

К ТЕРМОДИНАМИКЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Д.т.н., проф. Эткин В.А.

Вскрыта несостоятельность попыток приложения теории необратимых процессов к биологическим системам и предложен путь преодоления возникающих трудностей с позиций энегродинамики

1. Введение. Несмотря на серьезный прогресс в развитии термодинамических методов исследования в теории необратимых процессов (ТНП) [1,2], исследование биологических систем на строгой термодинамической основе [3...7] по-прежнему наталкивается на трудности принципиального характера. Математический аппарат классической термодинамики (термостатики) ориентирован на квазистатические (бесконечно медленные) процессы, которые не нарушают равновесия в биосистеме (ее пространственной однородности). Поэтому термостатика оказалась не в состоянии описать обширный круг термомеханических, термохимических, термоэлектрических, термомагнитных, механохимических, гальваномагнитных и т.п. явлений, которые возникают вследствие нестатичности реальных процессов и играют в биосистемах ключевую роль.

Первую попытку преодолеть эту ограниченность предпринял еще В.Томсон (1854) при создании теории термоэлектричества. Он предложил метод исследования реальных процессов, основанный на расчленении их на обратимую и необратимую части с последующим применением уравнений равновесной термодинамики к обратимой части явления (той, которая изменяет свой знак при изменении направления процесса). Впоследствии этот метод, названный "псевдотермостатическим", был с успехом применен при создании теории концентрационного элемента, при исследовании термодиффузии, при изучении термомеханических эффектов в жидком гелии и т.д. Однако понятия времени и скорости процессов по-прежнему оставались чуждыми термодинамике.

Решительный шаг в этом направлении был предпринят в 1931 г. Л. Онсагером. Свою формальную теорию скорости физико-химических процессов (названную им «квазитермодинамикой») Онсагер построил наподобие теории равновесия в механике, введя понятие «термодинамической силы» X_i как меры отклонения i -го параметра системы α_i от его равновесного значения α_{i0} , и понятие «обобщенной скорости» процесса J_i как производной от этого параметра по времени t . Величины X_i и J_i Онсагер предложил находить из выражения для скорости возрастания энтропии в адиабатически изолированной системе:

$$dS/dt = \sum_i X_i J_i, \quad (1)$$

где $X_i \equiv \partial S / \partial \alpha_i$; $J_i \equiv d\alpha_i / dt$.

В последующем выражение (1) было распространено на стационарные векторные процессы в пространственно неоднородных системах [1,2]. Для этого наряду с уравнением баланса энергии (объединенным уравнением 1-го и 2-го начал классической термодинамики открытых систем) привлекаются извне (из других дисциплин) уравнения баланса массы, заряда, энергии и импульса с последующим выделением из них членов, относящихся к «производству» энтропии вследствие необратимости $d_i S / dt$. Такой подход основан на предположении, что уравнения термостатики остаются справедливыми для элементов неоднородных систем, несмотря на протекание в них необратимых процессов.

Построенная таким образом формальная теория скорости необратимых процессов (ТНП) ограничивалась, строго говоря, рассмотрением чисто диссипативных процессов типа теплопроводности, электропроводности, диффузии и т.п., поскольку она исключала из рассмотрения процессы полезного преобразования энергии, не влияющие, как известно, на энтропию системы. Между тем именно эти процессы и составляют первооснову жизне-

деятельности биосистем. Поэтому формальный перенос понятий и методов ТНП на биосистемы оказался попыткой с заведомо негодными средствами. Однако последствия такой экстраполяции ТНП и возникшие при этом противоречия долгое время оставались незамеченными. Ниже мы остановимся на них при рассмотрении биологических процессов с позиций более общей теории – энергодинамики [8,9], которая в отличие от «квазитермодинамики» Л. Онсагера и «псевдотермостатики» В. Томсона не исключает из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) часть явления и охватывает весь диапазон реальных процессов – от квазиобратимых до предельно необратимых.

2. Нахождение движущих сил и обобщенных скоростей биологических процессов с позиций энергодинамики. Объектом исследования энергодинамики являются пространственно неоднородные среды, рассматриваемые как единое неравновесное целое [8]. В таких системах наряду с процессами внешнего энергообмена (теплообмена, объемной деформации, массообмена и т.п.) происходят процессы релаксации и совершения полезной работы (внешней или внутренней, полезной или диссипативной, механической или немеханической). Эти процессы сопровождаются перераспределением экстенсивных термостатических параметров Θ_i (энтропии S , масс k -х веществ M_k или числа их молей N_k , заряда Θ_e , импульса и т.д.) между частями системы. Они напоминают перетекание жидкости из одной части сосуда в другую и сопровождаются удалением системы от равновесного состояния или приближением к нему даже при квазистатическом их характере. Указанное перераспределение выражается в изменении положения центра величин Θ_i , определяемого радиус-вектором \mathbf{R}_i [9]. Поэтому полная энергия неоднородной системы $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$, т.е. является в действительности функцией не только «термостатических» переменных θ_i , но и пространственных координат \mathbf{R}_i . Частные производные от энергии системы \mathcal{E} по переменным Θ_i определяют среднemasовые значения обобщенных потенциалов системы $\Psi_i \equiv \partial\mathcal{E}/\partial\Theta_i$ (таких как абсолютная температура системы T , давление p , химический потенциал k -го вещества M_k и т.п.), а аналогичные производные по пространственным координатам \mathbf{R}_i – силы $\mathbf{F}_i \equiv -\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{R}_i$ в их обычном (ньютонском) понимании. Поэтому полный дифференциал энергии пространственно неоднородной системы выражается в общем случае тождеством [8]:

$$d\mathcal{E} \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i, \quad (2)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$ – число независимых способов релаксации неравновесной системы.

