

Ilya Prigogine – představitel moderní termodynamiky

Jitka Prokšová*, Pedagogická fakulta ZČU, Plzeň

Jan Obdržálek**, Matematicko-fyzikální fakulta UK, Praha

Zalistujete-li v seznamu nositelů Nobelovy ceny za chemii, najdete pod zápisem z roku 1977 jeho jméno. Toto prestižní mezinárodní ocenění je ale i vyjádřením uznání, které si Prigogine bezpochyby zaslouží za svůj obrovský přínos v oblasti nerovnovážné termodynamiky a statistické fyziky a v teorii disipativních struktur. Vývoj těchto oblastí fyziky prodělal za posledních padesát let díky němu takový skok kupředu, že si jde jen stěží představit, jakým směrem by se ubíral bez Prigoginových skvělých myšlenek a jeho vědecké intuice. Zkusme si nyní tohoto pozoruhodného muže a výsledky jeho celoživotní vědecké činnosti trochu přiblížit.

Ilya Prigogine se narodil 25. ledna 1917 v Moskvě, ale již ve svých čtyřech letech se spolu s rodiči stěhuje nejprve do Německa a pak do Belgie. Usadili se v Bruselu, kde později Prigogine získal univerzitní vzdělání. Vystudoval obor chemie na Université Libre de Bruxelles. Nejvíce ho ovlivnili dva z jeho učitelů: **T. De Donder** (1873–1957) a **J. Timmermans** (1882 až 1971). První z nich se zabýval chemickou kinetikou a aplikacemi klasické termodynamiky na chemické reakce v kapalných roztocích. Jak Prigogine sám uvedl ve své přednášce při udělení Nobelovy ceny [1], byly to právě práce De Dondera, které ho přivedly poprvé na myšlenku produkce entropie, jež ho později tak proslavila.

Velkou část své vědecké práce věnoval Prigogine objasnění jak makroskopických, tak i mikroskopických aspektů druhého termodynamického zákona. Vliv jeho druhého učitele se projevil při konfrontaci Prigoginových úvah s přesnými termodynamickými metodami v oblasti fyzikální chemie. J. Timmermans byl význačným experimentátorem a vedl svého žáka k poznání, že jen experimentem lze ověřit správnost intuice teoretika.

Ve čtyřicátých letech 20. století se Prigogine začíná zabývat studiem *transportních jevů* (tepelné vodivosti, termodifúze apod.), v nichž hraje klíčovou úlohu fenomén *nevratnosti*, který se do té doby ztotožňoval s degradací a ztrátou užitečné práce. Zároveň studuje jednoduché dynamické modely z hlediska statistické mechaniky a řadu zkušeností z této oblasti uplatňuje právě při popisu transportních jevů.

V té době však byla termodynamika zpravidla vnímána jen jako termostatika rovnovážných procesů, a proto se i leckdo z předních fyziků pozastavoval nad Prigoginovou snahou studovat nevratné děje termodynamickými metodami. Přesto se v termodynamice tento nový směr, popisující chování systémů v blízkosti termodynamické rovnováhy, začal rychle rozvíjet, a to nejen zásluhou mladého Ilyi Prigogina. Svůj podíl na jeho vzniku totiž měl i americký fyzikální chemik (norského původu) **Lars Onsager**¹. Byly vytvořeny základy lineární nerovnovážné termodynamiky.

Připomeňme, že klasická termodynamika rovnovážných stavů podává přesný popis izolovaných systémů, kde neprobíhá výměna energie ani hmoty s okolím. Transportní jevy ovšem přímo souvisejí s *otevřenými systémy*, u nichž probíhá výměna energie i různých komponent systému s jeho okolím. V takových systémech tedy existují toky. Zatímco izolované systémy vždy směřují do *rovnovážného* stavu, otevřené systémy mohou (ale nemusejí) přejít do jistého *stacionárního* (na čase nezávislého) stavu, ve kterém dochází k průběžné výměně komponent mezi systémem a jeho okolím. Tyto nevratné děje potřebují neustálý přítok energie k tomu, aby mohl systém konat práci. (Vedle stacionárního stavu existují i jiné alternativy, kdy

