

Лекция №14

План

- 1) *Локальное равновесие. Элементарный объем*
- 2) *Функции Ляпунова, производство энтропии, локальная функция диссипации, локальной скоростью возникновения энтропии, потоки*
- 3) *Соотношение и неравенство де Донде*
- 4) *Перекрестные процессы. Принцип взаимности Онзагера, принцип Кюри*
- 5) *Теорема Глансдорфа-Пригожина. Неустойчивость Бенара*
- 6) *Самоорганизация в химических и биологических системах*

На предыдущих лекциях мы познакомились с основными положениями термодинамики равновесных процессов и научились рассчитывать с их помощью фазовые и химические равновесия в закрытых и изолированных системах. Однако в рамках равновесной термодинамики не удастся описать все многообразие процессов, протекающих в природе. Равновесие – предельный случай, достижение его – вопрос времени, иногда очень длительного. При рассмотрении реальных систем, особенно в биохимии, обычно приходится иметь дело с неравновесными состояниями.

Тем не менее, те закономерности и подходы, с которыми мы уже познакомились, вполне справедливы и при описании неравновесных процессов, если исходить из концепции *локального равновесия*. Локальное равновесие – термодинамическое равновесие, реализуемое в малых частях неравновесной системы. Такие малые части системы называют *элементарными объемами*. Элементарный объем велик по сравнению с расстояниями между молекулами и мал по сравнению с неоднородностями среды. Величины, отнесенные к физически бесконечно малым частям системы, называют *локальными макроскопическими величинами*.

В статистической физике наблюдаемые значения физических величин близки к их средним статистическим значениям, а флуктуации¹, вызванные случайным тепловым движением частиц (например, флуктуации средней энергии, плотности, давления), обычно очень малы. Однако эти флуктуации имеют принципиальное значение, ограничивая пределы применимости термодинамических понятий системами, содержащими много частиц, так как в этом случае флуктуации значительно меньше самих флуктуирующих величин. Так, относительная флуктуация числа частиц идеального газа, находящихся в определенном объеме, равна $1/\sqrt{N}$. Если выделен элементарный объем газа $V = 10^{-9} \text{ см}^3 = 10^{-15} \text{ м}^3$, то в нем содержится

$$N = \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-15}}{22.4 \cdot 10^{-3}} \cong 2.7 \cdot 10^{10} \text{ молекул; тогда } \sqrt{N} = 1.6 \cdot 10^5 \text{ и относительная}$$

флуктуация числа частиц составляет $6.1 \cdot 10^{-6}$. Т.е. для такого объема значения экстенсивных свойств будут на несколько порядков превышать величины их флуктуаций, а значит, эти свойства можно считать близкими к средним статистическим.

Время установления локального равновесия при температурах, близких к комнатной, составляет в газах порядка $10^{-12} \div 10^{-10}$ с, так что гипотеза о локальном равновесии справедлива практически всегда, за исключением очень быстрых или высокоэнергетических процессов.

¹ Флуктуации - (от лат. fluctuatio – колебание), случайные отклонения наблюдаемых физических величин от их средних значений. Флуктуации происходят у любых величин, зависящих от случайных факторов, они описываемых методами статистики. Мерой флуктуации величины Z служит её дисперсия, s^2 , т.е. средний квадрат отклонения Z от её среднего значения; квадратичное отклонение, равное корню квадратному из дисперсии или его относительная величина $d = s/Z$.

При наличии локального равновесия значения термодинамических переменных определяются для каждого бесконечно малого объема и не зависят от состояния соседних элементарных объемов. Экстенсивные переменные заменяются плотностями, которые, как и интенсивные переменные, являются функциями координат, \mathbf{x}^{II} , и времени, t :

$s(\mathbf{x}, t)$, $u(\mathbf{x}, t)$, $n_j(\mathbf{x}, t)$ – энтропия, внутренняя энергия и количество j -го вещества в единичном объеме;

$T(\mathbf{x}, t)$, $p(\mathbf{x}, t)$, $\mu_i(\mathbf{x}, t)$ – температура, давление и химический потенциал i -го компонента единичного объема.

Вся система рассматривается как совокупность взаимодействующих частей, характеризующихся различными значениями этих переменных.

