

## 2 Termodynamika otevřených systémů

- Prigoginův princip
- Onsagerova formulace, lineární nerovnovážné termodynamiky
- disipativní struktury, aplikace poznatků na živé systémy
- difúze

### 2.1 Druhý termodynamický zákon

Druhý termodynamický zákon je součástí otázky 1. Takže ve zkratce, jak je to u nerovnovážných stavů a nevratných procesů systémů.

$$dS = dS_{ir} + dS_{eq} \quad (1)$$

kde  $S_{ir}$  je příspěvek k celkové změně entropie systému v důsledku nevratných procesů uvnitř systému a  $S_{eq}$  je změna entropie spojená s výměnou tepla a látky s okolím.

**2. věta termodynamiky** obecně: „V libovolném podsystemu<sup>1</sup> našeho systému je přírůstek probíhajících nevratných procesů kladný.“

$$dS_{ir} \geq 0 \quad (2)$$

Odvození Clausiusovy nerovnosti (další formulace 2. termodynamického zákona):  
pro vratné procesy ( $dS_{ir} = 0$ ):

$$dS_{eq} = dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3)$$

obecně:

$$dS = dS_{ir} + \frac{\delta Q}{T} \quad (4)$$

a s ohledem na  $dS_{ir} \geq 0$

$$TdS \geq \delta Q \quad (5)$$

### 2.2 Biologické systémy

Entropie = „míra neuspořádanosti“. *Biologické systémy* jsou charakteristické *vysokou uspořádaností*, kterou neustále udržují. Živé systémy jsou *otevřené* a mohou přijímat energii i hmotu z okolí.

V živém systému tedy mohou probíhat procesy, kdy  $dS$  je záporné:

$$0 > dS = dS_{ir} + dS_{eq}, \quad (6)$$

<sup>1</sup>Uvědomme si, že některé veličiny nelze definovat pro nevratné procesy (např. tlak, entropie a teplota). Zavedeme si tedy postulát lokální rovnováhy. Termodynamický systém rozdělíme na velký počet velmi malých buněk. Buňky jsou přitom natolik velké, že je lze považovat za makroskopické termodynam. systémy. V čase  $t$  budeme každou z těchto buněk izolovat od okolí, takže procesy v buňce mohou v čase  $t + dt$  dospět do rovnováhy, pro niž jsou již např. teplota a tlak definovány. Postulát lokální rovnováhy pak praví, že každému bodu původní nerovnovážné soustavy lze přiřadit právě hodnoty  $p$  a  $T$ , které odpovídají příslušné buňce po ustavení rovnováhy. Takle poznámka byla možná zbytečná, protože podaná def. 2. věty term. žádný postulát asi nepotřebuje. Ale projistotu to tady uvádím.

$$-dS_{ir} > dS_{eq} \quad (7)$$

$$dS_{eq} < -dS_{ir} \leq 0 \quad (8)$$

Stavy s nízkou entropií se mohou udržovat „neomezeně“ dlouho za předpokladu, že systém může *dosáhnout stacionárních stavů*, pro které  $dS = 0$ :

$$dS_{eq} = -dS_{ir}. \quad (9)$$

Záporným tokem entropie  $dS_{eq}$  z okolí tedy můžeme systém udržovat ve stavu s vysokým stupněm uspořádanosti. Tento proces je možný jen u otevřených systémů v nerovnovážných stavech.

„Biologický systém se při interakci s vnějším prostředím zásobuje záporným tokem entropie a zvyšuje tak svou uspořádanost na úkor uspořádanosti vnějšího prostředí.“

*Živé systémy jsou systémy otevřené, protože vyměňují se svým okolím látku i energii. Mohou se nacházet ve stacionárním stavu a lze na ně aplikovat tzv. zobecněný Prigoginův princip, který se pak označuje jako kritérium evoluce.* O Prigoginově principu bude řeč v sekci 2.7 na straně 4.

