ЭНТРОПИЯ БИОСИСТЕМ

В. А. ОПРИТОВ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

THE ENTROPY OF BIOSYSTEMS

V. A. OPRITOV

Entropy as one of the most important thermodynamical functions is considered. The properties of this function and the significance which it has in biosystems are described.

Рассмотрена одна из наиболее важных термодинамических функций – энтропия. Описаны свойства этой функции и значение, которое она имеет в биосистемах.

ВВЕДЕНИЕ

Среди термодинамических функций, характеризующих энергетическое состояние биологического объекта, исключительно важное место принадлежит энтропии. Понятие энтропии было введено в 1865 году Рудольфом Клаузиусом, и с тех пор эта функция привлекает внимание физиков и физикохимиков. Широко используется энтропия и биологами [1], что вполне понятно. Ведь живой организм – это прежде всего энергетическая система, где действуют те же законы термодинамики, что и в неживой природе. Следует, однако, учесть, что живые организмы характеризуются некоторыми особенностями, которые отсутствуют у физических объектов. Это, как известно, размножение, развитие и т.д. Поэтому энергетический обмен таких систем обладает качественным своеобразием и требует специального анализа.

Почему для этого анализа мы взяли именно энтропию? Это связано с тем, что данная функция дает наиболее полную и в то же время обобщенную характеристику системы. Она может указывать, какие процессы возможны в данных условиях и до какого предела они могут идти.

ЧТО ТАКОЕ ЭНТРОПИЯ

Энтропия – очень “скользкая” термодинамическая функция. Многие о ней слышали, но далеко не все представляют, что это такое. Конечно, можно сказать (как это сделает физик), что изменение энтропии системы при равновесном процессе равно отношению теплоты, сообщенной системе, к абсолютной температуре: $dS = \delta Q / T$, что с повышением температуры (неадиабатическим путем) энтропия системы возрастает, что она представляет собой функцию состояния, то есть ее изменение не зависит от формы пути и, следовательно, в замкнутом контуре ее изменение равно нулю ($\oint dS = 0$) и т.д. Но все это мало удовлетворит биолога, поэтому начнем несколько издалека.

В биосистемах протекают самые разные энергетические процессы: дыхание, фотосинтез, мышечное сокращение, транспорт веществ и т.д. Однако при всем качественном разнообразии эти процессы можно попытаться свести к двум типам: обратимые и необратимые. Обратимый процесс – это такой, при котором система в каждый данный момент времени находится в состоянии, бесконечно близком к термодинамическому равновесию, и достаточно

© Опритов В.А., 1999

лишь незначительно изменить условия, чтобы процесс был обращен. При этом под термодинамическим равновесием понимают такое состояние системы, когда градиенты различных видов энергии (химической, электрической) выровнены и способность системы совершать работу равна нулю. Обращение обратимого процесса не вызывает остаточных изменений в окружающей среде.

В отличие от этого при необратимом процессе система изменяется по направлению к конечному состоянию (при самопроизвольном протекании процесса – к состоянию равновесия) с определенной скоростью. При этом часть свободной энергии системы (то есть той энергии системы, за счет которой может совершаться работа при постоянной температуре) теряется в виде тепла. Например, если совершается механическая работа, то часть затраченной на нее свободной энергии теряется при трении. Для того чтобы обратить данный процесс, необходимо компенсировать эти потери. Следовательно, обращение необратимого процесса связано с остаточными изменениями в окружающей среде. Потери энергии при необратимых процессах, которые происходят обычно в виде тепла, и характеризует энтропия. Таким образом, энтропия отражает ту часть энергии системы, которая рассеялась, деградировала в тепловой форме и не может уже быть использована для совершения работы при постоянной температуре. Из сказанного становится ясным, что при обратимых процессах изменение энтропии равно нулю ($\Delta S = 0$), а при необратимых оно положительно ($\Delta S > 0$). Таким образом, чем меньше в системе градиенты энергии и чем больше в ней рассеянной в виде тепла деградированной энергии, тем больше ее энтропия.

