

Порядок и хаос в химии и в жизни. Как бороться с энтропией

В.В. Еремин, химический факультет МГУ

1. В какую сторону идут необратимые процессы?
2-й закон термодинамики. **Энтропия и информация.**
2. В какую сторону идут химические реакции?
Энтропийный и энтальпийный факторы.
3. **Порядок и хаос** в химии и в жизни. Переход от порядка к хаосу.
4. Неравновесные явления и **самоорганизация.**

Постулат о равновесии

Любая изолированная термодинамическая система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Равновесие – состояние неизменности во времени.
Переход к равновесию называют **релаксацией**.

Время релаксации может быть каким угодно (вплоть до бесконечности)

Второй закон термодинамики

Это возможно? – Нет.

Совсем невозможно? – Ну, вряд ли когда-нибудь.

Диалог о втором законе

В изолированных системах самопроизвольно могут протекать **ТОЛЬКО** те процессы, в которых **энтропия S возрастает**

В обратимых процессах **энтропия S не изменяется**

При равновесии **энтропия максимальна**
(тепловая смерть)

Энтропия

Энтропия – мера беспорядка.

Она тем выше, чем более равномерны
все свойства системы
(разупорядочение)

Энтропия позволяет отделять прошлое от будущего –
«стрела времени».

$$S = k \ln W$$

$k = R / N_A$, W – число способов реализации

Пример:

$$2 = 1 + 1 \text{ или } 12 = 6 + 6 \quad (W = 1)$$

$$7 = 1 + 6 = 2 + 5 = 3 + 4 = 4 + 3 = 5 + 2 = 6 + 1 \quad (W = 6)$$

Задача 1

Когда энтропия класса больше – на уроке или на перемене?

Энтропия и информация

Если вероятность события равна p , то утверждение, что оно произошло, содержит

$$I = -\log_2 p$$

бит информации

Пусть система может находиться в любом из W равновероятных состояний.

1. Если неизвестно, в каком, то

$$S = S_{\max} = k \ln W, \quad I = I_{\min} = 0$$

2. Если точно известно, в каком конкретно, то

$$S = S_{\min} = k \ln 1 = 0, \quad I = I_{\max} = \log_2 W$$

Энтропия и информация. 2

В промежуточных случаях

$$S + I = \text{const}$$

Чем больше энтропия системы, тем меньше о ней информации.

Напротив, любые процессы упорядочения и образования новых структур приводят к появлению информации и уменьшению энтропии и поэтому не могут быть самопроизвольными.

Энтропия и информация. 3

Оценим количество информации в ДНК человека (150 г).

Число клеток $\sim 10^{13}$, молек. масса пары нуклеотидов – 600 Да, каждая пара – в одном из 4 состояний (А, Т, Г, Ц).

$$N \sim \frac{150}{600} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23}}{10^{13}} = 1.5 \cdot 10^{10}$$

$$W = 4^N$$

$$I = -\log_2 W = 2N = 3 \cdot 10^{10} \text{ бит} = \mathbf{4 \text{ Гбайт}}$$

Задача 2

Когда информация о классе больше
– на уроке или на перемене?

Демон Максвелла



Это – любое устройство, которое «нарушает» второй закон термодинамики и приводит к «самопроизвольному» уменьшению энтропии термодинамической системы

Работа «демона» приводит к уменьшению энтропии и увеличению информации.

Любые реальные «демоны» неизбежно потребляют энергию извне.

Уменьшение энтропии возможно только путем затраты энергии.

Пример – холодильник, где тепло переносится от холодной части к горячей.

Созидание против разрушения

*Природа стремится к максимуму энтропии,
человек – к максимуму информации*

Могут ли этические принципы быть выведены
из естественнонаучных?

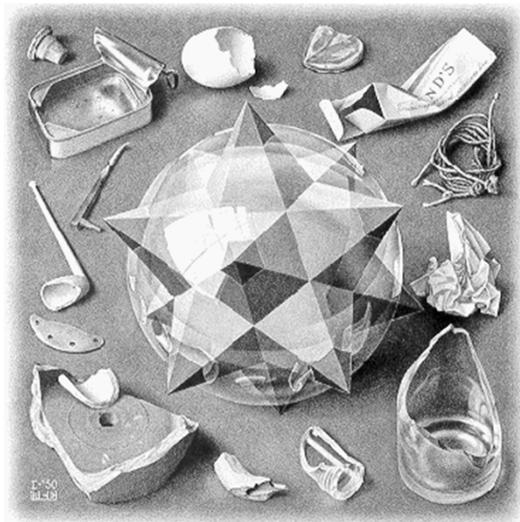
Отчасти, ДА

Разрушение, хаос, смерть – увеличение энтропии

Созидание, рождение, развитие, увеличение
сложности, разумная осмысленная деятельность –
рост информации

Порядок и хаос

*Без порядка ничто не может существовать,
без хаоса ничто не может развиваться*



Chaos
Chaos
Chaos
Chaos

The Printer of Hell

Второй закон в химии

Самопроизвольно могут протекать ТОЛЬКО те химические реакции, которые приводят к увеличению общей энтропии Вселенной.

