиях отдельная флуктуация способна вызвать разрастание островка неоднородности и нарастающее, кумулятивное усиление возмущения, последствием чего может быть закрепление такого возмущения внутри системы и готовность к изменению состояния всей системы. Если превышен порог чувствительности системы, воздействие отдельной флуктуации делается ощутимым и способным при благоприятных обстоятельствах раскачать систему и “свергнуть” ее наличное состояние.

В-третьих, флуктуация может играть роль спускового крючка или “последней капли”, когда в системе, уже достигшей высокой степени неравновесности и нестабильности, потенциально готовой к скачку, он мгновенно инициируется возникшим возмущением. Это явление называют ***феноменом самоорганизованной критичности***.

Обратимся к экономике. Катастрофические падения курсов акций на нью-йоркской фондовой бирже, происходящие нечасто, но систематически (наиболее известным был крах 1929 года, его ослабленные повторения произошли, в частности, в 1987 и 1998 годах), очень хорошо описываются ***синергетической моделью разрастающихся флуктуаций***.

Приток нежелательной информации ведет к резкому сбросу и, соответственно, падению цен акций всего нескольких крупных компаний, однако такой сброс вызывает возрастающую панику среди брокеров, которые всегда болезненно чувствительно воспринимают любые колебания рынка, высказывания ответственных государственных финансовых чиновников и даже непроверенные слухи о делах фирм, — и к концу торгового дня лавинообразно катятся вниз цены акций многих тысяч иных, вполне благополучных компаний, а с ними и показатели всей биржи.

Немаловажно здесь и само ожидание катастрофы, фактор самосбывающегося пророчества. В октябре 1998 года нью-йоркские брокеры с каким-то странным и упорным суеверием стали ожидать повторения катастрофического падения курсов акций 1987 года, которое тогда случилось тоже в октябре. (Не забудем, летом 1998 года сильно зашатались азиатские фондовые рынки и успела произойти банковская катастрофа в России.) И что же? Падение на нью-йоркской фондовой бирже произошло! Цены в среднем упали на крайне ощутимые для привыкших к стабильности американцев 20 процентов. Правда, американская экономика оказалась столь устойчивой, что через полгода показатели снова взмыли вверх.

Чем более неустойчива система, чем ближе она к моменту обострения или к точке бифуркации, тем более чувствительной она делается ко всей массе влияний, вносимых как с нижележащих, так и вышележащих уровней бытия. Эффект разрастания, усиления флуктуаций означает, что в нелинейном мире малые причины могут породить большие следствия. Микрофлуктуации могут прорываться на макроскопический уровень и определять макрокартину процесса.

Нет ничего мистического в том, что в состояниях неустойчивости в функционирование подсистем человеческого организма могут вторгаться и факторы космического уровня — такие, как уровень радиации, геомагнитные возмущения, даже мельчайшие изменения в гравитации, вызванные соответствующим расположением планет как тяготеющих масс.

В нормальном состоянии среды различные уровни бытия взаимно почти недостижимы. Атомы, из которых строятся молекулы, составляющие, в свою очередь, клетки, являющиеся элементарными ячейками всех тканей

человеческого организма, не имеют практически никакого отношения к функционированию последнего. Атомы даже не заметят, жив человек или умер. Можно управлять собственной рукой, можно, при специальной подготовке, управлять собственным дыханием или сердцебиением, но управлять хоть одним малюсеньким атомом в собственном теле никак нельзя.

А вот синергетика допускает возможность — в особых состояниях неустойчивости открытой нелинейной среды — сквозного прободения уровней, “зеленой волны” воздействия от низшего этажа организации до высшего. Флуктуация на атомарном уровне при сверхблагоприятном стечении обстоятельств может разрастись и закрепиться в качестве особого состояния на макроуровне (на том этаже бытия, где все мы обитаем), а это макросостояние, в свою очередь, может влиться в качестве решающей флуктуации в течение процессов на космическом уровне, мегауровне. «Взбесившийся» атом перевернул Вселенную — чем не сюжет для фантастического романа...

Неравновесность и нестабильность системы, наличие в ней множества точек бифуркаций далеко не всегда ведут к ее разрушению. Очень часто, особенно на высоком уровне организации, ветвление путей эволюции и возможность спонтанной смены режимов функционирования играет для системы конструктивную роль. Чем больше у системы степеней свободы, тем более она способна к “самоподтягиванию” и самоусложнению, повышению уровня упорядоченности. В этом и выражается значение формулы “порядок через хаос”.

Здесь природа уподоблена поэту (и — добавим — джазовому музыканту), который, пропуская первичный материал через горнило спонтанных, хаотических ассоциаций, скачков смысла, рискованных провокационных сбивок ритма и рифмы, достигает в итоге высшей художественной связности произведения.

Как установили нейрофизиологи, мозг способен эффективно функционировать как раз на острие нестабильности обеспечивающих его функции волновых структур. Он как бы намеренно поддерживает себя в состоянии «рыскающего ожидания», предпусковой готовности к каскаду бифуркаций, подобно боксеру, который не стоит на месте, а находится в постоянных прыжках, чтобы быть готовым мгновенно из любого положения среагировать на удары противника.

Зачатки самоорганизации и самодотраивания на предбиологическом уровне связаны с появлением способности у цепей макромолекул поддерживать себя в состоянии критической нестабильности, пробуждающем в них способность «чувствовать» отклоняющие влияния враждебной среды и реагировать на них. И что еще интереснее, в случае отхода от критического состояния в сторону большей равновесности намеренно возобновлять состояние критической нестабильности. Сложные адаптивные системы

постоянно эволюционируют к «краю хаоса», балансируют как на лезвии бритвы.

Эти идеи активно развиваются сейчас в рамках теории катастроф и теории самоорганизованной критичности. Последняя была разработана П. Баком и С. Кауфманом, сотрудниками Института исследования сложных адаптивных систем в Санта-Фе, штат Нью-Мехико, США. В качестве показательного примера для выражения идеи катастрофизма они берут модель поведения песчинок в куче песка. «Метафора кучи песка выходит далеко за пределы физического мышления о сложных явлениях; она содержит все: кооперативное поведение многих частиц, точечное равновесие, случайность, непредсказуемость, судьбу. Это — новый способ видения мира».

Упомянем еще об одном удивительном открытии. Оно также свидетельствует о том, что природа способна намеренно вызывать флуктуирующие отклонения, получающие в итоге конструктивное значение. Это открытие было сделано специалистом в области генетики растений Барбарой Мак-Клинтон, и за него она получила в 1983 году Нобелевскую премию.

Оказывается, в хромосомах существуют так называемые мобильные гены, функция которых заключается в том, чтобы перескакивать из одного места цепочки ДНК в другое и специально вносить мутации в генетический код. По всей видимости, смысл такой намеренной «порчи» собственных хромосом состоит в том, чтобы за счет увеличения числа мутаций увеличить число первичных вариаций особей, из которых затем происходит естественный отбор, — то есть ускорить, подстегнуть его, не дожидаясь медленного естественного течения. «Эволюция — это случай, пойманный на крыльях». Эта фраза французского ученого Ж. Моно лучше всего передает смысл случайных мутаций, разгадать который стремился еще Ч. Дарвин.

Описанные явления заставляют снова и снова поднимать вопрос о наличии в природе объективной целесообразности, которая не просто пробивает себе дорогу сквозь череду случайностей; чтобы эволюционировать, природа как будто специально будоражит, подстегивает себя случайностями.

Синергетика, стало быть, разоблачает тот привычный взгляд, будто флуктуация, случайность всегда несущественна, маломасштабна, не может определить путь, эволюцию системы. В открытых нелинейных системах (а таковые типичны в мире, в котором мы живем) малое воздействие, флуктуация, случайность могут приводить к существенным результатам. Малая флуктуация может разрастаться в макроструктуру.

Вопросы для самопроверки

1 Что такое флуктуация? В чем заключается тройственная роль флуктуаций?

- 2 Что называют феноменом самоорганизованной критичности?
- 3 Что означает выражение «порядок через хаос»?
- 4 Какая существует связь между понятиями: флуктуация, порядок и энтропия?
- 5 Приведите примеры намеренно вызванных флуктуаций в природе.

3.2 Основные принципы нелинейной неравновесной термодинамики и синергетики

3.2.1 Принцип подчинения

С точки зрения Моисеева, граница между живым и неживым размыта, а многообразие форм самоорганизации материи, вероятно, содержит относительно устойчивые образования, которые трудно отнести только к живой или неживой материи. Отсюда сделан вывод о возможности использования для анализа синергетических систем любой природы *триады Дарвина: изменчивость, наследственность, отбор*, предопределяющие алгоритмы общего эволюционного процесса всех систем.

Хакен также отмечает возможность распространения теории Дарвина и на *неорганический* мир, что позволяет связать возникновение макроскопических структур с рождением коллективных мод под действием флуктуаций или отбора, наиболее приспособленной моды или комбинации таких мод.

При этом решающую роль играет *параметр время*. Это означает необходимость исследования *эволюции системы во времени* и возможность использования кинетической теории неравновесных процессов, развитой Дарвином, для описания процессов в открытых физических, химических, биологических и других синергетических системах.

Простейшим эволюционным уравнением является выражение вида

$$\frac{dq}{dt} = \alpha q \quad (3.1)$$

Оно используется в химии для описания автокаталитических реакций, когда скорость образования \square некоторого вещества пропорциональна его концентрации q .

При использовании этого соотношения в биологии коэффициенту α придают смысл *параметра порядка*, представляя его как разность между скоростью продуцирования и скоростью распада клеток.

Синергетическим системам свойственна *стохастичность*, т.е. их временную зависимость нельзя предсказать с абсолютной точностью. Поэтому в соотношение (3.1) вводится второй член $f(t)$, учитывающий *флуктуации сил*:

$$\dot{q} = \alpha q + f(t) \quad (3.2)$$

В случае если вещество 1 с концентрацией q_1 образуется автокаталитически в результате взаимодействия с веществом 2 с концентрацией q_2 , то описывающее скорость образования вещества 1 эволюционное уравнение имеет вид

$$\dot{q}_1 = \beta q_1 q_2 \quad (3.3)$$

С учетом стохастичности синергетической системы эволюционное уравнение можно представить в виде.

$$\dot{q}_1 = \alpha q_1 + \beta q_1 q_2 + f(t), \quad (3.4)$$

в котором физический смысл параметров α и β может быть различным. Например, с помощью этого соотношения можно описать различные типы поведения популяций: экспоненциальный рост, стационарное состояние, экспоненциальный распад и т.п. В соотношении (3.4) параметр β описывает связь между двумя системами q_1 и q_2 , и если сила связи регулируется извне, то β играет роль *управляющего параметра*.

Автокаталитические реакции, протекающие при определенных принудительных условиях, проявляют некоторые свойства *живых систем*:

а) *обмен веществ* — постоянное использование исходного сырья для создания новых химических веществ;

б) *самопроизводство* - способность вещества x_i размножаться за счет сырья;

в) *отбор (селекция)* - конкурентное поведение компонента x_i в случае ограничений, налагаемых на сырье или на общее количество имеющихся в распоряжении мест (концентраций). В конечном итоге остается тот компонент, который наиболее приспособлен. В рассмотренном примере конкурентной реакции справедлив закон Дарвина выживания наиболее приспособленных видов.

Самоорганизация временно упорядоченных сложных пространственных структур в неравновесных условиях (динамическая самоорганизация) означает, что в системе уменьшается число степеней свободы. Это позволяет анализировать стохастическое поведение нелинейных систем с использованием ограни-

ченного числа переменных в рамках простых моделей. Это обусловлено тем, что в условиях динамической самоорганизации множество переменных взаимосвязаны между собой.

На этой основе базируется концепция параметра порядка.

Параметрами порядка называются переменные, определяющие все другие степени свободы при достижении критических условий. При описании эволюции синергетических систем необходимо учитывать, что все они состоят из большого числа *подсистем*. Это требует введения многих переменных: $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$. Их называют *переменными состояниями*.

При этом важно выделение *уровней* описания:

- *микроскопического* (отдельные атомы, молекулы)
- *мезоскопического* (ансамбли атомов и молекул)
- *макроскопического* (непрерывные протяженные области атомов и молекул).

Соответственно при описании эволюции системы на мезоскопическом уровне переменные q_i относятся к ансамблям атомов или молекул, а на макроскопическом — к непрерывно протяженным областям атомов и молекул.

Так, для описания роста кристаллов с помощью эволюционных уравнений вводятся переменные двух типов: $q_1(x,t)$ и $q_2(x,t)$, где q_1 относится к плотности молекул в жидкости, а q_2 — в твердой фазе. Описание временных изменений системы в пространстве приводит к нелинейному стохастическому уравнению в частных производных общего типа.

Как установлено, для решения широкого класса стохастических нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных существует метод, позволяющий найти функцию $q_2(t) = f(q_1(t))$ при одном и том же t . В этом случае переменная q_2 подчинена переменной q_1 , что позволяет существенно упростить сложную задачу.

Для более наглядного изложения принципа подчинения рассмотрим действие лазера, порождающего когерентное излучение при достижении критических условий.

Рассмотрим твердотельный лазер, состоящий из активных атомов, внедренных в твердую матрицу. Торцевые поверхности лазерного стержня действуют как зеркала. Под действием излучения накачки атомы переходят в возбужденное состояние и начинают излучать. При этом атом действует как микроскопическая антенна, испуская цуг световых волн.

В докритическом состоянии (при *малых* мощностях накачки) атомные антенны излучают отдельные цуги световых волн независимо друг от друга (*хаотично*). Лазер, следовательно, работает как *обычная лампа*.

При определенном значении мощности накачки, называемой *пороговой мощностью лазерной генерации*, происходит совершенно новое явление. Все

атомные антенны начинают осциллировать в фазе и испускают один гигантский цуг *когерентного лазерного излучения*.

В этом случае само световое поле становится *когерентным*, т.е. оно уже не состоит из отдельных некоррелированных цугов волн, а превращается в бесконечную синусоиду. Это означает, что хаос (в виде цугов световых волн) сменяется порядком, причем параметром порядка служит возникающая когерентная световая волна. Она “вынуждает” атомы осциллировать когерентно, подчиняя их себе (рисунок 3.5 а).

Это связано с подчиняющимся полю движением электронов. Возникает круговая подчиненность: с одной стороны, поле действует как параметр порядка, подчиняя себе атомы, что приводит к появлению вынужденного (стимулированного) излучения, а с другой — атомы своим вынужденным излучением порождают световое поле (рисунок 3.5 б).

а) Процессу стимулированного излучения препятствуют два фактора: *постоянная диссипация и флуктуации*, возмущающие процесс излучения своим случайным воздействием. Вследствие этих причин в докритическом режиме поле стимулированного излучения затухает.

По мере увеличения мощности накачки увеличивается инверсия, а затухание поля становится все меньше и меньше. Наконец, с какого – то момента система теряет устойчивость, амплитуда поля начинает резко расти. Обычно сначала затухание исчезает лишь у одной полевой моды.

Амплитуда этой моды может выступить как параметр порядка, который подчиняет себе атомную систему. В дальнейшем в конкурентной борьбе между различными неустойчивыми модами побеждает одна, ее амплитуда и является параметром порядка. Именно эта мода и обеспечивает когерентное лазерное излучение. На рисунке 3.5 представлены примеры действия принципа подчинения (а) и круговой подчиненности (б).

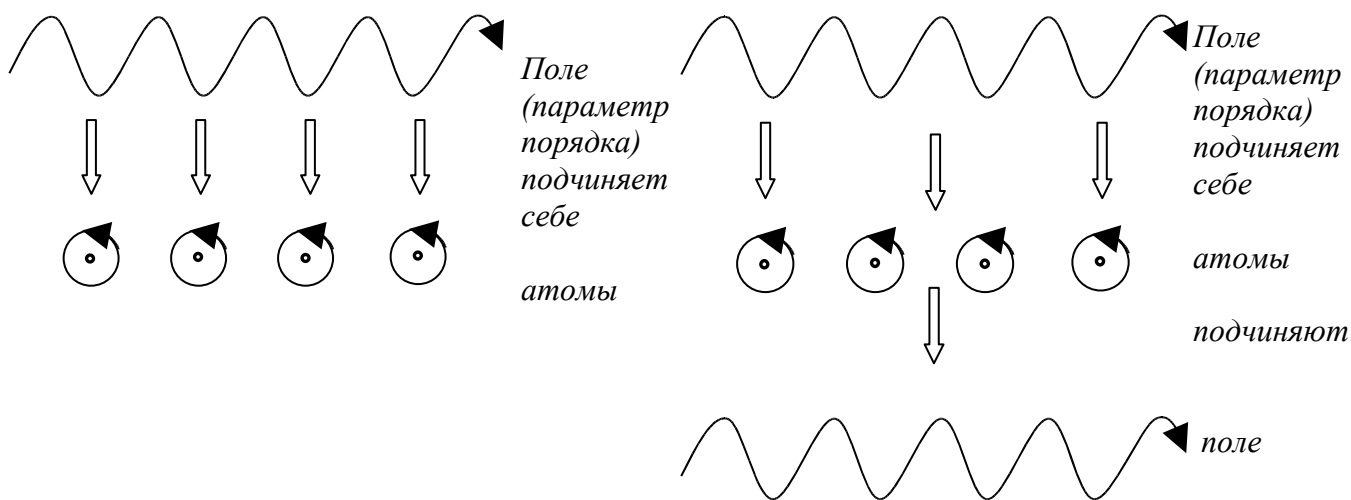


Рисунок 3.5

Таким образом, принцип подчинения, который реализуется в самоорганизующихся системах, определяет **отбор** наиболее приспособленной моды, связанной с достижением **критических условий**. При этом множество переменных подчиняется одной или нескольким переменным, выступающим как параметры порядка.

