

ка) — можно записать в вариационной форме:

$$(\delta S)_{eq} = 0, \quad (1,15)$$

где индекс eq относится к состоянию равновесия. Очевидно, что термодинамическая трактовка биологических явлений — прежде всего процессов развития — должна исходить из рассмотрения необратимых переходов в открытых системах. Финализм связан с неустойчивостью соответствующих состояний. Главные трудности определяются не статическим, но динамическим, «машинным», характером биологических систем. Это, однако, никоим образом не означает противоречия между биологией и физикой.

§ 1.3. ТЕРМОДИНАМИКА И БИОЛОГИЯ

Физическое рассмотрение любых систем — в том числе и живых — начинается с их феноменологического, термодинамического описания. Дальнейшее исследование дает такому описанию атомно-молекулярное содержание.

Главные термодинамические особенности живой системы состоят в том, что такие системы открыты и неравновесны. Соответственно необходима не термостатика, но термодинамика в истинном смысле этого слова, учитывающая изменения термодинамических величин во времени. Неравновесная термодинамика смыкается с кинетикой. Здесь мы ограничимся некоторыми основными положениями.

Общее изменение энтропии dS в открытой неравновесной системе складывается из изменения энтропии в результате ее продукции внутри системы $d_i S$ и потока энтропии из внешней среды в систему и из системы в среду $d_e S$

$$dS = d_i S + d_e S. \quad (1,16)$$

Построим мысленно адиабатическую оболочку вокруг системы. Тогда $d_e S = 0$ и, согласно второму началу,

$$dS = d_i S > 0. \quad (1,17)$$

Если продукция энтропии определяется химическими реакциями, то

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k dn_k, \quad (1,18)$$

где μ_k — химический потенциал k -й компоненты, dn_k — изменение ее молярного содержания.

Введем координату химической реакции ξ , выражающую степень прохождения реакции, определив ее уравнением

$$dn_k = \nu_k d\xi, \quad (1,19)$$

где ν_k — стехиометрические коэффициенты реакции. Так, например, при окислении глюкозы $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ имеем

$$\nu_{C_6H_{12}O_6} = -1, \quad \nu_{O_2} = -6, \quad \nu_{CO_2} = 6, \quad \nu_{H_2O} = 6.$$

Подставляя (1,19) в (1,18), получаем

$$d_i S = -\frac{d\xi}{T} \sum_k \mu_k \nu_k = \frac{A d\xi}{T}. \quad (1,20)$$

Величина

$$A = -\sum_k \mu_k \nu_k \quad (1,21)$$

называется *сродством*. Согласно (1,20) $A > 0$. В состоянии равновесия $A = 0$, равно, как и $d\xi$. В самом деле,

$$A = RT \left[\ln K - \ln \prod_k a_k^{\nu_k} \right], \quad (1,22)$$

где K — константа равновесия, a_k — активность k -й компоненты. Продукция энтропии (в единицу времени) равна

$$\frac{d_i S}{dt} = \int \sigma dV \geq 0. \quad (1,23)$$

Продукция энтропии в единице объема $\sigma \geq 0$, так как неравенство (1,23) справедливо для любого макроскопического объема. Величина σ называется *функцией диссипации*.

В случае химической реакции

$$\sigma = -\frac{d\xi}{dt} \frac{1}{T} \sum_k \mu_k \nu_k = \frac{A v}{T} \geq 0, \quad (1,24)$$

где v — скорость химической реакции. При одновременном протекании многих реакций имеем

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_l A_l v_l \geq 0. \quad (1,25)$$

Изолированная реакция, для которой $A_1 v_1 < 0$, невозможна. Однако если одновременно протекает реакция, для которой $A_2 v_2 > 0$, то первая реакция возможна, если $A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0$. Такое суммирование отвечает термодинамическому сопряжению реакций. Благодаря термодинамическому сопряжению в открытых системах протекают процессы, не реализуемые в изолированных системах.