Химические системы – не изолированы, в химических реакциях поглощается или выделяется теплота

$$\Delta S_{\text{Всел.}} = \Delta S_{\text{хим.р.}} + \Delta S_{\text{окр.ср.}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{окр.ср.}} = -\frac{\Delta H_{\text{хим.р.}}}{T},$$

H – энтальпия (внутр. энергия + работа)

$$\Delta S_{\text{хим.р.}} - \frac{\Delta H_{\text{хим.р.}}}{T} > 0$$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

Энтальпийный и энтропийный факторы

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

общий критерий необратимости химических реакций

Теплота	Энтропия	Реакция возможна при	Пример
Выделяется $\Delta H < 0$	Увеличивается $\Delta S > 0$	любых температурах	$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
Выделяется $\Delta H < 0$	Уменьшается $\Delta S < 0$	низких температурах, когда $ \Delta H > T \Delta S $	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$
Поглощается $\Delta H > 0$	Увеличивается $\Delta S > 0$	высоких температурах, когда $T\Delta S > \Delta H$	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

Энергия Гиббса

$$G = H - TS$$

$$\Delta G < 0$$

общий критерий необратимости химической реакции

Самопроизвольно могут протекать ТОЛЬКО те химические реакции, в которых **энергия Гиббса** при данных температуре и давлении **уменьшается**

Энергия Гиббса зависит от: температуры, давления, концентраций веществ и растворителя. Подбирая условия, можно сделать ее отрицательной, а реакцию – термодинамически выгодной. Пример – синтез алмаза.

А теперь отклонимся от равновесия – появится время

Все равновесия (в том числе и химические) – устойчивы, поэтому при отклонении от равновесия появляется сила, направленная на возвращение к нему.

X – отклонение от равновесия,

F – сила, возвращающая к равновесию

При малых X

$$F(X) = -kX,$$

$$\tau_X = \frac{1}{k} \text{ – время релаксации}$$

Линейное отклонение

$$x_{n+1} = rx_n$$

r – управляющий параметр

- $r < 1$ – затухание, $x_{\text{lim}} = 0$
- $r = 1$: $x_{\text{lim}} = x_0$
- $r > 1$ – расходимость

Нелинейный эффект

$$x_{n+1} = rx_n(1 - x_n)$$

- $r < 1$ – затухание, $x_{\text{lim}} = 0$
- $1 < r < 3$: $x_{\text{lim}} = 0$, $x_{\text{lim}} = 1 - 1/r$
- $3 < r < r_2$: удвоение периода
- $r_2 < r < r_4$: второе удвоение
- $r_{\text{lim}} = 3.5699$