С точки зрения Хакена **параметр порядка** является его **информатором**, так как при реализации принципа подчинения в системе устанавливается **порядок**. Отмечается **иерархия** информационных уровней. Первоначально обмен информацией носит **случайный характер**, затем возникает **конкуренция и кооперация**, завершающиеся новым **коллективным состоянием** которое качественно отличается от ранее существовавшего неупорядоченного состояния. Это новое состояние описывается одним параметром порядка или их набором.

Вопросы для самопроверки

- 1 Приведите эволюционное уравнение синергетической системы с учетом стохастичности. Прокомментируйте его. Что играет роль управляющего параметра в этом уравнении?
- 2 На чем базируется концепция параметра порядка? Что называют параметрами порядка?
- 3 Перечислите и прокомментируйте некоторые свойства живых систем.
- 4 Что представляет собой микроскопический уровень? мезоскопический уровень? макроскопический уровень?
- 5 Изложите принцип подчинения на примере действия лазера. Что является параметром порядка в данном примере?

3.2.2 Универсальный критерий эволюции Гленсдорфа - Пригожина. S - теорема Климонтовича

Как ранее отмечалось, энтропия, служащая мерой беспорядка, может уменьшаться в открытых системах с течением времени благодаря ее уходу в окружающую среду и играть созидательную роль.

Открытая система подводимую от внешнего источника энергию диссипирует (рассеивает) в термостат, при этом **внутрисистемное производство энтропии**

$$\frac{dS_i}{dt} > 0,$$

однако если система экспортирует энтропию во внешнюю среду, т.е. *потоковое слагаемое энтропии* отрицательное

$$\frac{dS_e}{dt} < 0$$

(негоэнтропия) и

$$\left| \frac{dS_e}{dt} \right| > \left| \frac{dS_i}{dt} \right|, \quad (3.5)$$

то полная энтропия открытой системы уменьшается. Такая система (или среда) становится *активной*, т.е. способной к самоорганизации, саморазвитию, образованию новых упорядоченных структур. В активной среде возникает устойчивая флуктуация, которая становится источником образования новой структуры.

Соотношение (3.5) получило название *универсального критерия эволюции Гленсдорфа - Пригожина*.

Степенью упорядоченности открытых систем может служить отношение энтропий при фиксированном значении средней кинетической энергии. Однако при кинетических фазовых переходах условие постоянства средней энергии, как правило, не выполняется. Поэтому необходимо сравнивать значения энтропии, нормированные на одно и то же значение средней энергии системы. Это нашло отражение в *S - теореме Климонтовича*.

Ю.Климонтович доказал *S – теорему* (теорему самоорганизации), на основе которой принцип минимума производства энтропии распространяется и на *нелинейную область*.

Теорема позволяет оценить относительную степень упорядоченности и неравновесного состояния системы и предсказать направление, в котором под влиянием внешнего воздействия изменяется термодинамический процесс, протекающий в открытой системе.

Согласно S-теореме, принцип эволюции открытых систем гласит: при критических фазовых переходах через пороговые значения управляющих параметров происходит скачкообразное уменьшение *нормированной энтропии* с уменьшением ее производства.

Под *нормированной энтропией* понимается отношение энтропии к свободной энергии системы.

Из S- теоремы следует важный вывод: с ростом управляющего параметра перенормированная энтропия убывает, т.е. имеет место *процесс самоорганизации*.

Таким образом, принцип *минимума производства энтропии* в процессах самоорганизации представляется общим для *линейных и нелинейных* термодинамических систем.

Вопросы для самопроверки

- 1 Что такое негэнтропия? нормированная энтропия? активная среда?
- 2 Сформулируйте и запишите универсальный критерий эволюции Гленсдорфа - Пригожина.
- 3 Сформулируйте S – теорему Климонтовича. Что позволяет оценить эта теорема? Какой важный вывод следует из этой теоремы?

3.2.3 Принцип «неравновесность — источник упорядоченности».

Поведение открытых систем вдали от состояния термодинамического равновесия определяется процессом развития неустойчивостей с возбуждением широкого спектра *колебаний* в конечном интервале изменения волнового числа. Первичным является установление *степени неравновесности системы* при заданных внешних условиях.

В качестве характеристики степени неравновесности целесообразно использовать *отношение «фактора неравновесности»*, отражающего интенсивность внешнего воздействия на систему, и соответствующего ему *структурного фактора*, характеризующего структуры и «энергетическую емкость» системы.

Таким образом, если в качестве факторов неравновесности взять *скорости*, для которых соответствующими структурными факторами служат времена и длины релаксации, энергия связи, интенсивность потоков, поглощаемых системой, и т. п., то степень неравновесности определяется значениями следующих параметров.

$$r = \tau_i \left| \frac{\partial \ln \rho}{\partial t} \right|; \quad g = l_i \left| \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_i} \right| \quad (3.6)$$

$$\delta = \frac{\rho - \rho_s}{\rho_s}, \quad N = \frac{\rho}{\rho_s}$$

где τ_i , l_i — времена и длины, характеризующие структуру системы, а \square — определяющие величины, которым соответствуют структурные параметры ρ_s .

Носителями структуры являются **структурно-кинетические элементы**, на основе которых определяются все внутренние параметры (\square , \square , \square).

Соотношения (3.6) описывают фундаментальную закономерность неравновесных процессов — структурную обусловленность неравновесности. Эта закономерность приводит к важным следствиям. Прежде всего, она дает реальную шкалу сравнения процессов, протекающих в различных системах.

Наиболее существенной чертой неравновесных процессов является выполнение **закона границы качества**, заключающегося в том, что возрастание фактора неравновесности до определенного порогового значения приводит к качественному изменению структуры, свойств и поведения системы.

Непосредственным следствием закона границы качества является ведущий принцип синергетики — **«неравновесность—источник упорядоченности»**.

Согласно этому принципу в любой диссипативной системе, находящейся первоначально в однородном стационарном состоянии, при прохождении стационарных потоков, интенсивность которых превышает критическое значение, должны возникать упорядоченные неоднородные состояния — **диссипативные структуры**.

Процесс перехода **«устойчивость—неустойчивость—устойчивость»** следующий. Первоначально устойчивая диссипативная структура, достигает в процессе эволюции системы порога неустойчивости, начинает **осциллировать**, а возникающие в ней флуктуации приводят к самоорганизации **новой, более устойчивой на данном иерархическом уровне** диссипативной структуры.

Пространственно – временные изменения в системе имеют **чередующийся** характер, т. е. в результате самоорганизации большого числа структурно-кинетических элементов возникает **микроструктура**.

Характеристики структурно-кинетических элементов существенно зависят от фактора неравновесности системы: с ростом степени неравновесности структура открытой системы, как правило, **измельчается**.

Величайшей заслугой неравновесной термодинамики является осознание того факта, что **неравновесность может быть причиной порядка**. Таким образом, впервые удалось перекинуть мост и установить связь между столь противоположными свойствами. Оказалось, что необратимые процессы в открытых системах могут приводить к возникновению нового типа динамических

состояний материи - *диссипативных самоорганизующихся систем*. При этом источником нововведений в системе, т. е. источником структурной эволюции, являются *флуктуации*, «запускающие» механизм неустойчивости, который, в свою очередь, приводит к формированию *новой* пространственно-временной структуры.

Вопросы для самопроверки

- 1 Какую величину используют в качестве характеристики степени неравновесности системы? Приведите примеры и формулы.
- 2 В чем суть закона границы качества и ведущего принципа синергетики — «неравновесность—источник упорядоченности»?
- 3 Опишите процесс перехода «устойчивость – неустойчивость – устойчивость».
- 4 Что является источником структурной эволюции в системе?

3.3 Самоорганизация диссипативных структур в неравновесных системах

3.3.1 Основные свойства самоорганизующихся диссипативных структур

Самоорганизующимися процессами называют процессы, при которых возникают более сложные и более совершенные структуры. Это определение позволяет выделить самоорганизацию как один из возможных путей эволюции и отнести этот процесс к условиям, далеким от термодинамического равновесия.

Под *диссипативной системой* понимают систему, полная механическая энергия которой при движении убывает, переходя в другие формы, например в тепло. Соответственно *диссипация энергии* есть переход части энергии упорядоченного процесса в энергию неупорядоченного процесса, а в конечном итоге — теплоту.

Существенно, что процессы самоорганизации происходят только в диссипативных системах. Это кажется, на первый взгляд, удивительным, так как диссипация проявляется обычно в затухании движения, в рассеянии энергии, в потере информации.

Однако диссипация играет в процессах самоорганизации и конструктивную роль. Без ее участия невозможно образование устойчивых пространствен-

но-временных структур, последовательности которых и составляют процесс самоорганизации.

Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, И. Пригожин ввел емкое и точное название «диссипативные структуры». За разработку концепции образования диссипативных структур в открытых системах И. Пригожину в 1977г. присуждена Нобелевская премия.

Уровень диссипируемой энергии в открытых системах определяет тип и форму диссипативных структур.

Было акцентировано внимание на том, что «... *как удаленность от равновесия, так и нелинейность могут служить причиной возникновения упорядоченности в системе*». Между упорядоченностью, устойчивостью и диссипацией возникает в высшей степени нетривиальная связь. Переход системы в новое стационарное состояние позволяет *уменьшить энтропию*.

Эволюция может приводить и к *деградации*. Так, в закрытых системах, когда движущая сила процесса — стремление системы к минимуму свободной энергии, достигаемое равновесное состояние является наиболее хаотическим состоянием среды. Если же эволюция системы контролируется минимумом производства энтропии (неравновесные условия), происходит *самоорганизация* динамических структур, названных диссипативными.

К диссипативным структурам относятся пространственные, временные или пространственно - временные структуры, которые могут возникать вдали от равновесия в нелинейной области, если параметры системы превышают критические значения. Диссипативные структуры могут перейти в состояние термодинамического равновесия только путем *скачка* (в результате *неравновесного фазового перехода*).

Основные свойства самоорганизующихся диссипативных структур следующие:

1) они образуются в открытых системах, далеких от термодинамического равновесия в результате флуктуаций до макроскопического уровня;

2) их самоорганизация происходит в результате экспорта энтропии во внешнюю среду и диссипации системой подводимой энергии;

3) возникновение пространственного или временного порядка аналогично фазовому переходу;

4) переход в упорядоченное состояние диссипативной системы происходит в результате неустойчивости предыдущего неупорядоченного состояния при критическом пороговом значении некоторого параметра, отвечающего точке бифуркации;

5) макроскопические процессы самоорганизации происходят согласовано (кооперативно, когерентно, т. е. синергетически);

б) процессы происходят в таком режиме, что для их описания необходимы нелинейные математические модели. Нелинейная связь переменных приводит к усилению малых возмущений.

7) в точке бифуркации невозможно предсказать, в каком направлении будет развиваться система, станет ли состояние хаотическим или она перейдет на новый, более высокий уровень упорядоченности.

Таким образом, диссипативные структуры – это высокоупорядоченные самоорганизующиеся образования в системах, далеких от равновесия, обладающие определенной формой и характерными пространственно-временными размерами, они устойчивы относительно малых возмущений.

Важнейшие характеристики диссипативных структур — *время жизни, область локализации и фрактальная размерность*. Диссипативные структуры отличаются от равновесных тем, что для своего существования они требуют постоянного притока энергии извне, так как по определению, их самоорганизация связана с обменом энергией и веществом с окружающей средой.

Вопросы для самопроверки

- 1 Какие процессы называют самоорганизующимися процессами?
- 2 Что называют диссипацией энергии? диссипативной системой? диссипативной структурой?
- 3 Перечислите основные свойства самоорганизующихся диссипативных структур.
- 4 Назовите важнейшие характеристики диссипативных структур.

3.3.2 Модели поведения активных сред. Автоволновые и диссипативные стационарные структуры

Как уже отмечалось ранее, если система экспортирует энтропию во внешнюю среду, т.е. потоковое слагаемое энтропии отрицательное, то полная энтропия открытой системы уменьшается. Такая система (или среда) становится *активной*, т.е. способной к самоорганизации, саморазвитию, образованию новых упорядоченных структур.

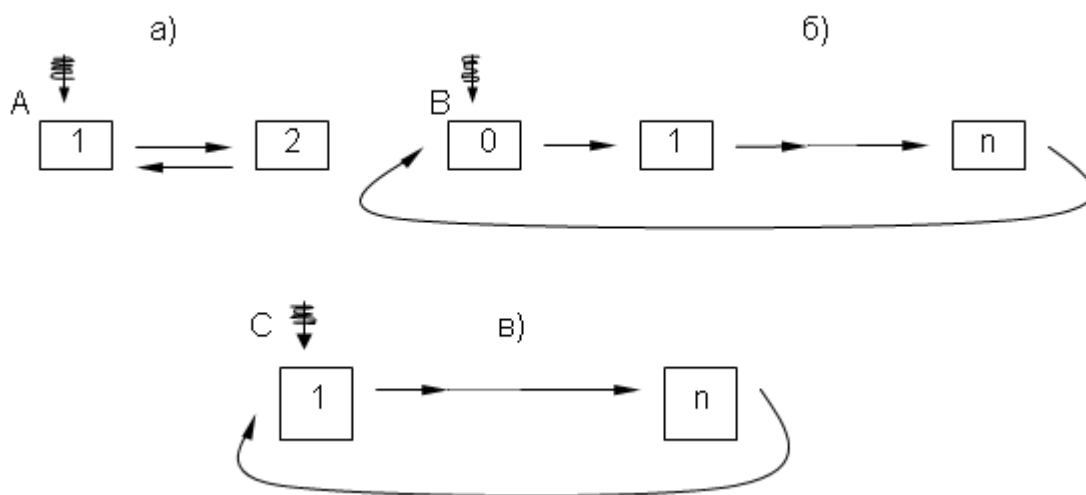
Активные среды характеризуются непрерывным рассредоточенным притоком энергии от внешнего источника и ее диссипацией. Вследствие потока энергии каждый элемент среды выводится из состояния теплового

равновесия и приобретает способность совершать автоколебания, быть **триггерным** (бистабильным) либо **возбудимым**.

Когда отдельные такие элементы локально связаны между собой и формируют распределенную активную среду, в ней наблюдается образование различных **стационарных или зависящих от времени пространственных структур**. Эти процессы лежат в основе явлений самоорганизации в активных средах.

В изучении кооперативного поведения сложных систем важную роль играют **базовые модели**. Можно выделить три простейших типа активных элементов: **бистабильные, возбудимые и автоколебательные**.

На рисунке 3.6 представлена схема переходов в бистабильном (а), возбудимом (б) и автоколебательном (в) элементах (А, В, С – интенсивность воздействия).



Бистабильный элемент обладает двумя стационарными состояниями. Переход происходит, когда интенсивность воздействия превышает пороговый уровень.

Возбудимый элемент имеет одно состояние, устойчивое к слабым воздействиям, но при пороговом воздействии в таком элементе вспыхивает активность, совершается серия переходов, а затем возврат в состояние исходного покоя.

Автоколебательный элемент работает подобно "вечному двигателю". Он автономно совершает циклические переходы через группу состояний, а внешнее воздействие замедляет или ускоряет циклическое движение.

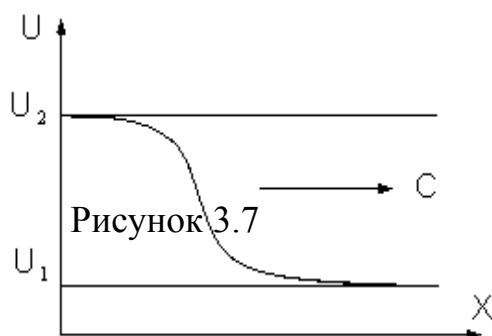
В активной среде, состоящей из **бистабильных** элементов, бежит волна переключения из состояния U_{\square} в состояние U_{\square} .

На рисунке 3.7 показана волна переключения в активной среде из бистабильных элементов (С – скорость волны). Примерами таких сред являются про-

цессы горения, экологические модели скорости размножения животных.

Рисунок 3.8

В *возбудимых* средах распространяются бегущие импульсы градиентов (θ) температур, концентраций и т.д. На рисунок 3.8 показан уединенный бегущий импульс в возбудимой среде.



Примерами возбудимых сред являются распространение импульса вдоль нервного волокна, сокращение

Рисунок 3.8

мышечных волокон, "химические часы" реакции Белоусова – Жаботинского.

В распределенных возбудимых средах возникают *автоволновые структуры* (рисунок 3.9). В *однородных возбудимых средах* главный тип элементарных самоподдерживающихся структур представляют чрезвычайно устойчивые спиральные волны.

На рисунке 3.9а представлена такая спиральная волна. Такие волны имеют ведущие центры генерации, наблюдаются многорукавные спирали (рисунок 3.9б), эффекты резонанса и дрейфа волн.

В *трехмерных возбудимых средах* возникают простые, скрученные (рисунок 3.9в) и кольцевые (тороидальные) вихри (рисунок 3.9г). Центр, ось или кольцо вращения представляют ядра соответствующих спиралей или вихрей.

В автоколебательных (осциллирующих) активных средах возникает градиент фазы колебаний соседних элементов и *фазовые волны*. Разные источники фазовых волн конкурируют, имеющие меньшую частоту генерации подавляются высокочастотными.

