

Нарушава ли природата втория принцип на термодинамиката?¹

Дж. М. Ръби

Освен полезни постижения, науката предлага на човечеството и редица разочароващи ограничения – невъзможността за достигане на скоростта на светлината, за справяне с уязвимостта към рака и други заболявания, изправя ни пред такива неудобни истини, като глобалното затопляне. От всички тези унижения безспорно най-голямо е това, което се съдържа във втория принцип на термодинамиката. Според него ние живеем във Вселена, която става все по-неподредена, и ние не сме в състояние да променим този факт. Даже самото наше съществуване допринася за неумолимата дегенерация на света. Няма значение колко свършени стават нашите машини – те никога не могат да избегнат загубата на определено количество енергия и изхабяването. Вторият принцип не само унищожава мечтата за перпетуум мобиле от втори род, той внушава, че космосът най-вероятно ще изчерпи наличната енергия и ще изпадне в един вечен застои, известен като топлинна смърт.

По ирония на съдбата термодинамиката, от която вторият принцип е само част, се развива в едни времена на технологичен оптимизъм – средата на 19. век, когато парните машини преобразуват света и физици като Рудолф Клаузиус, Никола Сади Карно, Джеймс Джаул и Лорд Келвин развиват теорията на енергията и топлината, за да разберат как работят тези машини и какво ограничава тяхната ефективност. От тези основни и съществени начала термодинамиката се развива и превръща в един от най-важните раздели на физиката и инженерните науки. Тя е обща теория за колективните свойства на сложни системи – не просто за парни машини, но също така за бактериални колонии, компютърни памети и даже за космическите черни дупки. Всички те функционират в съответствие с втория принцип.

Въпреки своя емпиричен успех обаче, вторият принцип често изглежда парадоксален. Твърдението, че системите постоянно се износват изглежда в несъгласие с много примери в природата, които показват не само дезорганизация и разпад, но също и самоорганизация и растеж. В допълнение, началните разсъждения, довели до формулирането на втория принцип, имат сериозни теоретични дефекти. Във всеки случай, принципът не би следвало да се прилага толкова широко, колкото това се прави на практика.

Мнозина от основоположниците на термодинамиката осъзнаваха тези слабости и опитваха да формулират една по-пълна теория – задача, подета през 20. век от Луи Онзагер, Иля Пригожин, Сибрен де Гроот, Петер Мазур и др. Но дори техният усложнен подход има ограничена приложимост. Моите колеги и аз наскоро постигнахме напредък при заздравяване основите на термодинамиката и разширяване областта на приложимостта ѝ. Нашите резултати потвърждават, че вторият принцип е универсален, но открихме също така, че неговите предсказания не са толкова мрачни, колкото се представят обикновено.

¹ Превод със съкращения от статия, поместена през ноември 2008 г. в сп. Scientific American. (Бел. прев.)

С нарушено равновесие

Термодинамиката е един от клоновете на физиката, чието погрешно разбиране е най-широко разпространено. И лаици, и учени често използват понятия като температура, налягане и енергия, без да знаят тяхното точно значение и свързаните с тях тънкости. Тези от нас обаче, които проникват в дълбините на теорията, остро чувстват необходимостта да бъдат внимателни. Ахилесовата пета на термодинамиката е в това, че, строго казано, тя е приложима само, когато изследваната система е в състояние, което се нарича равновесно. В това състояние параметрите на системата, такива като маса, енергия и форма, са престанали да се променят. Допирът на две тела с различни температури предизвиква поток на топлина от по-горещото към по-студеното. Този процес спира, когато двете тела достигнат една и съща температура – т.е., когато двете са в температурно равновесие. От този момент нататък нищо не се променя.

Един обикновен пример е когато пуснете парче лед в чаша с вода. Ледът се стапя и водата в чашата достига една по-ниска от началната температура. Ако наблюдавате явлението на молекулно равнище, ще откриете интензивна активност на молекулите, които бясно се движат насам-натам, изпитвайки многобройни удари една в друга. В равновесното състояние активността на молекулите се организира така, че системата е спокойна – ако едни молекули увеличат скоростите си, други ги намаляват, поддържайки разпределението на скоростите непроменено. Температурата описва това разпределение; фактически самото понятие температура има смисъл само когато системата е в равновесно състояние или достатъчно близо до него.