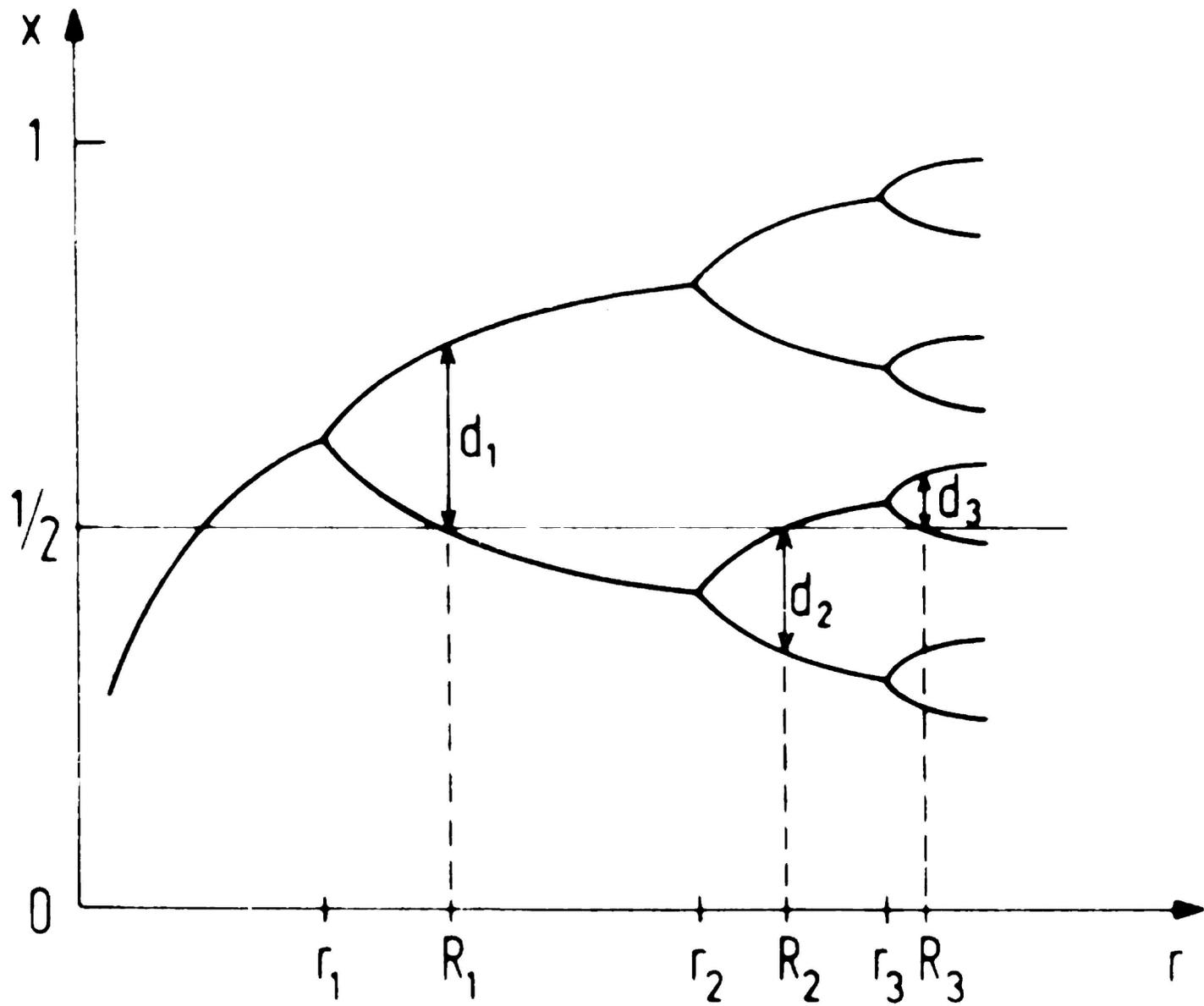
равновесие

самоорганизация

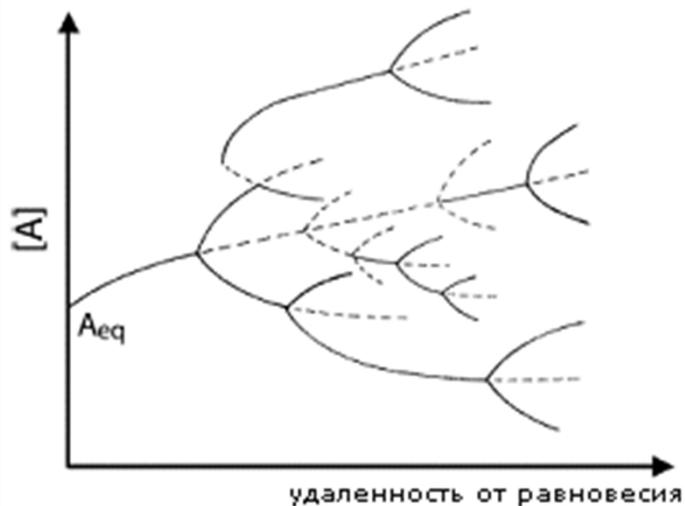
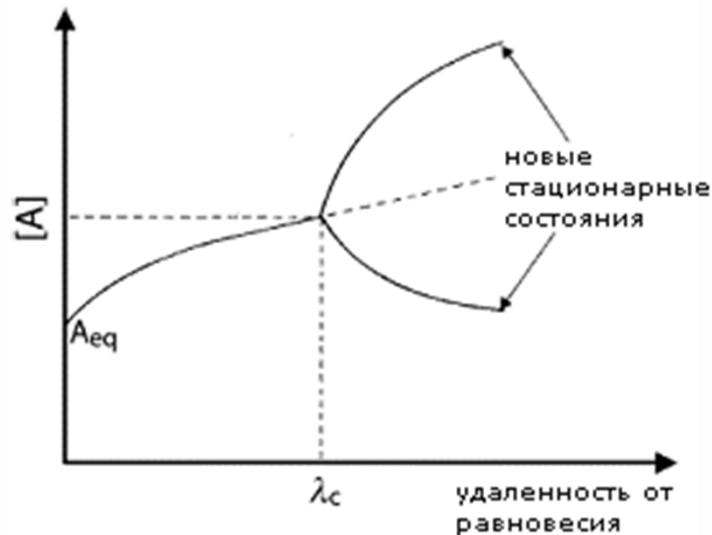
хаос

