

шифр, чтобы эту камеру открыть. Этот набор цифр запоминается или записывается. Тем самым создана новая информация.

Новая информация создается в каждом акте полового размножения. Это — случайный выбор, никакими детерминистическими законами природы не предусмотрено, что именно данная пара произведет потомство. Новая особь несет новую информацию — рекомбинацию родительских геномов.

Теория запоминания информации — ее рецепции и создания — не разработана. При обсуждении запоминания не имеет смысла более говорить об эквивалентности информации и энтропии. Дело в том, что мы не располагаем пока определением энтропии для систем, далеких от равновесия, для процессов запоминания. Равновесная же система, естественно, ничего не помнит. Термодинамика систем, далеких от равновесия и обладающих долговременной памятью, еще не построена.

## § 9.2. Неравновесные процессы

Все изложенное относилось к равновесным системам, в которых энтропия максимальна. Живые системы неравновесны. Перейдем к рассмотрению неравновесных систем и процессов.

Рассмотрим систему, состоящую из двух подсистем, скажем, газ, объем которого разделен на две части. Предполагаем, что в обеих подсистемах заданы распределения вероятностей  $p'_i$  и  $p''_i$ . Соответствующие энтропии равны

$$S' = -\kappa \sum_i p'_i \ln p'_i, \quad S'' = -\kappa \sum_i p''_i \ln p''_i. \quad (9.28)$$

По-прежнему

$$\sum_i p'_i = 1, \quad \sum_i p''_i = 1 \quad (9.29)$$

и

$$E' = \sum_i p'_i E'_i, \quad E'' = \sum_i p''_i E''_i. \quad (9.30)$$

Считаем суммарную энергию постоянной:

$$E' + E'' = E. \quad (9.31)$$

Энтропия аддитивна:

$$S' + S'' = S. \quad (9.32)$$

Имеем

$$\frac{\partial S}{\partial E'} = \frac{\partial S'}{\partial E'} + \frac{\partial S''}{\partial E'} = \frac{\partial S'}{\partial E'} + \frac{\partial S''}{\partial (E - E')} = \frac{\partial S'}{\partial E'} - \frac{\partial S''}{\partial E''} \quad (9.33)$$

и, согласно (9.20),

$$\frac{\partial S}{\partial E'} = \kappa (\beta' - \beta'') = \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}. \quad (9.34)$$

В неравновесной системе все ее характеристики и в том числе энтропия зависят от времени  $t$ . При контакте двух подсистем, обладающих, скажем, разными температурами, между ними происходит перенос какой-либо физической величины, скажем, энергии. Вследствие такого переноса изменяется распределение вероятностей. Имеем

$$S(t) = -\kappa \sum_i p_i(t) \ln p_i(t). \quad (9.35)$$

Следовательно, в данном случае (см. (9.34)),

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial E'} \frac{dE'}{dt} = \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) \frac{dE'}{dt}. \quad (9.36)$$

Изменение энтропии во времени выражается произведением *обобщенного потока* энергии

$$J = \frac{dE'}{dt} \quad (9.37)$$

на *обобщенную силу*, равную

$$X = \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}. \quad (9.38)$$

В этом выводе мы сделали предположение о том, что и вне равновесия энтропия выражается так же, как в равновесии, — формула (9.35) подобна (9.14). Не углубляясь в тонкие физические вопросы, укажем, что это предположение аргументируется близостью к равновесию рассматриваемых процессов. Количественный критерий такой близости приведен ниже (с. 314).

Если система характеризуется многими экстенсивными переменными (такими, как энергия), изменение энтропии во времени представляется суммой произведений обобщенных сил и обобщенных потоков

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j X_j J_j. \quad (9.39)$$

Изменение энтропии в открытой системе складывается из продукции энтропии внутри системы  $d_i S$  и из потока энтропии  $d_e S$ , т. е. из выделения энтропии в окружающую среду или поступления энтропии в систему из окружающей среды:

$$dS = d_i S + d_e S. \quad (9.40)$$

Согласно второму началу  $d_i S \geq 0$ , знак  $d_e S$  не определен (см. с. 17). В рассмотренном нами случае  $d_e S = 0$  (система в целом замкнута) и  $dS = d_i S$  — энтропия производится вследствие теплообмена между двумя подсистемами, в результате которого рано или поздно установится тепловое равновесие. В общем случае выражение (9.39) представляет так называемую *функцию диссипации*  $\sigma$  — скорость продукции энтропии в единице объема.