В основе термодинамики неравновесных процессов лежат те же законы, что и для равновесной термодинамики, но появляется ряд дополнительных соотношений, связанных с введением в явном виде понятия времени.

Согласно первому закону, справедливому для любых типов процессов в закрытых системах

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

Внутреннюю энергию системы можно изменить за счет теплообмена с окружением, δQ^{ex} , процессов тепловыделения внутри системы, δQ^{in} , и различных видов работы, $\delta W = \sum_i P_i dx_i$:

$$dU = \delta Q^{\text{ex}} + \delta Q^{\text{in}} + \sum_i P_i dx_i$$

Сумма первых двух слагаемых в этом равенстве входит в уравнение баланса энтропии системы

$$\delta Q^{\text{ex}} + \delta Q^{\text{in}} = TdS = T(ds^{\text{ex}} + ds^{\text{in}}).$$

С учетом этого выражение обобщенного 1-го и 2-го законов термодинамики можно записать в виде

$$dU = TdS^{\text{ex}} + TdS^{\text{in}} + \sum_i P_i dx_i. \quad (14.1)$$

В изолированной системе $\delta Q^{\text{ex}} = 0$ и $\delta Q^{\text{in}} = TdS^{\text{in}}$. Согласно второму закону термодинамики при необратимых процессах в изолированных системах $dS^{\text{in}} > 0$, т.е. при $U, V = \text{const}$ с течением времени энтропия может только возрастать^{III}. Функции, обладающие таким свойством, называют *функциями* или *функционалами Ляпунова*. Они играют важную роль в современной теории устойчивости систем. Термодинамические потенциалы, такие как энергия Гиббса или Гельмгольца, тоже являются функциями Ляпунова, но для других «граничных условий» (к этим понятиям Вы вернетесь в курсе биофизики).^I Чтобы можно было использовать математический аппарат термодинамики при анализе неравновесных процессов, надо указать способ расчета или измерения функции dS^{in} , называемой *производством энтропии*. Так как неравновесность в системе возникает за счет нескомпенсированности действующих сил, необходимо установить функциональную зависимость dS^{in} от величин этих сил и времени.

Если процесс осуществляется равновесно и обратимо, то совершаемая работа – максимальна, если неравновесно, то работа оказывается меньше, часть её как бы «теряется». Разность между работой, которую система могла бы совершить при обратимом процессе, и работой, совершаемой при необратимом процессе, называется *потерянной работой*, δW^*

$$\delta W^* = \delta W^{\text{max}} - \delta W = \sum_i \Delta P_i dx_i,$$

^{II} выделение «**bold**» означает, что указанная переменная – 3-х мерный вектор координат элементарного объема

^{III} либо оставаться неизменной при обратимых процессах

где ΔP_i – разность величин i -ой обобщенной силы при обратимом и необратимом процессе. В соответствии с законом сохранения энергии эта работа должна проявиться в другой форме, например, в форме *некомпенсированной теплоты*, δQ^{in} (теплоты Клаузиуса):

$$\delta Q^{\text{in}} = T dS^{\text{in}} = \sum_i \Delta P_i dx_i. \quad (14.2)$$

Разделим выражение (14.2) на объем, V , и продифференцируем по времени, t , в предположении независимости ΔP_i от времени:

$$\frac{1}{V} \frac{dQ^{\text{in}}}{dt} = T \frac{1}{V} \frac{dS^{\text{in}}}{dt} = \sum_i \Delta P_i \frac{1}{V} \frac{dx_i}{dt} \quad (14.3)$$

Выражение в правой части равенства получило название *локальной функции диссипации*:

$$\Psi = \frac{1}{V} \frac{dQ^{\text{in}}}{dt}$$

Знак функции диссипации определяет характер процесса. Если $\Psi = 0$, то процесс равновесный, если $\Psi > 0$, то самопроизвольно идет прямой неравновесный процесс, если $\Psi < 0$, то – обратный. Произведение

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{dS^{\text{in}}}{dt} = \frac{ds^{\text{in}}}{dt}$$