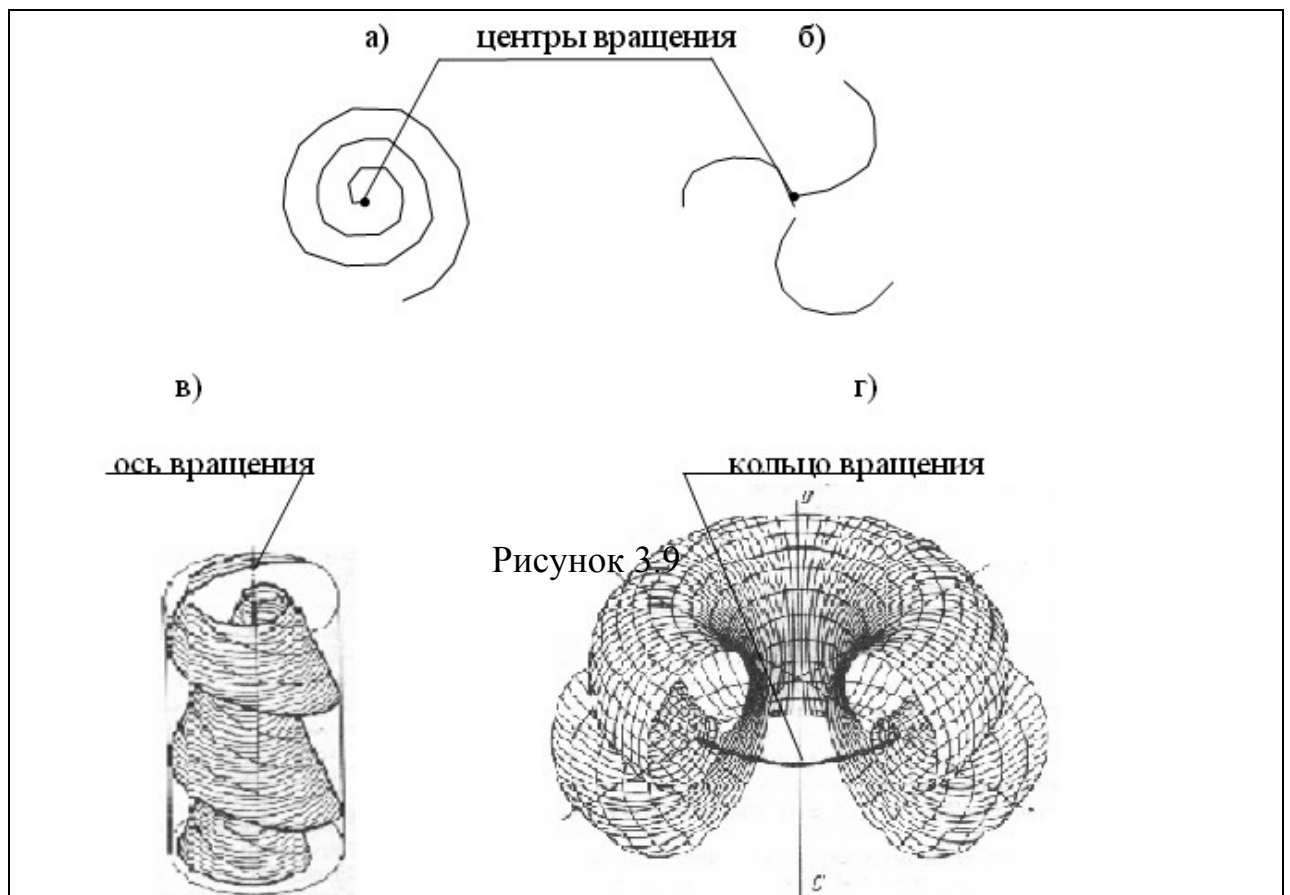
Спиральные волны наблюдаются не только в возбудимых, но и в автоколебательных активных средах. Расчеты показали, что две спиральные волны отталкиваются друг от друга, если вращаются в одном направлении, и притягиваются, если их направления вращения противоположны. Это означает, что спиральные волны могут образовать на плоскости устойчивую гексагональную (сотовую) решетку (ячейку).

Примером активной автоволновой среды является сердце с регулярными сокращениями сердечной мышцы. Пульсации сердечной мышцы обеспечивает синусный узел – встроенный источник автоволн возбуждения с частотой 1Гц. При инфаркте его очаг становится центром автоволн с большей частотой и подавляет синусный узел. Сокращения сердечной мышцы прекращаются, остаются хаотические фибрилляции отдельных участков сердца. При полной остановке сердца используют дефибрилляцию током высокой частоты,

восстанавливающим активность синусного центра. В сердечную мышцу встроено несколько "запасных" центров автоволн с несколько меньшей частотой. Они начинают работать при поражении главного синусного центра.

Помимо рассмотренных автоволновых режимов, в распределенных активных средах наблюдаются разнообразные **стационарные диссипативные структуры**, устойчивые к малым возмущениям.

Свойства диссипативных структур зависят от того, составлена ли активная среда из бистабильных, возбудимых или автоколебательных элементов.



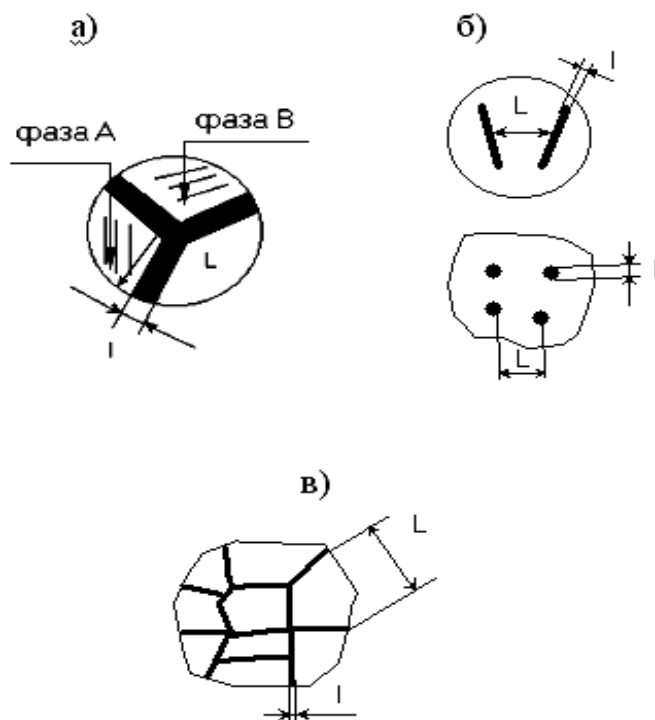


Рисунок 3.10

На рисунке 3.10 представлены модели стационарных диссипативных структур в двухкомпонентных реакционно-активных средах с диффузией.

Активная среда из **бистабильных** элементов разбивается на совокупность областей размерами $\square L$, состоящих из двух устойчивых фаз с переходными границами шириной порядка l (рисунок 3.10а).

Возбудимая активная среда образует диссипативную структуру, которая представляет собой область однородного стационарного состояния покоя с набором узких концентрационно-неоднородных страт (полос) или капель (рисунок 3.10б).

Автоколебательная среда распадается на совокупность ячеек, отделенных переходными слоями - ячеистая фрагментация среды (рисунок 3.10в).

Модели диссипативных стационарных структур, рассмотренные выше, соответствуют реальным структурам многоклеточных живых организмов, а также структурам металлов и сплавов в процессе деформирования.

В 70-е годы 20 века при астрономических измерениях была открыта крупномасштабная ячеистая (сетчатая, или пористая) структура Вселенной – пример самоорганизации природы на гигауровне. Размеры ячеек порядка 10^{\square} парсек (1 парсек $\square 3 \cdot 10^{\square}$ м). Вблизи границ ячеек сосредоточены сверхскопления галактик, внутри которых галактик почти нет.

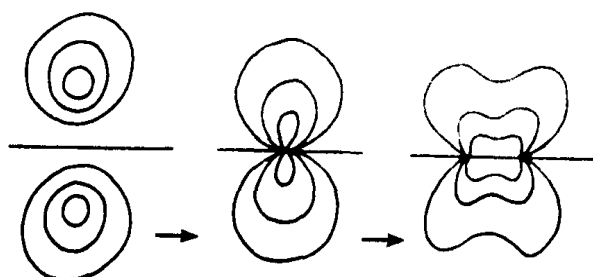


Рисунок 3.11

При достижении критических параметров среды возможны и **бифуркации структур**.

На рис. 3.11 представлен пример такой бифуркации - преобразование двумерных вихрей в спиральные или волны.

Возникновение диссипативных структур связано со спонтанным **нарушением симметрии** и возникновением **структур с более низкой степенью симметрии** по сравнению с пространственно-однородным

состоянием. Это возможно только в условиях, когда система активно обменивается энергией и веществом с окружающей средой.

Именно спонтанное нарушение симметрии приводит к образованию вихрей Тейлора, ячеек Бенара, эффекту полосатой или пятнистой окраски животных, доменной структуре в твердых телах, спиралевидной структуре сколов кристаллов, периодическим химическим реакциям и т.п.

Вопросы для самопроверки

- 1 Какая система (или среда) называется активной? Чем она характеризуется?
- 2 Нарисуйте схемы переходов в бистабильном, возбуждимом и автоколебательном элементах. Поясните их.
- 3 Приведите примеры сред, состоящих из бистабильных элементов и примеры возбуждимых сред.
- 4 Что представляют собой автоволновые структуры? Зарисуйте схематично спиральную волну, многорукавную спираль, скрученный и кольцевой вихрь. Приведите примеры активной автоволновой среды.
- 5 Что представляют собой стационарные диссипативные структуры? Зарисуйте схематично модели стационарных диссипативных структур и прокомментируйте их. Приведите примеры таких структур.
- 6 Что такое бифуркация структур? Приведите пример и зарисуйте схему бифуркации структур.
- 7 При каких условиях возможно спонтанное нарушение симметрии и возникновение структур с более низкой степенью симметрии по сравнению с пространственно-однородным состоянием?

3.4 Примеры самоорганизации диссипативных структур в физике

3.4.1 Переход ламинарного течения в турбулентное, бифуркации Ландау - Хопфа, странный аттрактор Лоренца.

Одним из типичных примеров самоорганизации диссипативных структур является переход *ламинарного* течения жидкости в *турбулентное*.

Обсудим основные закономерности перехода ламинарного течения в турбулентное на примере обыкновенной воды. Рассмотрим воду при различных условиях: а) при термодинамическом равновесии, б) при малых и в) при больших отклонениях от равновесия.

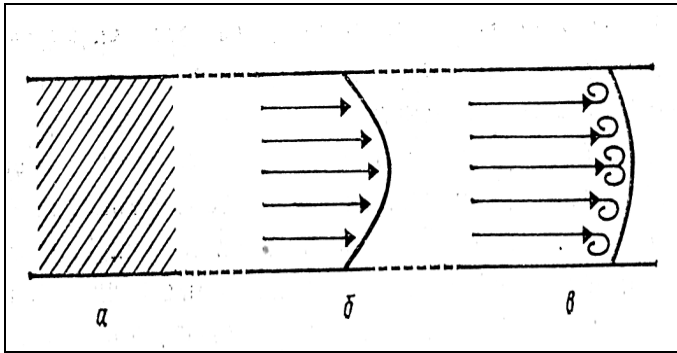


Рисунок 3.12

При термодинамическом равновесии система находится в покое (скорость движения равна нулю). Если система замкнута, то энтропия ее максимальна.

Нарушим равновесие, создав, например, градиент давления. Вода начнет перемещаться в сторону меньших давлений, как в трубе при напоре. До некоторой критической скорости течение будет *ламинарным*,

т. е. вода будет перемещаться как бы слоями, параллельными направлению течения. В этом случае ток и термодинамические силы связаны *линейными* соотношениями, а производство энтропии в стационарном состоянии *минимально*.

Если скорость движения воды (или любой другой жидкости или газа) превысит некоторое критическое значение v_c , то картина движения жидкости удивительным образом изменится: поток станет *турбулентным* (от латинского слова *turbulentus* – бурный, беспорядочный). В этом состоянии, соответствующем большим отклонениям от равновесия, необходимо уже учитывать *нелинейность*, вызванную резко возросшими диссипативными процессами (рисунок 3.12в). Нарушение линейной зависимости токов и термодинамических сил приводит к тому, что теорема Пригожина о минимуме производства энтропии перестает выполняться.

Таким образом, течение с развитой турбулентностью представляет собой пример стационарной системы без минимального производства энтропии.

Одна из самых красивых картин возникновения турбулентности предложена академиком *Л. Ландау* в 1944 г. Хотя в настоящее время ясны недостатки теории Ландау, она тем не менее продолжает играть существенную роль в развитии теории турбулентности, а также в общей теории неустойчивости динамических систем.

В теории турбулентности обычно имеют дело с безразмерной скоростью, называемой *числом Рейнольдса Re*. По определению

$$Re = \frac{v L}{\nu},$$

где ν – коэффициент вязкости, деленный на плотность, а L — характерный линейный размер, фигурирующий в задаче.

Зарождение турбулентности по мере увеличения скорости или числа Рейнольдса Re происходит, согласно Ландау, следующим образом.

При малых числах Рейнольдса существует единственная стационарная картина течения, соответствующая ламинарному движению. Небольшие откло-

нения в скоростях движения от стационарных значений, которые всегда существуют вследствие флуктуаций, экспоненциально затухают со временем.

С увеличением числа Рейнольдса при превышении порогового значения критической скорости или критического числа Re некоторые из малых возмущений перестают затухать. Система теряет устойчивость и переходит в новый режим. Говорят о первой бифуркации (*бифуркации Хопфа*).

При дальнейшем увеличении числа Рейнольдса новый периодический режим опять становится неустойчивым, возникают незатухающие колебания, по крайней мере, еще с одной частотой и т. д.

Ландау предположил, что если двигаться от стационарного течения при малых Re в область увеличения Re , то «интервалы между числами Рейнольдса соответствующими последовательному появлению новых частот, быстро сокращаются. Что касается вновь появляющихся движений, то они имеют все более мелкие масштабы».

Таким образом, согласно схеме Ландау, *нерегулярное поведение, типичное для турбулентного движения, есть результат бесконечного каскада бифуркаций.*

Схема Ландау демонстрирует лишь один из типов возникновения нерегулярного поведения. Не останавливаясь на других моделях перехода к турбулентности, подчеркнем, что до сих пор «проблема возникновения турбулентности» сохраняется. Более того, интерес к турбулентности постоянно возрастает, прежде всего, из-за научных и инженерных потребностей. Без большого преувеличения можно сказать, что все трудности в изучении поведения потока жидкости или газа, начиная от переноса тепла в реакторе и кончая аэродинамикой, связаны *с проблемой турбулентного течения.*

Важность анализа задач неустойчивости и турбулентности не ограничивается лабораторными системами и инженерными приложениями. Большая часть Вселенной заполнена средой, находящейся в турбулентном движении. С неустойчивостями приходится сталкиваться в физике планет, океанологии, физике атмосферы и астрофизике. Универсальное свойство естественных течений - их изменчивость, является как раз следствием неустойчивости движения жидкости или газа.

Метеоролог Э. Лоренц в 1963 г. описал новый механизм потери устойчивости, наблюдавшийся им в численных экспериментах по моделированию возникновения турбулентности в процессе конвекции.

В трехмерном фазовом пространстве (в случае Лоренца координатами этого пространства являлись скорость и амплитуды двух температурных мод) при определенных условиях существует область, обладающая необычными свойствами. Она была названа «*странный аттрактор*» (см. раздел 3.1.2).

Эта область притягивает все траектории из окрестных областей. Попадая в нее, все близкие траектории расходятся и имеют очень сложную и запутанную структуру. По определению аттрактор, т. е. притягатель, - это притягивающее множество в фазовом пространстве. Как отмечалось ранее, аттракторы, отличные от состояний равновесия и строго периодических колебаний, получили название странных.

В странном аттракторе Лоренца выбранное наугад решение будет блуждать по аттрактору и по прошествии достаточно большого времени пройдет достаточно близко к любой точке аттрактора. Можно сказать, что странный аттрактор представляет собой бесконечную притягивающую линию, уложенную в конечном объеме фазового пространства.

Переход системы на такой режим означает, что в ней наблюдаются сложные непериодические колебания, детали которых очень чувствительны к *малому изменению начальных условий*. Иными словами две близкие в начальный момент времени траектории очень быстро разбегаются, что соответствует *плохой предсказуемости течения по начальным условиям*, которые всегда точно не известны.

Этим обусловлена большая трудность или даже невозможность *долгосрочного динамического прогноза погоды* из-за отсутствия точно заданных начальных условий. Существование аттракторов с экспоненциально расходящимися фазовыми кривыми на них и устойчивость такого рода явлений были установлены в самом начале 60-х годов еще до Лоренца в работах советских математиков Д. В. Аносова и Я. Г. Синая.

Странный аттрактор Лоренца в трехмерном пространстве грубо можно представить как *двумерную поверхность*. Однако, как отмечал еще Лоренц, при попытке «проколоть» его пришлось бы «проколоть» бесконечное число слоев. Структура аттрактора проявляется при увеличении масштаба изображения. В этом смысле хаотический турбулентный режим имеет более сложную структуру, чем упорядоченный ламинарный.

Изучение перехода ламинарного течения в турбулентное позволяет более точно определить смысл слова «хаос».

Впервые слово «хаос» в этом смысле появилось в статье американских ученых Т. Ли и Дж. Йорка 1975 г, «Период три дает хаос». Как следует из смысла названия, *третья бифуркация*, связанная с удвоением периода неустойчивой моды, приводит систему к *неустойчивому* режиму. Подчеркнем, что хаотический, нерегулярный режим имеет свою *внутреннюю упорядоченность*, которая проявляется при исследовании тонких деталей хаотической динамики.

Ученые иногда вводят в научный язык слова, заимствованные из обиходного языка. Именно так обстоит дело со словом «хаос». В повседневной жизни оно интуитивно ясно, хотя и не имеет, определенной меры. В специальном смысле это слово означает *нерегулярное движение*, описываемое детерминистическими уравнениями.

Начиная с середины 1970-х годов, когда ученые осознали, что довольно простые математические уравнения позволяют моделировать неупорядоченные системы, исследователи начали активно изучать хаотические явления. Математики, физики, биологи, химики стали искать связи между различными типами беспорядочного в природе.

Физиологи обнаруживают присутствие некоего порядка в хаотических сокращениях сердечных мышц, которые являются основной причиной внезапной и необъяснимой смерти. Экологи исследуют скачки численности популяций

шелкопряда. Экономисты исследуют старые биржевые сводки, пробуя на них новые методы анализа рынка ценных бумаг.

Десять лет спустя понятие «Хаос» дало название стремительно развивающейся дисциплине, которая перевернула всю современную науку.