В силу второго начала термодинамики

$$\frac{d_i S}{dt} = \int \sigma dV \geq 0 \quad (9.41)$$

и, согласно (9.39),

$$\sigma = \sum_j J_j X_j. \quad (9.42)$$

Здесь потоки и силы отнесены к единице объема.

С какими же обобщенными потоками и обобщенными силами приходится иметь дело в случае биологических открытых систем — клеток и организмов? Мы рассматриваем эти системы как химические, находящиеся при постоянной температуре. В них протекают химические реакции и происходит транспорт вещества. Для химической реакции роль потока играет скорость реакции  $v$ , т. е. производная *координаты реакции*  $\xi$  по времени:

$$J_{\text{хим}} = v = \frac{d\xi}{dt}. \quad (9.43)$$

Координата  $\xi$  выражает степень прохождения реакции:

$$\xi(t) = \xi(0) + \int_0^t v dt = \xi(0) + \int_0^t \frac{dn_\gamma}{\nu_\gamma} \quad (9.44)$$

где  $n_\gamma$  — число молей реагента  $\gamma$ ,  $\nu_\gamma$  — стехиометрический коэффициент этого реагента в реакции. Течение химической реакции определяется разностью химических потенциалов реагентов и продуктов реакции, подобно тому, как поток тепловой энергии определяется разностью температур. Соответственно обобщенная сила для химического процесса есть

$$X_{\text{хим}} = -\frac{1}{T} \sum_\gamma \nu_\gamma \mu_\gamma \equiv \frac{\mathcal{A}}{T} \quad (9.45)$$

где  $\mu_\gamma$  — химический потенциал реагента  $\gamma$ .

Величина  $\mathcal{A} = -\sum_\gamma \nu_\gamma \mu_\gamma$  называется *сродством*. Суммирование проводится по всем реагентам и продуктам.

Химический потенциал равен

$$\mu_\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \right)_{n_\gamma, p, T} = \mu_\gamma^0(p, T) + RT \ln c_\gamma, \quad (9.46)$$

где  $G$  — свободная энергия Гиббса,  $c_\gamma$  — концентрация (активность) реагента  $\gamma$ .

Константа равновесия реакции  $K(p, T)$  определяется формулой, выражающей закон действия масс:

$$K(p, T) = c_{1\text{eq}}^{\nu_1} c_{2\text{eq}}^{\nu_2} \dots c_{r\text{eq}}^{\nu_r} = \exp \left( -\frac{1}{RT} \sum_{\gamma=1}^r \nu_\gamma \mu_\gamma^0 \right). \quad (9.47)$$

Индекс eq обозначает равновесную концентрацию. В состоянии равновесия  $\mathcal{A}_{eq} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^0 - RT \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \ln c_{\gamma eq} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^0 - RT \ln K(p, T) = 0$ . (9.48)

Следовательно, сродство выражается формулой

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K(p, T)}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_r^{\nu_r}}. \quad (9.49)$$

С другой стороны, согласно (9.44) — (9.46)

$$\mathcal{A} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \frac{\partial G}{\partial n_{\gamma}}.$$

Но

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_{\gamma} \frac{\partial G}{\partial n_{\gamma}} \frac{dn_{\gamma}}{d\xi} = \sum_{\gamma} \frac{\partial G}{\partial n_{\gamma}} \nu_{\gamma}.$$

Следовательно,

$$\mathcal{A} = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T}. \quad (9.50)$$

### § 9.3. Сопряжение потоков

Обобщенные потоки  $J_i$  зависят от обобщенных сил, и наоборот — скорость химической реакции зависит от сродства, поток тепловой энергии — от разности температур. В линейном приближении

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j, \quad i, j = 1, 2, \dots, n, \quad (9.51)$$

где  $L_{ij}$  — феноменологические коэффициенты.

Простые примеры линейных соотношений — закон теплопроводности (поток теплоты, обобщенная сила — разность обратных температур), закон Ома (поток — электрический ток, сила — разность потенциалов), закон диффузии Фика (поток вещества, сила — разность концентраций) и т. д.

Вблизи равновесия, согласно *теореме Онзагера*, феноменологические коэффициенты  $L_{ij}$  образуют симметричную матрицу, т. е.

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (9.52)$$

Это положение строго следует из принципа микроскопической обратимости.

Соотношения, обратные (9.51), можно записать в виде

$$X_i = \sum_{j=1}^n R_{ij} J_j, \quad (9.53)$$

причем коэффициенты  $R_{ij}$  также образуют симметричную матрицу.

Вследствие того, что  $\sigma \geq 0$ , на феноменологические коэффициенты  $L_{ij}$  (и соответственно  $R_{ij}$ ) наложены определенные условия. Рассмотрим без