## 2.3 Produkce entropie

Pro nevratné procesy probíhající v otevřeném systému je důležité jeho časové chování. Napišme si bilanční rovnici:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{eq}}{dt} + \frac{dS_{ir}}{dt} = J(S) + P(S), \quad (10)$$

kde  $J(S)$  je tok entropie přes hranice systému a  $P(S)$  je produkce entropie vzniklá v důsledku ireverzibilních procesů v systému za jednotku času.

$$P(S) = \frac{dS_{ir}}{dt} = \int_V \sigma(S) dV, \quad (11)$$

kde  $\sigma(S)$  je hustota produkce entropie, tedy množství entropie vyprodukované v jednotkovém objemu za jednotku času.

Z 2. termodynamického zákona je zřejmé, že  $\sigma(S) \geq 0$ .

$$P(S) = \sum_i J_i X_i \geq 0. \quad (12)$$

$J_i$  má význam zobecněného toku a  $X_i$  je zobecněná termodynamická síla.

## 2.4 Fenomenologické rovnice

Velikost toků závisí na hodnotách zobecněných termodynamických sil:

$$\begin{aligned} J_1 &= J_1(X_1, X_2, \dots, X_n) \\ &\vdots \\ J_n &= J_n(X_1, X_2, \dots, X_n) \end{aligned} \quad (13)$$

Každý tok je funkcí *všech* zobecněných sil.

## 2.5 Lineární nerovnovážná termodynamika

Jsou-li sledované stavy systému dostatečně „blízko rovnovážného stavu“, můžeme aproximovat závislost zobecněných toků na silách lineární závislostí — tzv. lineární oblast.

Lineární aproximace je využitelná hlavně pro pasivní transportní procesy, ale většina chemických reakcí nutné podmínky nesplňuje.

Z experimentů<sup>2</sup> byl pro lineární oblast odvozen vztah:

$$J_i = \sum_{j=1}^k L_{ij} X_j, \quad (14)$$

kde  $L_{ij}$  je tzv. fenomenologický koeficient.

$$\begin{aligned} \text{Fourierův zákon (přenos tepla)} & \quad \vec{j}_q = -L_{qq} \nabla T \\ \text{Fickův zákon (difúze)} & \quad \vec{j}_D = -L_{DD} \nabla c \\ \text{Ohmův zákon (elektrická vodivost)} & \quad \vec{j}_e = -L_{ee} \nabla \varphi_e \end{aligned}$$

### Příklad

$$\begin{aligned} \vec{j}_q &= -L_{qq} \nabla T - L_{qD} \nabla c \\ \vec{j}_D &= -L_{Dq} \nabla T - L_{DD} \nabla c \end{aligned}$$

$L_{ii}$  koeficient tepelné vodivosti (resp. difúze),  $L_{ij}$  vyjadřuje, že v prostředí může docházet k difúzi v důsledku teplotního gradientu (a naopak).  $L_{ij}$  můžeme chápat, jako vyjádření míry velikosti příspěvku jednotlivých nevratných procesů k zobecněnému toku.

**Curieův–Prigoginův princip** „V izotropním termodynamickém systému (tj. systému jehož vlastnosti jsou v rovnovážném stavu stejné ve všech směrech) v lineární oblasti se mohou vzájemně ovlivňovat jenom nevratné procesy stejného tenzorového charakteru.“

**Příklad** Pro lepší představu si vezmeme příklad spřaženosti systému chemické reakce ( $X_s$  je skalár) a membránového transportu ( $X_v$  je vektor).

$$\begin{aligned} J_s &= -L_{ss} X_s + L_{sv} X_v \\ J_v &= -L_{vs} X_s + L_{vv} X_v \end{aligned}$$

$L_{ss}$  je skalár,  $L_{sv}$  a  $L_{vs}$  vektor,  $L_{vv}$  tenzor 2. řádu. V izotropním prostředí je však nelze spřáhnout a  $L_{sv} = L_{vs} = 0$ .