Особенностью биосистем является то, что в них практически нет обратимых процессов. Все процессы, которые в них протекают, носят необратимый характер, то есть сопровождаются увеличением энтропии. Следовательно, в биосистемах не вся затрачиваемая при данном процессе свободная энергия переходит в полезную работу. Часть ее рассеивается в виде тепла. Отношение количества совершенной работы к количеству затраченной на нее свободной энергии называется коэффициентом полезного действия биологического процесса. Так, мышечное сокращение совершается с КПД ~30%, гликолиз ~36% и т.д. Как видим, потери свободной энергии при этих процессах весьма велики. Встречаются, однако, и такие процессы, которые близки к обратимым, то есть КПД которых высок. Например, свечение некоторых тропических насекомых имеет КПД 98–99%, разряд электрических рыб – 98%. Причина такого высокоэффективного использования свободной энергии пока не совсем ясна. Таким образом, мы приходим к выводу, что, чем больше увеличение энтропии при данном процессе, тем более он необратим.

БИОСИСТЕМЫ И ВТОРОЙ ПРИНЦИП ТЕРМОДИНАМИКИ

Значение энтропии особенно четко проявляется при рассмотрении второго принципа термодинамики [1]. Этот принцип, как известно, представляет собой фундаментальный закон природы и в общей форме устанавливает, что в изолированной системе энергия самопроизвольно может переходить только от более высокого уровня к более низкому, а не наоборот. Как постулировал Р. Клаузиус, “теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплому”.

Пользуясь понятием энтропии, можно придать второму принципу более конкретный вид: в изолированной системе могут самопроизвольно протекать только такие процессы, при которых энтропия или остается постоянной (обратимые), или увеличивается (необратимые). Самопроизвольного уменьшения энтропии в такой системе не происходит.

Применим ли второй принцип термодинамики к биосистемам? Ответ на этот вопрос не так прост. В биосистемах протекают процессы, при которых энергия в соответствии с этим принципом переходит с более высокого на более низкий уровень. Это, например, процесс дыхания. В ходе его богатые энергией соединения (углеводы) распадаются до простых низкоэнергетических веществ – воды и углекислоты, а выделившаяся свободная энергия используется для протекания других процессов (например, синтеза АТФ). Однако хорошо известно, что в живых системах осуществляются и такие процессы, в ходе которых энергия переходит с более низкого на более высокий уровень. Так, например, происходит при фотосинтезе. Здесь, как известно, из простых бедных энергией соединений углекислоты и воды при участии квантов света синтезируются вещества (например, углеводы), содержащие значительный запас свободной энергии. Можно назвать и другие процессы в биосистемах, протекание которых, казалось бы, не подчиняется второму принципу термодинамики. Это позволило некоторым ученым говорить о том, что данный принцип не действует в биосистемах.

Но так ли это? Ответ на этот вопрос связан с выбором системы для рассмотрения. Необходимо рассматривать организм не изолированно от внешней среды, а во взаимодействии с ней. Как известно, в изолированной системе самопроизвольно протекающие процессы приводят ее к состоянию так называемого термодинамического равновесия. При этом состоянии градиенты энергии выровнены, работоспособность системы равна нулю, а ее энтропия максимальна. Однако хорошо известно, что биологические системы, пока они функционируют, никогда не достигают такого состояния. Они всегда обладают работоспособностью, а их энтропия немаксимальна. Это связано с тем, что биосистемы являются не изолированными, а открытыми

системами. Они постоянно обмениваются энергией с внешней средой. При этом свободная энергия поступает в организм в виде пищевых продуктов, различных излучений и т.д, а выделяется чаще всего в деградированной тепловой форме или в виде низкоэнергетических соединений (рис. 1). Поскольку приток свободной энергии способствует уменьшению энтропии системы (увеличиваются градиенты энергии, уменьшается количество деградированной формы энергии), то нередко говорят, что организм питается отрицательной энтропией и выделяет положительную энтропию.