называют *локальной скоростью возникновения энтропии*. Полную скорость возникновения энтропии рассчитывают, суммируя локальные значения. Изменение обобщенной координаты в единицу времени в единице объема есть *обобщенная объемная плотность потока*:

$$J_i = \frac{1}{V} \frac{dx_i}{dt}$$

Вместо абсолютных величин разности ΔP_i удобно рассматривать градиенты P , так как в явлениях переноса скорости процессов связаны не с ΔP_i , а с $\text{grad } P_i$. Градиенты сил определяют меру неравновесности системы и являются движущими силами процессов, их обозначают Y_i и называют *обобщенными термодинамическими силами*

$$Y_i = \text{grad } P_i$$

С учетом введенных функций, уравнение (14.3) можно представить в виде:

$$\Psi = T\sigma = \sum_i J_i Y_i \quad \text{или} \quad \sigma = \sum_i J_i Y_i / T \quad (14.4)$$

Последнее равенство называется *соотношением де Донде*, оно показывает, что производство энтропии имеет билинейную форму по силам и потокам. Следует отметить, что согласно (14.4) функция диссипации при одновременном протекании нескольких процессов представляет собой сумму функций диссипаций отдельных процессов, которые могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. При этом суммарный процесс возможен при $\Psi > 0$, даже если некоторые $\Psi_i < 0$. Это означает, что в совокупности процессов могут осуществляться превращения, которые в отдельности не реализуются. Пример: сопряженные химические реакции, термодиффузия.

Для расчетов производства энтропии и функции диссипации необходимо конкретизировать природу действующих термодинамических сил и выразить потоки через термодинамические переменные, измеримые в опыте. В таблице 1 приведены примеры различных процессов, действующих термодинамических сил и сопряженных с ними потоков.

Таблица 1.

Термодинамические силы и сопряженные с ними потоки

Процесс	Обобщенная сила Y/T	Поток J
теплопроводность	$\text{grad } 1/T$	$\mathbf{J} = -\kappa \cdot \text{grad } T(x)$ (закон Фурье)
диффузия i -го в-ва	$-\text{grad } \mu_i/T$	$\mathbf{J}_k = -D_k \cdot \text{grad } n_k(x)$ (закон Фика)
электропроводность	$-\text{grad } \phi/T = \mathbf{E}/T$	$\mathbf{J}_I = \mathbf{I} = \mathbf{E}/\rho, I = U/R$ (закон Ома)
i -я химическая реакция	A_i/T	$J_w = w = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$

В таблице приняты следующие обозначения: T – температура, μ – химический потенциал, ϕ – электрический потенциал, \mathbf{E} – напряженность электрического поля, A – химическое сродство, κ – коэффициент теплопроводности, D_k – коэффициент диффузии k -го вещества, n_k – количество k -го вещества, I – сила тока, \mathbf{I} – плотность электрического тока, ρ – удельное сопротивление, R – сопротивление, U – напряжение, ξ – химическая переменная, V – объем.

Рассмотрим в качестве примера вывод уравнения для расчета потока, если единственным источником неравновесности в системе является химическая реакция (последняя строка табл.1).

Так как энтропия системы – функция состояния, естественными переменными которой являются U, V, n , то ее полный дифференциал записывается следующим образом:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_i \neq n_j} dn_i \quad (14.5)$$

Ранее (см. лекцию 3) говорилось о том, что количества компонентов являются однородными функциями первой степени количеств составляющих веществ (N_j)

$$n_i = \sum_j \alpha_{ij} N_j,$$

поэтому уравнение (14.4) можно записывать как через количества компонентов n_i так и через количества составляющих N_j . В изолированной системе ($U, V, n_i = \text{const}$)

$$dS^{\text{in}} = \sum_j \left(\frac{\partial S}{\partial N_j^{\text{in}}} \right)_{U,V,n_i \neq n_j} dN_j^{\text{in}}$$

Учитывая физический смысл частной производной

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U,V,N_i \neq N_j} = -\frac{\mu_j^*}{T},$$

понятие «химической переменной»

$$d\xi = \frac{dN_j}{\nu_j}$$

и тот факт, что при протекании химической реакции в изолированной системе энтропия системы возрастает или остается неизменной, приходим к соотношению

$$dS^{\text{in}} = -\frac{1}{T} \sum_j \mu_j^* dN_j = -\frac{1}{T} \sum_j \mu_j^* \nu_j d\xi \geq 0$$