**Onsagerovy relace reciprocity** „V lineární oblasti lze vždy zvolit zobecněné síly  $X_i$  a zobecněné toky  $J_i$  tak, že fenomenologické koeficienty jsou symetrické.“

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (15)$$

Pokud k toku  $J_i$  i-tého nevratného procesu přispívá zobec. síla  $X_j$  j-tého nevratného procesu měrou vyjádřenou fenomenol. koef.  $L_{ij}$ , pak též k toku  $J_j$  přispívá síla  $X_j$  stejnou měrou.

Důkazy Onsagerových relací reciprocity jsou možné ve statistické fyzice, ve fenomenologické termodynamice jsou brány jako postuláty.

<sup>2</sup>Je možné i načrtnout jeho logické vyústění, ale nebudu to rozebírat.

## 2.6 Shrnutí fyzikálních principů Onsagerovy formulace lineární nevratné termodynamiky

Teorie je založena na dvou předpokladech<sup>3</sup>:

1. *Princip mikroskopické reverzibility* Tento princip říká, že za rovnovážných podmínek probíhá každý děj v průměru stejnou rychlostí jako děj k němu opačný.
2. Platnost tvrzení, že *pro různé transportní děje lze napsat termodynamické pohybové rovnice, podle nichž se rychlost proudění (tepla, látky, atd.), nazývané toky, rovnají součtu členů, z nichž každý je přímo úměrný některé termodynamické síle.*

Podrobnosti o tocích  $J_i$  i zobecněných silách  $X_i$  byly probrány výše. Stejně tak již byla řeč o nutnosti stejného rozměru při volbě sdružených toků a sil.

## 2.7 Minimální produkce entropie

V lineární oblasti mějme systém  $(J_1, \dots, J_n)$ ,  $(X_1, \dots, X_n)$ . Nechtě  $(X_1, \dots, X_k)$  jsou v čase neměnné a  $(X_{k+1}, \dots, X_n)$  se v čase mění.

Pro stacionární stav pak platí:

$$0 = \frac{dP}{dt} = \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial P}{\partial X_i} \right) \frac{dX_i}{dt} + \sum_{i=k+1}^n \left( \frac{\partial P}{\partial X_i} \right) \frac{dX_i}{dt} \quad (16)$$

První člen je nulový vzhledem k předpokladu neměnnosti  $(X_1, \dots, X_k)$  v čase.

$$0 = \sum_{i=k+1}^n \left( \frac{\partial P}{\partial X_i} \right) \frac{dX_i}{dt} \quad (17)$$

$$J_{k+1} = \dots = J_f = 0$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial X_i} \right) = 0, \quad \text{pro } i = k + 1, \dots, f \quad (18)$$

Ve stacionárním stavu je tedy produkce entropie extrémem! Otázkou zůstává, zda jde o maximum, či minimum.

Pro stavy blízké rovnováze lze psát produkci entropie v kvadratické formě. S přihlédnutím k 2. term. zákonu ( $P \geq 0$ ) lze psát:

$$P = \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sum_{i=1}^n \left( \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \right) X_i = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij} X_i X_j \geq 0 \quad (19)$$

Z tohoto zápisu dále plynou tzv. Sylvesterovy podmínky  $L_{ii} \geq 0$ .

Další derivací rovnice (18) zjistíme, zda je produkce entropie ve stacionárním stavu maximum či minimum.

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial X_i^2} \right) = 2L_{ii} > 0, \quad \text{pro } i = k + 1, \dots, f \quad (20)$$

*V lineární oblasti je produkce entropie minimální.*

<sup>3</sup>Tato kapitola je pravděpodobně zbytečná, ale nadruhou stranu jsem ji opsal z Mornsteinovy knížky:).

**Prigoginův princip** „Při neměnicích se vnějších podmínkách otevřený systém spontánně spěje do stavu s minimální produkcí entropie (charakterizovaného minimální produkcí entropie).“ Tento stav se nazývá stacionární stav a není totožný se stavem termodynamické rovnováhy.