Наука о хаосе – это система представлений о различных формах порядка. Хаос представляет собой более высокую форму порядка, где случайность и бессистемные импульсы становятся организующим принципом скорее, нежели более традиционные причинно-следственные отношения в теориях Ньютона и Евклида. Каковы бы ни были особенности конкретной системы, ее поведение подчиняется одним и тем же недавно открытым закономерностям.

Течение жидкости описывается *детерминистическими* уравнениями, переход к турбулентности есть возникновение хаоса. Обнаружено, что в точке перехода путем самоорганизации диссипативных структур происходит упорядочение, при котором часть энергии системы переходит в макроскопически организованное вихревое движение.

Таким образом, гидродинамическая неустойчивость при переходе ламинарного течения в турбулентное связана с образованием *динамических диссипативных структур в виде вихрей*.

Вопросы для самопроверки

- 1 Изложите основные закономерности перехода ламинарного течения в турбулентное на примере обыкновенной воды.
- 2 Как объяснил возникновение турбулентности академик Ландау? Что такое число Рейнольдса? Как оно определяется? Что такое бифуркация Хопфа?
- 3 Как Лоренц описал новый механизм потери устойчивости? Почему невозможен долгосрочный динамический прогноз погоды? Как можно представить странный аттрактор Лоренца в трехмерном пространстве?
- 4 Что означает «хаос» в специальном смысле? Что представляет собой наука о хаосе? Почему переход к турбулентности есть возникновение хаоса?

3.4.2 Ячейки Бенара, модель самоорганизации биосферы

В качестве второго примера рассмотрим образование ячеек Бенара в жидкости, обнаруженную еще в 1900 году. Ячейки Бенара в неравновесной термодинамике играют исключительную роль, поскольку в этом явлении очень отчетливо проявляются все основные черты термодинамики необратимых процессов.

Если горизонтальный слой жидкости (масла) сильно нагреть, то возникает разность (градиент) температур между нижней и верхней поверхностями (рисунок 3.13).

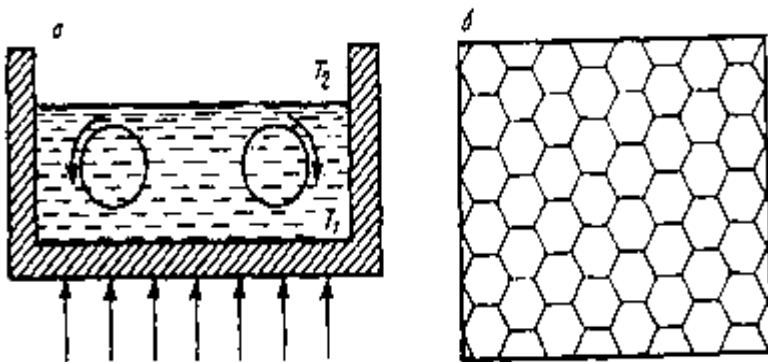


Рисунок 3.13

Такой температурный градиент называется инверсным, так как жидкость у нижней поверхности вследствие теплового расширения имеет меньшую плотность, чем вблизи верхней поверхности. Из-за наличия силы тяжести и архимедовой выталкивающей силы такая система ока-

зывается **неустойчивой**, поскольку «легкий» нижний слой и «тяжелый» верхний стремятся поменяться местами.

Однако вследствие вязкости жидкости при небольших градиентах температуры движение не возникает и тепло передается только путем **теплопроводности**.

Лишь при достижении **критического значения температурного градиента** появляется новый механизм переноса тепла - **конвекция**: холодная жидкость опускается вниз, а нагретая поднимается вверх. При этом жидкость спонтанно разделяется на гексагональные ячейки, напоминающие соты. Возникающая диссипативная структура жидкости. На рисунок 3.13 представлено образование при нагреве жидкости снизу (а) ячеек Бенара (б).

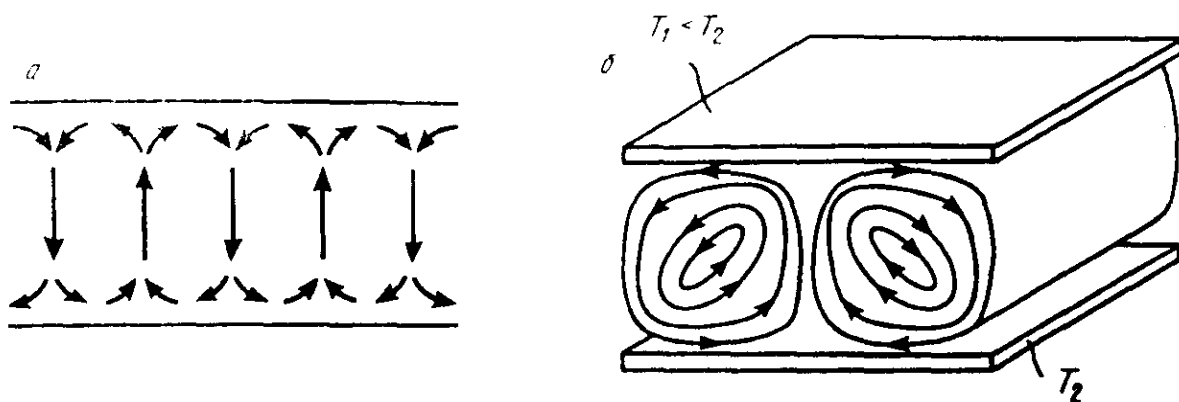


Рисунок 3.14

Экспериментально наблюдать эффект Бенара можно, например, с помощью следующего простого устройства: на сковородку диаметром около 20 см, подогреваемую снизу горячей водой, наливается слой минерального масла толщиной примерно 0,5 см. Чтобы увидеть потоки в жидкости, к маслу подмешиваются мелкие алюминиевые опилки. При достижении критического градиента в жидкости возникают потоки и образуются красивые шестиугольные ячейки.

В центре ячейки конвекционный поток жидкости движется вверх, а по краям опускается вниз. Во всех ячейках процесс один и тот же. Рисунок 3.14 иллюстрирует это явление. На нем представлены два изображения конвективных (бенаровских) ячеек (а, б).

Принципиально важно отметить следующий факт. Характерные размеры ячейки Бенара имеют порядок 10^{-1} см, в то время как характерный масштаб межмолекулярных сил 10^{-8} см. Другими словами, каждая ячейка Бенара содержит 10^{21} молекул. Это означает, что огромное число молекул может демонстрировать такое *согласованное (когерентное) поведение*, несмотря на случайное, хаотическое поведение каждой молекулы.

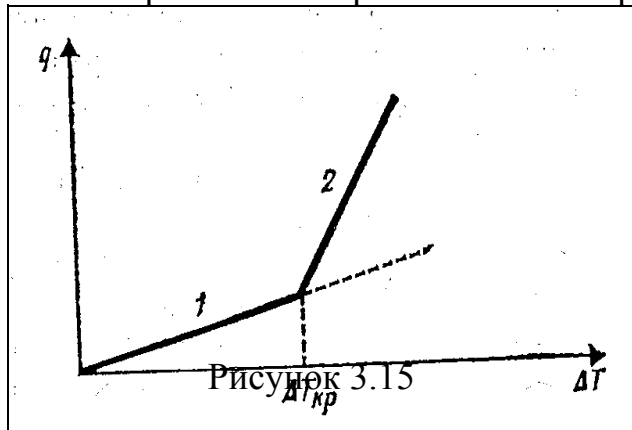
Важность этого эксперимента заключается и в том, что, несмотря на его идеальную воспроизводимость (при той же критической температуре в данном опыте всегда возникают конвекционные потоки), вещество структурируется в ячейки Бенара с попеременно право- и левовращательным движением. Этот факт предсказуем (детерминирован). Однако предсказать направление вращения в каждой ячейке невозможно – это дело случая.

В этом проявляется «сотрудничество» между *случайностью* и *определенностью*.

Если представить графически тепловой поток q от нижней поверхности к верхней в зависимости от разности температур, то получается характерная зависимость (рисунок 3.15).

При сверхкритических значениях разности температур режим неподвижной теплопроводящей жидкости (1) становится *неустойчивым* (пунктирная линия) и на смену ему приходит *устойчивый режим*, характеризующийся наличием конвекционных ячеек.

При больших разностях температур покоящаяся жидкость уже не в состоянии справиться с переносом соответствующего большого количества тепла, и поэтому устанавливается более благоприятствующий переносу тепла *конвекционный режим* (2).



При этом реализуется *принцип подчинения*. Он заключается в том, что множество переменных подчинено одной или нескольким переменным, в данном случае — градиенту температуры по толщине слоя жидкости.

Рисунок 3.15

Таким образом, в отличие от равновесных условий, при которых тепловой поток является источником потерь, в условиях, далеких от равновесия, он становится источником самоорганизующегося порядка (в данном случае ячеек Бенара).

По сравнению со слабо неоднородным распределением параметров в покоящейся жидкости конвекционные ячейки являются более **высокоорганизованной структурой**, возникающей в результате коллективного движения молекул в жидкости. Следовательно, энтропия понижается. Это можно показать и аналитически.

$$\Delta S = \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2}$$

Поскольку система обменивается со средой только теплом и в стационарных условиях получает при температуре T_1 такое количество тепла, что и отдает при температуре $T_1 > T_2$, то $q_1 = q_2$. Так как $T_1 > T_2$, то $\Delta S < 0$, т. е. **система отдает энтропию среде**.

Иными словами, внутренняя структура, или самоорганизация, поддерживается за счет поглощения отрицательной энтропии. По предложению Бриллюэна отрицательная энтропия называется **негоэнтропией**.

Ячейки Бенара как бы в миниатюре воспроизводят условия, необходимые для существования жизни на Земле, т. е. являются упрощенной **моделью-самоорганизующейся биосферы**.

Жизнь на Земле стала возможна лишь благодаря негоэнтропии солнечного излучения. Сфера жизни на Земле - это упорядоченная структура, которая питается негоэнтропией. Именно это обстоятельство обеспечивает жизнедеятельность на Земле. Э. Шредингер характеризовал подобную ситуацию как «добывание упорядоченности из окружающей среды».

Итак, для существования жизни надо понижать энтропию окружающей среды. Постоянство негоэнтропийного рациона Земли в обозримые интервалы времени, по-видимому, и лежит в основе открытого академиком В. И. Вернадским закона сохранения биомассы на Земле. Совместимость второго закона термодинамики со способностью к самоорганизации – крупнейшее достижение неравновесной термодинамики, которая, по выражению И. Пригожина, «легализовала жизнь».

Действительно, энергия солнечного излучения поступает на Землю из высокотемпературного источника (температура поверхности Солнца = 6000 К), а уходит, в космическое пространство при низкой температуре (температура Земли 300 К). Если предположить, что в среднем энергия на Земле не накапливается, то поток энтропии от Солнца на Землю будет меньше потока энтропии от Земли в космическое пространство. Полная аналогия с тепловым балансом в ячейках Бенара.

Таким образом, Земля получает высококачественную энергию от Солнца (качество энергии определяется малым потоком энтропии), перерабатывает ее, что, конечно, сопровождается ростом энтропии, и выбрасывает в космическое пространство вместе с наработанной энтропией. Это можно показать и аналитически.

Солнечная постоянная, т.е. плотность потока энергии на среднем расстоянии Земли от Солнца, составляет величину $1,4 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$.

Если не учитывать отражения (альбедо Земли), то вся эта энергия, в конце концов, превратится в тепловую энергию при температуре $\sim 300^\circ \text{K}$. Нетрудно показать, что соответствующий темп рождения энтропии на 1 м^2 составит $\sim 3 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Действительно, энтропия

$$S = \frac{dQ}{T}$$

При измерении температуры в энергетических единицах $\theta = kT$, где k – постоянная Больцмана, имеем

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dQ}{dt \cdot \theta} = \frac{1,4 \cdot 10^3}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 3,4 \cdot 10^{-23} \text{ (м}^2 \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

Если учесть, что температура Солнца составляет около $6 \cdot 10^3 \text{ K}$, т.е. в двадцать раз превышает температуру поверхности Земли, и тот факт, что солнечная радиация заключена в очень малом телесном угле, то можно оценить, что доля **солнечной энтропии** в общем производстве составит не более одного процента.

Следует учесть, что не вся энергия переходит в тепло. Часть солнечной энергии перехватывается атмосферой и служит источником формирования воздушных потоков, ветров, облаков, осадков и т.д. Другая часть энергии идет на фотосинтез белков растительным миром, которые в свою очередь служат питанием и поддерживают жизнь животного мира.

Таким образом, наряду с деградацией упорядоченной солнечной энергии и превращением ее в тепло, идет одновременный процесс самоорганизации и усложнения структур окружающей нас Природы. Все процессы развития только потому и происходят, что они сопровождаются мощным процессом роста энтропии за счет уменьшения степени порядка энергии, поступающей от Солнца.

В целом атмосфера и биосфера Земли представляют собой **сложную открытую систему**. Стационарный баланс потоков энергии устанавливается за счет теплового излучения Земли в космическое пространство: на Землю приходит энергия с малой энтропией, а уходит с энтропией намного большей.

Но необратимый процесс возрастания энтропии не идет монотонно во всех составных частях сложной системы. Общий рост энтропии сопровождается процессом создания упорядоченных структур с уменьшением локальных величин энтропии. Именно за счет глобального роста энтропии и возникает возможность локальной организации и развития порядка. Именно за счет общей деградации энергии стал возможен процесс, опять-таки необратимый, встречного развития с уменьшением локальной энтропии и созданием сложно организованной материи.

Для полного понимания необратимости следует учитывать сразу оба процесса: самоорганизацию с небольшим уменьшением энтропии и деградацию порядка с термализацией энергии и рождением энтропии в гораздо более мощном темпе. Полное понимание необратимости невозможно без понимания, как разрушения, так и упорядочения.

Вопросы для самопроверки

- 1 Опишите и изобразите схематично механизм возникновения ячеек Бенара.
- 2 Как можно экспериментально наблюдать эффект Бенара?
- 3 Как связан эксперимент с образованием ячеек Бенара с предсказуемостью и в то же время с непредсказуемостью процессов?
- 4 Каково соотношение между случайностью и определенностью? Приведите примеры.
- 5 Изобразите графически зависимость теплового потока от разности температур.
- 6 Почему ячейки Бенара мы можем считать моделью самоорганизующейся биосферы?
- 7 На что расходуется энергия солнечного излучения, поступающая на Землю?
- 8 Благодаря чему стала возможна жизнь на Земле?
- 9 Почему для существования жизни надо понижать энтропию окружающей среды?
- 10 Что лежит в основе, открытого академиком В. И. Вернадским, закона сохранения биомассы на Земле?
- 11 За счет чего становится возможным процесс создания сложно организованной материи?
- 12 Как связан второй закон термодинамики со способностью к самоорганизации открытых систем?

3.5 Периодические процессы в неравновесных системах

Колебательные явления чрезвычайно широко распространены как в живой, так и в неживой природе. Существует даже такое выражение: «Говорят, что природа не терпит пустоты, но она очень любит ритм и цикличность».

Сложноорганизованные системы, достигая своего развитого состояния, имеют тенденцию к распаду, устойчивость оборачивается вновь неустойчивостью – цикл замыкается.

Открытые системы с сильной нелинейностью своей среды пульсируют. Внимательно оглядевшись вокруг, мы можем увидеть, что ритмичность, пульсации органически присущи Природе живой и неживой: космические пульсары, жизнь – смерть, "волны жизни" популяций, периодичность революций в обществе и науке, возбуждение – торможение в коре мозга и т.д. Весь наш мир подвержен периодическим колебаниям на всех уровнях иерархии.

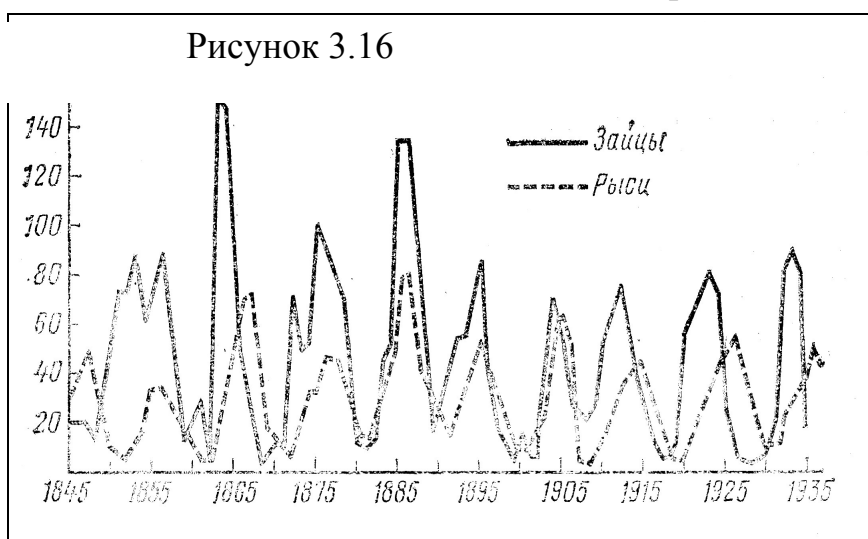
В рассмотренных нами примерах мы отмечали возникновение периодических режимов при потере системой устойчивости, т. е. вдали от положения равновесия. Еще более яркие примеры можно привести из области химии и биологии.

3.5.1 Модель «хищник — жертва» как пример периодических процессов в экологии

До сих пор мы приводили примеры образования *пространственных структур*. Структуры могут образовываться и во времени (*временные*). Наконец, существуют *пространственно - временные структуры*.

Примером *временных* структур может служить эволюция численности зайцев - беляков и рысей, которая характеризуется колебаниями во времени. На рисунке 3.16 показано изменение числа рысей и зайцев-беляков, установленное по числу заготовленных шкурок, полученных компанией «Хадсон Бей» на протяжении 90 лет.

Количественные изменения популяции определяются многими факторами, однако, для качественного объяснения временной корреляции на рисунке 3.16



можно ограничиться одним наиболее существенным фактором.

Рыси питаются зайцами, а зайцы поедают растительный корм. Возрастание числа зайцев приводит к росту запасов доступной пищи у рысей, поэтому они начинают интенсивно размножаться и их число увеличивается.