Производные $\Psi_i \equiv (\partial\mathcal{E}/\partial\Theta_i)$ в выражении (2) находятся в условиях постоянства \mathbf{R}_i , т.е. в отсутствие процессов перераспределения. Это означает, что потенциалы Ψ_i в таких процессах изменяются в одинаковой мере во всех частях системы (как и в однородных системах). Такого рода изменения состояния напоминает равномерное выпадение осадков на неровную поверхность. Частным их случаем являются равновесные (обратимые) процессы теплообмена и массообмена системы, работа всестороннего сжатия или расширения системы, а также работа ввода свободного заряда или вещества в данную область системы с определенной температурой, давлением, химическим и т.п. потенциалом. Таким образом, в частном случае однородных систем выражение (2) переходит в объединенное уравнение 1-го и 2-го начал классической термодинамики открытых систем в форме соотношения Гиббса [5].

Вторая сумма (2), напротив, обязана своим происхождением пространственной неоднородности исследуемых систем. Ее члены также характеризуют элементарную работу. Она определяется, как и в механике, произведением результирующей силы i -го рода \mathbf{F}_i на вызванное ею перемещение $d\mathbf{R}_i$ объекта ее приложения (в данном случае величины Θ_i). Однако эта работа отлична от работ, входящих в первую сумму (2). Поскольку производные $\mathbf{F}_i \equiv -\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{R}_i$ находятся в условиях постоянства параметров Θ_i , такая работа состоит лишь в их перераспределении по объему или массе системы, т.е. в переносе некоторой их

части из одной области системы в другую. Тем самым энергодинамика вводит в рассмотрение новый класс процессов переноса, носящих векторный (направленный, упорядоченный) характер.

Специфика уравнения (2) состоит в том, что его члены уже не определяют теплоты или работы процесса, как это было в случае обратимых процессов. Напротив, с самого начала признается, что параметры Θ_i и \mathbf{R}_i могут изменяться в общем случае как вследствие внешнего энергообмена, так и при протекании внутренних самопроизвольных процессов. Это находит отражение в уравнениях баланса этих величин, которые аналогичны по смыслу уравнениям баланса энтропии. Такой подход означает отказ от расчета внешнего энергообмена системы по изменению параметров Θ_i и \mathbf{R}_i , и переход к непосредственному измерению потоков энергоносителя через границы системы.

Понятия термодинамической силы \mathbf{X}_i и потока \mathbf{J}_i в энергодинамике вводятся на основе понятия обобщенной скорости какого-либо i -го процесса переноса $\mathbf{v}_i \equiv d\mathbf{R}_i/dt$. В таком случае выражению (2) можно придать вид:

$$d\mathcal{E}/dt \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt - \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i . \quad (3)$$

Отсюда следует, что термодинамические силы $\mathbf{X}_i = \mathbf{F}_i/\Theta_i$, т.е. имеют смысл силы \mathbf{F}_i , отнесенной к единице переносимой ими величины Θ_i , а потоки $\mathbf{J}_i = \Theta_i \mathbf{v}_i$ – смысл произведения этой величины на скорость ее переноса \mathbf{v}_i . Таким образом, понятие силы становится в энергодинамике единым для всех технических дисциплин, а понятия потока и обобщенной скорости процесса приобретают, напротив, различный смысл. Одновременно устраняется свойственный ТНП произвол в выборе движущих сил и обобщенных скоростей процессов переноса. Так, если в первую сумму (2) входит член TdS , характеризующий в объединенном уравнении 1-го и 2-го начал классической термодинамики обратимый теплообмен, то во 2-й сумме (3) появится слагаемое $\mathbf{X}_s \cdot \mathbf{J}_s$, где $\mathbf{X}_s = -\text{grad}T$ – удельная термодвижущая сила, $\mathbf{J}_s = S\mathbf{v}_s$ – поток энтропии. Аналогичным образом, если в первую сумму (2) входит член p_dV , характеризующий обратимую работу расширения, то во 2-й сумме (3) появится дополнительный член $\mathbf{X}_v \cdot \mathbf{J}_v$, характеризующий процесс сжатия одних и расширения других частей системы, например, желудочка и предсердия ($\mathbf{X}_v = -\text{grad}p$, $\mathbf{J}_v = -$ объемный поток). Точно так же, если в первую сумму (2) входит, член $M_k dN_k$, характеризующий обратимый перенос k -го вещества через границы системы, то во 2-й сумме (3) появится слагаемое $\mathbf{X}_k \cdot \mathbf{J}_k$, характеризующее, работу разделения этого вещества в клеточной мембране или в диализаторе ($\mathbf{X}_k = -\text{grad}M_k$, $\mathbf{J}_k = N_k \mathbf{v}_k$ – поток k -го вещества). Подобным же образом могут быть найдены движущие силы в так называемых «сложных» системах, совершающих помимо работы расширения другие виды работ. Так, если в 1-ю сумму (2) включить член $\phi d\Theta_e$, характеризующий обратимую работу ввода электрического заряда Θ_e в область со средним электрическим потенциалом ϕ , то во второй сумме (3) появится член $\mathbf{X}_e \cdot \mathbf{J}_e$, характеризующий элементарную работу разделения зарядов в клеточной мембране или в гальваническом элементе ($\mathbf{X}_e \equiv \mathbf{E} = -\text{grad}\phi$ – напряженность электрического поля, \mathbf{J}_e – электрический ток).