⇔ „Produkce entropie nabývá minimální hodnoty v tom stacionárním stavu, který je v souladu se zadanými hraničními podmínkami určenými charakterem úlohy“

⇔ Otevřený lineární systém samovolně směřuje ke stacionárnímu stavu tak, že produkce entropie v čase bude klesat až dosáhne minima právě ve stacionárním stavu.

⇔ Evoluci systému lze zapsat jako  $\frac{dP}{dt} \leq 0$ , tzv. vývodové kritérium pro nevratné procesy.

⇔  $dP \leq 0$ .

## 2.8 Fluktuace, disipativní struktury

Náhodné (stochastické) odchylky od rovnovážného nebo stacionárního stavu se nazývají *fluktuace*. Rovnovážný stav je za daných podmínek vlastně jen nejpravděpodobnějším makrostavem. Pravděpodobnost jiných, zejména blízkých makrostavů není nulová. S fluktuacemi souvisí např. Brownův pohyb, šum elektronických zesilovačů, tvorba poruch krystalových mříží, spontánní mutace v genetice.

**Le Chatelierův princip** „V blízkosti stacionárního stavu otevřeného systému vyvolávají fluktuace (i poruchové síly) toky takového směru (smyslu), že se jimi stacionární stav obnovuje.“ Jinými slovy, systém mírně vychýlený ze stacionárního stavu je schopen se do něj zase vrátit.

**Glansdorff–Prigoginovo kritérium**

$$dP = d\left(\sum_i X_i J_i\right) = \sum_i J_i dX_i + \sum_i X_i dJ_i = d_X P + d_J P, \quad (21)$$

kde  $d_X P$  je produkce entropie díky hnacím silám,  $d_J P$  díky tokům.

Obecné evoluční kritérium pro otevřené systémy<sup>4</sup>:

$$d_X P \leq 0 \quad (22)$$

Stacionární stav  $dP = 0$ . Vliv fluktuace ( $\delta$ ) hnacích sil:

$$\delta P = \sum_i J_i \delta X_i = \sum_i (J_i^{stac} + \delta J_i) \delta X_i = \sum_i J_i^{stac} \delta X_i + \sum_i \delta J_i \delta X_i \quad (23)$$

$$dP = \sum_i J_i^{stac} \delta X_i = 0 \quad (24)$$

$$\delta P = \sum_i \delta J_i \delta X_i \quad (25)$$

Pro fluktuace  $\delta P > 0$  bude celková změna produkce entropie kompenzována evolučním kritériem  $dP \leq 0$ . Fluktuace  $\delta P < 0$  jsou destabilizující, systém se do původního stacionárního stavu nevrací.

Bez dalšího důkazu<sup>5</sup> podotkněme, že lineární systémy jsou vždy stabilní.

Nestabilní stav, vzdálený od termodynamické rovnováhy, se nazývá *kritický (bifurkační) bod*. Při překročení bifurkačního bodu vlivem působení poruchových sil nebo fluktuací může systém dospět do jiných stacionárních stavů, odlišných od stavu původního.

<sup>4</sup>Tato oblast již byla probírána dříve. Zde se však k tomu vracím a definuji to trochu jinak. Nejspíše to není nutné, ale v další části budu psát  $dP$ , tak jak jsem dříve vše definoval. Ale v Nerovnovážných systémech jsme to psali s  $d_X P$ . Tak jsem radši uvedl, co a jak.

<sup>5</sup>Kratičkový důkaz lze najít v nerovnovážných systémech, ale myslím že je to zbytečné.

Nelze přitom předem rozhodnout, jakou cestou se systém *bude ubírat*. Teprve po překročení tohoto bodu lze zase dle zákonů (evoluční kritérium) dále předpovídat, co se bude se systémem dít.

Náhodná destabilizující fluktuace může iniciovat vývoj systému k novému stacionárnímu stavu, který se liší stupněm uspořádanosti.