* proksoj@kof.zcu.cz

** jobdr@otokar.troja.mff.cuni.cz

¹ V roce 1968 byl Lars Onsager za přínos při řešení problematiky nevratných termodynamických procesů oceněn Nobelovou cenou.

při výměně energie s okolím koná systém například relaxační kmity, při výměně hmoty s okolím periodicky probíhají různé chemické reakce nebo dokonce může vývoj systému vést až k deterministickému chaosu.)

Ale vraťme se zpět k Prigoginově práci. Velmi brzy jeho úsilí přineslo první výsledky. Dospěl k vytvoření základních předpokladů umožňujících v lineární nerovnovázné termodynamice popsat libovolný systém v blízkosti termodynamické rovnováhy.

V klasické termodynamice definujeme entropii S na základě Clausiova *principu vzrůstu entropie*. V případě nevratných (ireversibilních) dějů platí

$$\delta Q_{ir} < T \cdot dS, \quad (1)$$

kde δQ_{ir} je infinitesimální přírůstek tepla a T termodynamická teplota. Je třeba zdůraznit, že se jedná o popis nevratných dějů mezi rovnovážnými stavy. V nerovnovázné termodynamice nás zajímá především časová změna entropie uvažovaného podsystemu. Tu je možné určit ze vztahu

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{ext}}{dt} + \frac{dS_{int}}{dt}, \quad (2)$$

kde první člen na pravé straně rovnice představuje změnu entropie danou tokem entropie mezi sousedními podsystemy; tento člen může být proto kladný i záporný. Druhý člen odpovídá přímo produkci entropie v daném podsystemu. Platí, že

$$\frac{dS_{int}}{dt} \geq 0. \quad (3)$$

Na základě těchto úvah pak kolem roku 1945 zformuloval Prigogine pro lineární oblast nevratných dějů variační *princip minima produkce entropie*: produkce entropie v systému se zpomaluje až na nejnižší možnou rychlost, pokud chování systému splňuje základní předpoklady lineární termodynamiky.

Výraz na levé straně (3) můžeme obecně vyjádřit jako součet členů typu $J_i \cdot X_i$, kde J_i popisují toky (časové změny extenzivních veličin) a X_i termodynamické síly, dané nehomoginitou systému (gradienty intenzivních veličin). V lineárním přiblížení předpokládáme jednak, že J_i a X_j jsou spjaty lineárními vztahy, jednak, že příslušné vzniklé kvadratické formy musí být pozitivně definitní. Dále z Onsagerova rozboru vyplývá předpoklad recipročních relací, tedy je-li

$$J_i = A_{ij} \cdot X_j \quad (\text{resp. } X_j = B_{ji} \cdot J_i), \quad (4)$$

pak $A_{ij} = A_{ji}$ (resp. $B_{ji} = B_{ij}$).

Odůvodnění platnosti Onsagerových relací vychází ze symetrie zákonů mechaniky, především z jejich invariance při inverzi času. Důraz je přitom kladen na to, aby Onsagerovy koeficienty A_{ij} , B_{ij} souhlasily, i když nepřímo, s experimentálně zjištěnými hodnotami.

Je zřejmé, že oba zmíněné předpoklady značně zjednodušují problematiku nerovnovážných dějů. Avšak řada experimentálně studovaných jevů (thermoosmóza, vedení tepla v plynech, ...)



potvrzuje použitelnost tohoto teoretického přístupu pro procesy probíhající v blízkém okolí termodynamické rovnováhy.