В общем случае функция диссипации σ выражается суммой произведений некоторых потоков J (в химической реакции v)

и их макроскопических причин — обобщенных сил X (в химической реакции A/T), т. е.

$$\sigma = \sum_i J_i X_i. \quad (1,26)$$

Потоки и силы взаимозависимы. Их связь легко устанавливается для одного потока, возникающего под действием одной силы. Таковы решения уравнения теплопроводности Фурье (поток тепла, сила — разность температур), уравнения диффузии Фика (поток вещества, сила — разность концентраций) и т. д. В химических реакциях мы имеем дело со скалярными потоками и силами. Таким образом, в линейном приближении потоки пропорциональны силам

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1,27)$$

где L_{ik} — так называемые феноменологические коэффициенты. Для химических реакций

$$v_i = \frac{d\xi_i}{dt} = \sum_k L_{ik} A_k / T. \quad (1,28)$$

Линейное приближение справедливо вблизи состояния равновесия. В этой области, как показал Онзагер [18], совершив соответствующее преобразование координат, всегда можно выбрать потоки и силы так, чтобы матрица, образованная коэффициентами L_{ik} , была симметрична

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (1,29)$$

Справедливость условия (1,29) можно доказать, исходя из теории флуктуаций и принципа макроскопической обратимости. Казимир в дальнейшем обобщил это условие [19].

Близость к равновесию для химического процесса означает, что

$$A_k \ll RT. \quad (1,30)$$

Представим соотношение (1,28) в виде

$$v_i = \frac{1}{T} \sum_k L_{ik} \sum_l \left(\frac{dA_k}{d\xi_l} \right)_{T,p} \delta\xi_l. \quad (1,31)$$

Матрицу L_{ik} и тензор $(\partial A_k / \partial \xi_l)_{T,p}$ можно диагонализировать. Тогда последнее соотношение линейно трансформируется и принимает вид

$$v'_i = \frac{d\xi'_i}{dt} = - \frac{\delta\xi'_i}{\tau_i}, \quad (1,32)$$

где ξ'_i — нормальная координата, являющаяся линейной комбинацией исходных ξ_i , τ_i — время релаксации системы к ее равновесному состоянию, имеющее вещественное и положительное значение.

Решение уравнения (1,32) описывает приближение к равновесию

$$\delta \xi'_i = \delta \xi'_{i0} \exp(-t/\tau_i). \quad (1,33)$$

Условие стабильности равновесного состояния имеет вид $\sigma \geq 0$ или

$$\sigma = \frac{1}{T^2} \sum_{l, k} L_{lk} A_l A_k \geq 0. \quad (1,34)$$

Любая флуктуация $\delta \xi_k$ вблизи равновесного состояния может только уменьшить энтропию (ср. стр. 22), т. е.

$$\delta_i S \leq 0, \quad (1,35)$$

или

$$\delta_i S = \frac{1}{T} \sum_k A_k \delta \xi_k \leq 0. \quad (1,36)$$

Разлагая A_k в ряде по $\delta \xi'_k$ вблизи положения равновесия и диагонализуя тензор, имеем, учитывая, что в равновесии $A_k = 0$,

$$A_k = A_k^{(eq)} + \left(\frac{\partial A'_k}{\partial \xi'_k} \right)_{eq} \delta \xi'_k + \dots = \left(\frac{\partial A'_k}{\partial \xi'_k} \right)_{eq} \delta \xi'_k + \dots \quad (1,37)$$

Следовательно,

$$\delta_i S = \frac{1}{T} \sum_k \left(\frac{\partial A'_k}{\partial \xi'_k} \right)_{eq} (\delta \xi'_k)^2 \leq 0. \quad (1,38)$$

Это действительно так, ибо $(\partial A'_k / \partial \xi'_k) < 0$.

Если система открытая и $d_e S \neq 0$, то при постоянных граничных условиях система стремится к неравновесному *стационарному состоянию*, в котором

$$dS = d_i S + d_e S = 0, \quad (1,39)$$

или

$$d_e S = -d_i S < 0.$$

Стационарное состояние поддерживается оттоком энтропии в окружающую среду.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из организма и некоторой внешней среды: Организм получает из этой среды питательные вещества, кислород, воду и в свою очередь выделяет в нее различные вещества. Между организмом и средой

осуществляется теплообмен. В таких условиях практически находится космонавт в космическом корабле. Организм космонавта — открытая система по отношению к кораблю, но корабль в целом хорошо изолирован. Общее изменение энтропии всей системы, согласно второму началу,

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0,$$

где dS_1 и dS_2 — изменение энтропии космонавта и окружающей среды соответственно. Космонавт — открытая система, и, следовательно,

$$dS_1 = d_i S_1 + d_e S_1.$$

Изменение энтропии среды, окружающей космонавта, происходит лишь в результате обмена веществом и энергией с космонавтом. Предположим, что в самой среде нет продукции энтропии. Тогда $dS_2 = -d_e S_1$ и, значит, $dS = d_i S_1 > 0$.