Исходя из сказанного, для рассмотрения приложимости второго принципа термодинамики к биосистемам следует брать не организм как таковой, а организм вместе с участком среды, обеспечивающим его нормальное функционирование в течение определенного времени. Такая система получила название условно изолированной системы. К ней второй принцип термодинамики полностью приложим. В отдельных участках этой системы энтропия, казалось бы вопреки второму принципу термодинамики, может даже уменьшаться (например, в зеленом листе при фотосинтезе). Однако это уменьшение происходит за счет возрастания энтропии в другой части такой системы (например, в источнике света, от которого световая энергия поступает в лист). В результате общая энтропия такой системы в соответствии со вторым принципом термодинамики не уменьшается, а имеет тенденцию к увеличению. Таким образом, можно констатировать, что, так же как и к неживым объектам, второй принцип термодинамики приложим и к биосистемам. Протекание процессов в них идет в соответствии с этим принципом и энтропии здесь принадлежит важная роль.



Рис. 1. Обмен энергией между биосистемой и средой. Организм, являясь открытой системой, получает энергию извне и запасает ее, как правило, в виде богатых энергией соединений (например, АТФ). При этом энтропия системы понижается. Эта энергия используется для совершения полезной работы. Поскольку все процессы, протекающие в живых телах, носят необратимый характер, то в ходе их энтропия увеличивается. При этом часть энергии выделяется в окружающую среду в деградированном виде (тепловой форме или форме бедных энергией конечных продуктов метаболизма)

Энергетическую характеристику открытой биологической системы в соответствии со вторым принципом термодинамики можно дать на основе баланса (обмена) энтропии. Это впервые сделал бельгийский ученый, лауреат Нобелевской премии И. Пригожин. Если обозначить dS/dt – скорость изменения энтропии открытой системы, diS/dt – скорость образования энтропии в системе за счет внутренних необратимых процессов, deS/dt – скорость обмена энтропией с внешней средой, то уравнение Пригожина имеет вид

$$\frac{dS}{dt} = \frac{diS}{dt} + \frac{deS}{dt}, \qquad (1)$$

причем член diS/dt, по определению, всегда положителен, а член deS/dt может быть как положительным, так и отрицательным.

Таким образом, это изящное уравнение в лаконичной и обобщенной форме выражает суть энергетических процессов, происходящих в открытой биологической системе.

СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ БИОСИСТЕМ

Особенностью биосистем является то, что они не просто открытые системы, но системы, находящиеся в стационарном состоянии. При стационарном состоянии приток и отток энтропии происходят с постоянной скоростью, поэтому общая энтропия системы не меняется во времени ($dS/dt = 0$). Классической моделью стационарного состояния является система баков (модель Бэртона) (рис. 2). При определенной степени открытости кранов в баках B и C устанавливаются постоянные уровни воды. Однако это постоянство коренным образом отличается от постоянства уровня в сосуде с водой. Оно обеспечивается непрерывным притоком и оттоком воды с определенной скоростью.

Зачем нужно стационарное состояние биосистемам? Ответ очевиден. Благодаря ему за счет непрерывного обмена энергией с внешней средой биосистемы не только находятся на удалении от термодинамического равновесия (низший возможный энергетический уровень, на котором энтропия системы максимальна) и сохраняют свою работоспособность, но и поддерживают во времени постоянство своих параметров. Немаловажно и то, что в

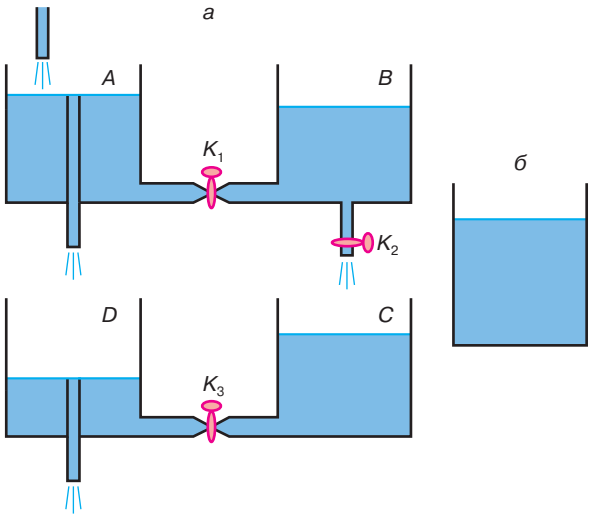


Рис. 2. Стационарное состояние. *а* – модель стационарного состояния (модель Бэртона). При определенной степени открытости кранов K_1, K_2 и K_3 в баках *B* и *C* устанавливаются постоянные уровни, поскольку отток воды компенсируется ее притоком; *б* – постоянство уровня в непроточной емкости не является стационарным, так как не поддерживается динамически. Оно соответствует термодинамическому равновесию

стационарном состоянии биосистемы обладают способностью к авторегуляции.