V padesátých letech 20. století vznikl pod Prigoginovým vedením Bruselský institut nerovnovážné termodynamiky, jehož cílem bylo najít zobecněné vztahy pro živé systémy. Jednalo se o problematiku stacionárních stavů daleko od rovnováhy, které lze makroskopicky popsat, ale pro které neplatí Onsagerovy relace. Zpočátku se Prigogine snažil vytvořit koncepci systémů daleko od rovnováhy z pojetí lineární termodynamiky. Uvažoval, že i pro tyto systémy by mělo platit, že se obecně vyvíjejí do stavu, kdy rychlost produkce entropie dosáhne své minimální hodnoty. Brzy se však ukázalo, že jejich chování nelze popsat vztahy lineární termodynamiky. Lineární relace, které byly velmi dobrou aproximací v případě transportních jevů, přestávaly platit v podmínkách chemické kinetiky.

Ne nadálý obrat přinesla Prigoginova spolupráce s **Paulem Glansdorffem**. Společně se snažili o hlubší pohled na vývoj otevřených systémů v čase. Definovali tzv. **obecné evoluční kritérium (OEK)**, podle něhož je produkce nadbytečné entropie v systému vždy větší než nula. Toto kritérium představuje obecné tvrzení o stabilitě stacionárních stavů termodynamických systémů, které jsou pod nějakým vlivem nuceny opustit termodynamickou rovnováhu. V krátké době se však OEK setkalo s řadou námitek. Nejenže byla Prigoginovi vytýkána použitá symbolika a jazyk, ale předmětem diskusí a sporů se stala především přílišná generalizace celého problému. Zdá se, že OEK není zcela univerzální i proto, že pokud se systém nachází daleko od rovnovážného stavu, roste prudce počet možných stavů, které může zaujmout.

Ukázalo se, že systémy existující daleko od termodynamické rovnováhy účinně dissipují teplo a jsou schopné měnit své uspořádání (původně uspořádaný systém prochází stádiem neuspořádanosti do nové uspořádanosti). Jejich růst není neomezený, ale je limitován právě množstvím tepla, které systémy do okolí rozptýlí. Díky náhodným fluktuacím, které v systémech vzniknou na několika místech současně, se vytvoří takzvané **disipativní struktury**¹. Kladnou zpětnou vazbou mohou fluktuace způsobit až destabilizaci systémů, což vede ke zničení jejich původního uspořádání.

Disipativní struktury se projevují např. pravidelným střídáním barev nebo vedou ke vzniku pravidelných spirálních útvarů atd. Jednoduchým modelem disipativní struktury může být i živý organismus, uvnitř kterého se dodaná energie (např. chemickou reakcí) dissipuje na teplo. Hrají důležitou roli i při studiu chemické kinetiky systémů, ve kterých probíhají např. katalytické reakce (čím více nějakého prvku vstupuje do reakce, tím více je podpořena) nebo fázové přeměny.

Existence disipativních struktur Prigogina velmi zaujala. Jeho nadšení brzy vzbudilo i u jeho dalších spolupracovníků zájem vybudovat vhodnou teorii z hlediska nerovnovážné statistické mechaniky. V roce 1967 proto Prigogine založil Centrum pro statistickou mechaniku, později po něm přejmenované na Centrum I. Prigogina pro studium statistické mechaniky a komplexních systémů. Během dalších let se pak stal uznávaným odborníkem v nerovnovážné termodynamice i statistické fyzice. Je nositelem 52 čestných akademických hodností a je členem 63 národních i mezinárodních organizací.

Přestože řada problémů z teorie disipativních struktur a chaosu zůstává stále otevřená, Prigoginovy práce daly podnět mnoha fyzikům, biologům i chemikům k hledání dalších souvislostí na cestě k pochopení podstaty živých systémů.

Literatura:

- [1] <<http://nobel.sdsc.edu/laureates/chemistry-1977-1-autobio.html>> *Ilya Prigogine – Autobiography* (anglicky).
- [2] Prigogine I., Kondepudi D.: *Modern thermodynamics: From heat engines to dissipative structures*. John Wiley & Sons, Chichester 1998.
- [3] <<http://order.ph.utexas.edu/people/Prigogine.htm>> *Prof. Ilya Prigogine* (anglicky).

¹ lat. dissipare = rozptylovat (např. energii)