Следователно термодинамиката се занимава само със спокойни ситуации. За нея времето не играе роля. В действителност, разбира се, природата никога не стои спокойна и времето има значение. Всичко е в едно състояние на постоянна промяна. Фактът, че класическата термодинамика е ограничена до равновесни състояния може да изглежда изненадващ. В курсовете по обща физика учащите се прилагат термодинамиката към динамични системи – например, за да пресметнат такива величини като коефициент на полезно действие на автомобилни двигатели. Тези приложения правят обаче едно скрито предположение: че можем да апроксимираме един динамичен процес с една идеализирана последователност от равновесни състояния. С други думи ние си представяме, че системата е винаги в равновесно състояние, даже ако равновесието се променя от даден момент към следващия. Следователно пресметнатият КПД е само една горна граница. Стойностите, достигани на практика от двигателите, са по-ниски, тъй като те работят в неравновесни условия.

Вторият принцип описва как една последователност от равновесни състояния може да бъде необратима, така че системата не може да се върне в началното си състояние, без да изиска околната среда да плати определена цена. Едно стопило се ледено кубче не може спонтанно да замръзне обратно – за да стане това, трябва да го сложите във фризера и цената е определено количество енергия. За да придаде количествен характер на тази необратимост, вторият принцип въвежда ключово понятие: ентропия. На популярен език ентропията се описва като степен на безпорядък в системата, но както ще поясня по-долу, това описание може да се окаже заблуждаващо. Количествено, ентропията е равна на количеството обменена при даден процес топлина, разделено на температурата. В една изолирана система ентропията винаги или не се променя, или расте.

Така например един типичен двигател работи, като използва потока на топлина от един по-горещ резервоар към един по-студен резервоар, като резервоарите са два външни за двигателя механизма – тела с големи маси. Ако резервоарите се поддържат при постоянна температура и в частите на двигателя няма триене, циклите на машината се извършват напълно обратимо и общата ентропия остава постоянна. В реалните машини тези апроксимации са неприложими, така че цикълът е необратим и общата ентропия нараства. Това означава, че двигателят изчерпва наличната енергия, потокът топлина прекъсва и ентропията достига максималната си стойност. В този момент резервоарите и двигателят са в равновесие един с друг и оттук нататък ще останат в това непроменящо се състояние.

Фактът, че класическата термодинамика предполага равновесни състояния, ограничава приложимостта на втория принцип. Ентропията и температурата дори не могат да бъдат дефинирани, ако системата не е в равновесие. Нещо повече, много системи не могат да бъдат моделирани като топлинни машини. Такъв например е космосът: ако пространството се разширява, ентропията може да расте неограничено, така че Вселената може да се доближава, но никога да не стига равновесие. Това, което е общо за тези системи е, че те са неравновесни и даже не са близо до равновесните.

Порядък от хаоса

Неравновесните системи се държат по начини, които класическата термодинамика не улавя и които противоречат на идеята, че тенденцията е природата да става все по-неподредена. Да разгледаме например един обикновен домакински уред – електрическият тостер. Жицата в него се нагрива, защото материалът, от който е направена, оказва съпротивление на протичането на електричния ток. Вторият принцип гарантира, че този процес е необратим: вие не можете да използвате тостера, за да “разпрепечете” филийката и за сметка на това да произведете ток.

Вие обаче можете да направите нещо подобно. Можете да създадете температурна разлика между краищата на жицата на тостера, като по този начин поддържате системата в неравновесно състояние. В този случай тя наистина ще генерира електричество. Това преобръщане е основа на термодвойките, уреди, използвани за измерване на температура, както и на производството на енергия.

Едно подобно явление е обратната осмоза, използвана за обезсоляване на морска вода. При стандартната осмоза различната концентрация на солта от двете страни на една мембрана поражда разлика в наляганята и осигурява поток от вода към по-соления разтвор и по този начин го разрежда. При това системата достига равновесно положение. При обратната осмоза едно приложено отвън налягане държи системата в неравновесно състояние, принуждавайки водата да тече към по-слабо солената вода и по този начин я прави годна за пиене.

Тостерът и термодвойката, както и правата и обратната осмоза, са огледални процеси. Те са свързани с така наречената съотношение на реципрочност, за формулирането на което през 1968 г. Онзагер получи Нобелова награда за химия. Симетрията между тези процеси отразява обратимостта на законите, управляващи движението на частиците в една система. Тези закони са валидни еднакво добре както при право, така и при обратно течение на времето. Необратимостта, която наблюдаваме

на макроскопично равнище, възниква само когато разглеждаме всички частици като едно цяло.