r

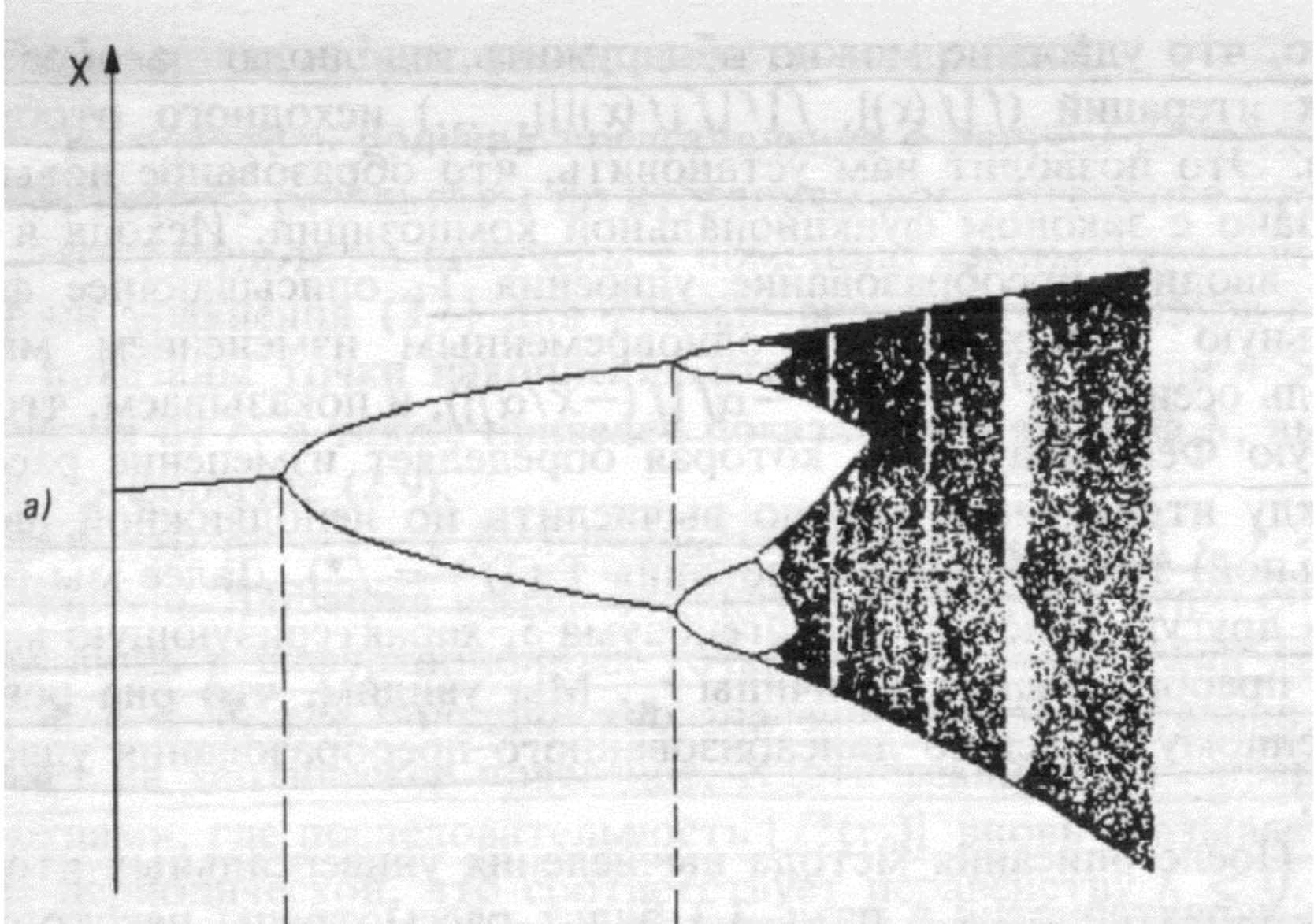




Точка бифуркации в диссипативной системе



- Открытая система вдали от равновесия достигает точки бифуркации
- В этой точке начинается самоорганизация
- Открытая система обменивается энергией и веществом с окружающей средой



Определения хаоса

- Хаос – это нерегулярное поведение **детерминированной нелинейной динамической** системы.
- Хаос – это сложная зависимость параметров системы от времени, которая порождается **нелинейными** уравнениями движения.