На каком-то этапе рысей становится так много, что уничтожение зайцев происходит очень быстро.

Число зайцев начинает убывать. Запасы пищи у рысей уменьшаются, и соответственно уменьшается их численность. В результате число зайцев увеличивается. Рыси снова начинают размножаться, и все повторяется сначала.

Рассмотренный биологический пример известен в литературе под названием *процесса «хищник - жертва»*, или *процесса Лотки – Вольтерра*. Модель Лотки - Вольтерра описывает не только колебания популяций в экологии, она является также моделью незатухающих концентрационных колебаний в химических системах.

В науке часто встречается, что разные явления математически описываются одинаково. Говорят об изоморфизме уравнений и о структурном изоморфизме явлений. Это происходит потому, что закономерностей, а, следовательно, и моделей значительно меньше, чем явлений.

Конечно, модель Лотки – Вольтерра является идеализацией, такой же, как, например, математический маятник без затухания. Однако от этого ее значение не уменьшается. С термодинамической точки зрения модель Лотки – Вольтерра интересна тем, что описываемый ею процесс занимает промежуточное положение между устойчивым стационарным состоянием с минимальным производством энтропии и периодическим процессом с предельным циклом.

Предельным циклом называется изолированная замкнутая траектория C , обладающая тем свойством, что все другие траектории в ее окрестности являются спиралями, закручивающимися в направлении C .

Пространство, в котором существует траектория C , это в данном случае пространство концентраций или численностей популяций (**фазовое пространство**).

Если концентрации или численность популяций зависят от времени, то, исключая время, можно найти связь между концентрациями. Геометрически эта связь изображается в виде траектории в фазовом пространстве, перемещение по которой соответствует эволюции системы во времени. Говорят о **фазовом портрете системы** (см. также раздел 2.1.2).

В устойчивом стационарном состоянии произвольная флуктуация затухает, и система возвращается в первоначальное стационарное состояние, как в режиме теплопроводности на кривой I (рисунок 3.15). В случае **предельного цикла** система из любого состояния приближается со временем, к такому периодическому движению (предельному циклу), характеристики которого определяются свойствами самой системы.

Для процесса Лотки – Вольтерра характерно состояние **нейтральной устойчивости**. Здесь нет механизма, обеспечивающего распад флуктуации, поэтому и нет избранной траектории, к которой стремилась бы система. Система находится на границе устойчивости. Любое малое возмущение достаточно для изменения траектории. На фазовой плоскости концентраций стационарное состояние, соответствующее средним концентрациям, окружено бесконечным множеством замкнутых кривых, циклов, каждый из которых реализуется при подходящих начальных условиях и характеризуется своим периодом вращения.

В результате наложения малых возмущений система непрерывно «путешествует» по орбитам с различными частотами.

Таким образом, колебания Лотки – Вольтерра описывают *обычный шум*; имеется континуум амплитуд и периодов. С течением времени этот шум затихнет, так как возможны флуктуации, при которых «жертвы» случайным образом вымрут. В этом случае у «хищников» нет шансов выжить.

С точки зрения неравновесной термодинамики процесс Лотки – Вольтерра интересен тем, что происходит в системе, где *нарушена линейная связь потоков и сил*. Термодинамическая сила - для реакций это химическое средство - в схеме Лотки – Вольтерра равна бесконечности.

Система как бы «бесконечно далеко удалена» от состояния равновесия. Вместе с тем система еще не перешла в неустойчивое состояние.

На рис. 3.15 это состояние соответствует точке излома. Говорят о колебаниях на термодинамической ветви 1 в отличие от ветви 2, которая соответствует образованию новой структуры за границей устойчивости термодинамической ветви.

Вопросы для самопроверки

- 1 Что представляет собой процесс «хищник - жертва» (процесса Лотки – Вольтерра)?
- 2 Дайте определения предельного цикла, фазового пространства, фазового портрета системы. Приведите примеры.
- 3 Что означает состояние нейтральной устойчивости?

3.5.2 Химические часы (реакция Белоусова - Жаботинского).

Интерес к химическим колебаниям всегда определялся надеждой понять механизм ряда периодических биологических процессов.

Некоторые ранние сообщения о колебаниях концентрации не принимались в расчет, потому, что такое поведение многими считалось несовместимым с термодинамикой. Вот почему сообщения Брэя в 1921 г. и Белоусова в 1959 г. были встречены скептически.

Хотя это и верно, что колебания степени полноты реакции относительно его *равновесного* значения нарушают второе начало термодинамики, колебания же концентрации относительно *неравновесного* значения вовсе его не нарушают. Когда было осознано, что система вдали от термодинамического равновесия может проявлять колебания, интерес к этим и другим реакциям резко возрос и привел к широким исследованиям диссипативных структур в химических системах.

В химических гетерогенных системах был обнаружен специфический тип самоорганизации, приводящий к *периодическому изменению концентрации реагирующих веществ*, причем эти изменения происходили как во времени, так и в пространстве.

Таким образом, и в неравновесной химической системе стационарное состояние может терять устойчивость, в результате чего возникают концентрационные колебания жидкости, приводящие к изменению ее окраски.

Наиболее известный пример химической неустойчивости — реакция Белоусова—Жаботинского, получившая название *химических часов*, так как изменение окраски смеси происходит через правильные промежутки времени.

Сама реакция Белоусова - Жаботинского была открыта Б. П. Белоусовым в 1951 г. Существенный прогресс в понимании механизма реакции начался с появлением работ А. М. Жаботинского в 1964 г. С тех пор изучение этого класса реакций только набирает темп.

Любопытно отметить, что первое сообщение Б. П. Белоусова об этой реакции, посланное в 1951 г. в один из химических журналов, было отвергнуто. В отзыве говорилось, что публиковать работу не следует, потому что описанная в ней реакция невозможна. Такая же судьба постигла и второе сообщение, направленное в печать в 1957 г. Лишь в 1959 г. в «Сборнике рефератов по радиационной медицине», Б. П. Белоусов опубликовал краткую версию своей статьи.

На рисунке 3.17 представлено периодическое изменение окраски жидкости (а), обусловленное периодическим изменением содержания Ce^{4+} в процессе реакции (б).

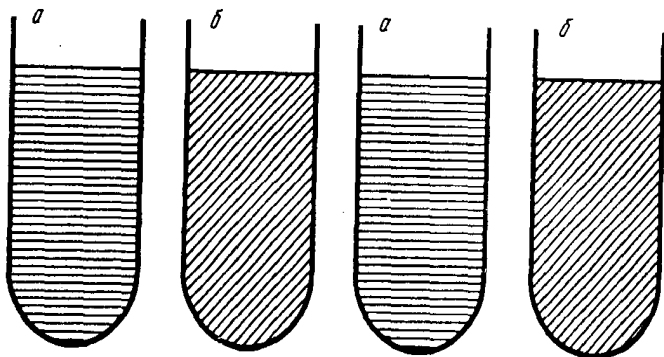
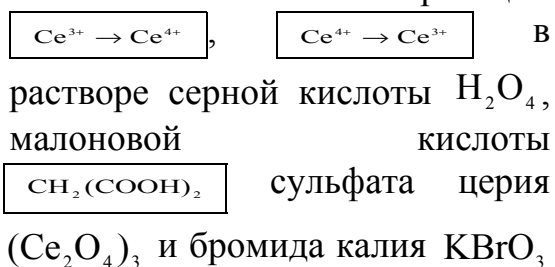


Рисунок 3. 17

В термостатированной колбе исследуются окислительно-восстановительные реакции



При добавлении в раствор индикатора окислительно-восстановительных реакций (ферроина) можно следить за ходом реакции по изменению цвета или более точно по спектральному поглощению.

При достаточно высокой концентрации веществ, участвующих в реакции, наблюдаются весьма необычные явления. Цвет раствора периодически (при определенных концентрациях, например, каждые четыре минуты) меняется от **красного** (избыток Ce^{3+}) до **синего** (избыток Ce^{4+}).

Сегодня известны много разновидностей этой реакции с другими изменениями цветов.

Изменение окраски определяется изменением заряда иона металла. Такие периодические колебания можно наблюдать примерно в течение 30 минут.

Так как реакция идет в замкнутой системе, система, в конце концов, приходит в однородное равновесное состояние. Можно сказать, что химический «организм» умирает, задушенный избытком энтропии, которую нет возможности выбрасывать в окружающую среду.

Кривая изменения поглощения света показывает, что имеют место типичные *релаксационные колебания*, т. е. колебания, форма которых сильно отличается от синусоидальной.

Явление пространственно – временной упорядоченности представляет собой *автоволны и автоколебания*, которые поддерживаются оттоком энергии из системы. Реакция Белоусова – Жаботинского демонстрирует колебания большого разнообразия и сложности, включая даже хаос. В хаотических системах сколь угодно близкие начальные значения экспоненциально расходятся; система проявляет апериодическое поведение.

Реакция Белоусова - Жаботинского - это пример системы, функционирующей *за границей устойчивости термодинамической ветви*. Экспериментально было показано, что при одних и тех же условиях концентрационные колебания в реакции Белоусова - Жаботинского полностью воспроизводятся по амплитуде, форме и частоте.

Это свидетельствует о том, что они соответствуют *предельному циклу* около неустойчивого стационарного состояния, неустойчивого, так как колебания рано или поздно прекращаются.

Таким образом, из какого бы состояния ни началось движение, конечным состоянием будет всегда одна и та же периодическая траектория в пространстве концентраций.

Поэтому в противоположность идущим в колебательном режиме химическим реакциям типа Лотки – Вольтерра, частота колебаний *этих* реакций является однозначной функцией макроскопических переменных, таких, как концентрация компонентов системы и ее температура.

Течение химической реакции становится когерентным во времени. Таким образом, химическая реакция превращается в *химические часы*.

Вопросы для самопроверки

- 1 Почему реакция Белоусова—Жаботинского, получила название «химические часы»?
- 2 Какие окислительно-восстановительные реакции исследовались в «химических часах»?
- 3 Какие необычные явления наблюдались при достижении высокой концентрации веществ, участвующих в реакции?
- 4 Как объясняется периодическое изменение окраски в ходе реакции?
- 5 Что такое релаксационные колебания?

3.5.3 Примеры самоорганизации диссипативных структур в биологии

Реакция типа Белоусова—Жаботинского дает представление о механизмах пространственной организации и в живой возбудимой биологической ткани.

Отметим принципиальную разницу между механическими свободными колебаниями маятника (консервативная система) и химическими часами (диссипативная система).

В первом случае, при внешнем воздействии увеличивается амплитуда и, незначительно, период колебаний маятника. Во втором случае, не изменяются ни период, ни амплитуда колебаний цвета в химических часах.

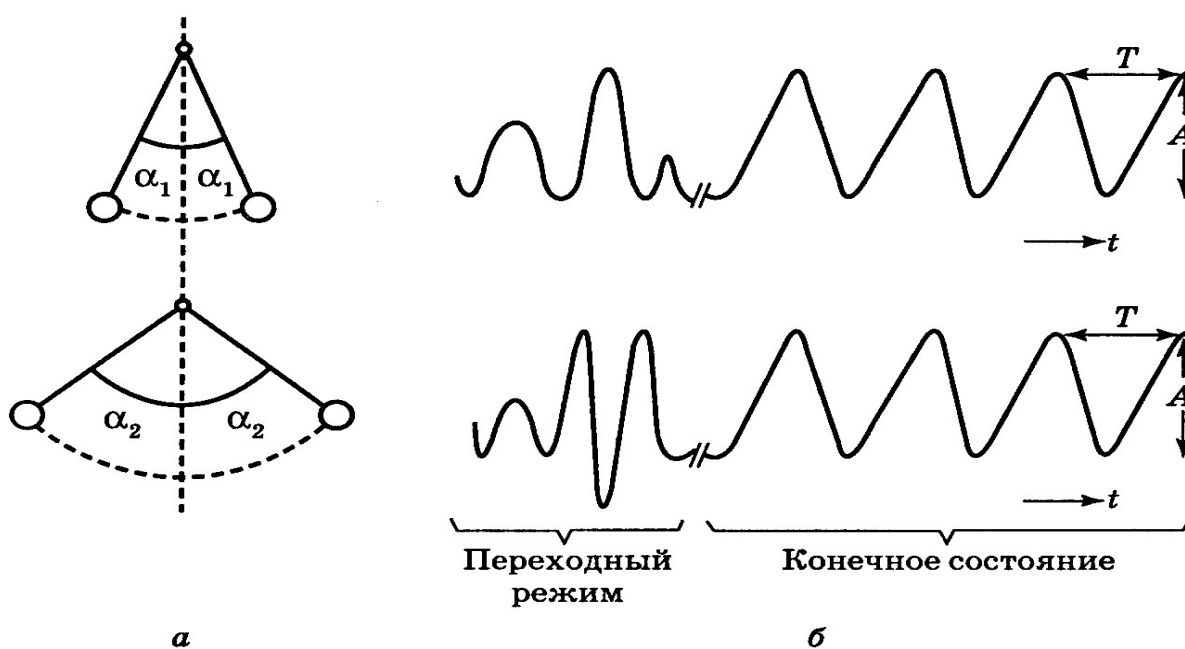


Рисунок 3.18

Эта *устойчивость системы*, ответственная за воспроизводимость событий, чрезвычайно важна.

Всем известен такой «маятник», как сердце. Его биения у человека происходят более или менее регулярно: 60 – 80 ударов в минуту. Нарушение ритма всегда чревато тяжелыми последствиями для здоровья человека.

Такое нарушение, как фибрилляция (неспособность совершать колебания, захватывающие все сердце в целом), часто приводят к смерти. Если бы наше сердце работало, как механический маятник, чутко реагируя на малые внешние воздействия, то ни одно существо, имеющее сердце, не смогло бы даже родиться.

Таким образом, биение сердца относится к тому же классу явлений, что и колебания в реакции Белоусова—Жаботинского. К тому же классу относятся любые ритмические явления в природе (от цикла клеточного деления до изменения яркости переменных звезд – цефеид).

Глобальный вывод из анализа биологических ритмов и болезней человека, сделанный на основе неравновесной динамики, связан с утверждением, что причины болезней не в инфекционных патогенах, а в нарушении временной организации биологических подсистем.

В неравновесной системе принципиальное значение приобретает *временной ход событий*. Следует различать обычное непрерывное время как усредненное, которое мы измеряем по часам, и локальное, системное, дискретное время, которое определяет жизненный цикл данной системы.

В живых системах это "*биологическое время*". Каждая система в мире развивается в своем временном темпе. В книге Гласса и Мэки «От часов к хаосу. Ритмы жизни» приведены примеры *биологических часов*. Чувство времени у многих биологических объектов (начиная от простейших, заканчивая человеком) хорошо известно. Точность этих часов поражает воображение, она достигает нескольких секунд в сутки!

Один из примеров образования пространственных структур в сложных системах представляет нам жизненный цикл слизевика (гриб) *Dictyostelium discoideum* (рисунок 3.19).

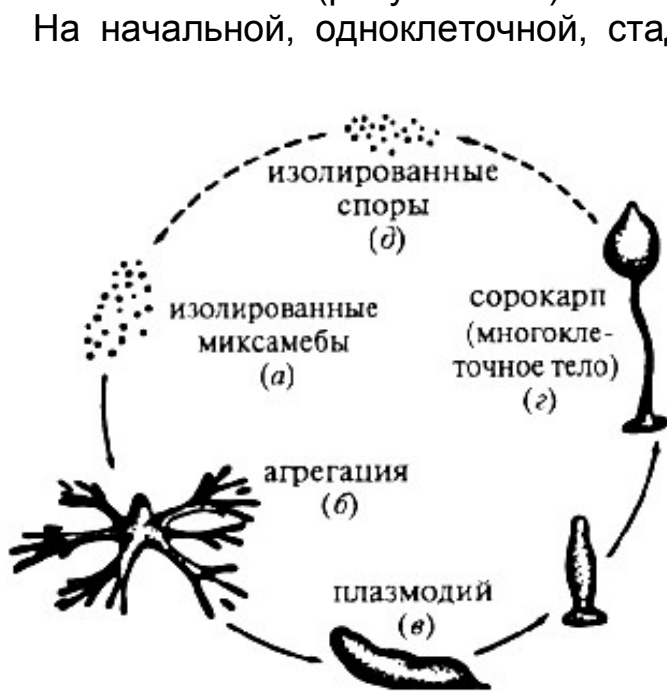


Рисунок 3.19

На начальной, одноклеточной, стадии (а) присутствуют изолированные миксамебы. Они движутся в окружающей среде, поглощая пищу (например, бактерии) и размножаются клеточным делением. В глобальном масштабе миксамебы образуют однородную систему, поскольку их плотность (число клеток на квадратный сантиметр) можно считать везде постоянной.

Предположим теперь, что миксамебы голодают. Индивидуальные клетки гриба

не погибают от голода. На появившееся ограничение миксамебы реагируют, агрегируя к некоторой особи, функционирующей как центр (б).

Начальная гомогенность биосистемы нарушается; пространство структурируется. Возникает многоклеточное тело, псевдоплазмодий (в), который способен мигрировать как единое целое (предположительно, в поисках более благоприятных по температуре и влажности условий).

И, наконец, псевдоплазмодий созревает в сорокарп (г), в результате дифференцировки которого возникают клетки двух типов: одни образуют центральную ножку, другие плодовое тело со спорами. Споры рассеиваются (д) в окружающей среде и при благоприятных условиях развиваются в миксамебы: жизненный цикл гриба повторяется.

Рассмотрим стадию агрегации более подробно. В условиях голодания некоторые клетки начинают подавать сигналы, синтезируя и выделяя во внешнюю среду химическое вещество – циклический аденозинмонофосфат (цАМФ). Синтез и выделение цАМФ происходит периодически, как в химических часах – реакции Белоусова – Жаботинского, с четко определенным периодом в данных экспериментальных условиях. Выделенный клетками – «сигнальщиками» цАМФ диффундирует во внеклеточную среду и достигает поверхности соседних клеток. После этого происходят события двоякого рода.

