
Лекция 7. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ

Определить возможность самопроизвольного перехода изолированной системы между двумя состояниями можно методами классической термодинамики. В открытой системе возникают стационарные состояния, которые могут находиться либо вблизи, либо далеко от термодинамического равновесия. Вопрос о возможности перехода открытой системы из некоего начального в конечное стационарное состояние можно решить, сравнивая величины скорости образования энтропии в этих состояниях, если они оба лежат в области линейной термодинамики, т. е. вблизи термодинамического равновесия. Однако вдали от равновесия уже нельзя сделать однозначных выводов о том, как меняется скорость образования энтропии. Эволюция таких неравновесных динамических систем определяется прежде всего кинетикой взаимодействия составных элементов и движением системы по фазовым траекториям, а не статистической упорядоченностью начального и конечного состояний системы. Такие системы имеют ограниченное число конечных состояний и ведут себя наподобие "химических машин". Поэтому распространение идей термодинамики на неравновесные системы может дать лишь дополнительную характеристику далеких от равновесия стационарных состояний, положение и пути достижения которых определяются исходными дифференциальными уравнениями.

Устойчивость стационарных точек. Остановимся кратко на термодинамических признаках устойчивости стационарных точек, свойства которых были рассмотрены в лекциях 1 – 4. Допустим, что в стационарном состоянии возникли возмущения, вызвавшие отклонения δX и δI величин сил и потоков от их стационарных значений ($\bar{X}$) и (I). Оказывается, что в случае, если начальное стационарное состояние было устойчивым, то произведение величин "возмущений" δI и δX должно быть положительным

$$\delta I \delta X > 0.$$

Это является критерием устойчивости стационарных состояний вдали от равновесия. Однако получить общие термодинамические критерии направления движения к стационарному состоянию, далекому от равновесия, не удастся. Причина состоит в детерминистском характере поведения кинетических систем, для которых понятие энтропии, в отличие от равновесных, не имеет решающего значения для предсказания направления переходных процессов.

Сопоставим характер устойчивости стационарной точки со степенью ее удаленности от положения термодинамического равновесия. Вблизи равновесия возможны только устойчивые стационарные точки типа "узла". По мере удаления от равновесия будут расти величины X и I (рис. 7.1), и система может покинуть область линейной термодинамики, не теряя общей устойчивости.

Этому соответствует точка "устойчивый фокус". Возможно, однако, что при удалении от равновесия в

системе наступит бифуркационное изменение и возникнет неустойчивость. Неустойчивые стационарные точки, которыми обладает система вдали от равновесия, относятся к "седлам" или "неустойчивым фокусам". В точке бифуркации, где теряется устойчивость, произведение $(\delta I / \delta X) < 0$, что соответствует термодинамическому порогу появления неустойчивости в системе. Возникает, как говорят, термодинамическая флуктуация, уводящая систему от неустойчивой точки, которая и может стать причиной распада системы. Однако при определенных значениях параметров эта флуктуация как бы дает толчок, переводящий систему к новому состоянию, которому и передается устойчивость. Например, появление предельного цикла около неустойчивого фокуса. Возникновению диссипативных структур в распределенных системах также предшествует нарушение термодинамической устойчивости вдали от равновесия. Наконец, триггерные переходы между устойчивыми стационарными состояниями (см. рис. 3.4) происходят на границе устойчивости на кривой стационарных состояний, когда нарушается термодинамическая устойчивость, и система совершает скачкообразный переход между устойчивыми состояниями.

Таким образом, термодинамические признаки устойчивости стационарных состояний совпадают с соответствующими математическими признаками и могут служить их дополнительной характеристикой. Но вдали от равновесия уже не существует общих термодинамических критериев направления движения открытой системы, поскольку ее поведение определяется динамическими свойствами и механизмами регуляции, а не общими статистическими закономерностями. Эта особенность обуславливает также и сложность применения понятий энтропии и информации при описании общих свойств биологических систем.

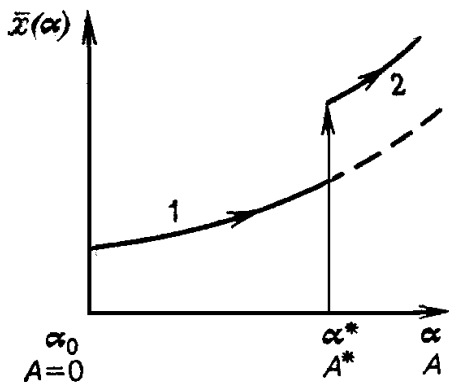


Рис. 7.1. Зависимость стационарной концентрации компонента от параметра α , измеряющего отклонения от равновесия

Энтропия и информация. Согласно формуле Больцмана, энтропия определяется как логарифм числа микросостояний, возможных в данной макроскопической системе

$$S = k_B \ln W \quad (7.1)$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг-град⁻¹, или $3,31 \cdot 10^{-24}$ энтропийных единиц (1 э.е.=1 кал-град⁻¹=4,1 Дж/К), или $1,36 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, W – число микросостояний (например, число способов, которыми можно разместить молекулы газа в сосуде). Именно в этом смысле энтропия есть мера неупорядоченности и хаотизации системы. В реальных системах существуют устойчивые и неустойчивые степени свободы. Например, твердые стенки сосуда и молекулы заключенного в нем газа. Понятие энтропии связано именно с неустойчивыми степенями, по которым возможна хаотизация системы, а число возможных микросостояний намного больше единицы. В полностью устойчивых системах реализуется только одно–единственное решение, т.е. число способов, которыми осуществляется это единственное макросостояние системы, равно единице ($W = 1$), а энтропия равна нулю. В биологии использовать понятие энтропии, а также и термодинамические представления можно только по отношению к конкретным метаболическим процессам, а не для описания в целом поведения и общебиологических свойств организмов. Связь энтропии и информации в теории информации была установлена для статистических степеней свободы. Допустим, что мы получили информацию о том, каким конкретно способом из всех возможных способов осуществлено данное макросостояние системы. Очевидно, количество информации, которое мы при этом получали, будет тем больше, чем больше была исходная неопределенность или энтропия системы.

