

Memu Uczeniowi, Asystentowi, Starszemu Asystentowi, Aduntem
i wreszcie Naszemu na skłochach najhustawiej Placowce,
profesorowi zupniemu, doktorowi habilitowanemu, dem mitemu

KAZIMIERZ GUMIŃSKI

Knyżkowi Pizonowi,
laty traci minijacego
zrosnuie i odzyski do dnu
autor, K. Gumiński

Termodynamika a biologia

Kraków 25 VI 1977

CZĘŚĆ I

1

Drugą zasadę termodynamiki w globalnym ujęciu klasycznym można wyrazić następująco:

w każdym procesie w przyrodzie spełniona być musi słaba nierówność

$$\Delta S_{\text{przyrody}} = \Delta S_{\text{układu}} + \Delta S_{\text{otoczenia}} \geq 0,$$

gdzie symbol Δ oznacza różnicę funkcji S , entropii, w stanach końcowym i początkowym procesu i gdzie znak większości odnosi się do nieodwracalnego, znak równości zaś do kwazystatycznego, odwracalnego procesu.

W przypadku procesu nieodwracalnego druga zasada dopuszcza zatem takie możliwości:

a. S układu wzrasta, S otoczenia maleje, przy czym

$$\Delta S_{\text{układu}} > |\Delta S_{\text{otoczenia}}|.$$

b. S układu maleje, S otoczenia wzrasta, przy czym

$$|\Delta S_{\text{układu}}| < \Delta S_{\text{otoczenia}}.$$

c. S układu i S otoczenia wzrastają.

2

Głębszy wgląd w fizyczny sens drugiej zasady daje lokalne jej ujęcie, w myśl którego w każdym miejscu, w którym zachodzi proces nieodwracalny, tryska dodatnie źródło entropii σ . W przypadku procesu odwracalnego źródło

to jest równe zero. A zatem lokalne sformułowanie drugiej zasady wyraża się słabą nierównością

$$\sigma \geq 0.$$

Zauważmy, że gdy zachodzą procesy nieodwracalne, wówczas nie ma stanu równowagi. Istnieją wówczas gradienty temperatury, stężeń, ciśnienia, istnieją różne od zera powinowactwa chemiczne. Zachodzą zatem przepływy energii, przepływy składników, reakcje chemiczne oraz zjawiska tarcia związane z przepływem substancji.

Weźmy pod uwagę określone miejsce fazy, w której zachodzi proces nieodwracalny. Przepływają przez nie energia i składniki, a więc przepływa przez nie i entropia. Równocześnie tryska w nim źródło entropii. Zmiana entropii w danym miejscu będzie więc wynikiem nałożenia się przepływu i źródła entropii. Przeliczając tę zmianę na 1 cm³ i na 1 sek. otrzymamy dla tego miejsca następujący bilans entropii

$$\rho \dot{s} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma,$$

gdzie s oznacza entropię właściwą, tzn. entropię jednego grama substancji, $\dot{s}$ szybkość zmiany tej wielkości, ρ gęstość substancji, $\mathbf{J}_s$ wektor przepływu entropii, $\nabla \cdot \mathbf{J}_s$ dywergencję tego przepływu w danym miejscu, a zatem wielkość wyrażającą wypadkowy przybytek lub ubytek entropii w 1 sek. w 1 cm³ na skutek przepływania jej przezeń, σ na koniec entropię wytwarzaną w ciągu 1 sek. w 1 cm³.

Szczegółowe rozważania, których tu przedstawiać nie będę, prowadzą do następujących wyrażeń na wektor przepływu entropii i na jej źródło:

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q + \sum_{k=1}^n \mu_k \mathbf{J}_k}{T},$$

$$\sigma = \sum_{j=1}^R J_j A_j + p^v X^v + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k + \mathfrak{F}^{va} \cdot \mathfrak{X}^a + \mathbf{P}^{vs} : \mathbf{X}^s \geq 0.$$

Z pierwszego z tych wzorów wynika, że przepływ entropii związany jest z przepływem ciepła $\mathbf{J}_q$ i z przepływami składników $\mathbf{J}_k$, z których każdy niesie ze sobą swój potencjał chemiczny μ_k , a zatem również i swą entropię. Mamy przy tym K składników niezależnych.