Во-первых, соседние клетки совершают ориентированное перемещение, называемое **хемотаксисом**, в сторону областей с более высокой концентрацией цАМФ, т. е. в направлении к клеткам – сигнальщикам. Перемещение порождает перераспределение клеточной плотности, напоминающее волновой фронт.

Во-вторых, процесс агрегации ускоряется способностью клеток, до которых дошел сигнал, усиливать этот сигнал и передавать в окружающую среду. Это позволяет популяции, контролирующей обширную территорию, образовывать многоклеточное тело (псевдоплазмодий), состоящий из $\sim 10^5$ клеток.

Таким образом, отклик на ограничение голодом порождает новый уровень организации, возникающий в результате согласованного поведения большого числа клеток и позволяющий организму гибко реагировать на неблагоприятную внешнюю среду.

Похожий механизм выживания, основанный на самоорганизации, присутствует и у популяции коллективных амёб. Они живут как отдельные клетки. При недостатке пищи быстро объединяются в многоклеточный организм. Для этого наиболее голодная группа клеток становится источником спиральных волн. Амёбы испускают специальное вещество – морфоген, который распространяется по спирали и синхронизирует движение остальных клеток, которые начинают двигаться по спирали. В центре спирали вырастает плодовое тело на ножке. До исчерпания пищи оно успевает дать споры. Если условия ухудшаются резко и нет времени для образования единого организма, возникает несколько мелких плодовых тел. Популяция не погибает.

Основная отличительная особенность систем, в рассмотренных выше примерах, заключается в возможности усиления при определенных условиях малых флуктуаций; именно это и делает системы неустойчивыми. Причиной, по которой в такой системе развиваются неустойчивости, часто служат автокаталитические процессы, при протекании которых системы переходят в состояния с организацией, явно отличающейся от исходной.

Таким образом, здесь выполняется парадигма «порядок через флуктуации».

Одним из следствий существования самоорганизации диссипативных структур в человеческом организме является феномен высокой несущей способности его позвоночника.

Известно, что позвоночник, обеспечивая статическую и динамическую устойчивость туловища человека, находится в сложной кинематической связи с массой головы, грудной клетки, тазовой области, конечностей и мышечной системы. Помимо этого, волнообразующая форма позвоночного столба в совокупности с упругодеформируемыми свойствами тел позвонков и межпозвонковых дисков отвечают требованиям совершенного опорно-амортизационного биомеханического устройства.

Однако значительная доля потенциала несущей способности позвоночника обусловлена внутренней структурой элементов его сегментов, характеризующейся сочетанием как компактных (сплошных), так и пористо-проницаемых, содержащих жидкость деформируемых сред.

Отсюда возникает свойственная биологическим средам *особенность реакции системы* «позвонок - межпозвонковый диск - позвонок» (рисунок 3.20) при высоких перегрузках. Она обусловлена «вводом» в действие при пороговых условиях «насосного» механизма. Благодаря этому обеспечивается высокоинтенсивное поглощение значительного количества энергии при перегрузках за счет процесса диссипативного структурообразования в трабекулярном пространстве изолированного позвонка.

Статистика анализа результатов натуральных испытаний и клинических обследований позвоночника показала, что механические разрушения фиброзного кольца диска (представляющую упруговязкую среду, армированную послойно в радиальном направлении коллагеновыми волокнами под углом примерно 30°

к горизонтальной плоскости) не наблюдаются даже при очень высоких перегрузках.

На рисунке 3.20 представлено сечение сегмента позвоночника с насосным

механизмом функционирования при нагрузке (а) и разгрузке (б).

При этом 1 — тело позвонка; 2 — трабекулярное пространство позвонка; 3 — кортикальная кость позвонка; 4 — пластинка межпозвонкового диска; 5 — фиброзное кольцо межпозвонкового диска; 6 — пульпозное ядро.

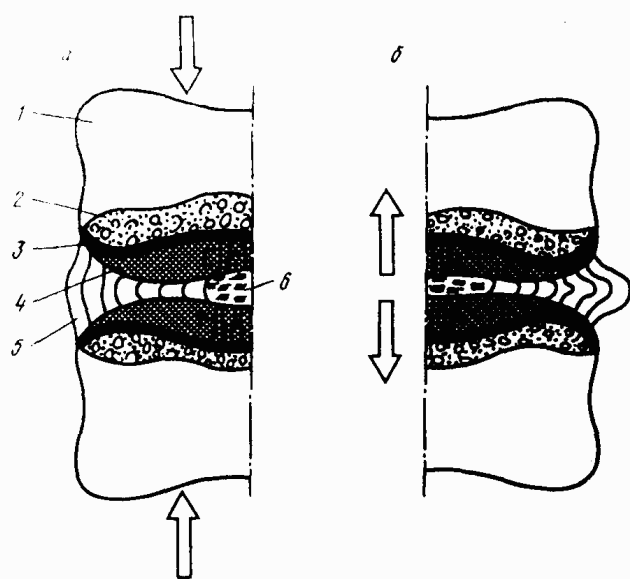


Рисунок 3.20

При пороговых перегрузках возникает кооперативное взаимодействие реакции пульпозного ядра и внешней нагрузки, приводящее к раскрытию питательных каналов. Это обеспечивает спонтанный высокоскоростной ток пульпозной жидкости в трабекулярное пространство, сопровождаемый генезисом диссипативной структуры внутреннего порового скелета позвонка.

При этом образующаяся диссипативная структура способна обеспечить работоспособность позвонка при значительных избыточных давлениях. Управляющим синергетическим параметром в данном процессе служит разность давлений, определяющая скорость течения пульпозной жидкости. Переход к неустойчивому току жидкости соответствует точке бифуркации, контролируемой числом Рейнольдса.

Другим примером самоорганизации диссипативных структур в человеческом организме является образование в мозгу упорядоченных структур при восприятии мысли. С точки зрения Ю.Л. Климонтовича, это состояние отвечает переходу от менее упорядоченного состояния мозга к более упорядоченному.

Вопросы для самопроверки

- 1 Приведите примеры самоорганизации диссипативных структур в биологии, которые относятся к тому же классу явлений, что и колебания в реакции Белоусова—Жаботинского.
- 2 В чем принципиальное различие между механическими свободными колебаниями маятника и химическими часами?
- 3 Что такое «биологическое время»? «биологические часы»?
- 4 Объясните образование пространственных структур в сложных биологических системах на примере жизненного цикла слизевика и коллективных амёб.
- 5 Какой процесс называется хемотаксисом?
- 6 Какова роль малых флуктуаций в процессах самоорганизации?
- 7 Что является причиной развития неустойчивости в самоорганизующихся системах?
- 8 Что означает выражение «порядок через флуктуации»?
- 9 Почему механические разрушения фиброзного кольца диска не наблюдаются даже при очень высоких перегрузках?
- 10 Что служит управляющим синергетическим параметром в данном процессе?

3.6 Самоорганизации диссипативных структур в материаловедении

Обратимся теперь к материаловедению. Такие понятия как флуктуации, диссипативные структуры и самоорганизация играют существенную роль в подлинной революции, происходящей в настоящее время в материаловедении.

3.6.1 От дислокационного к фрактальному материаловедению

Спонтанное образование диссипативных структур, предопределяя нарушение симметрии, возможно только в открытых системах, обменивающихся энергией и веществом с окружающей средой. Этот феномен привлек в настоящее время внимание специалистов различных научных направлений — физиков, химиков, биологов и т.д.

Технологов и материаловедов явление самоорганизации диссипативных структур интересует, прежде всего, с точки зрения открывающейся возможности получения *новых материалов* с использованием *нетрадиционных технологий*.

Это направление стало особенно актуальным с развитием в физике твердого тела *теории фракталов и фрактальной размерности*.

Понятие фрактал (от лат. *fractus* – расколотый, раздробленный, состоящий из фрагментов) ввел в 1975 году французский ученый Бенуа Мандельброт для обозначения нерегулярных, но самоподобных структур с *дробной* (нецелой) размерностью.

Таким образом, фрактальная размерность отличается от евклидовой целочисленной размерности (0, 1, 2, 3) дробностью размерности. Хотя теория дробной размерности была разработана в математике еще в 20-е годы, однако в физику эти представления вошли недавно. Рождение фрактальной геометрии связано с выходом в 1977 году книги Мандельброта «Фрактальная геометрия природы». Позднее Мандельброт дал такое определение фрактала: «Фракталом называется структура, состоящая из частей, которые в каком-то смысле подобны целому».

Оказалось, что диссипативных структуры, самоорганизующиеся в неравновесных, нелинейных системах, можно количественно описывать фрактальной размерностью.

Следует отметить, что концепция фракталов пока еще не нашла должного практического отражения в исследованиях материаловедов в силу своей относительной новизны. Сложилась ситуация подобная введению представлений о дислокациях. Известно, что длительное время в материаловедении концепция дислокаций не находила признания. Вероятно, переход к новым представлени-

ям требует временного интервала, в течение которого идея становится прозрачной.

Представления о дислокациях, как о линейных дефектах кристаллической решетки, были введены в 20-30-х годах XX века для объяснения низкой прочности реальных кристаллов по сравнению с теоретической, рассчитанной на основе учета сил межатомной связи в идеальном кристалле.

Однако осознание фундаментальной значимости новых представлений для развития материаловедения пришло лишь через 20 лет, после того как на основе дислокационной теории были раскрыты не только природа низкой прочности реальных кристаллов, но и нашли объяснения множество феноменов, сопровождающих пластическую деформацию (зуб текучести, эффект Портовена — Ле Шателье, стадийность пластического течения, наличие пороговых дислокационных субструктур и другие).

К 60-70 годам в физике твердого тела сформировалось новое научное направление — «физика дефектов в кристаллах», приведшее к развитию **дислокационного материаловедения**. На базе этого направления были созданы новые технологические методы управления свойствами металлов и сплавов путем изменения их дислокационной структуры с помощью комбинации теплового и механического воздействия. Это позволило получить пространственно-упорядоченную субструктуру.

Успехи современного материаловедения в значительной степени связаны с установлением зависимости свойств материалов от их состава, способов получения и обработки.

Обобщение большого экспериментального массива исследований фазовых равновесий, изменений свойств и их зависимостей от состава позволило в свое время Н.С. Курнакову выделить самостоятельный раздел общей химии, который он назвал **физико-химическим анализом материалов**. Предметом физико-химического анализа являются исследования фазовых диаграмм равновесий, количественное истолковывание диаграмм «состав — свойство» и установление количественных взаимосвязей между особенностями межмолекулярных взаимодействий и топологий микро-, мезо-, и макроструктуры материалов.

Управление свойствами материалов традиционно базируется на триаде Курнакова: **состав — структура — свойства**. Изменение микроструктуры осуществляется не только путем изменения химического состава, но и путем целенаправленного введения различными приемами препятствий для движения дислокаций.

Таким образом, до недавнего времени проблема решалась на базе **дислокационного материаловедения** и на основе **законов равновесной термодинамики**, установленных для **изолированных систем**, т. е. для таких систем, которые не допускают переноса энергии и вещества через свои границы.

Развитие физики твердого тела в последние три десятилетия привели к важным открытиям и формированию новой парадигмы управления свойствами материалов **путем управления фрактальной мезоструктурой**. Новая парадигма связывает свойства материалов не с исходной микроструктурой, а **динамической мезоструктурой**, самоорганизующейся в неравновесных условиях.

Динамика трансформации старой структуры, потерявшей устойчивость, в новую контролируется принципами синергетики. Система в состоянии неравновесности способна к самоорганизации диссипативных структур и к самовыбору оптимальной фрактальной структуры, необходимой для дальнейшего функционирования системы как целой.

Использование принципов синергетики и теории фракталов позволяет устанавливать связь между процессами, протекающими на *различных масштабных уровнях (микро, мезо, макро)*. Как известно, линейная механика разрушения рассматривает только заключительный этап эволюции системы - разрушение.

Физическая мезомеханика структурно-неоднородных сред акцентирует свое внимание на кооперативном взаимодействии процессов пластической деформации и разрушения на различных масштабных уровнях с введением адекватного для каждого уровня математического аппарата. Установлено, что пластическое течение происходит одновременно на нескольких уровнях, причем *трансляция* на одном уровне, обязательно сопровождается *поворотом* на более высоком уровне и наоборот.

Количественный анализ мезоструктур требует применения подходов фрактальной геометрии, позволяющей устанавливать взаимосвязь между процессами самоорганизации фрактальных мезоструктур со свойствами материалов.

Понимание фрактальной природы самоорганизации дислокационных структур позволило перейти от *дислокационного* к *фрактальному материаловедению*.

Дислокационное материаловедение определило принципы управления свойствами материалов путем воздействия на элементы структуры, отвечающие *микроуровню* (дислокации).

Фрактальное материаловедение ставит своей задачей на основе подходов синергетики и теории фракталов разработать принципы управления свойствами материалов путем формирования пространственно-упорядоченных самоподобных структур на *мезоуровне*.

Необходимо акцентировать внимание на том, что создание гетерофазных полупроводников с фрактальной на атомном уровне структурой уже привело к прорыву в получении полупроводников с уникальными свойствами, завершившимся присуждением Ж.И.Алферову Нобелевской премии. Это означает, что путь создания материалов с управляемой фрактальной структурой будет в XXI веке приоритетным.

В силу сказанного, реальной представляется возможность установления связи между составом, фрактальной структурой и свойствами материала. Это ставит задачу развития фрактального материаловедения, учитывающего самоорганизацию диссипативных структур, отражающую способность системы приспособляться к внешним условиям воздействия путем реализации обратных связей.

Согласно современным представлениям, в электронной структуре металла и сплава уже заложен генетический код, осуществляющий приспособление системы к внешнему воздействию. Задача управления свойствами сплавов и получение материалов с заданными свойствами сводится к отысканию способов целенаправленного усиления обратных связей. Указанная проблема сама по себе достаточно сложна и требует объединения физиков, химиков, механиков, материаловедов и технологов.

Как отметил Г.Р. Иваницкий, в наших знаниях имеется пробел, не позволяющий понять единую картину мира. Объединение подходов неравновесной динамики и теории фракталов повысит наши познания сложного.

Вопросы для самопроверки

- 1 Что такое фрактал? Кто и с какой целью ввел понятие фрактала?
- 2 Что такое дислокация? Какие явления смогла объяснить дислокационная теория? Какое научное направление привело к развитию дислокационного материаловедения?
- 3 На чем базируется управление свойствами материалов в дислокационном материаловедении? С чем связывает свойства материалов новая парадигма?
- 4 Каковы цели и задачи дислокационного материаловедения? фрактального материаловедения?

3.6.2 Экстремальные технологии и новые материалы.

Подходы синергетики и теории фракталов являются основой для решения проблемы получения материалов с заданными свойствами, разработки новых технологических процессов и многих других прикладных проблем физики.

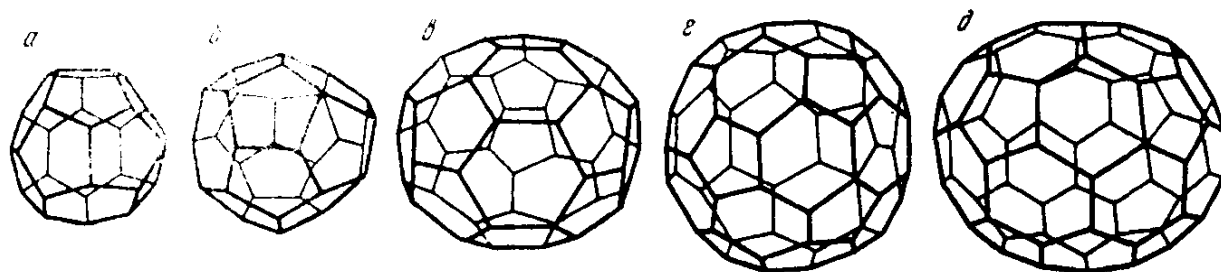
Применение принципов синергетики и теории фрактальных структур дает возможность ввести в этот анализ степень неравновесности системы и описать эволюцию процессов самоорганизации структур.

Типичными примерами *сильно неравновесных материалов* служат такие материалы, как квазикристаллы, высокотемпературные сверхпроводники, полупроводниковые гетероструктуры и сверхструктуры и т. д.

В качестве примера высокоорганизованной стабильной структуры приведем, недавно открытые, шароподобные кластеры поликристаллического углерода – *фуллерены*.

В начале 1991 г., после открытия явления сверхпроводимости при $T > 33\text{K}$ поликристаллического C_{60} , легированного атомами щелочных металлов,

стабильные кластеры углерода (C_{60} , C_{120} , C_{76} , C_{84}) оказались в центре исследования. Структура фуллерена состоит из пяти – и шестиугольных колец углерода. Обнаружено, что структура кластера C_{60} характерна для самоорганизующихся в пламени органических соединений (сажи).



Структура фуллеренов представлена на рисунке 3. 21. При этом число атомов углерода в фуллерене равно: а —28; б—32; в —50; г —60; д —70 .

Рисунок 3.21

Поскольку самоорганизация структур в открытых системах происходит тогда, когда внешние силы и потоки энергии (вещества) превышают пороговые значения, т.е. в сильнонеравновесных условиях, то технологии, основанные на явлениях самоорганизации структур, можно отнести к *экстремальным*.

Такие технологии получили широкое развитие в металлургии и металлообработке, однако теоретические основы управления структурой и свойствами материалов до недавнего времени базировались главным образом на принципах равновесной термодинамики. Новые технологии позволяют создавать материалы, находящиеся вдали от состояния равновесия, при этом совершенно неприемлемым становится применение фазовых диаграмм.

В условиях бифуркационной неустойчивости элементов структуры anomalно возрастают коэффициенты диффузии и самодиффузии веществ. Комплексное легирование в сочетании с термомеханическими условиями воздействия на металл позволяют получать необходимые свойства сплавов в твердом состоянии.