Что такое самоорганизация?

Формирование глобального порядка из локальных неупорядоченных взаимодействий

Свойства:

- Связь между пространственным и временным упорядочением
- Нелинейная динамика
- Дальнодействующие корреляции между элементами

Принципы самоорганизации

- Самоорганизация управляется **термодинамикой** – 2-й закон, уменьшение энергии Гиббса (самосборка) или **кинетикой** (неравновесные явления)
- Всегда управляется **внутренними правилами системы**
- Самосборка требует **многочисленных взаимодействий**
- Неравновесная самоорганизация требует притока энергии – для поддержания неравновесности
- Ведет к возникновению **новых свойств**

Самосборка

Это – свойство независимых единиц организовывать структуры или проявлять **групповой эффект** при стремлении к равновесию

*Самосборка может происходить **на любом пространственном масштабе**. Примеры:*

“молекулярная” самосборка

- 
- Кристаллизация воды (2-3 Å)
 - Образование супрамолекулярных комплексов (1-1.5 нм)
 - Организация стержневидных жидких кристаллов (~3 нм)
 - Сегрегация блок-сополимеров (10 нм)
 - Образование мицелл (> 10 нм)
 - Биологические ткани (1 мкм)

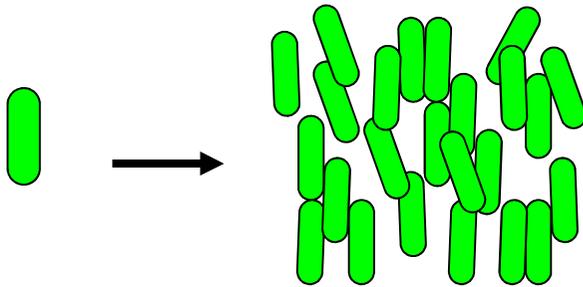
Необходимые условия для самосборки

- **Мотив** (шаблон, темплат, заготовка) – устойчивый структурный элемент (строительный блок), запрограммированный (предорганизованный) под самосборку
- **Доминантные взаимодействия** – притяжение между строительными блоками
- **Предсказуемая структура** – результат самосборки

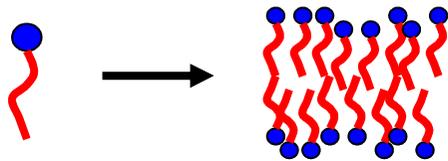
Самосборка – деликатный баланс между нековалентными взаимодействиями и энтропией