Откриването на съотношението за реципрочност промени начина, по който физиците възприемат равновесното положение. Те бяха свикнали да мислят за него като за най-подреденото състояние. Въпреки че безпорядъкът при молекулите може да бъде най-голям, системата като цяло е спокойна, симетрична и наредена. Въпреки това съотношението за реципрочност илюстрира как една неравновесна система също може да бъде във висша степен подредена. Подредености, симетричности и острови на спокойствие могат да се появят и в ситуации, които са далеч от равновесие.

Друг класически пример е тънък слой флуид, нагряван отдолу. Топлината се разпространява отдолу нагоре и напречно на слоя се появява температурен градиент. Чрез увеличаване на градиента се увеличава отдалечаването от равновесие. При малки градиенти течността остава в покой. При по-големи градиенти обаче тя започва да се движи. Нейното конвективно движение съвсем не е хаотично, а подредено. Образуват се малки шестоъгълни клетки, така, като че ли флуидът е кристал. При още по-големи градиенти движението става турбулентно. Това явление, известно като проблем на Бернар, показва, че с отклоняване на системата от равновесие порядъкът може да премине в хаос и отново в порядък.

В един друг пример опитът започва с флуид в покой. Флуидът е изотропен: той изглежда еднакво във всички посоки. След това експериментаторът принуждава флуида да преминава с определена скорост през метална решетка. Въпреки че движението на флуида е турбулентно по посока на течението, движението му все пак е в една посока. Следователно флуидът не е вече изотропен. С увеличаване на скоростта обаче турбуленцията се увеличава и става толкова голяма, че вече флуидът не тече еднопосочно. От този момент нататък флуидът отново е изотропен. Флуидът от изотропен се превръща в анизотропен и накрая отново в изотропен – определен вид преход от порядък към безпорядък и отново към порядък.

Стандартната термодинамика не се занимава с подобни явления, едно ограничение, което през последните години се чувства все повече и повече. Изследователите в областите на молекулярната биология и развиващите се нанотехнологии откриха голямо разнообразие от организирани, но постоянно променящи се структури във физични, химични и биологични системи. Тяхното обяснение изисква теория на неравновесната термодинамика.

Нарушавайки го

Предишните усилия за развиване на такава теория се опираха на понятието локално равновесно състояние. Въпреки че една система може да не е в равновесно състояние, отделните нейни части може да са. Например, представете си разбъркването на коктейл с баркалка. Движението на бъркалката нарушава равновесието, но то все още може да бъде открито, ако се вгледате по-внимателно в малки части на флуида, които запазват своята свързаност. Тези малки области са способни да достигнат равновесие, при условие, че силите, действащи на системата, не са твърде големи, както и ако свойствата не се променят значително на малки разстояния. В този случай понятия като температура и ентропия са приложими към подобни малки островчета на

равновесие, въпреки че числените стойности на тези величини могат да се променят при преход от един остров към друг.

Така например, когато се нагрива единият край на метална пръчка, топлинният поток се разпространява и достига другия край. Температурната разлика между краищата на пръчката действа като движеща сила за протичането на топлината, т.е. за топлинния поток по пръчката. Подобно явление протича с капка мастило във вода. Разликата в концентрациите на мастилото е движеща сила, която кара мастилото да нахлува в останалата течност, докато тя не стане равномерно оцветена. Тези сили са линейни: топлинният поток е правопрпорционален на температурната разлика, както и потокът от частици мастило е правопрпорционален на разликата в концентрациите. Тази пропорционалност се запазва даже и в случая, когато действащите на системата сили са големи. Дори в много турбулентни потоци вътрешните напрежения във флуида са пропорционални на градиента на скоростта. За тези случаи Онзагер и останалите формулираха теория на неравновесната термодинамика и показаха, че вторият принцип е валиден и в тези случаи.

Когато обаче посочените условия не са налице, тази теория търпи провал. Когато протича една химична реакция, едно вещество внезапно се превръща в друго – едно рязка промяна, която се описва с нелинейно уравнение. Друг тип провал се случва, когато системата е толкова малка, че нейното поведение се диктува от безпорядъка на молекулните движения, а този безпорядък предизвиква резки промени в свойствата на системата на малки разстояния. Процесите, които протичат в малки системи, например кондензацията на водни пари и преносът на йони през един протеинов канал в клетъчната мембрана, се доминират от подобни флуктуации. При тях вече температура и ентропия престават да бъдат добре дефинирани величини. Дали провалът на теорията в тези случаи означава също провал и на втория принцип?