Примерами таких новых технологий, повышающих степень неравновесности системы, являются лазерное облучение и облучение различными частицами, ионная имплантация, инъекционная и ультразвуковая обработка расплавов, сверхбыстрое охлаждение жидкого металла (аморфные сплавы), сварка металлов взрывом, электростимулированная прокатка, самораспространяющийся высокотемпературный синтез получения материалов на основе карбидов и интерметаллидов для космической техники и др.

В настоящее время широкое применение получили материалы сложного строения – *композиты*, удовлетворяющие одновременно весьма различным требованиям. При этом приходится контролировать создаваемый материал от атомного до микрометрового масштаба. В создании подобных композитных ма-

териалов как очень ценный союзник технолога действует «самоорганизация» материи.

Многие материалы используются в весьма жестких условиях. Под воздействием деформаций, коррозии, облучения и т. д. поведение дефектов обретает сложный характер, хорошо описываемый уравнениями типа «реакция + диффузия», и поэтому дефекты могут организовываться в геометрически правильные структуры, что не может не сказываться на свойствах материала.

Хорошо известно, что точечные дефекты играют основополагающую роль во всех макроскопических свойствах материалов, связанных с механизмами диффузии атомов и электронными свойствами. Линейные дефекты, или дислокации, являются основными элементами, определяющими пластичность, прочность и разрушение.

Индивидуальные дефекты в твердых телах сейчас исследуются на весьма высоком уровне, и, несмотря на это исследования *коллективного поведения дефектов в неравновесных условиях* делают лишь свои первые шаги. Тем не менее, в последние годы достигнут существенный прогресс в изучении динамики дислокаций и пластических неустойчивостей, в связи с чем приобрела важное значение *теория нелинейных явлений*.

В эстафетную цепочку развития материалов «*конструкционные*» «*функциональные*» «*композиционные*» сейчас добавляется новое поколение материалов, названных японскими исследователями «*интеллектуальными*», с функциями, подобными функциям живых организмов.

Такие материалы еще не созданы, но эта проблема может быть решена при использовании междисциплинарного подхода и объединении ученых различного профиля. В отличие от традиционных новое поколение материалов должно быть наделено «интеллектом». Такой материал в процессе службы способен к самодиагностике различных дефектов, их устранению и выдаче информации о сроке службы материала для предотвращения аварии.

Представления об интеллектуальных материалах предполагают, что такой материал способен осуществлять сенсорную, процессорную и исполнительную функции в процессе его работы в конструкциях или других объектах. Это означает, что разработки материалов нового поколения, которые явятся материалами XXI века, требуют использования теории информации.

Решение проблемы включает установление связи между функциями и механизмами структурных преобразований на различных масштабных уровнях в условиях неравновесности.

Очевидно, что без междисциплинарного подхода к проблеме с привлечением специалистов в области математики, информатики, фрактальной физики, синергетики, материаловедения и др. проблему решить трудно.

Известно, что при создании функциональных материалов необходима информация о взаимосвязи между структурными изменениями и выраженными ими функциями. Создание интеллектуальных материалов задача неизмеримо более сложная, так как требуется введение различных взаимосвязанных скоординированных функций подобно живому организму.

Техническое решение этой проблемы связано с разработкой *интеллектуальных технологий*. В них ключевым является информационный блок, встроенный в технологическую цепочку синтеза или обработки материала.

Развиваемое в настоящее время новое научное направление в материаловедении – фрактальное материаловедение – связывает свойства материала с их фрактальной (мультифрактальной) структурой, самоорганизующейся вблизи неравновесных фазовых переходов, и учитывает информационные свойства фрактальных структур.

Есть основания ожидать, что введение в технологическую цепочку информационного блока, отслеживающего эволюцию фрактальной структуры *in situ* при синтезе и обработке материалов, позволит осуществить прорыв в синтезе интеллектуальных материалов.

В связи с этим уместно привести следующее высказывание «...река знаний действительно распадается на все большее число рукавов и протоков, но это не приводит к их усыханию, ибо непрерывно идет обратный процесс». В реке знаний появились новые протоки – синергетика и представление о фракталах. Их объединение сулит прорыв в науке и технике.

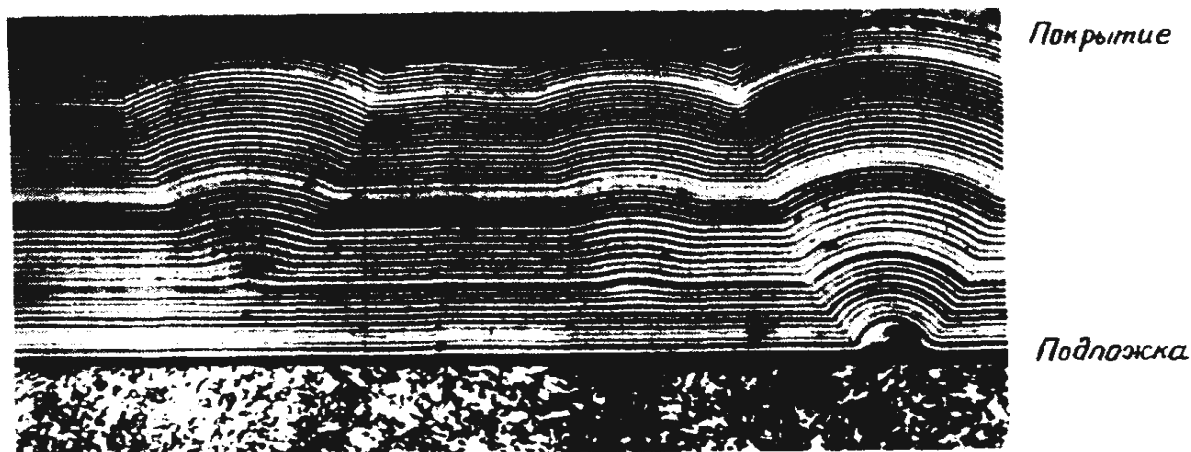
Вопросы для самопроверки

- 1 Приведите примеры материалов, полученных в сильно неравновесных условиях.
- 2 Какие технологии называются экстремальными? Приведите примеры таких технологий.
- 3 Какие материалы называют композитными? интеллектуальными?
- 4 Как влияют точечные и линейные дефекты на свойства материалов?
- 5 Какие функции должны осуществлять интеллектуальные материалы в процессе работы в конструкциях или других объектах?

3.6.3 Получение пленок и слоистых покрытий в неравновесных условиях

Другим характерным примером самоорганизации ритмически повторяющихся структур служат *слоистые покрытия* со строго определенными размерами слоев.

Структура покрытия, представленная на рисунке 3.22, обусловлена ритмическим повторением реакции при пиролитическом хромировании изделия



путем разложения паров металлорганического соединения и осаждения их на нагретую стальную подложку.

Рисунок 3.22

Строгая повторяемость слоев и постоянство их толщин указывает на самоорганизованность структурообразования, которая возможна только в условиях, когда движущей силой процесса является стремление системы к минимуму

производства энтропии.

Структурообразование носит автоколебательный характер, а параметром порядка является теплопроводность среды. Это определяет чередование структур хромокарбидного соединения от близкого к аморфным (белые слои) к кристаллическим (черные слои).

На рисунке 3.22 представлена самоорганизованная структура покрытия, полученного при пиролизе хроморганической жидкости при плавном повышении температуры от 400°С до 600°С в течение 120 мин.

Технологические процессы осаждения неорганических покрытий и пленок из паровой фазы при разложении металлорганических соединений представляют большой интерес. Такие процессы позволяют относительно просто создавать неравновесные условия, обеспечивающие самоорганизацию структур и, как следствие этого, получение покрытий с многообразными механическими (коррозионная стойкость, высокое сопротивление эрозии, износостойкость и др.) и особыми физическими свойствами (полупроводниковыми, сверхпроводящими, диэлектрическими и другими свойствами).

Теоретические основы процесса образования пленок и покрытий при *термораспаде* металлорганических соединений развиты Домрачевым с сотрудниками. Ими показано, что осаждение покрытий из паровой фазы является сложным многостадийным процессом, включающим стадии, которые контролируются явлениями массо- и теплопереноса, адсорбции и десорбции, соб-

ственно стадию химической реакции термораспада металлоорганических соединений, а также стадии формирования твердой фазы и кристаллизации.

Отмечено, что образование слоистых и столбчатых структур, так же как и рост крупных и нитевидных кристаллов, есть проявление нелинейных кинетических закономерностей в условиях, далеких от термодинамического равновесия.

В таких случаях возникает неравновесная термодинамическая устойчивость металлоорганического соединения по отношению к процессу распада, однако эта устойчивость соответствует достижению системой стационарного состояния, которое в общем случае может не быть устойчивым во времени и пространстве. Это состояние названо **динамически устойчивым неравновесным состоянием**. Оно соответствует определенной степени протекания процесса термораспада.

Формирование в процессе термораспада термодинамически неустойчивых, высокотемпературных и метастабильных фаз является результатом образования продуктов в состояниях, далеких от термодинамического равновесия. При этом возможна как стабилизация таких состояний, так и переход их в основное термодинамически равновесное при данных условиях термораспада состояние. Это и определяет различные типы структур покрытий.

Образование структур при пиролизе зависит от температуры осаждения и скорости откачки продуктов распада из зоны осаждения. При высоких температурах и скоростях откачки формируется **столбчатая структура**, неблагоприятная с точки зрения механических свойств покрытия. В этих условиях не реализуется принцип минимума производства энтропии и происходит не самоорганизация, а **организация структуры**.

Слоистые структуры, полученные в условиях относительно ограниченной откачки продуктов распада, соответствуют установлению при постоянной температуре подложки стационарного колебательного процесса, при котором происходит периодическое выделение слоев хрома с невысоким содержанием углерода и пироуглеродных слоев, содержащих хром.

Именно такая структура покрытия является оптимальной при работе материала в условиях циклического нагружения. Рассмотренная технология получения покрытий позволяет изменять состав адсорбционного слоя на растущей поверхности за счет использования добавок к хроморганической жидкости в его структуру

Вопросы для самопроверки

- 1 Что является движущей силой процесса структурообразования слоев? Что является параметром порядка в данном процессе?

- 2 Что называется динамически устойчивым неравновесным состоянием?
- 3 Что определяет различные типы структур покрытий? Когда формируется столбчатая структура?
- 4 В каком случае происходит не самоорганизация, а организация структуры?
- 5 Какая структура покрытия является оптимальной при работе материала в условиях циклического нагружения?

3.6.4 Самоорганизация диссипативных структур при пластической деформации и разрушении

Рассмотрим теперь примеры самоорганизации диссипативных структур при пластической деформации и разрушении. Здесь, как и при структурных изменениях движущейся жидкости (или газа), можно говорить о бифуркациях структур.

Деформируемое твердое тело является самоорганизующейся системой, в процессе эволюции которой происходит (так же как и в других синергетических системах) *самоорганизация диссипативных структур* со спонтанной их перестройкой вблизи точек бифуркаций. Эти перестройки можно рассматривать как последовательность кинетических переходов, при которой случайность, неравновесность и необратимость являются источниками порядка в системе.

Наблюдаемая при развитой пластической деформации *иерархия структур* связана с *тремя структурными уровнями: микроскопическим* (например, размер дислокационной ячейки), *мезоскопическим* (например, размер зерна) и *макроскопическим* (характерный размер зоны с предельной деформацией).

В таблице 1 представлены структурные уровни пластической деформации, их классификация и масштаб.

Эти представления позволили развить новый взгляд на эволюцию структур при пластической деформации. В соответствии с этими представлениями элементарным актом пластической деформации является не сдвиг, как это принято в дислокационной теории, а *трансляционно-ротационный вихрь*, самоорганизующийся в результате кооперативного взаимодействия трансляции и ротации движения элементов.

На основе подходов мезомеханики находит объяснение механизм самоорганизации дислокационных структур, включающих переходы от *хаотического* распределения дислокаций в *упорядоченные субструктуры*: незамкнутую ячеистую, замкнутую ячеистую и полосовую структуры.

По мере перехода от одной *пороговой структуры* к другой растет степень удаленности системы от состояния термодинамического равновесия, усиливается нелинейность и открытость системы.

Таблица 1

Название	Масштаб
Микроуровень	
1 Вакансия, атом	2 – 3 Å
2 Перегиб, порог	5 – 50 Å
3 Дислокация, уступ на границе зерна. Краудион.	100 Å
4 Группа дислокаций, сплетение, полоса скольжения, зона сдвига, дислокационная стенка, отдельные образования дисклинационного типа. Граница зерна. Доменные границы. Вакансионные, атомные и смешанные кластеры, сегрегации, частицы второй фазы	100 – 1000 Å
Мезоуровень	
5 Ячейка, дисклинационная петля и диполь, полоса в полосовой субструктуре, микрополоса сброса, микродвойники, группы дисклинаций. Пластинки и рейки мартенсита. Блок мозаики, фрагмент, субзерно	0,1 – 1,0 мкм
6 Дислокационный ансамбль. Участок зерна или монокристалла. Пакет реек мартенсита. Зона сдвига, система скольжения	1 – 20 мкм
7 Зерно. Дендрит. Зона сдвига, система скольжения	10 – 200 мкм
Макроуровень	
8 Группа зерен. Волокно композита	0,2 – 0,5 мкм
9 Участок образца	1 мм
10 Образец в целом	1 мм – 1 см

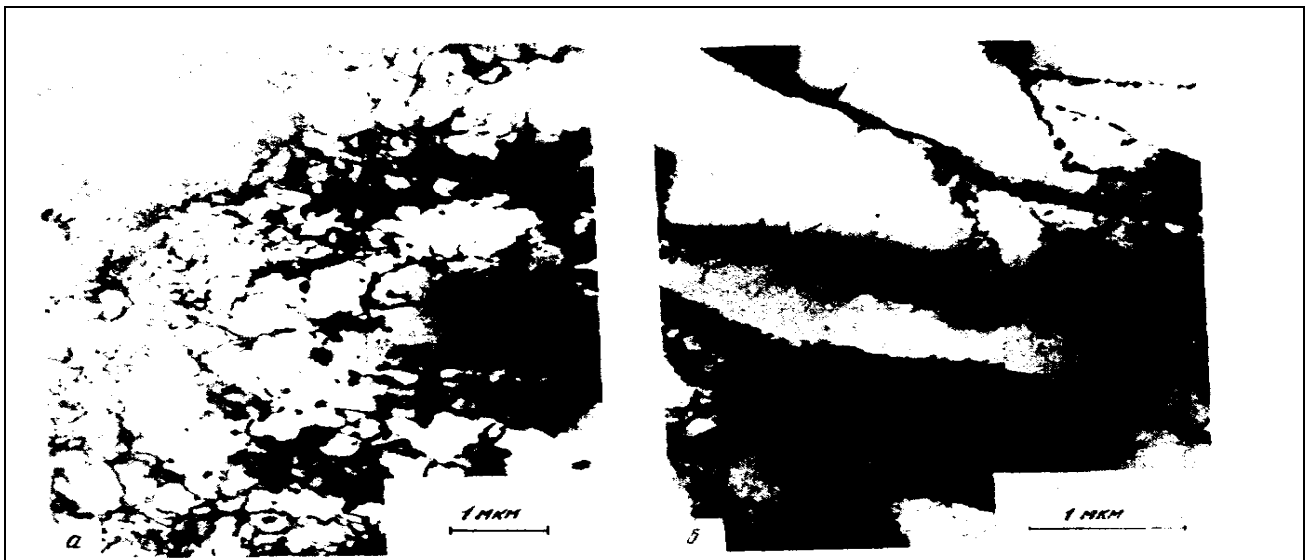
В качестве *меры удаленности* может служить отношение $A = \frac{W}{W_s}$, где W – энергия, затраченная на деформацию; W_s – энергия, связанная со скалярной

плотностью дислокаций в дислокационном ансамбле. $\rho_s = \frac{\Delta U}{\Delta V}$, где ΔU - упругая энергия дислокационного ансамбля, ΔV - изменение объема кристалла.

Важным свойством открытых нелинейных систем является их способность к самоуправлению переходов от упорядочения к состоянию хаоса (гибель структуры) и выходу из хаоса (самоорганизация новых более устойчивых структур).

Этим переходам соответствует иерархия точек бифуркаций, отвечающая иерархии все более сложных структур. Определяющую роль в этой иерархии играет время и синергетический принцип подчинения (см. также раздел 3.2.1), заключающийся в том, что в точках неустойчивости системы множество переменных подчиняется одной (или нескольким) переменной, называемой параметром порядка. Переход от одной точки бифуркации к другой может быть описан бифуркационной диаграммой, показывающей связь переменной X с управляющим параметром (см. также раздел 3.1.3).

При описании эволюции дислокационных субструктур в качестве *управляющего параметра* следует принимать параметр $A = \frac{W}{W_s}$, характеризующий меру удаленности системы от термодинамического равновесия. В качестве *переменной* X следует взять отношение скалярной плотности подвижных дис-



локаций ρ_s к критической ρ_c для дислокационного ансамбля: $X = \frac{\rho_s}{\rho_c}$.

Для каждой пороговой субструктуры характерна своя критическая плотность дислокаций ρ_c^* , которая достигается при пороговых значениях управляющего параметра $A = A^*$.

На рисунке 3.23 представлена ячеистая (а, железо) и полосовая (б, молибден) дислокационные структуры, образованные при циклическом нагружении.

Можно выделить **три пороговых значения плотности дислокаций**, отвечающих различным переходам:

- от клубковой дислокационной структуры к ячеистой, $\rho = 10^{10} \text{ см}^{-2}$;
- от ячеистой структуры к полосовой, $\rho = 10^{12} \text{ см}^{-2}$;
- от полосовой структуры к фрагментированной, $\rho = 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

В последнем случае речь идет о плотности дислокаций в субграницах. Фрагментированная структура характеризуется наличием сдвигоустойчивых фаз на границах фрагментов. В этом случае структуру можно представить в виде чередующихся слоев с квазиаморфной (темные полосы, рис. 3.23, б) и кристаллографической (светлые полосы) структурами. Фрагментированная структура является предвестником перехода к новому типу лидирующего дефекта - микронесплошностям.