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

форма (вдв) : нематики



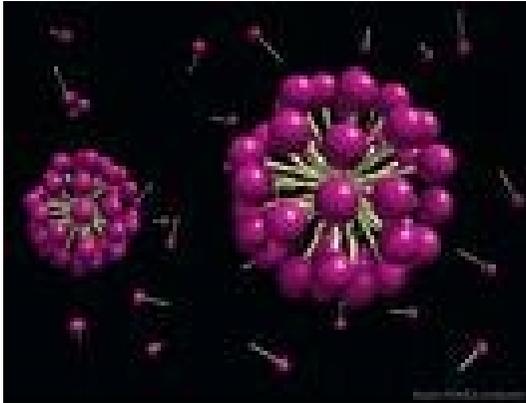
расположение: липидный бислой



Взаимодействия между элементами

- кулоновское
- диполь-дипольное
- водородная связь
- ван-дер-ваальсово

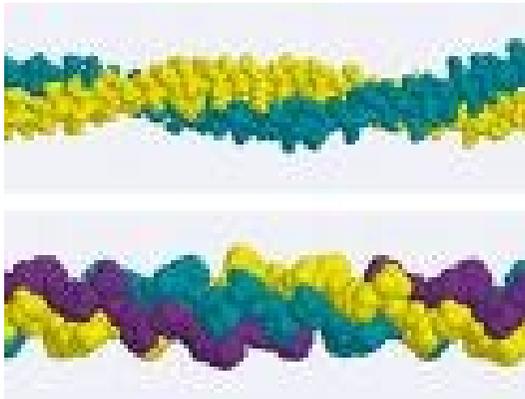
Самосборка в химии



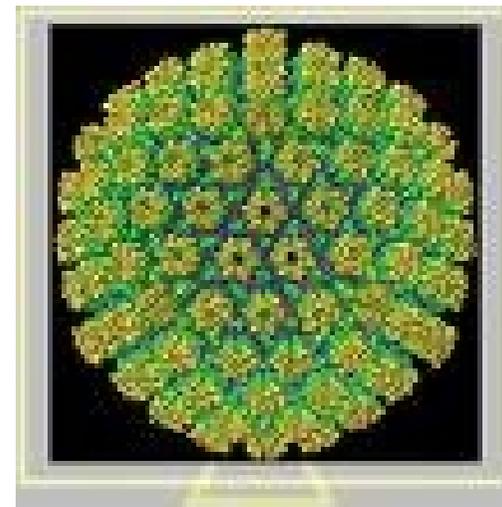
мицелла



ДНК



кератин и