По крайней мере два основных свойства характерны для стационарного состояния биосистем. Прежде всего это его энергетический уровень, который показывает, насколько далеко система удалена от термодинамического равновесия. Живой организм, как отмечал Оствальд, – это очаг установившихся стационарных состояний. Их уровни не случайны. Они возникли в процессе эволюции и обеспечивают организму наиболее выгодный энергетический обмен в данных конкретных условиях.

Особенностью биосистем является то, что многие протекающие в них процессы находятся на значительном удалении от термодинамического равновесия. В этих условиях для системы характерен очень интенсивный обмен энтропией с внешней средой, что обеспечивает возможность протекания в ней процессов самоорганизации и возникновение специфических динамических структур. Системы, далекие от равновесия, в которых происходит интенсивное рассеяние, диссипация энергии, обозначаются как диссипативные, а область физики, изучающая эти системы и их упорядочение, называется синергетикой [2].

Другой интересной особенностью стационарного состояния является определенная степень его устойчивости. Если стационарное состояние достаточно устойчиво, то после не очень сильного отклонения от него, вызванного каким-либо возмущающим воздействием, система может вновь вернуться в исходное положение. Типичный пример такой устойчивости – содержание глюкозы в крови человека. Как известно, оно достаточно постоянно, но это постоянство поддерживается за счет непрерывного притока и оттока глюкозы. Если ввести в кровь какое-то количество этого углевода, то его содержание увеличится. Однако через некоторое время содержание глюкозы в крови вернется к исходному уровню.

Причина устойчивости стационарных состояний была вскрыта Пригожиным. Он доказал, что в стационарном состоянии биосистемы обладают очень интересным свойством. Если система не очень удалена от состояния термодинамического равновесия, член diS/dt в уравнении (1) при стационарном состоянии сохраняет свое положительное значение, но стремится к минимуму, то есть

$$\frac{diS}{dt} > 0 \longrightarrow \min. \qquad (2)$$

Такое нахождение системы в экстремуме, соответствующем минимуму производства энтропии, обеспечивает ей наиболее устойчивое состояние. Важность этого положения ярко обрисовал известный биоэнергетик А. Качальский: “Этот замечательный вывод проливает свет на мудрость живых организмов. Жизнь – это постоянная борьба против тенденции к возрастанию энтропии. Синтез больших, богатых энергией макромолекул, образование клеток с их сложной структурой, развитие организации – все это мощные антиэнтропийные факторы. Но поскольку, согласно второму закону термодинамики, справедливому для всех явлений природы, избежать возрастания энтропии нельзя, живые организмы избрали наименьшее зло – они существуют в стационарных состояниях, для которых характерна минимальная скорость возрастания энтропии”.

РОЛЬ ЭНТРОПИИ В БИОСИСТЕМАХ

Все сказанное указывает на важную роль энтропии в биосистемах. Однако нужно отметить, что эта термодинамическая функция имеет несколько смысловых значений и не все они в равной мере приложимы к живым организмам. Рассмотрим их последовательно.

Энтропия как мера рассеяния энергии при необратимых процессах. В этом аспекте данная функция полностью приложима к биосистемам. Чем больше возрастание энтропии при каком-либо процессе, тем больше рассеяние энергии и тем более необратим данный процесс.