През последните няколко години David Reguera, José M. G. Vilar и аз обобщихме термодинамиката за тези случаи. Ние показахме, че много от проблемите изчезват с промяна на перспективата. Нашето възприемане за внезапност зависи от времевия мащаб, който използваме за наблюдаване на тези процеси. Ако анализираме един на пръв поглед внезапен химичен процес в забавено движение, ние ще видим едно постепенно преобразование, така, както когато гледаме топенето на парче масло под действие на слънчевите лъчи. Когато процесът се разглежда кадър по кадър, промените не са внезапни.

Номерът е да се следят междинните състояния на процеса с помощта на нова съвкупност от променливи, различни от тези на класическата термодинамика. Вътре в тази обобщена рамка по време на процеса системата остава в локално термодинамично равновесие. Тези допълнителни променливи обогатяват поведението на системата. Те определят един енергиен пейзаж, през който системата броди подобно на турист в планината. Долините съответстват на спад на енергията, в някои случаи включващ молекулен хаос, а в други моменти – молекулен порядък. Системата може да се установи в една долина и след това да бъде “изритана” от външните сили в друга. Ако тя е във властта на хаоса, тя може да се откъсне от безпорядъка и да намери порядък, или обратно.

Да разгледаме след това проблема с флуктуациите. Безпомощна ли е термодинамиката, когато системите са изключително малки? Един прост пример

показва, че отговорът е не. Ако хвърлим монета малко на брой пъти, случайно може да се окаже, че ние получаваме все ези. Ако обаче хвърляме монетата многократно, резултатът със сигурност клони към една средна стойност. Природата хвърля монети много често. Когато в един съд са затворени малък брой частици, ударите между тях са редки и в този случай може да се поддържа голяма разлика между техните скорости.

Но дори в една привидно “малка” система броят на частиците е твърде голям, така че ударите между тях са по-чести и скоростите на частиците се групират около една средна стойност (макар и да търпят малки флуктуации). Въпреки че малък брой изолирани събития може да демонстрират напълно непредсказуемо поведение, множеството от събития показва определена регулярност. Следователно такива величини като плътността може да флукуират, но въпреки това като цяло да остават предвидими. Поради тази причина вторият принцип продължава да властва и в света на малките системи.

От парните машини до молекулните двигатели

Парната машина осигурява началния тласък на развитието на термодинамиката. Днес развитието на тази област се стимулира от миниатюрните молекулни двигатели, действащи вътре в живите клетки. Въпреки огромната разлика в мащабите, тези машини имат една обща функция: те преобразуват енергия в движение. Така например АТР-молекулите осигуряват гориво за молекулите на миозина в мускулната тъкан, за да се движат по нишките от актин, опъвайки мускулните влакна, към които са прикрепени. Други двигатели се захранват с енергия от светлината, от разликата на концентрацията на протоните, или от температурна разлика. Химичната енергия може да придвижва йони през каналите в клетъчната мембрана от област с ниска концентрация към област с висока концентрация – точно противоположно на посоката, в която те биха се придвижвали при отсъствие на активен транспортен механизъм.

Аналогията между големи и малки машини е твърде дълбока. Флуктуациите на химичната енергия влияят на молекулните двигатели по същия начин, по който едно случайно и променящо се количество на горивото влияе върху буталото на автомобилния двигател. Следователно дълговременната традиция в прилагане на термодинамиката към големите двигатели може да се продължи и към малките такива. Въпреки че физиците притежават други математични средства за анализ на такива системи, приложението на тези средства е твърде трудно. Така например уравненията на флуидодинамиката изискват изследователят да укаже с голяма точност условията върху границата на системата – една херкулесова задача, когато самата граница е изключително неправилна. Термодинамиката осигурява за пресмятанята пряк път и това вече осигури нови прозрения. Signe Kjelstrup, Dick Bedeaux и аз показахме, че топлината играе една недооценена роля при функциониране на йонните канали.

Кратко казано, колегите ми и аз показахме, че развитието на порядък от хаоса, не само че не противоречи на втория принцип, но се вписва идеално в една по-широка рамка на термодинамиката. Ние се намираме точно на границата на използването на това ново разбиране за практически приложения. Вечните двигатели остават невъзможни и ние все още ще губим битката срещу израждането. Вторият принцип не изисква постоянно израждане. Той е напълно съвместим със спонтанното развитие на поредени и сложни системи.