коллаген



вирус

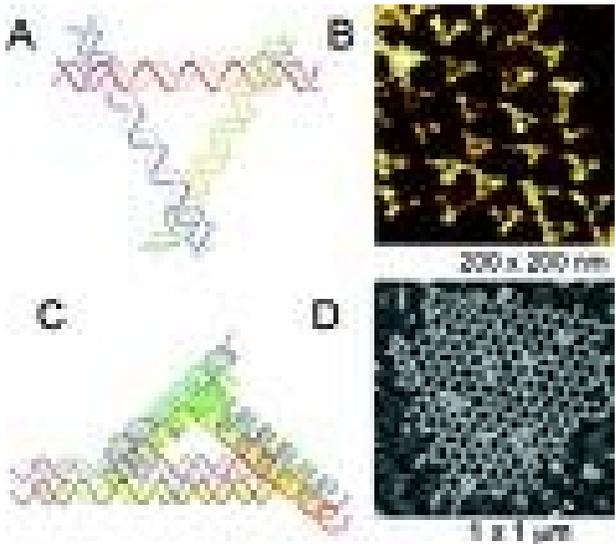
Самосборка в наномире



Жидкие
кристаллы



Дендримеры



Мозаика
ДНК

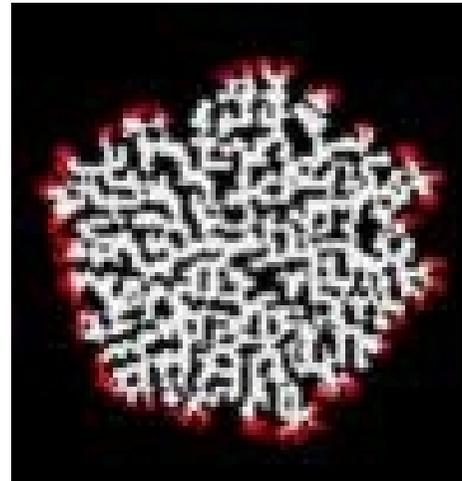


Бактерио-
родопсин

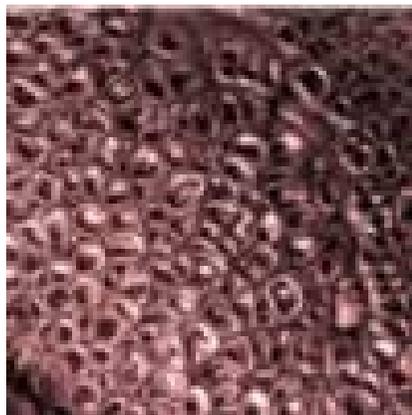
Самоорганизация в физике



Снежинка



Агрегация,
лимитируемая
диффузией

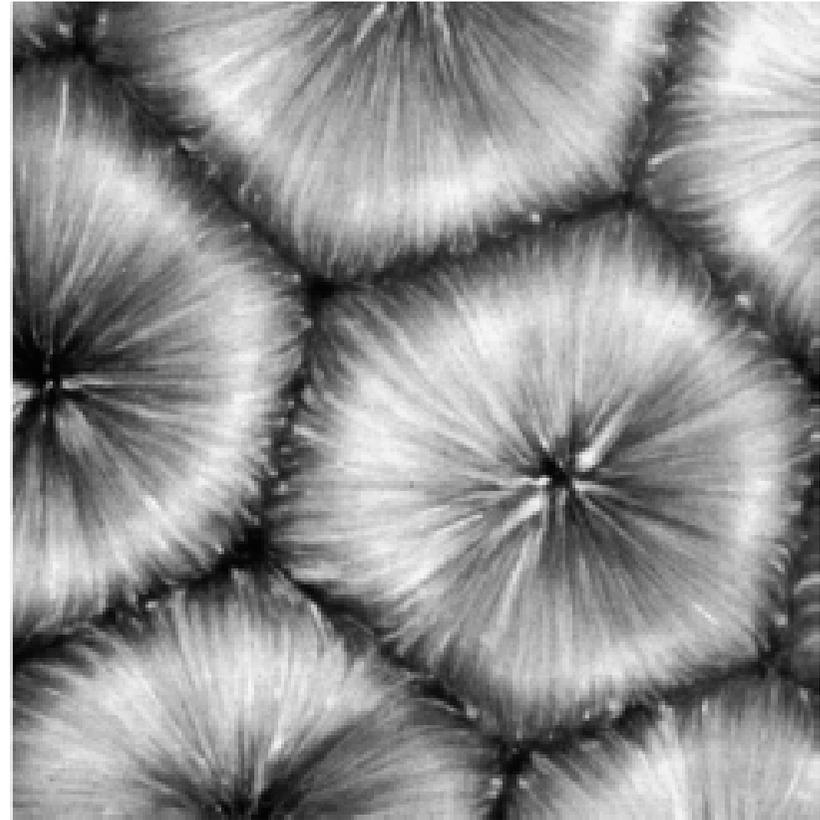
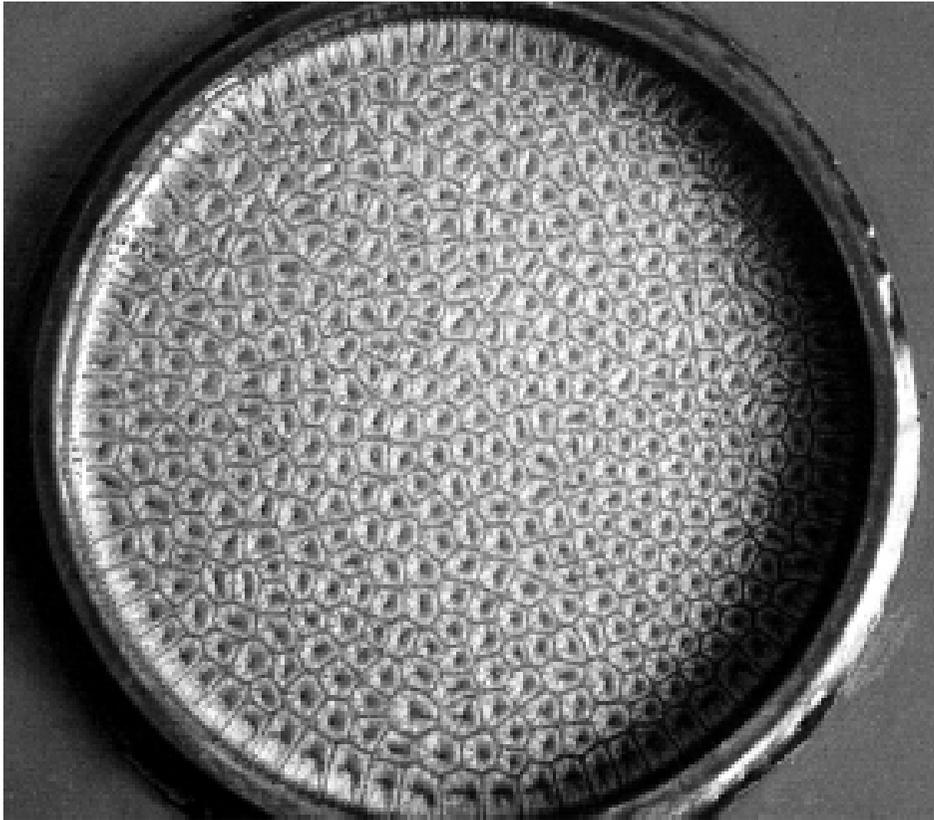