Энтропия как мера возможности процесса. В этом качестве энтропия выполняет важную роль, и приговор ее непререкаем. Самопроизвольно могут протекать только такие процессы, при которых эта функция или увеличивается (необратимые), или остается постоянной (обратимые). Процессы, при которых энтропия уменьшается, самопроизвольно

протекать не могут, то есть термодинамически невозможны. Эта роль энтропии полностью приложима и к биологическим системам. Термодинамический энтропийный критерий и здесь однозначно определяет возможность протекания того или иного процесса. В этой связи утверждение, которое иногда приходится слышать, что ферменты делают возможными реакции, которые в данных условиях при их отсутствии невозможны, следует признать неверным. Ферменты лишь ускоряют во много раз те реакции, которые и без их участия могут протекать, но с очень низкой скоростью.

Однако, говоря о роли энтропии как меры возможности процесса, необходимо отметить, что "мудрость живых систем" проявляется и здесь. Энергетический обмен у них организован таким образом, что они могут обходить энтропийный термодинамический критерий и в них протекают не только возможные, но и невозможные с термодинамической точки зрения реакции. Это все реакции, при которых энтропия уменьшается, а свободная энергия увеличивается, – биосинтез различных веществ, работа систем активного транспорта и т.д. Каким образом это удается делать биологическим объектам? Это оказывается возможным благодаря механизму так называемого энергетического сопряжения. Суть этого сопряжения состоит в том, что возможная с точки зрения энтропийного критерия реакция сопрягается с реакцией термодинамически невозможной и дает для нее энергию (рис. 3). Два условия необходимы для осуществления энергетического сопряжения: 1) свободная энергия, даваемая термодинамически возможной реакцией, должна превышать энергию, потребляемую реакцией термодинамически невозможной, то есть должен быть некоторый избыток энергии с учетом вероятных потерь при ее передаче; 2) обе сопрягаемые реакции должны иметь общий компонент. Такими компонентами в биологических системах могут быть фосфат, электрохимический градиент протона и др.

Энергетическое сопряжение в биосистемах – это выдающееся изобретение природы. Оно осуществляется обычно при участии структурных элементов клетки. Наиболее ярким примером такого сопряжения являются процессы окислительного и фотосинтетического фосфорилирования, протекающие при участии соответственно сопрягающих митохондриальных и фотосинтетических мембран. Как известно, в ходе этих процессов за счет энергии переноса электронов по дыхательной или фотосинтетической цепи осуществляется синтез богатых энергией молекул АТФ (фосфорилирование АДФ), используемых для совершения самой разнообразной работы.

Энтропия как мера упорядоченности системы. Мы уже говорили, что энтропия отражает ту часть энергии системы, которая деградировала, то есть равномерно рассеялась в виде тепла. Таким образом, чем

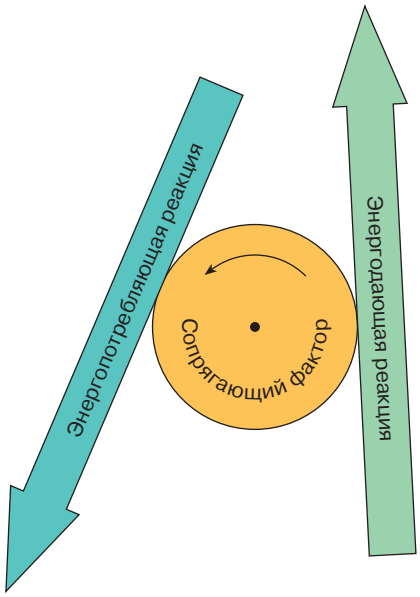


Рис. 3. Модель сопряжения двух реакций

меньше порядка в системе, то есть чем меньше градиенты энергии, тем больше ее энтропия.

Особенно четко связь энтропии с упорядоченностью системы проявляется в формуле Планка–Больцмана, которая связывает энтропию с термодинамической вероятностью:

$$S = k \ln W, \qquad (3)$$

где S – энтропия, k – постоянная Больцмана, равная $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж $\cdot$ К$^{-1}$, или $3{,}31 \cdot 10^{-24}$ энтропийных единиц (1 энтропийная единица равна 1 кал $\cdot$ град$^{-1}$), и W – термодинамическая вероятность, то есть число способов, которыми достигается данное состояние. Она всегда больше единицы. В общем виде она равна:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots N_i!}, \qquad (4)$$

где (если речь идет о молекулах) N – общее число молекул, N_i – число молекул в i-м фазовом объеме.