Živé systémy jsou systémy otevřené, protože vyměňují se svým okolím látku i energii. Mohou se nacházet ve stacionárním stavu a lze na ně aplikovat tzv. zobecněný Prigoginův princip, který se pak označuje jako kritérium evoluce<sup>6</sup>. U živých systémů lze pozorovat přechody kritickými body, což vede ke vzniku kvalitativně odlišných poměrů v těchto systémech, nových stavů, které se mohou vyznačovat vyšším stupněm uspořádanosti, tj. snížením entropie (k tomu dochází např. při diferenciaci nové tkáně, vzniku nového druhu, nového ekosystému aj.).

Schopnost snižovat entropii byla zjištěna také v neživé přírodě, např. z fyziky polovodičů. U procesů nebiologických systémů mají přechody přes kritické body do značné míry náhodný charakter, zatímco u živých systémů jsou často přímo nebo zprostředkovaně řízeny genetickou informací.

Při ohřevu vody či oleje v ploché nádobě lze pozorovat zajímavý jev. Při překročení určitého kritického rozdílu teplot mezi zahříváním dnem a hladinou se hladina vody zvlní. Vytváří se na ni pravidelná šestiúhelníková struktura (tzv. Bérnardova nestabilita). V nádobě při ohřevu dochází k pomalému přenosu tepla (*gradT* je malý) kondukcí (kmitavý pohyb molekul). Po dosažení kritického bodu však dochází k účinnému přenosu tepla konvekcí (proudění) — a objevuje se zmiňovaná struktura. Vysoký gradient teploty totiž způsobí proces, při němž se neusměrněný tepelný pohyb částic transformuje v mechanickou energii proudění a vzniká uspořádaná struktura, která je velmi vzdálená od rovnováhy, dokonce je vzdálená i od stacionárního nerovnovážného stavu, kdy se teplo přenáší vedením dle rovnice pro vedení tepla. Tento jev není v rozporu s 2. termodynamickým zákonem, neboť se nejedná o cyklický proces přeměny tepla v energii mechanickou. Systém (voda se zvlněnou hladinou) je otevřený a jeho uspořádaná struktura je udržována značným tokem tepla přes systém. Takoveto uspořádané nerovnovážné časově–prostorové struktury se nazývají *disipativní struktury*. Na disipativní struktury nelze aplikovat Boltzmannův vztah. Podle Prigogina vznikají jako důsledek fluktuace a jsou stabilizovány výměnou energie s okolím. Disipativní struktury patří k problémům řešeným nelineární nerovnovážnou termodynamikou. Mohou vzniknout pouze v podmínkách dostatečně vzdálených od rovnováhy při dostatečném toku energie a látky.

V padesátých letech byly Bělousem poprvé pozorovány chemické oscilace, později vysvětleny Žabotinským — reakce Bělousova–Žabotinského. Vnějšíkově se projevují tak, že se ve zkumavce mění periodicky barva reakční směsi. Jedná se tedy o disipativní struktury, autokatalytický proces, který může stabilně existovat jen tehdy, jestliže osciluje kolem stacionárního stavu.

## 2.9 Difúze

Difúze je transportní děj, projev snahy termodynamického systému o dosažení rovnovážného stavu, v němž jsou v jeho objemu vyrovnány koncentrace všech jeho složek. Probíhá-li difúze přes propustnou membránu, která brání mechanickému promíchání roztoků, bude tok difundující látky konstantní jen tehdy, když se nebude měnit výrazně koncentrace této látky po obou stranách membrány. Toho lze dosáhnout tak, že objemy

<sup>6</sup>Opakování matka moudrosti:).

roztoků na obou stranách přepážky budou velké a difúze bude probíhat pomalu. V biologických systémech je činný přečerpávací mechanismus, který udržuje konstantní koncentraci látek v obou částech systému.