или

$$TdS^{\text{in}} = -\sum_j \mu_j^* \nu_j d\xi \geq 0.$$

Произведение, стоящее справа, это некомпенсированная теплота, а $-\sum_j \mu_j^* \nu_j = A$ - химическое сродство. С учетом этого последнее выражение преобразуется к виду:

$$\delta Q^{\text{in}} = Ad\xi \geq 0.$$

Это неравенство получило название *неравенства де Донде*. Разделим обе части этого выражения на объем, V , и продифференцируем по времени, t , с учетом $\delta Q^{\text{in}} = TdS^{\text{in}}$:

$$\frac{1}{V} \frac{dQ^{\text{in}}}{dt} = T \frac{1}{V} \frac{dS^{\text{in}}}{dt} = A \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \geq 0,$$

Сравнивая равенства

$$\sigma = \sum_i J_i Y_i / T \quad \text{и} \quad \sigma = \left[\frac{A}{T} \right] \cdot \left[\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \right],$$

можно сделать вывод, что в случае химической реакции поток J равен

$$w = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}.$$

Производная $\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ характеризует изменение количества вещества в единицу времени в единичном объеме, т.е. *скорость химической реакции*. Это величина, измеримая в опыте; так что с помощью кинетических данных (зависимости количеств реагентов в системе от времени) можно рассчитать функцию диссипации и скорость возникновения энтропии:

$$\Psi = T\sigma = Aw \geq 0. \quad (14.6)$$

Так как согласно 2-му закону, скорость возникновения энтропии – величина положительная, протекание прямой реакции ($w > 0$) возможно при положительном значении химического сродства, что согласуется с выводами, полученными нами ранее:

$$\Delta_r G = \sum_j \mu_j^* \nu_j \leq 0.$$

В равновесном состоянии функция диссипации равна нулю, равны нулю обобщенные потоки и термодинамические силы. При отклонении от равновесного состояния в системе возникают потоки. Если поток вызван только сопряженной с ним силой, такой поток называют *самопроизвольным*. Часто изменение одной из обобщенных координат вызывает изменение других обобщенных координат даже при скомпенсированности соответствующих сопряженных сил. В этом случае говорят об *эффекте увлечения одних обобщенных координат другими*, а вызванные потоки называют *вынужденными*. Примеры некоторых перекрестных процессов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Перекрестные процессы

Эффект	Суть явления
Зеебека	появление разности электрических потенциалов на концах двух разных металлических проводников при нагревании места их сая
Пельтье	выделение или поглощение теплоты в месте сая металлических проводников при фиксированной разности потенциалов на концах термопары ($T = \text{const}$)
термодиффузия	возникновение градиента концентраций при наличии градиента температур
термоосмос	возникновение разности температур по обе стороны пористой мембраны при потоке через нее газа или жидкости

В общем случае любой поток является функцией всех k термодинамических сил:

$$J_i = J_i(Y_1, Y_2, \dots, Y_k) \quad (14.7)$$

Разлагая функцию (14.7) в ряд вблизи состояния равновесия ($Y_1 = 0, Y_2 = 0, \dots, Y_k = 0$)

$$J_i = J_i(0) + \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial Y_k} Y_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_n \frac{\partial^2 J_i}{\partial Y_k \partial Y_n} Y_k Y_n + \dots,$$

ограничиваясь первым членом ряда и учитывая, что при равновесии $J_i(0) = 0$, получаем

$$J_i = \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial Y_k} Y_k = \sum_k L_{ik} Y_k. \quad (14.8)$$

Коэффициенты L_{ik} называют *феноменологическими коэффициентами Онзагера*. При расчетах потоков эти коэффициенты необходимо либо определять, либо оценивать.