Таким образом, спонтанная перестройка дислокационных субструктур подразумевает **спонтанную смену лидера-дефекта**, ответственного за диссипацию энергии.

При переходе к ячеистой структуре лидером - дефектом являются **дислокации**. С другой стороны, переход от ячеистой структуры к полосовой контролируется переходом к лидеру — **дисклинациям**, а переход к фрагментированным структурам — **к микронесплошностям, или некристаллографическим микротрещинам**. Последние формируются в результате активизации сдвигоустойчивых фаз на субграницах.

Поэтому смена типа дислокационных субструктур, сопровождающаяся сменой лидера-дефекта, представляет собой неравновесный фазовый переход в точках структурной неустойчивости (точки бифуркаций). Появление новых лидеров-дефектов находит отражение в строении поверхности излома.

Различные феномены, сопровождающие пластическую деформацию металлов и сплавов, такие как площадка текучести на кривой растяжения, эффект Портевина — Ле Шателье, сверхпластичность, сверхупругость, разрушение и другие, являются отражением **нелинейного** поведения деформируемого металла или сплава в результате **кооперативного** взаимодействия различных дефектов (точечных, линейных, поверхностных и других).

Появление в системе **иерархической последовательности все новых и новых дефектов**, необходимых для самоорганизации диссипативных структур, есть **фундаментальное свойство** диссипативных систем. Необходимо отметить, что диссипативные структуры, контролирующие переход системы (в виде деформируемого металла) из одного устойчивого состояния в другое, а также

иерархическая смена диссипативных структур *инвариантны* к внешним условиям нагружения.

Неустойчивости и различного рода структурирование – это обычные процессы для материаловедения. Поскольку эти процессы оказывают существенное влияние на свойства материалов, необходимо их понимание с тем, чтобы научиться ими управлять.

Проведенный анализ диссипативных структур, самоорганизующихся в различных по своей природе системах (химических, физических, биологических и др.), показывает, что эти структуры обладают *общими свойствами*.

Выявление общих закономерностей процесса самоорганизации в рамках неравновесной термодинамики еще раз подчеркнуло одну из наиболее привлекательных сторон термодинамики - ее универсальность, заключающуюся в возможности сведения огромного, множества явлений к нескольким основным закономерностям. Использование этих закономерностей открывает новые перспективы в познании сложных процессов, протекающих в металлах и сплавах при их получении и обработке.

В связи с этим уместно привести следующее высказывание Н.Н. Моисеева «...река знаний действительно распадается на все большее число рукавов и проток, но это не приводит к их усыханию, ибо непрерывно идет обратный процесс». В реке знаний появились новые протоки — синергетика и представление о фракталах. Их объединение сулит, в частности, прорыв в области материаловедения.

Вопросы для самопроверки

- 1 Перечислите структурные уровни пластической деформации, их классификацию и масштаб.
- 2 Какие представления позволили развить новый взгляд на эволюцию структур при пластической деформации?
- 3 Каковы переходы от хаотического распределения дислокаций в упорядоченные субструктуры?
- 4 Что может служить степенью удаленности системы от состояния термодинамического равновесия?
- 5 Какой параметр следует принимать в качестве управляющего параметра при описании эволюции дислокационных субструктур?
- 6 Что принимают в качестве переменной X при описании эволюции дислокационных субструктур?

- 7 Какие лидеры-дефекты, ответственные за диссипацию энергии, вы знаете?
- 8 Назовите фундаментальное свойство диссипативных систем при пластической деформации и разрушении.

3.7 Заключение

Образование структур в физике, химии, биологии, материаловедении имеет много общего. В этом нет ничего удивительного. Все рассмотренные явления, несмотря на их многообразие, имеют **общую черту**: в ходе неравновесного процесса из пространственно-однородного состояния самопроизвольно (спонтанно) возникает пространственная, временная или пространственно-временная структура.

Совместимость второго начала термодинамики со способностью к самоорганизации - одно из крупнейших достижений современной термодинамики. В первой главе мы рассматривали теорию тепловой смерти Вселенной. Отметим, что существование диссипативных структур «легализовало» существование жизни.

И. Пригожин пишет: «Жизнь более не выглядит как островок сопротивления второму началу термодинамики или как деятельность каких-то демонов Максвелла. Она возникает теперь как следствие общих законов физики с присущей ей специфической кинетикой химических реакций, протекающих в далеких от равновесия условиях. Благодаря этим специальным кинетическим законам потоки энергии и вещества создают флуктуационный и структурный порядок в открытых системах».

Нелинейная термодинамика коренным образом изменяет статус второго начала термодинамики. Этот закон, как видим, определяет не только разрушение структур при необратимых процессах вблизи равновесного состояния, но и возникновение структур при необратимых процессах вдали от равновесия открытой системы. Отражая необратимость всех реальных процессов, второе начало выражает, таким образом, **закон развития материи**.

Идеи о самоорганизации и образовании диссипативных структур в открытых системах оказались очень важными для того, чтобы перебросить мостик между **физикой и биологией**. Живые организмы и их органы представляют собой весьма неравновесные микросистемы, в которых существуют большие градиенты концентраций химических веществ, температуры, давления, электрического потенциала.

Синергетика показывает, как законы природы приводят к появлению определенного порядка в неупорядоченных системах, затем к усложнению и развитию структур. В сложных сильно неравновесных си-

стемах возможно возникновение записи информации в виде некоторого кода, с помощью которого управляется самовоспроизведение образовавшихся структур. Развитие нелинейной термодинамики позволяет высказывать гипотезу, как с точки зрения физики могла возникнуть жизнь. **Феномен жизни** – первая фундаментальная бифуркация в эволюции Природы.

Синергетическая идея **универсального эволюционизма Природы** является **парадигмой** современного знания. Можно говорить о «физикалистском» понимании гуманитарных проблем сегодняшнего дня. На смену редукционизму в науке, согласно которому свойства системы обусловлены свойствами ее элементов (все в мире закодировано в электронных оболочках атомов), пришло более глубокое понимание систем, представление **об иерархии структурных уровней в системах**, существовании новых, **системных** свойств.

Например, давление газа, энтропия, разум – это системные свойства. В открытых системах существует универсальная тенденция к кооперативному поведению элементов как отражение принципа минимальной диссипации энергии. Аналогом этого принципа в социальных явлениях и теории конфликтов является принцип устойчивости компромиссов.

В настоящее время общепризнан **постулат системности**, т.е. взаимосвязанности всех явлений во Вселенной. Системный подход и анализ получает развитие в науке, технике, экономике, образовании.

Синергетика определилась как новое междисциплинарное направление в науке. В этой области работают видные ученые и их научные школы: И. Пригожин (теория диссипативных структур); Г. Хакен (теория самоорганизации систем); В.И. Арнольд (математическая теория катастроф); А.А. Самарский и С.П. Курдюмов (математическое моделирование, вычислительный эксперимент для нелинейных сред); М.В. Волькенштейн и А.С. Чернавский (синергетический подход в биофизике и информатике); Н.Н. Моисеев (глобальный эволюционизм); Б.Б. Кадомцев и Ю.Л. Климонтович (статистическая теория открытых систем); В.С. Иванова (фрактальное материаловедение); В.Е. Панин (диссипативные структуры при деформации и разрушении твердых тел) и т.д.

Материя обладает спонтанной (самопроизвольной) активностью и постоянно сама себя усложняет на всех этапах существования. Найти этот универсальный механизм самосовершенствования и понять процессы развития в природе, технике, обществе – задача синергетических научных исследований.

Суть внутреннего механизма саморазвития с позиции синергетики следующий: в нелинейных средах изначально существует спектр возможных структур развития данной системы.

Действительно, поскольку обычно существует множество диссипативных структур, выбор одной из них происходит благодаря

молекулярным флуктуациям. Мы начинаем понимать, сколь поразительно велико то разнообразие структур, которое мы наблюдаем в Природе. Ныне понятие диссипативной структуры и самоорганизации встречаются в широком диапазоне научного познания, от астрофизика до гуманитарных наук и экономики.

Например, физический вакуум содержит в себе возможность рождения всего набора фундаментальных частиц. Расчеты на ЭВМ предсказывают 10 возможных структур пламени для процессов горения в открытых нелинейных средах. А как велик спектр элементарных частиц, рождаемых вакуумом, биологических форм существования живого, видов астрофизических объектов, экономических и политических структур в обществе, разнообразия личностей в рамках населения Земли!

Под воздействием внешней среды система случайным образом, за счет усиления тех или иных флуктуаций, выбирает дальнейший путь своего развития, исходя из возможного. Поэтому развитие понимается как инициирование потенциально имеющегося в системе, а не наведение порядка извне.

Парадоксальность и новизна синергетического подхода как раз в том и состоит, что развитие представлено как внутренний процесс, а конструктивным началом выступает хаос - "творящий", "детерминированный" (но для этого открытая система должна придти в состояние бифуркационной неустойчивости под влиянием внешних воздействий!). На этапе бифуркации случайность и необратимость состоят в отношениях дополнительности.

Самоорганизация и хаос, или в более общем смысле - *порядок и беспорядок* - это основные структурные характеристики материи. Противоборствующий характер тенденций к порядку и беспорядку хорошо известен. Эволюция живой и неживой природы дает нам яркое свидетельство вездесущности процессов организации и дезорганизации.

Синергетика **не отменяет детерминизм**, а развивает его в новый тип причинности. Неопределенность в возникновении нового есть, но в рамках вполне определенного, детерминированного и конечного поля возможностей. Вариантность развития системы можно обозреть, хотя бы на математических моделях и увидеть, что всякое развитие канализовано. Разнообразие возможностей придает системе гибкость и устойчивость в развитии.

Математический аппарат синергетических исследований включает почти весь фонд современной математики. Это нелинейные дифференциальные уравнения, теория вероятностей, матричная алгебра, топология, теория игр и многое другое. Используется аппарат теоретической физики и химии. Исследование на математических моделях открытых систем дает множество частных решений нелинейных дифференциальных уравнений, что в физическом смысле определяет множество вариантов состояния системы.

Использование моделирования в познании указывает на **смену тактики научных исследований**: стратегия подчинения Природы сменяется стратегией подражания ей. Неравновесная термодинамика позволила создать и исследовать содержательную фундаментальную **диссипативную модель с источниками и стоками**. Открытой неравновесной системе приписывается наличие объемных нелинейных источников, создающих нестационарные структуры, и стоков, за счет которых могут образовываться стационарные структуры (например, кристаллы и т. п.).

Обмен энергией, веществом, информацией происходит не только через границы системы, но в **каждой ее точке**. Примером такой среды может быть город, сердечно-сосудистая система человека, процессы в коре головного мозга и т.д. Процесс самоорганизации зависит от соревнования двух начал: наращивания неоднородностей и создания новых структур объемным источником (LS – режим) и размывающего неоднородности влияния стоков (HS – режим).

В LS – режиме развиваются волны схождения (локализация хаоса и образования новых структур), при HS – режиме исчезают формы существования сложных структур. В LS – режиме доказано существование сложного спектра структур – аттракторов. Установлено, что сильная нелинейность объемных источников независимо от природы стоков приводит к чередованию режимов HS и LS, т.е. образованию структур и их распаду.

Таким образом, сложноорганизованные системы, достигая своего развитого состояния, имеют тенденцию к распаду, устойчивость оборачивается вновь неустойчивостью – **цикл замыкается**.

Открытые системы с сильной нелинейностью своей среды **пульсируют**. Внимательно оглядевшись вокруг, мы можем увидеть, что ритмичность, пульсации органически присущи Природе живой и неживой: космические пульсары, жизнь – смерть, "волны жизни" популяций, периодичность революций в обществе и науке, возбуждение – торможение в коре мозга и т.д. Весь наш мир подвержен периодическим колебаниям на всех уровнях иерархии.

В неравновесной системе принципиальное значение приобретает **временной ход событий**. Природу в целом можно представить множеством темпомиров, взаимно независимых или параллельных, проникающих друг в друга. Как происходит объединение структур разного возраста и темпа в эволюционирующее целое? Сформулирован принцип взаимодействия: общий темп развития устанавливается способом синхронизации периодов и фаз цикличности. При интеграции сложных структур разного возраста проявляется «дефект затрат» – экономия энергии и ресурсов.

Как выше отмечалось, предельные траектории диссипативной системы в фазовом пространстве соответствуют аттракторам, т.е. открытые системы эволюционируют к устойчивому фокусу, периодическим ко-

лебаниям, циклам, торам или странным аттракторам с размерностью фракталов. Одним из аттракторов может быть разрушение системы.

Выше изложенные представления синергетики стимулировали появление в 80-е годы 20 века **теории циклов** как первоосновы всех явлений Природы. В этой теории цикл выступает как упорядочивающий фактор мироздания, как единый и универсальный закон бытия и как методология познания. Ее авторы считают, что теория цикла и есть единая теория поля. Удалось рассчитать постоянную кулоновского взаимодействия на основе постоянной Планка и гравитационной постоянной.

Создание теории циклов представляет собой научное направление, осуществляющее синтез научных знаний с позиций изучения временных закономерностей сложных систем. Это системная теория, исследующая закономерности формирования структуры циклов в процессах функционирования различного типа систем живой и неживой природы.

Циклический метод анализа реальности имеет богатую историю. Циклы фиксировались Гераклитом в Древней Греции, древние врачи прекрасно разбирались в циклах и ритмах человеческого организма, многие мировые религии уделяли пристальное внимание цикличности мироздания. Издревле человечество пользовалось двумя эмблемами времени: колесо времени и стрела времени. Сочетание этих потоков времени создает винтовую структуру временных зависимостей.

Недавно в геологии открыта спиральная циркуляция мантии Земли, которая создает строго закономерный образ планеты, геологическая структура полушарий оказывается зеркально симметричной.

Самой благодатной областью применения теории циклов является медицина, поскольку человек – это система взаимосвязанных циклов – печени, сердца, легких и т.д. Болезнь любого органа можно представить как сбой его цикла, тогда с помощью подобранных колебаний можно устранить этот сбой – вот и все лечение.

Исследуя тысячелетнюю историю России с помощью компьютерного моделирования, удалось вычислить 144-летний цикл, который делится на четыре 36 – летних подцикла, а последние, в свою очередь, состоят из трех 12- летних периодов. Ныне действующий цикл начался в 1881г. и закончится к 2015г. В каждом 36 – летнем подцикле было глобальное вооруженное противостояние, не обходившееся без активного участия России.

Синергетический подход меняет понятие **«управление»**. Традиционно управление рассматривалось как линейный процесс: мощное воздействие – больше эффект. Но возникновение в нелинейных системах «порядка через флуктуации» связано с малым воздействием, вызывающим сильный эффект. Управление сложным объектом эффективно при резонансном воздействии (достаточно в нужный момент и в нужном месте слабо «подтолкнуть» систему на один из собственных путей развития). **Суть управления** – инициировать возможности самой системы.

Эти возможные варианты нужно просчитать, выбрать оптимальный «сценарий» и подталкивать систему на этот путь.

Таким образом, **синергетика – это новый способ миропонимания, межнаучная методологическая концепция**. Возникает новое понимание назначения человека в Природе и их взаимоотношений. Человеку предназначена роль центра, переводящего случайный характер эволюции Вселенной на этап целенаправленного развития, управляемого разумом. Человек не покоритель Природы, а призван вступить в диалог с ней, знания – не сила, а больше – средство согласования действий человека с возможностями Природы.

Надо искать и исследовать новые ресурсы, стремиться достичь менее разрушительного сосуществования с Природой. Не подлежит сомнению, что наука и особенно неравновесная термодинамика и синергетика будут играть все возрастающую роль в наших попытках достичь более глубокого понимания Природы.

Список использованных источников:

- 1 Савельев, И.В. Курс общей физики [Текст]: В 5 кн.: Кн. 1: Механика и молекулярная физика: Учебное пособие для втузов / И.В.Савельев. – М.: ООО «Издательство Астрель»: ООО «Издательство АСТ», 2003. - 336 с.: ил.
- 2 Трофимова Т.И. Курс физики [Текст]: Учебное пособие для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп./ Т.И. Трофимова - М.: Высшая школа, 1990. - 478 с.: ил.
- 3 Агеев Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах [Текст]: Изд. 2-е, испр. и доп. – М.: МЦНМО, 2005. – 160 с.
- 4 Орлов В.А. Равновесная и неравновесная термодинамика [Текст]: Элективный курс. Учебное пособие / В.А. Орлов, Г.Г. Никифоров. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 120 с.: ил.
- 5 Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур [Текст]: Пер. с англ. Ю.А. Данилова и В.В. Белого – М.: Мир, 2002. – 461 с.: ил. – (Лучший зарубежный учебник)
- 6 Осипов А.И. Термодинамика вчера, сегодня, завтра [Текст] // Сорровский образовательный журнал. 1999. - № 4. – ч.1. – с. 79 – 85.
- 7 Осипов А.И. Термодинамика вчера, сегодня, завтра [Текст] // Сорровский образовательный журнал. 1999. - № 5. – ч.2. – с. 91 – 97.
- 8 Иванова В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении [Текст] / В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев. – М.: Наука, 1994. – 383 с.: ил.

- 9 Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах [Текст] / М.: Мир, 1985. - 419 с.: ил.
- 10 Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций [Текст] / М.: Мир, 1973. - 280 с.: ил.
- 11 Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам [Текст] / М.: Мир, 1991. - 240 с.: ил.
- 12 Савченков Э.А. Основы неравновесной термодинамики и синергетики открытых систем [Текст]: Учебное пособие. – Оренбург: ОГУ, 2002. – 38 с.: ил.
- 13 Тихоплав В.Ю., Тихоплав Т.С. Гармония хаоса, или фрактальная реальность [Текст] / СПб.: Весь, 2003. - 352 с.: ил.
- 14 Моисеев Н.Н. Алгоритмы развития [Текст] / М.: Наука, 1987. - 202 с.: ил.