Конвектив-
ные ячейки
Бенара



Песчаные
дЮНЫ

Ячейки Бенара

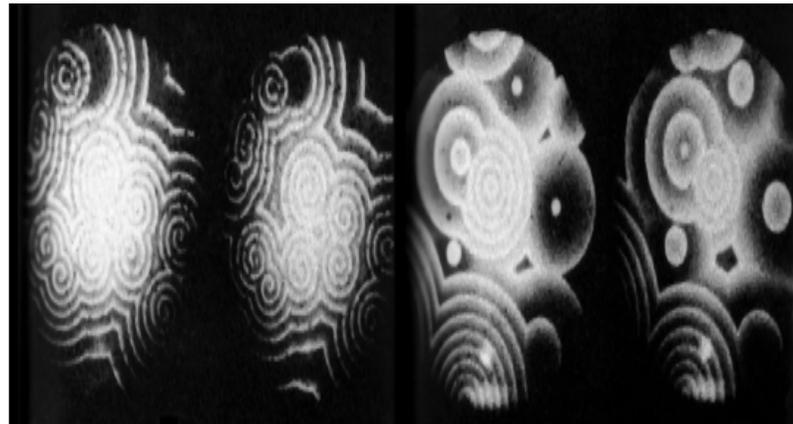
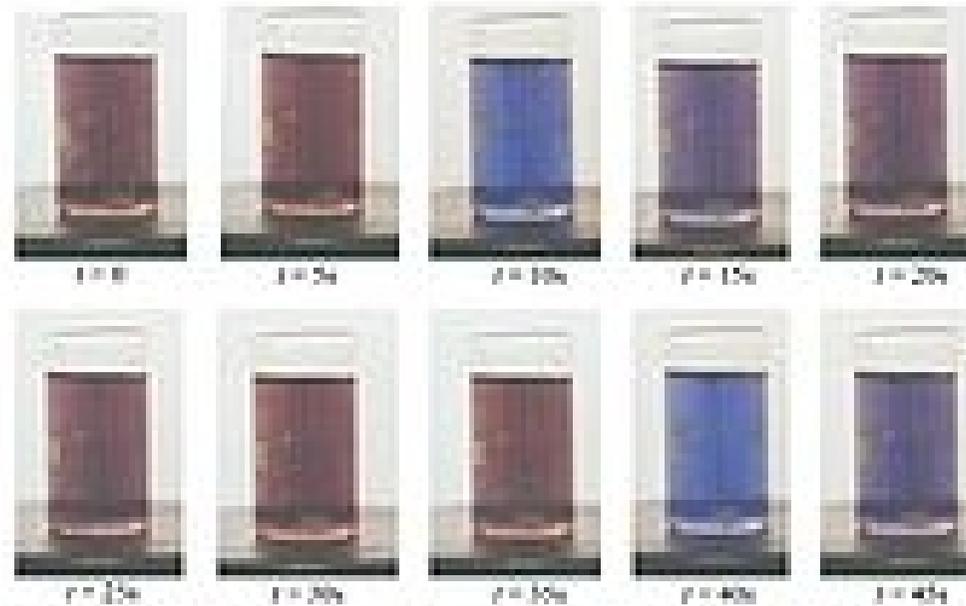


Самоорганизация **вдали от равновесия!**

Осциллирующая система: структура / без структуры

Точка бифуркации: образование структуры

Самоорганизация в химии – колебательная реакция БЖ



Самоорганизация в биологии

- Сворачивание белков и других биомакромолекул
- Образование липидных бислоев (биологических мембран)
- Образование структур насекомыми (пчелы, муравьи)
- Стремление к образованию стай (птицы, рыбы)
- **Образование жизни на Земле из самоорганизующихся химических систем**
- Организация земной биосферы

Жизнь – результат самоорганизации

- Жизнь появилась в результате непрерывного увеличения молекулярной сложности
- Динамика системы приводит к увеличению порядка – организация **ПРОТИВ ЭНТРОПИИ**

Коротко о главном

1. В природе самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к **увеличению общей энтропии Вселенной**. Уменьшение энтропии и увеличение информации возможно только за счет потребления энергии.
2. Самопроизвольно могут протекать только те химические реакции, в которых **уменьшается энергия Гиббса**.
3. Самоорганизация при **термодинамическом контроле** называется **самосборкой**: образование мицелл, сворачивание белков, образование двойной спирали ДНК.
4. Самоорганизация в **неравновесных системах**: колебательные реакции, порядок из хаоса.
5. При изменении управляющего параметра самоорганизация может переходить либо в равновесие, либо в хаос.
6. Все **живые системы** – открытые, нелинейные, динамические структуры, находящиеся вдали от равновесия.

Основные понятия

- энтропия
- информация
- равновесие
- релаксация
- энергия Гиббса
- самоорганизация
- самосборка
- хаос