Экспериментальное определение коэффициентов Онзагера рассмотрим на примере

1) химических реакций

Для химических реакций, которые могут быть определены как элементарные^{IV}, обобщенная сила равна A_k/T , а поток - скорости химической реакции

$$J_w = w = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt},$$

Скорость элементарной химической реакции в текущий момент времени определяется как разность скоростей прямой и обратной реакций:

$$w_k = w_{k, \text{пр}} - w_{k, \text{обр}}$$

Отношение этих величин представляет собой константу равновесия, которая связана с химическим сродством:

$$A_k = RT \ln \frac{w_{k, \text{прям}}}{w_{k, \text{обр}}}.$$

Из двух последних выражений получаем для скорости k -ой реакции

$$w_k = w_{k, \text{прям}} (1 - e^{-A_k / RT})$$

При равновесии $A_k = 0$, вблизи состояния равновесия $A_k / RT \ll 1$, $w_k = w_k + \Delta w_k$. Разлагая в ряд последнее выражение с учетом только первого слагаемого, получаем:

$$w_k = w_{k, \text{равн}} \frac{A}{RT} + \dots$$

Сравнивая полученное выражение с феноменологическим соотношением

$$w_k = \sum_i L_{ki} \frac{A_k}{T}$$

приходим к выводу, что

$$L_{ki} = \frac{w_{k, \text{равн}}}{RT}.$$

2) термоэлектрические явления

В системе есть поток теплоты и электрический ток:

^{IV} Под элементарной реакцией обычно понимают единичный акт образования или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного состояния.

$$J_Q = L_{QQ} \cdot \text{grad} \frac{1}{T} + L_{Qe} \frac{E}{T}, \quad I_e = L_{ee} \frac{E}{T} + L_{eQ} \cdot \text{grad} \frac{1}{T}$$

Металлические проводники можно рассматривать как одномерные системы, поэтому выражения для потоков упрощаются:

$$J_Q = -\frac{1}{T^2} L_{QQ} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + L_{Qe} \frac{E}{T}, \quad I_e = L_{ee} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{eQ} \frac{\partial T}{\partial x}$$

Сравним первое уравнение с уравнением теплопроводности Фурье для одномерных систем:

$$J_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}$$

Отсюда следует

$$\kappa = \frac{L_{QQ}}{T^2}, \quad L_{QQ} = \kappa T^2$$

Выполняя ряд преобразований, можно также показать, что

$$L_{ee} = \frac{T}{r},$$

где r – сопротивление на единицу длины. Желающие могут более подробно ознакомиться с этим вопросом в учебнике Д.Кондепуди и И.Пригожина «Современная термодинамика».

К сожалению, экспериментально определить значение всех феноменологических коэффициентов удастся не всегда, поэтому для упрощения выражений, описывающих потоки, используют

- соотношения взаимности Онзагера,
- принцип Кюри.

Соотношения взаимности Онзагера

Теория Онзагера исходит из предположения, что в случае выполнения линейных феноменологических законов

$$L_{ik} = L_{ki}$$

Физический смысл этого равенства – влияние силы Y_k на поток J_i такое же как влияние силы Y_i на поток J_k . Онзагер исходил из того, что это равенство справедливо в силу микроскопической обратимости:

Переходы между двумя конфигурациями (классами конфигураций) А и В должны происходить в прямом и обратном направлении в заданный промежуток времени с одинаковой частотой.

Это утверждение, по сути, есть не что иное, как принцип детального равновесия, который является одним из основных положений химической кинетики.

Принцип Кюри

Неравновесные потоки принято подразделять по тензорной^V размерности на

^V Тензор первого ранга – вектор a , чтобы задать его в двумерном пространстве, надо два, а в трехмерном – три числа:

$$a = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \end{pmatrix}, \quad a = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}$$

Тензор второго ранга в двухмерном и трехмерном пространстве выглядит следующим образом:

- скалярные (тензор нулевого ранга; примеры – химические реакции, структурные изменения)
- векторные (тензор первого ранга; примеры – диффузия, теплопроводность в изотропных средах)
- тензорные (тензор выше первого ранга; примеры – вязкие течения, теплопроводность в анизотропной среде)

Принцип Кюри накладывает ограничения на связь потоков различной тензорной размерности:

в изотропной системе потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом.