Нетрудно заметить, что члены второй суммы (3) могут иметь различный знак в зависимости от того, совершает ли система работу или работа совершается над системой. В этом принципиальное отличие предлагаемого метода от ТНП, в которой члены $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ всегда положительны (как и «производство энтропии»). Это освобождает от насилия над термодинамикой при приложении уравнения (1) к биосистемам, потребляющим свободную энергию из окружающей среды. В этих случаях $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i < 0$, что противоречит (1) и приводит к несуразностям типа «производства негаэнтропии» (порядка).

Значительное преимущество предлагаемого подхода состоит в том, что при этом отпадает необходимость в составлении громоздких уравнений баланса энергии, массы, заряда, импульса, энтропии и т.д. К тому же открывается возможность находить результи-

рующую $\mathbf{F}=\sum_i \mathbf{F}_i$ сил различной природы [11,12], что позволяет в последующем упростить уравнения переноса.

3. Нахождение уравнений «пассивного транспорта» в биосистемах. В «квазитермодинамике» Л. Онсагера постулируется, что каждый из потоков J_i линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил X_j ($j=1,2,\dots,n$). Соответствующие уравнения носят название «феноменологических законов Онсагера»:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (4)$$

Здесь L_{ij} – постоянные (не зависящие от X_j) кинетические коэффициенты, называемые феноменологическими и подчиняющиеся так называемым соотношениям взаимности Онсагера $L_{ij} = L_{ji}$. Эти соотношения учитывают взаимосвязь потоков J_i , являющуюся, по его мнению, причиной возникновения упомянутых выше «побочных» эффектов их «наложения».

Слагаемые (4) согласно (1) имеют один и тот же знак. Это естественно для случая чисто диссипативных процессов, когда суммарная скорость приближения системы к равновесию складывается из скоростей отдельных релаксационных процессов. Однако в неоднородных системах возможно и так называемое стационарное состояние, при котором часть из векторных потоков \mathbf{J}_i обращается в нуль при отличных от нуля термодинамических силах \mathbf{X}_j . Это означает, что по крайней мере часть сил и потоков имеет противоположный знак, т.е. при протекании какого-либо i -го релаксационного процесса система удаляется от равновесия по другим, j -м степеням свободы. Иными словами, наряду с диссипативными явлениями в таких системах наблюдаются процессы противоположной направленности. К ним относится, в частности, перенос вещества в область с его повышенной концентрацией (так называемая «восходящая диффузия»), явления «самоорганизации» биосистем, процессы структурообразования в растворах и расплавах, антидиссипативные явления в ряде областей Вселенной и т.п. Поскольку же вывести систему из состояния равновесия можно только путем совершения над ней полезной работы, приходится признать, что в биосистемах наряду с внешней работой совершается внутренняя работа против некоторых из сил \mathbf{X}_j , не связанная с производством энтропии. Уравнения (4) совершенно не учитывают эту специфику систем, совершающих полезную работу. Поэтому то обстоятельство, что уравнения (1) заложены в основание ТНП и в доказательство ее соотношений взаимности, делает ТНП неприменимой к биосистемам.

Ошибочной оказывается и трактовка в ТНП эффектов наложения разнородных процессов. Действительно, если потоки J_i в ТНП находятся как производные по времени t от независимых параметров α_i , то они также не зависят друг от друга и потому не могут взаимодействовать (налагаться). Особенно очевидно это для стационарных состояний, когда часть из «налагающихся» потоков попросту исчезает, а эффекты «наложения» тем не менее принимают максимальную величину. Это означает, что объяснение разнообразных (термомеханических, термоэлектрических, термохимических, электромагнитных и т.п. эффектов) в ТНП как следствия взаимодействия разнородных потоков не соответствует существу дела!

Совершенно в ином свете предстают уравнения переноса с позиций энергодинамики. Как и классическая термодинамика, она привлекает какие-либо уравнения (состояния или переноса) извне как своего рода условия однозначности, описывающие свойства конкретных систем. При этом сам по себе математический аппарат термодинамики и энергодинамики, базирующийся на свойствах полного дифференциала ряда функций состояния, не зависит от этих уравнений. Поэтому сам факт, что уравнения (1) оказались заложенными в основание ТНП, подтверждает ее нетермодинамический характер. Отказ от постулата Онсагера (1) позволяет показать, что для каждого независимого процесса переноса существует единственная (результатирующая) сила \mathbf{F}_i , порождающая данный процесс и исче-

зающая с его прекращением [10]. Компоненты этой силы \mathbf{F}_{ij} отличаются по своей физической природе, однако они имеют единую размерность [Н]. Если такая (результатирующая) сила найдена, $L_{ji}\mathbf{X}_i = 0$ и законы (4) принимают так называемую «диагональную» форму, не содержащую перекрестных членов с $i \neq j$ [11]:

$$\mathbf{J}_i = L_{ii} \mathbf{F}_i = L_{ii} \Sigma \mathbf{F}_{ij}. \quad (5)$$