Допустим, у нас есть система, состоящая из трех отсеков. В системе находятся девять молекул. Полный беспорядок в такой системе будет тогда, когда молекулы распределены равномерно, то есть в каждом отсеке будет по три молекулы (рис. 4). Термодинамическая вероятность такой системы равна:

$$W = \frac{9!}{3!3!3!} = 1680.$$

Полный порядок в системе наблюдается при нахождении всех девяти молекул в одном из трех

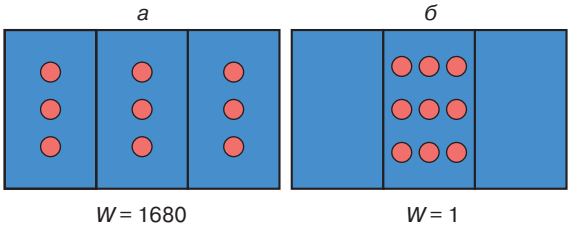


Рис. 4. При переходе системы от полного беспорядка (*а*) к полному порядку (*б*) меняется термодинамическая вероятность *W*, а следовательно, и энтропия *S*, которая в соответствии с уравнением Планка–Больцмана равна $S = k \ln W$. Чем больше упорядоченность системы, тем меньше ее энтропия

отсеков (рис. 4). Термодинамическая вероятность такой системы будет

$$W = \frac{9!}{0!9!0!} = 1.$$

Таким образом, чем больше упорядоченность в данной системе, тем меньше ее термодинамическая вероятность, и, следовательно, тем меньше энтропия (см. формулу Планка–Больцмана).

В какой мере энтропия как мера упорядоченности приложима к биосистемам. Ответ на этот вопрос в определенной степени дают расчеты Л.А. Блюменфельда [3], который вычислил, насколько меняется энтропия при образовании организма человека из элементов, его составляющих (мономеров, полимеров, клеток). Оказалось, что упорядоченность человеческого организма можно оценить приблизительно в 300 энтропийных единиц. Много это или мало? Чтобы ответить на этот вопрос, достаточно сказать, что настолько меняется энтропия стакана воды при ее испарении. С чем связан такой парадокс? Дело в том, что энтропия оценивает только физическую, энергетическую сторону упорядоченности. Она совершенно не затрагивает качественной ее стороны. Уникальность биологической структуры состоит не в том, сколько энергии в ней содержится и насколько изменилась энтропия при ее образовании, а в том, что эта структура имеет качественные особенности, позволяющие ей выполнять вполне определенные биологические функции. Увы, энтропию это вовсе не интересует. Таким образом, использование энтропии как меры упорядоченности в применении к биосистемам лишено смысла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

У М.В. Волькенштейна в его книге “Энтропия и информация” [2] есть такие строки:

Энергия – миров царица,
Но черная за нею тень
Непререкаемо влачится,
Уравнивая ночь и день,
Всему уничтожая цену,
Все превращая в дымный мрак...
Ведь энтропия неизменно
Изображалась только так.
Но ныне понято, что тени
Не будет, не было и нет,
Что в смене звездных поколений
Лишь энтропия – жизнь и свет.

Мы не хотим включаться в спор о том, что важнее – энергия или энтропия. Будем считать свою задачу выполненной, если у читателя сложится представление о важности такой интересной термодинамической функции, как энтропия, и той роли, которую она играет в биосистемах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рубин А.Б.* Термодинамика биологических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1984. 283 с.

2. *Волькенштейн М.В.* Энтропия и информация. М.: Наука, 1986. 192 с.

3. *Блюменфельд Л.А.* Информация, термодинамика и конструкция биологических систем // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 6. С. 88–92.

* * *

Владимир Александрович Опритов, доктор биологических наук, профессор, зав. кафедрой биофизики Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, заслуженный деятель науки РФ. Автор более 200 научных работ и двух монографий в области биоэлектрогенеза и мембранного транспорта.