В соответствии с этим принципом некоторые из переменных Y_k в уравнении (14.7) могут быть сразу же исключены из рассмотрения. Так, скалярная термодинамическая сила - химическое сродство - не может вызвать тепловой поток, который обладает меньшей симметрией из-за своей направленности: химическая реакция изотропна, а поток теплоты - анизотропен. Производство энтропии в системе, где происходит химическая реакция и перенос теплоты записывается следующим образом:

$$\sigma = J_Q \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \frac{A}{T} w = \left(L_{QQ} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} + L_{Qc} \cdot \frac{A}{T} \right) \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \frac{A}{T} \left(L_{cc} \cdot \frac{A}{T} + L_{cQ} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} \right).$$

Это выражение можно упростить, так как в соответствии с принципом Кюри $L_{Qc} = 0$, и с учетом соотношений взаимности $L_{cQ} = 0$.

Неотрицательное значение функции диссипации при самопроизвольных процессах накладывает определенные ограничения на значения коэффициентов Онзагера: *прямые коэффициенты должны быть обязательно положительными, а перекрестные могут иметь любой знак.*

Докажем справедливость данного утверждения в случае самопроизвольного неравновесного процесса, в котором действуют две силы. Функция диссипации:

$$\Psi = J_1 Y_1 + J_2 Y_2 = (L_{11} Y_1 + L_{12} Y_2) \cdot Y_1 + (L_{21} Y_1 + L_{22} Y_2) \cdot Y_2 = L_{11} Y_1^2 + (L_{12} + L_{21}) Y_1 Y_2 + L_{22} Y_2^2$$

С учетом соотношений взаимности

$$\Psi = L_{11} Y_1^2 + 2L_{12} Y_1 Y_2 + L_{22} Y_2^2$$

Функция диссипации Ψ будет неотрицательной, если

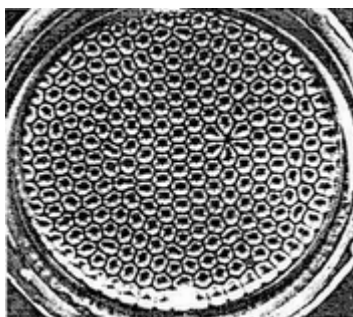
$$L_{11} \geq 0, L_{22} \geq 0 \text{ и } L_{11} \cdot L_{22} \geq L_{12}^2$$

Итак, выше мы рассмотрели линейные процессы в неравновесных системах. В линейном режиме все системы приходят к стационарному состоянию, в котором производство энтропии минимально (*теорема Глансдорфа-Пригожина*). В общем случае, когда линейные феноменологические соотношения не выполняются, поведение системы может быть очень сложным. Системы, находящиеся вдали от равновесия, в термодинамическом отношении могут вести себя совсем иначе, порой в противоречии с принципом минимума производства энтропии. Ярким примером такого рода явлений является «неустойчивость Бенара».

Она возникает в горизонтальном слое жидкости с вертикальным градиентом температуры. Нижняя поверхность слоя жидкости нагревается до заданной температуры, более высокой, чем температура верхней поверхности. При таких граничных условиях в

$$a = \begin{vmatrix} a_{xx} & a_{xy} \\ a_{yx} & a_{yy} \end{vmatrix}, a = \begin{vmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{vmatrix}$$

слое жидкости устанавливается стационарный поток тепла, идущий снизу вверх. Когда приложенный градиент температуры достигает некоторого порогового значения, состояние покоя жидкости (стационарное состояние, в котором перенос тепла осуществляется только с помощью теплопроводности, без конвекции) становится неустойчивым. В ячейке Бенара неустойчивость имеет простое механическое происхождение. Когда мы нагреваем жидкость снизу, нижний слой жидкости становится менее плотным и центр тяжести перемещается вверх. Неудивительно поэтому, что за критической точкой система «опрокидывается» и возникает конвекция, соответствующая когерентному, т. е. согласованному, движению ансамблей молекул; при этом перенос тепла увеличивается. Следовательно, при заданных связях (величине градиента температуры) производство энтропии в системе возрастает, что противоречит теореме о минимуме производства энтропии. Неустойчивость Бенара — явление весьма впечатляющее. Конвективное движение жидкости порождает сложную пространственную организацию системы. Миллионы молекул движутся согласованно, образуя конвективные ячейки в форме правильных шестиугольников некоторого характерного размера.