В этом случае соотношения взаимности Онсагера выполняются тривиально ($L_{ij} = L_{ji} = 0$) и становятся излишними, а с ними – и требование линейности законов (4), необходимое для их выполнения. Это означает, что феноменологические коэффициенты L_{ii} в (5) могут быть произвольными функциями переменных Θ_i и сил \mathbf{F}_{ij} , а законы (4) в общем случае – нелинейными. В частности, как показано в [12], законы пассивного транспорта k -х веществ приобретают вид:

$$\mathbf{J}_k = L_k \mathbf{X}_k = -L_k \Delta\mu_k, \quad (6)$$

где L_k – коэффициенты осмотической диффузии k -го вещества, зависящие от полей температуры, давления и концентрации всех независимых компонентов системы; $\Delta\mu_k$ – перепад химического потенциала на мембране. Именно такую форму имеют законы фильтрации и осмотической диффузии, предложенные ранее в [1]. Однако при диагональной форме законов (5,6) их нелинейность уже не препятствует нахождению эффектов наложения. Покажем это на примере биологической мембраны, проницаемой для k -го вещества. Раскрывая выражение полного дифференциала химического потенциала μ_k как функции температуры, давления и концентраций всех j -х независимых компонентов системы ($j=2,3,\dots,K$), имеем:

$$d\mu_k = (\partial\mu_k/\partial T)dT + (\partial\mu_k/\partial p)dp + \Sigma_j (\partial\mu_k/\partial c_j)dc_j. \quad (7)$$

Это означает, что уравнение переноса (6) в развернутой форме имеет вид:

$$\mathbf{J}_k = -L_k [(\partial\mu_k/\partial T) \Delta T + (\partial\mu_k/\partial p) \Delta p + \Sigma_j (\partial\mu_k/\partial c_j) \Delta c_j], \quad (8)$$

где ΔT , Δp , Δc_j – перепады температуры, давления и концентрации j -х веществ на мембране. Слагаемые этого выражения представляют собой компоненты результирующей силы $\mathbf{X}_k = -\Delta\mu_k$, первая из которых ответственна за явление термодиффузии (перенос вещества за счет разности температуры), вторая – за явление бародиффузии (перенос вещества за счет разности давлений), а третья – за явление обычной (концентрационной) диффузии. Взаимная компенсация этих компонент результирующей силы ($\mathbf{X}_k = 0$) и является причиной наступления стационарного состояния, которое было бы правильнее назвать состоянием частичного равновесия. При этом и сами стационарные эффекты типа $\Delta T/\Delta p$, $\Delta T/\Delta c_j$ и $\Delta p/\Delta c_j$ получают в энергодинамике как результат «наложения» разнородных сил, а не потоков.

В частности, из (8) при $\mathbf{J}_k = 0$ непосредственно следует известное выражение для стационарного эффекта возникновения так называемого осмотического давления Δp в бинарной изотермической системе (первый компонент – растворитель):

$$(\Delta p/\Delta c_2)_{cm} = -(\partial\mu_1/\partial c_2)/(\partial\mu_1/\partial p), \quad (9)$$

Здесь Δc_2 – стационарная разность концентрации растворенного вещества по обе стороны биологической мембраны.

Это позволило предложить метод исследования эффектов наложения в нелинейных системах [13,14], который открывает возможность изучения кинетики процессов в биосистемах, далеких от равновесия.

4. Установление взаимосвязи химических реакций с процессами метаболизма.

При приложении ТНП к явлениям различного тензорного ранга и вида выяснилось, что в соответствии с принципом Кюри (устанавливающим условия сохранения связей при преобразованиях координат) обобщенная скорость какого-либо процесса в уравнениях типа (1) может зависеть лишь от термодинамических сил того же (или четного) тензорного ранга [1,2]. Это означало, что химические реакции, описываемые в ТНП членами $\sum_r A_r d\xi_r$ (где A_r – стандартное химическое сродство r -й химической реакции, ξ_r – степень ее полноты), т.е. как скалярные процессы, не могут взаимодействовать с процессами метаболизма (обмена веществ), имеющими векторную природу. Возникло явное противоречие ТНП с биологией, для которой именно такое взаимодействие играет решающую роль в процессах жизнедеятельности биосистем. Для разрешения этого противоречия И. Пригожиным была выдвинута теория «стационарного сопряжения», в которой факт наличия активного транспорта веществ через биологические мембраны вследствие протекания на них химических реакций объяснялся спецификой стационарных состояний с присущими им соотношениями между расходами отдельных реагентов. Однако при этом оставалось неясным, почему упомянутая взаимосвязь химических реакций с процессами метаболизма сохранялась и в нестационарных режимах. Ответ на этот вопрос дает основное уравнение энергодинамики в форме (2). Если в его первой сумме появляется член $\sum_r A_r d\xi_r$, описывающий r -е скалярные химические реакции в гомогенных средах, то во второй сумме (3) появятся дополнительные слагаемые векторной природы $\sum_r \mathbf{X}_r \cdot \mathbf{J}_r$, описывающие те же реакции, но осуществляемые в потоке (в проточных реакторах, ящиках Вант-Гоффа, клеточных реакторах и т.п.), где $\mathbf{X}_r = -\text{grad}(A_r \xi_r)$; $A_r \xi_r$ – локальное значение химического сродства r -й химической реакции в данном сечении проточного реактора; \mathbf{J}_r – поток реагентов, участвующих в ней. Действительно, для установившихся реакций член $\sum_r A_r d\xi_r$ можно представить в виде $\sum_r [\partial(A_r \xi_r) / \partial \mathbf{R}_m] d\mathbf{R}_m = \sum_r \mathbf{F}_r \cdot d\mathbf{R}_m$, где $\mathbf{F}_r = \text{grad}(A_r \xi_r)$ – локальное значение движущей силы r -й поточной химической реакции; \mathbf{R}_m – координата «фронта реакции» в поточном реакторе. В таком случае законы активного транспорта веществ в мембранах принимают вид:

$$\mathbf{J}_m = -L_m \sum_r \Delta(A_r \xi_r), \quad (10)$$

где $\mathbf{J}_m = \sum_k N_k d\mathbf{R}_m / dt$ – поток химически реагирующих веществ через биологическую мембрану. Таким образом, в условиях пространственного разделения реагентов (как в ящике Вант-Гоффа) химические реакции приобретают направленный (векторный) характер, что и обуславливает их взаимодействие с процессами метаболизма в полном соответствии с принципом Кюри. В отсутствие переноса реагентов в поле межмолекулярных сил химические реакции неизбежно приобретают диссипативный характер, что и учитывается в ТНП отнесением члена $\sum_r A_r d\xi_r$ целиком к источникам тепла. Так снимается одно из основных противоречий ТНП с биоэнергетикой.

5. Описание процессов преобразования энергии в биосистемах. Специфика процессов преобразования энергии в биосистемах состоит в появлении дополнительных взаимосвязей между скоростями разнородных процессов и потоками \mathbf{J}_i и \mathbf{J}_j преобразуемой и преобразованной форм энергии. Наличие такой связи легко обнаружить на основе закона сохранения энергии в форме (2), из которой следует, что при полном преобразовании i -й формы энергии в j -ю

$$\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i = -\mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j. \quad (11)$$

Указанная взаимосвязь отражается дифференциальными соотношениями взаимности, которые для процессов преобразования энергии носят неизменно антисимметричный характер [15] :

$$\partial J_i / \partial X_j = - \partial J_j / \partial X_i . \quad (12)$$

Такой характер соотношений взаимности обусловлен различным знаком работы, совершаемой силами X_i и X_j и не зависит, как показано в [12], от принадлежности этих сил к четным или нечетным функциям времени. В частном случае линейных систем соотношения (12) переходят в условия антисимметрии Казимира $L_{ij} = - L_{ji}$ [1,2]. Это означает, что в линейном приближении феноменологические законы преобразования энергии принимают вид:

$$\mathbf{J}_i = L_{ij} \mathbf{X}_i - L_{ij} \mathbf{X}_j . \quad (13)$$

$$\mathbf{J}_j = L_{ji} \mathbf{X}_i - L_{ji} \mathbf{X}_j . \quad (14)$$

В отличие от (4), эти законы отражают уменьшение потока первичного энергоносителя \mathbf{J}_i по мере возрастания преодолеваемой силы \mathbf{X}_j и приближения к режиму «холостого хода». Поэтому именно эти уравнения, а не постулированные Л. Онсагером соотношения (4) следовало бы называть феноменологическими (т.е. основанными на опыте) законами.

Рассмотрим в качестве примера элемент мышцы – фибриллу, преобразующую химическую энергию в механическую. В соответствии с этим примем за поток первичного энергоносителя \mathbf{J}_i поток веществ \mathbf{J}_r , участвующих в данной химической реакции, а за второй поток \mathbf{J}_j – скорость сокращения мышцы. Каждый из этих потоков в соответствии с (13) и (14) зависит от обеих сил, в качестве первой из которых \mathbf{X}_i в данном случае выступает отрицательный градиент химического сродства реакции – $\text{grad}(A_r \xi_r)$, а в качестве другой – сила сокращения фибриллы \mathbf{X}_j . Заметим, что в случае, когда химическая реакция идет до конца ($\xi_r = 1$), сила \mathbf{X}_i численно равна стандартному сродству химической реакции A_r .

Законы (13) и (14) удобнее представить в безразмерной форме, не содержащей феноменологических коэффициентов. Для примера рассмотрим режим так называемого «изометрического сокращения мышцы» когда $\mathbf{J}_j = 0$ и $\mathbf{X}_j = \mathbf{X}_{j0}$, а также режим «ненагруженного сокращения мышцы, когда $\mathbf{X}_j = 0$ и $\mathbf{J}_j = \mathbf{J}_{jk}$ [4]. Выражая \mathbf{X}_{j0} и \mathbf{J}_{jk} через феноменологические коэффициенты (в предположении их постоянства), находим в условиях постоянства сил \mathbf{X}_i :

$$\mathbf{X}_j / \mathbf{X}_{j0} + \mathbf{J}_j / \mathbf{J}_{jk} = 1. \quad (15)$$

Для подтверждения применимости этих уравнений к биологическим системам воспользуемся экспериментально найденными кинетическими уравнениями Хилла, которые довольно точно описывает характеристики мышц, взятых у различных видов животных [4]. Построенные на их основе нагрузочные характеристики мускульных движителей приведены на рис.1. Кривые 1, 2, 3, 4 на этом рисунке соответствуют различной степени нелинейности кинетических уравнений Хилла. Эта нелинейность объясняется обычно взаимосвязью скоростей обеих процессов (потоков J_j и J_j) [4]. В линейных системах зависимость X_j/X_{j0} от J_j/J_{jk} в линейных системах выражается прямой линией, пересекающей оси ординат при $J_j/J_{jk} = 1$ и $X_j/X_j = 1$ (кривая 1). Нетрудно заметить, что именно такой характер следует и из кинетических законов (15). Следовательно, работа мышцы и её элемента – фибриллы подчиняется универсальным законам энергодинамики, а режимы изометриче-

ского сокращения мышцы и её ненагруженного сокращения аналогичны режимам холостого хода и короткого замыкания двигателя или сварочного трансформатора.