Если состояние космонавта стационарно, то

$$dS_1 = 0, \quad d_e S_1 = -d_i S_1 < 0, \quad dS_2 = dS = d_i S_1 > 0.$$

Таким образом, стационарное состояние космонавта поддерживается возрастанием энтропии в окружающей среде, определяемым оттоком в нее энтропии из организма космонавта, компенсирующим продукцию энтропии в организме. В этом и состоит смысл слов Шредингера: «организм питается отрицательной энтропией». Помимо возрастания энтропии среды за счет выделения тепла космонавтом, S_2 возрастает вследствие того, что энтропия веществ, выделяемых космонавтом, выше энтропии потребляемых им веществ. Стационарное состояние космонавта будет сохраняться до тех пор, пока не истощатся питательные вещества в окружающей среде или пока необратимые процессы в организме космонавта не приведут к его изменению (старение). В этом смысле стационарное состояние не вечно. Его реализация определяется наличием двух шкал времени — времени обмена энтропией с окружающей средой и гораздо более длительного времени исчерпания запасов питательных веществ и (или) старения организма. Приведенный расчет относится только к быстрому процессу обмена, но не к медленному необратимому процессу.

Поясним эту ситуацию еще одним элементарным примером. Рассмотрим два больших тепловых резервуара, находящихся при температурах T_1 и T_2 и соединенных друг с другом тонким проводником тепла. В проводнике устанавливается постоянный поток тепла, любой его отрезок находится в стационарном состоянии. Стационарность сохранится, пока сколько-нибудь заметно не изменятся температуры T_1 и T_2 , которые медленно выравниваются. Время установления стационарного состояния тем

меньше времени достижения окончательного равновесного состояния с одинаковыми температурами резервуаров, чем последние. При расчете стационарного режима в быстрой временной шкале, отвечающей времени установления стационарного состояния, температуры T_1 и T_2 считаются постоянными — они изменяются в медленной шкале времени. Таким образом, стационарное состояние реализуется на фоне крупномасштабного необратимого процесса.

Само существование жизни, существование биосферы можно приближенно рассматривать как стационарный процесс, осуществляемый на фоне грандиозного необратимого процесса охлаждения Солнца. Состояние биосферы стационарно лишь в ограниченном временном интервале, так как популяция вида *Homo sapiens* непрерывно возрастает и уничтожает другие виды — растения и животных, за исключением культурных видов, чьи популяции также возрастают. *Homo sapiens* разрушает биогеоценозы в масштабе всей биосферы.

Пусть в стационарном состоянии потоки J_k и коэффициенты L_{ik} постоянны. Продукция энтропии (функция диссипации) σ зависит от обобщенных сил X_k . Как показали Пригожин и Глансдорф [20, 21], σ минимальна в стационарном состоянии по отношению к изменениям X_k . Иными словами,

$$d_x \sigma = \sum_k J_k dX_k \leq 0. \quad (1,40)$$

По мере приближения к стационарному состоянию продукция энтропии убывает, стремясь к минимуму, т. е. к $d_x \sigma = 0$. Для химической реакции

$$T d_x \sigma = \sum_k v_k dA_k \leq 0. \quad (1,41)$$

Знак равенства относится к стационарному состоянию. Всегда можно образовать такие линейные комбинации v_k и A_k , чтобы все A_k были независимы. В этом случае равенство $d_x \sigma$ нулю означает, что в стационарном состоянии все $v_k^{(0)} = 0$. При возмущении стационарного состояния

$$v_k = v_k^{(0)} + \delta v_k = \delta v_k, \quad A_k = A_k^{(0)} + \delta A_k.$$

Вариация продукции энтропии, вызванная флуктуациями средств, определяется соотношением

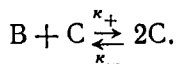
$$T \delta_x \sigma = \sum_k v_k \delta A_k = \sum_k \delta v_k \delta A_k \geq 0, \quad (1,42)$$

или в общем случае

$$\delta_x \sigma = \sum_k \delta J_k \delta X_k \geq 0. \quad (1,43)$$

Это — условие стабильности стационарного состояния. Оно выполняется вблизи состояния равновесия в линейном приближении неравновесной термодинамики. В этом случае система, выведенная из стационарного состояния, возвращается к нему без осцилляций.