Согласно теории информации в этом простом случае количество информации о единственном реальном состоянии системы будет равно

$$I = \log_2 W. \quad (7.2)$$

За единицу количества информации (бит) принимается информация, содержащаяся в достоверном сообщении, когда число исходных возможных состояний было равно $W = 2$:

$$I = \log_2 2 = 1 \text{ бит} \quad (7.3)$$

Например, сообщение о том, на какую сторону упала монета при бросании в воздух, содержит количество информации в 1 бит. Сопоставляя формулы (7.1) и (7.2), можно найти связь между энтропией (в энтропийных единицах) и информацией (в битах)

$$S(\text{э.е.})=2,3 \cdot 10^{-24} = 16 \text{ит} \quad (7.4)$$

Теперь попытаемся формально оценить количество информации, содержащейся в теле человека, где имеется 10^{13} клеток. С помощью формулы (7.2) получим величину

$$I = \log_2 10^{13} \sim 10^{13} \log_2 10^{13} \sim 4 \cdot 10^{14} \text{ бит.}$$

Такое количество информации необходимо было бы исходно получить, чтобы осуществить единственно правильное расположение клеток в организме. Этому эквивалентно весьма незначительное снижение энтропии системы на

$$\Delta S = 2,3 \cdot 10^{-24} \cdot 4 \cdot 10^{14} \sim 10^{-9} \text{ э.е.} \sim 4 \cdot 10^{-9} \text{ Дж/К.}$$

Если считать, что в организме осуществляется также уникальный характер расположения аминокислотных остатков в белках и нуклеотидных остатков в ДНК, то общее количество информации, содержащейся в теле человека, составит

$$I \sim 1,3 \cdot 10^{26} \text{ бит,}$$

что эквивалентно небольшому понижению энтропии на $\Delta S \sim 300 \text{ э.е.} = 1200 \text{ Дж/К.}$ В процессах метаболизма это снижение энтропии легко компенсируется увеличением энтропии при окислении 900 молекул глюкозы. Таким образом, сопоставление формул (7.1) и (7.2) показывает, что биологические системы не обладают какой-либо повышенной информационной емкостью по сравнению с другими неживыми системами, состоящими из того же числа структурных элементов. Этот вывод на первый взгляд противоречит роли и значению информационных процессов в биологии.

Однако связь между I и S в (7.4) справедлива лишь по отношению к информации о том, какое из всех W микросостояний реализовано в данный момент. Эта микроинформация, связанная с расположением всех атомов в системе, на самом деле не может быть запомнена и сохранена, поскольку любое из таких микросостояний быстро перейдет в другое из-за тепловых флуктуаций. А ценность биологической информации определяется не количеством, а прежде всего возможностью ее запоминания, хранения, переработки и дальнейшей передачи для использования в жизнедеятельности организма.

Основное условие восприятия и запоминания информации – это способность рецепторной системы вследствие полученной информации переходить в одно из устойчивых состояний, заранее заданных в силу ее организации. Поэтому информационные процессы в организованных системах связаны только с определенными степенями свободы. Сам

процесс запоминания информации должен сопровождаться некоторой потерей энергии в рецепторной системе для того, чтобы она могла в ней сохраниться достаточное время и не теряться вследствие тепловых флуктуаций. Именно здесь и осуществляется превращение микроинформации, которую система не могла запомнить, в макроинформацию, которую система запоминает, хранит и затем может передать другим акцепторным системам. Как говорят, энтропия есть мера множества незапоминаемых системой микросостояний, а макроинформация – мера множества их состояний, о пребывании в которых система должна помнить.

Например, информационная емкость в ДНК определяется только количеством определенных нуклеотидов, а не общим числом микросостояний, включающих колебания всех атомов цепочки ДНК. Процесс запоминания информации в ДНК это фиксация определенного расположения нуклеотидов, которое устойчиво вследствие образующихся химических связей в цепочке. Дальнейшая передача генетической информации осуществляется в результате биохимических процессов, в которых диссипация энергии и образование соответствующих устойчивых химических структур обеспечивает эффективность биологической переработки информации. В целом информационные процессы широко распространены в биологии. На молекулярном уровне они протекают не только при запоминании и переработке генетической информации, но и при взаимном узнавании макромолекул, обеспечивают специфичность и направленный характер ферментативных реакций, имеют важное значение при взаимодействии клеточных мембран и поверхностей. Физиологические рецепторные процессы, играющие самостоятельную информационную роль в жизнедеятельности организма, также основаны на взаимодействиях макромолекул. Во всех случаях макроинформация возникает исходно в виде конформационных изменений при диссипации части энергии по определенным степеням свободы во взаимодействующих макромолекулах. В результате макроинформация оказывается записанной в виде набора достаточно энергетически глубоких конформационных подсостояний, которые позволяют сохранять эту информацию в течение времени, необходимого для ее дальнейшей переработки. Биологический смысл этой макроинформации реализуется уже в соответствии с особенностями организации биологической системы и конкретными клеточными структурами, на которых разыгрываются дальнейшие процессы, приводящие в итоге к соответствующим физиолого-биохимическим эффектам.