Тем самым вскрывается единство законов преобразования энергии в технических и биологических системах, что позволяет переносить результаты исследований одних из них на другие. При этом обнаруживается еще одна причина неприменимости ТНП к биологическим преобразователям энергии. Она состоит в том, что при нахождении сил и потоков на основе выражения (1) ТНП все слагаемые кинетических законов (13) и (14) должны иметь один и тот же знак в противоречие с опытом. Отсюда следует не свойственное реальным преобразователям энергии ограничение величины их относительного КПД [9]. Указанное ограничение, однако, отсутствует в случае антисимметричных соотношений взаимности. Тем самым еще раз подтверждается недопустимость формального переноса известных положений теории необратимых процессов на системы, совершающие полезную работу.

6. Нахождение критериев эволюции биологических систем. В классической и неравновесной термодинамике отсутствуют параметры или функции состояния, которые могли бы явиться достаточно общими и строгими критериями развития (онтогенеза) и эволюции (филогенеза) биосистем. Энтропия S для этой цели не применима, поскольку в биосистемах, обменивающихся энергией и веществом с окружающей средой, она может изменяться вследствие теплообмена или массообмена и, напротив, оставаться неизменной, если удаление системы от равновесия или приближение к нему обусловлено совершением полезной работы. Так называемое «производство» энтропии $d_i S/dt$ (скорость ее возрастания вследствие необратимости) также не отвечает этим требованиям, поскольку этот критерий имеет минимум только для стационарных состояний линейных систем, и то лишь вблизи равновесия [2]. Что же касается известных термодинамических потенциалов типа свободной энергии Гиббса G или Гельмгольца F , то они определены, строго говоря, только для закрытых однородных систем и не применимы в граничных условиях, задаваемых потоками вещества [3]. Не может служить мерой упорядоченности биосистемы и ее эксергия (техническая работоспособность) [17], поскольку она не является функцией состояния таких систем и зависит от энергии, получаемой извне в процессе совершения работы, а также от параметров окружающей среды.

Эта трудность также может быть преодолена с позиций энергодинамики путем введения особой функции работоспособности биологической или любой другой системы, характеризующей ее удаление от внутреннего равновесия и выраженной исключительно через параметры пространственной неоднородности таких систем [18]. Последнее требование вытекает из основного уравнения энергодинамики (2), согласно которому совершать полезную работу могут только такие системы, в которых имеются силы \mathbf{F}_i , способные вызвать перемещение $\Delta \mathbf{R}_i$ объекта ее приложения.

С этой целью обратим внимание на второе слагаемое (2), которое определяет алгебраическую сумму всех видов работ (внешних и внутренних, полезных и диссипативных, механических и немеханических), которые может совершить исследуемая открытая система с произвольным числом неравновесных степеней свободы $i = 1, 2, \dots, n$. Эта сумма характеризует превратимую (неравновесную) часть собственной энергии пространственно неоднородной системы, названную нами ранее «собственной» (внутренней) эксергией [19], а впоследствии для большей ясности – упорядоченной энергией E . Упорядоченная энергия не зависит от «термостатических» переменных Θ_i и является функцией исключительно параметров пространственной неоднородности $\Delta \mathbf{R}_i$. Действительно, когда «автономная» система (не получающая энергии из окружающей ее среды) однородна ($\Delta \mathbf{R}_i = 0$), в ней отсутствуют источники и приемники тепла, вещества, заряда и т.п. В таком случае никакие изменения ее энергии \mathcal{E} не могут сделать ее способной к совершению полезной работы. Отсюда следует, что $E = E(\Delta \mathbf{R}_i)$, так что ее полный дифференциал имеет вид:

$$dE = -\sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i. \quad (17)$$

Это позволяет использовать упорядоченную энергию как весьма общий критерий эволюции системы к состоянию равновесия, где $E = 0$:

$$dE = -\sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i \leq 0. \quad (18)$$

Здесь знак $<$ относится к процессам релаксации системы; знак равенства - к состоянию равновесия.

Общность критерия (17) не ограничивается процессами переноса. Как было показано выше, такую же структуру произведения силы \mathbf{F}_i на перемещение $\Delta\mathbf{R}_i$ можно придать и химическим реакциям в проточных реакторах или клеточных мембранах. Члены $\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i$ можно преобразовать также к виду $\mathbf{M}_i \cdot d\phi_i$, где \mathbf{M}_i – крутящие моменты, ϕ_i – угол поворота оси симметрии системы в процессе ее переориентации, в частности, скручивания молекулы ДНК.