Veličina popisující difúzi je hustota difúzního toku  $J$  — tok látky. Hustota difúzního toku je množství látky, vyjádřené počtem molů  $dn$ , které projde za sekundu jednotkovou plochou rozhraní, na kterém difúzi sledujeme.

$$J = \frac{dn}{dt} \frac{1}{S}, \quad (26)$$

kde  $S$  je celková plocha rozhraní, kterým látka difunduje a  $dt$  je malý časový interval, během kterého projde rozhraním množství látky  $dn$ . Jednotkou veličiny  $J$  je  $\text{mols}^{-1}\text{m}^{-2}$ .

Předpokládejme, že pohyb látky se děje ve směru osy  $x$ , tj. řešíme jednorozměrný případ difúze, pak platí 1. Fickův zákon:

$$J = -D \frac{dc}{dx}. \quad (27)$$

Konstanta  $D$  se nazývá difúzní koeficient a má rozměr  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . Záporné znaménko činí z  $D$  veličinu kladnou (gradient koncentrace je záporný, protože ve směru osy  $x$  v tomto případě koncentrace klesá). Typické hodnoty  $D$  se pohybují od  $10^{-9}$  pro nízkomolekulární látky po  $10^{-12}$   $\text{m}^2\text{s}^{-1}$  pro velké makromolekuly.

Difúzní koeficient závisí na teplotě, s rostoucí teplotou se difúze látek zrychluje. Dále závisí na viskozitě rozpouštědla a na velikosti částic rozpouštěné látky. Přibližný vztah pro velikost difúzního koeficientu odvodil Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (28)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je absolutní teplota,  $\eta$  koeficient dynamické viskozity,  $r$  poloměr částice. Výraz  $6\pi\eta r$  se též označuje jako frikční, nebo hydrodynamický koeficient  $f$ .

1. Fickův zákon platí jen pro ustálenou (stacionární difúzi), při které se koncentrační gradient látky nemění v čase. Takovéto podmínce vyhovují např. případy biologických membrán, kdy konstantní koncentraci difundujících látek udržují iontové pumpy. Pro většinu reálných difúzních procesů je nutno použít 2. Fickův zákon:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (29)$$

Časová změna koncentrace látky v daném místě je úměrná prostorové změně gradientu koncentrace, přičemž konstantou úměrnosti je difúzní koeficient. Dodejme, že 2. Fickův zákon je formálně shodný s diferenciální rovnicí pro vedení tepla — koncentrace  $c$  je ovšem nahrazena absolutní teplotou  $T$ .

## Reference

- [1] I. HRAZDIRA, V. MORNSTEIN. *Lékařská biofyzika a přístrojová technika*. První vydání, Neptun, Brno, 2001
- [2] I. KUČERA, *Přednášky PřF:C5340 Nerovnovážné systémy*, Masarykova univerzita, podzimní semestr 2005
- [3] V. MORNSTEIN, J. ŠPONER. *Úvod do termodynamiky pro studenty lékařství a biologie*. První vydání, Masarykova univerzita, Brno, 1993

## Poznámky

Těch rovnic je tam celkem dost. Nepředpokládám, že se všechny budete učit nazpaměť, spíše asi jen abychom to pochopili a zalezlo nám to pod kůži. Rovnice (1) až (6) znát nejspíše i o půlnoci. Podstatné dle mého názoru budou také rovnice (10) a (11). Uvědomit si, že tok je funkcí všech zobecněných sil a rovnici pro lineární oblast nerovnovázné termodynamiky (rov. 14) a Onsagerovy relace reciprocity (rov. 15). Znat Prigoginův princip ( $dP \leq 0$ ) a Le Chatelierův princip. Ty řečičky o fluktuaci a něco málo o těch disipativních systémech. Difúzi už všichni znají, nic jsem tam nedopisoval (v nerovnovážných systémech je pár zajímavostí i o difúzi).

V [1, 102-114] podal všechno prof. Mornstein bez rovnic (více méně). Ovšem, podle mě ta podstata je ještě více zastřená, než po podání těch rovnic. Naopak, pokud to někomu nestačí a chce to skutečně pochopit, tak si otevře nerovnovážné systémy (a nám ostatním to může stručně vysvětlit) [2].