По всей видимости, небольшие конвекционные потоки, представляющие собой отклонения системы от некоторого среднего ее состояния существуют в системе всегда. Однако, пока величина градиента не превысит критическое значение, флуктуации гасятся и исчезают. Напротив, когда величина градиента температуры превышает критическое значение, амплитуда некоторых флуктуаций возрастает, что в конечном итоге приводит к формированию потока. Таким образом, флуктуации как бы стабилизируются на макроуровне за счет обмена энергией между системой и окружением, так что возникает новый порядок, который характеризуется наличием в системе диссипативных структур.

Классическая термодинамика приводит к понятию равновесной структуры, примером которой может служить любой кристалл. Ячейки Бенара также представляют собой структуры, но совершенно иной природы. Именно поэтому мы ввели новое понятие — *диссипативная структура*, чтобы подчеркнуть тесную и на первый взгляд парадоксальную взаимосвязь, существующую в таких ситуациях, с одной стороны, между структурой и порядком, а с другой — между диссипацией, или потерями. В классической термодинамике тепловой поток считался источником потерь. В ячейке Бенара тепловой поток становится источником порядка.

Самоорганизация в химических системах

Можно ли ожидать явления самоорганизации в химических системах? Мысленно мы представляем себе химические реакции как результат случайных столкновений молекул. В такой картине не остается места для самоорганизации, и, быть может, в этом заключается одна из причин, по которым химические неустойчивости лишь недавно начали привлекать внимание исследователей. Судьба флуктуаций, возмущающих химическую систему, а также новые ситуации, к которым она может эволюционировать, зависят от детального механизма химических реакций. В сильно неравновесной области не существует универсального закона, из которого можно было бы вывести заключение относительно поведения всех без исключения систем.

Тем не менее один общий результат все же был получен, а именно: выведено *необходимое условие химической неустойчивости*. В цепи химических реакций,

происходящих в системе, устойчивости стационарного состояния могут угрожать только стадии, содержащие *автокаталитические петли*, т. е. такие стадии, в которых продукт реакции участвует в синтезе самого себя.

Самоорганизация в биологических системах

В качестве примера самоорганизации в биологических системах рассмотрим образование колоний у коллективных амёб. Этот процесс интересен как пример явления, пограничного между одноклеточной и многоклеточной биологией.

Выйдя из спор, амёбы растут и размножаются как одноклеточные организмы. Так продолжается до тех пор, пока пищи (главным образом, бактерий) достаточно. Как только пищевой ресурс истощается, амёбы перестают репродуцироваться и вступают в промежуточную фазу, которая длится около восьми часов. К концу этого периода амёбы начинают сползаться к отдельным клеткам, выполняющим функции центров агрегации. Образование многоклеточных колоний, ведущих себя как единый организм, происходит в ответ на хемотаксические сигналы, испускаемые центрами. Сформировавшаяся колония мигрирует до тех пор, пока не обнаружит участок среды с условиями, пригодными для образования плодового тела. Образовавшийся «псевдоплазмодий» претерпевает дифференциацию, причем очертания его непрерывно изменяются. Образуется «ножка», состоящая примерно из трети всех клеток, с избыточным содержанием целлюлозы. Эта «ножка» несет на себе круглую «головку», наполненную мириадами спор, которые отделяются и распространяются. Как только споры приходят и соприкосновение с достаточно питательной средой, они начинают размножаться и образуют новую колонию коллективных амёб. Перед нами наглядный пример приспособления к окружающей среде. Популяция обитает в некоторой области до тех пор, пока не исчерпывает имеющиеся там ресурсы. Затем она претерпевает метаморфозу, в результате которой обретает способность передвигаться и осваивать другие области.

Сползание одноклеточных амёб в многоклеточную колонию происходит не монотонно, а периодически. Как показывает киносъемка процесса образования колоний, существуют концентрические волны амёб, сходящиеся к центру с периодом в несколько минут. Центры скопления амёб периодически испускают сигналы — порции циклической АМФ (цАМФ — вещество, встречающееся во многих биохимических процессах, например в процессах гормональной регуляции), на которые другие клетки реагируют, перемещаясь к центру и в свою очередь испуская аналогичные сигналы к периферии территории, занимаемой колонией. Существование такого механизма передачи хемотаксических сигналов позволяет каждому центру контролировать колонию, состоящую примерно из 10^5 амёб.