Параметры \mathbf{R}_i и ϕ_i для ряда систем могут быть найдены непосредственно по известным полям температур, давлений и концентраций, векторам поляризации и намагничивания, деформациям и т.п., а силы \mathbf{F}_i или моменты \mathbf{M}_i – как производные от энергии системы по этим параметрам. В других случаях, когда в силу хаотичности (диссипативности) процесса смещение $\Delta\mathbf{R}_i$ радиус-вектора \mathbf{R}_i от его равновесного положения \mathbf{R}_{i0} трудноизмеримо или в среднем по системе равно нулю, величину упорядоченной энергии E можно оценить по теплоте диссипации. Например, при термодинамически необратимом протекании химических реакций убыль упорядоченной энергии равняется убыли стандартной энергии Гиббса, что позволяет использовать имеющиеся данные о сродстве (максимальной работе) различных химических реакций и для расчета упорядоченной энергии биосистем.

Большим преимуществом упорядоченной энергии является ее независимость от термостатических переменных Θ_i (т.е. неизменность упорядоченной энергии в процессах равновесного теплообмена, массообмена, работы всестороннего сжатия, а также работы ввода), что позволяет использовать ее в качестве критерия развития и эволюции открытых (в том числе биологических) систем. При этом в отличие от энергии Гельмгольца или Гиббса, обладающих свойствами термодинамического потенциала лишь в условиях постоянства соответственно V, T и p, T , упорядоченная энергия Y обладает такими свойствами и при непостоянстве любых параметров Θ_i . Это делает упорядоченную энергию наиболее общим из известных термодинамических потенциалов.

Большим преимуществом критерия (17) является также то обстоятельство, что он позволяет (в отличие от энтропии или других термодинамических потенциалов) проследить за эволюцией каждой степени свободы неравновесной системы в отдельности, отражая как приближение её к равновесию ($\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i < 0$), так и удаление от него ($\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{R}_i > 0$). При этом становится предельно ясным, что упорядочивание одних (i -х) степеней свободы системы осуществляется либо за счет совершения над ней внешней работы, либо за счет «разупорядочивания» других (j -х) степеней свободы этой же системы, т.е. также за счет совершения ими полезной работы, однако работы внутренней (против внутренних сил). Это обстоятельство развенчивает миф о «возникновении порядка из хаоса» [20], поскольку становится ясным, что поддержание «порядка» требует затраты работы и в автономных системах сопровождается уменьшением ее упорядоченной энергии. Иными словами, «порядок» в какой-либо части системы (подсистеме) возникает не из хаоса, а за счет порядка в других частях системы или системы в целом. Столь же ясным становится, что так называемая «самоорганизация» биологических и т.п. систем или их частей есть на самом деле ни что иное, как «организация» их за счет внешних по отношению к ним источников упорядоченной энергии (других степеней свободы или окружающей среды).

7. Принцип выживания как основной закон биологической эволюции. Использование упорядоченной энергии в качестве более общего критерия эволюции природных систем кардинальным образом изменяет наши представления об эволюции, ее причинах, движущих силах и последствиях. Согласно этому критерию, поведение поливариантной системы в целом определяется суммой изменений упорядоченной энергии E всех присутствующих ей степеней свободы. Эти изменения могут быть вызваны как совершением над системой (или ею) упорядоченной (полезной внешней) работы W_i^e (включая неравновесную часть процесса внешнего массообмена, теплообмена и т.п.), так и внутренними диссипативными процессами W_i^d). В результате упорядоченная энергия неизолированной системы в целом в общем случае может как увеличиваться, так и уменьшаться. Для таких систем критерий эволюции (20) удобнее выразить через степень упорядоченности системы $\eta_e = (E/\mathcal{E})$:

$$(d\eta_e)_{из} = d(E/\mathcal{E})_{из} < 0. \quad (19)$$

Согласно этому выражению, самопроизвольные (необратимые) процессы в изолированных процессах протекают в направлении уменьшения степени её упорядоченности. Тем самым энергодинамика не только не опровергает 2-го начала термодинамики, но и кладет его в в основание понятия самопроизвольности процесса.

Однако 2-е начало термодинамики ничего не говорит о скорости приближения изолированной или неизолированной системы к равновесию, которая в энергодинамике определяется выражением:

$$-dE/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i, \quad (20)$$

где $\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_i^p - \mathbf{J}_i^e$ – суммарный (результатирующий) поток i -го энергоносителя (вещества, заряда, импульса, энтропии и т.д.), являющийся алгебраической суммой самопроизвольного (релаксационного) потока \mathbf{J}_i^p и внешнего потока через границы системы \mathbf{J}_i^e , обусловленного совершением внешней работы. С учетом этого выражению (20) можно придать вид:

$$-dE/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i^p - \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i^e. \quad (21)$$

Поскольку за положительное направление силы \mathbf{X}_i в теории необратимых процессов и в энергодинамике принято направление, приближающее систему к равновесию (и совпадающее с направлением релаксационных потоков \mathbf{J}_i^p , то $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i^p > 0$. В таком случае из (21) следует, что

$$dE_{из} = -\sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i^p dt_p, \quad (22)$$

так что время t_p , за которое система достигнет состояния равновесия $E = 0$ (мы назовем его временем релаксации) определится интегралом

$$t_p = E / \sum_i \int \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i^p = E / \sum_i \bar{\mathbf{X}}_i \cdot \bar{\mathbf{J}}_i^p, \quad (23)$$

где $\bar{\mathbf{X}}_i, \bar{\mathbf{J}}_i^p$ – средние значения сил и потоков в процессе релаксации.