Рассмотрим в качестве примера простую автокаталитическую реакцию вблизи равновесия



Ее кинетическое уравнение записывается в виде

$$v = k_+[B][C] - k_-[C]^2. \quad (1,44)$$

При постоянном [B] имеем

$$\delta v = k_+[B] \delta [C] - 2k_-[C] \delta [C] \quad (1,45)$$

и, так как вблизи равновесия $k_+[B] \approx k_-[C]$, то

$$\delta v = -k_-[C] \delta [C]. \quad (1,46)$$

Вместе с тем (ср. (1,22))

$$A = RT \left\{ \ln K - \ln \frac{[C]}{[B]} \right\}. \quad (1,47)$$

Следовательно,

$$\delta A = -RT \delta [C]/[C] \quad (1,48)$$

и

$$T \delta_x \sigma = \delta A \delta v = RT k_- (\delta [C])^2 \geq 0, \quad (1,49)$$

т. е. условие (1,43) выполняется.

Линейная неравновесная термодинамика, развитая Пригожиным [20] (см. также [22—24]), дает общее объяснение «анти-энтропийности» биологических процессов, раскрывая возможность существования открытой системы в стационарном, но неравновесном состоянии. Исследования ряда биофизических явлений, в частности мембранного транспорта, показывают, что соотношения Онзагера (1,29) зачастую в них выполняются [25]. Однако линейная неравновесная термодинамика заведомо неприменима к рассмотрению онтогенеза и филогенеза, к процессам возникновения организованных структур из неорганизованных, к периодическим процессам. Биология требует нелинейной термодинамики. В биологии мы встречаемся с ситуациями, далекими от равновесия, в которых стационарные состояния могут быть неустойчивыми, т. е. условие (1,43) может не соблюдаться.

Неприменимость линейной термодинамики к процессам развития очевидна из элементарных соображений. Вблизи равно-

весия любой катализатор (фермент) в равной мере ускоряет и прямую и обратную реакции. Рассмотрим ту же автокаталитическую реакцию вдали от равновесия. Если $k_- [C] \ll k_+ [B]$, то

$$v = k_+ [B][C] \quad (1,50)$$

и при $[B] = \text{const}$

$$\delta v = k_+ [B] \delta [C], \quad (1,51)$$

т. е. по-прежнему

$$\delta A = -RT \frac{\delta [C]}{[C]}. \quad (1,48)$$

Имеем

$$T \delta_x \sigma = \delta A \delta v = -RT k_+ \frac{[B]}{[C]} (\delta [C])^2 \leq 0. \quad (1,52)$$

Стационарное состояние неустойчиво в случае автокаталитической реакции. Показано, что такие нестабильности лежат в основе роста и эволюции. Пригожин и его сотрудники установили, что сочетание автокаталитических реакций и процессов транспорта может привести в условиях, далеких от равновесия, к образованию упорядоченных *диссипативных* структур, определяемых диссипацией энергии, а не консервативными молекулярными силами [21, 26]. Эйген построил на этой основе молекулярную теорию самоорганизации биополимеров, их естественного отбора и эволюции [13].

§ 1.4. ТЕОРИЯ ИНФОРМАЦИИ И БИОЛОГИЯ

Феноменологическое рассмотрение живых систем, естественно, пользуется понятиями теории информации. Существование и развитие клетки и организма, являющихся открытыми и саморегулируемыми системами, требует генерации и передачи информации по каналам прямой и обратной связи.

Теория связи применяет количественную меру уже имеющейся информации, т. е. меру количества сведений, содержащихся в некотором сообщении. Такая теория исследует способы кодирования сообщения, использования избыточности (см. далее), оптимизации, преодоления «шумов» и т. д.

Количество информации при выборе P_1 событий из P_0 равновероятных событий определяется как

$$I = K \log P_0/P_1, \quad (1,53)$$

где K — численный коэффициент. Если $P_1 = 1$, то

$$I = K \log P_0. \quad (1,54)$$

При таком определении получается аддитивность информации при перемножении независимых вероятностей. Так, результат бросания одной игральной кости дает количество информа-