Аналогичным образом может быть найдено время установления равновесия t в случае, когда наряду с релаксацией над системой совершается полезная внешняя или внутренняя работа (против равновесия):

$$t = E / \sum_i \mathbf{X}_i \cdot (\mathbf{J}_i^p - \mathbf{J}_i^e) = E / \sum_i \bar{\mathbf{X}}_i \cdot (\bar{\mathbf{J}}_i^p - \bar{\mathbf{J}}_i^e), \quad (24)$$

Отсюда следует, что возникновение в неоднородной системе антирелаксационных процессов ($\sum_i \bar{\mathbf{X}}_i \cdot \bar{\mathbf{J}}_i^e \leq 0$), с необходимостью вытекающее из принципа противонаправленности, увеличивает время «жизни» биосистемы при той же величине релаксационных потоков и сил на величину

$$t - t_p = -E / \sum_i \bar{\mathbf{X}}_i \cdot \bar{\mathbf{J}}_i^e \geq 0. \quad (25)$$

Поскольку же противоположные релаксационным процессы относятся к структурообразующим, любые процессы упорядочивания системы, её усложнения (повышения числа степеней свободы) также оказываются направленными на увеличение продолжительности жизни системы. Здесь и находится ключ к пониманию общей направленности эволюции биологической системы, понимаемой как переход от простого к сложному. Такая направленность эволюции не является самоцелью или чем-то, навеянным высшим разумом или дарвиновской «борьбой за существование» – достижение максимальной продолжительности жизни биосистем является следствием чисто физических причин, отраженных в принципе противонаправленности процессов,

Вместе с тем «отсрочка» наступления в биосистемах равновесия, достигаемая за счет протекания в них антидиссипативных процессов, настолько близка дарвиновской идее выживания, что её можно назвать «принципом выживания»: *«Эволюционные процессы, возникающие в биологических системах, направлены в сторону увеличения продолжительности их жизни»*¹⁾.

Данное положение является настолько общим, что его можно считать основным законом биологической эволюции. На этом основании любые процессы в объектах живой и неживой природы, увеличивающие продолжительность перехода их в равновесное состояние, следует относить к эволюционным. В дальнейшем мы рассмотрим некоторые из таких процессов.

8. Обсуждение результатов. Таким образом, приложение теории необратимых процессов к биологическим системам встречает принципиальные трудности. Они состоят в невозможности нахождения движущих сил полезных работ на основе выражения для скорости возникновения энтропии; в неприменимости к преобразователям свободной энергии кинетических уравнений Онсагера (с положительным знаком всех членов), а также его соотношений взаимности; в противоречащем принципе Кюри описанию процессов метаболизма и химических реакций; в ошибочной трактовке явлений на стыках различных дисциплин как результата наложения потоков; в неполноте энтропийных критериев эволюции и как следствие – ошибочных выводах о существовании процессов с поглощением энтропии и о возникновении порядка их хаоса. Следовательно, ни одно из важнейших положений ТНП не может быть формально перенесено на системы, совершающие полезную работу.

Выходом из положения может быть построение теории биоэнергетических процессов на основе энергодинамики – теории, базирующейся на тех же принципах, что и классическая термодинамика, но не исключающей при рассмотрении кинетики реальных процессов какой-либо (обратимой или необратимой) их части. Такой подход показывает, насколько полезным может быть отказ от формализма ТНП и приведение математического аппарата классической термодинамики в соответствие с кругом решаемых задач.

¹⁾ В этой формулировке подчеркивается, что полезная работа связана с взаимопревращением энергии, для чего система должна обладать как минимум двумя степенями свободы (быть поливариантной).

Литература

1. *Де Грот С.Р., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964
2. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
3. *Katchalsky A., Curran P.F.* Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge, 1967.
4. *Кеплен С.Р., Эссиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1968.
5. *Руденко А. П.* Теория саморазвития открытых каталитических систем. М., Наука, 1969.
6. *Рубин А.Б.* Термодинамика биологических процессов. М.: МГУ, 1984
7. *Гладышев Г.П.* Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988.
8. *Эткин В.А.* Основы энергодинамики. Тольятти : ТолГУ, 1992.
9. *Эткин В.А.* Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Саратов: СГУ, 1991.
10. *Эткин В.А.* О единственности движущих сил необратимых процессов. //Журн. физ. химии, 1989. Т.63. С.1660.
11. *Эткин В.А.* Альтернативная форма обобщенных законов переноса. // Инженерно-физический журнал, 1999. Том 72. № 4. С. 775
12. *Эткин В.А.* К неравновесной термодинамике биологических систем. // Биофизика, 1995.Т.40. Вып.4. С.668.
13. *Эткин В.А.* К термодинамической теории нелинейных необратимых процессов. // Журн. физ. химии, 1985. Т.59. №3. С.560.
14. *Эткин В.А.* Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов. // Журн. физ. химии, 1991. Т.65. №3. С.642.
15. *Эткин В.А.* Соотношения взаимности обратимых процессов. // Сибирский физико-технич. журнал, 1993. Вып.1. С.24
16. *Эткин В.А.* К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем. // Известия СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1990. Вып.6. С.120.
17. *Эткин В.А.* Техническая работоспособность неравновесных систем.// Сибирский физико-технич. журнал, 1991. Вып.6. С.72.
18. *Эткин В.А.* Эксергия как критерий эволюции, равновесия и устойчивости термодинамических систем. // Журн. физ. химии, 1992. Т.66. №5. С.1205.
19. *Эткин В.А.* Свободная энергия биологических систем. // Биофизика, 2003, Т.48. - Вып.4. - С.740-746.
20. *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986.