3

Wzór na źródło entropii wskazuje, że jest ono związane z następującymi nieodwracalnymi zjawiskami:

a. samorzutnymi reakcjami chemicznymi. Odpowiada temu wyraz pierwszy po prawej stronie równania na σ . Mamy tu sumę iloczynów szybkości reakcji J_j

i ich powinowactw chemicznych A_j . Mamy przy tym R różnych niezależnych reakcji chemicznych. Szybkość j -tej reakcji J_j dana jest z definicji jako

$$J_j \equiv \frac{d\xi}{dt},$$

gdzie ξ oznacza postęp j -tej reakcji, a t czas. Powinowactwo j -tej reakcji dane jest z definicji jako

$$A_j \equiv -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^K \mu_k \nu_{kj},$$

gdzie suma rozciągnięta jest na K reagentów, μ_k oznacza potencjał chemiczny k -tego reagenta, a ν_{kj} jego współczynnik stechiometryczny w j -tej reakcji;

b. przewodzeniem ciepła. Odpowiada temu wyraz trzeci po prawej stronie równania na σ . Mamy tu skalarny iloczyn wektorowy przepływu energii $\mathbf{J}_q$ i bodźca termicznego X_q , związanego z niejednorodnością temperatury i danego z definicji jako

$$X_q \equiv \nabla \frac{1}{T},$$

a zatem równego gradientowi odwrotności temperatury;

c. wzajemną dyfuzją składników. Odpowiada temu czwarty wyraz po prawej stronie równania na σ . Mamy tu sumę skalarnych iloczynów wektorowych przepływów dyfuzyjnych $\mathbf{J}_k$ i bodźców dyfuzyjnych X_k , zdefiniowanych jako

$$X_k \equiv \frac{\mathbf{F}_k}{T} - \nabla \frac{\mu_k}{T}.$$

Suma ta rozciągnięta jest na wszystkie składniki. Wielkość $\mathbf{F}_k$ oznacza ewentualną siłę działającą na 1 mol k -tego składnika (np. siłę grawitacyjną, siłę elektrostatyczną, gdy składnik jest jonem itp.), μ_k , oznacza potencjał chemiczny k -tego składnika, a $\nabla \frac{\mu_k}{T}$ gradient wielkości $\frac{\mu_k}{T}$;

d. efektami lepkościowymi. Odpowiadają temu wyrazy: drugi, piąty i szósty po prawej stronie równania na σ . Wszystkie te efekty powodowane są niejednorodnościami prędkości przepływu lepkiej substancji i związanymi z tym dysypacyjnymi przepływami pędu. W szczególności wyraz drugi po prawej stronie równania na σ wyraża tworzenie entropii związane z dysypacyjnym przepływem pędu w trakcie komprymowania lub dylatacji ośrodka, spowodowanych różną od zera divergencją prędkości w danym miejscu. Jest to więc tworzenie entropii na skutek lepkości objętościowej. Mamy tu iloczyn ciśnienia lepkościowego p^v i bodźca X^v danego definicją

$$X^v \equiv -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{v},$$

gdzie $\mathbf{v}$ jest prędkością ośrodka a $\nabla \cdot \mathbf{v}$ dywergencją prędkości. Z kolei piąty wyraz po prawej stronie równania na σ wyraża tworzenie entropii związane z dysypacyjnym przepływem pędu w trakcie wirowego ruchu lepkiego ośrodka, przepływem spowodowanym różnicą wektora rotacji prędkości i średniej prędkości kątowej rotacyjnych ruchów cząsteczek. Jest to zatem tworzenie entropii na skutek lepkości ruchu rotacyjnego w ośrodku. Mamy tu skalarny iloczyn osiowego wektora $\mathfrak{F}^{va}$ związanego z antysymetryczną częścią lepkościowego tensora ciśnienia i bodźca $\mathfrak{X}^a$, zdefiniowanego jako

$$\mathfrak{X}^a \equiv -\frac{1}{T}(\nabla \times \mathbf{v} - 2\boldsymbol{\omega}),$$

gdzie $\nabla \times \mathbf{v}$ jest wektorem rotacji prędkości, a $\boldsymbol{\omega}$ średnią prędkością kątową ruchów rotacyjnych cząsteczek ośrodka. Na koniec wyraz szósty po prawej stronie równania na σ wyraża tworzenie entropii związane z dysypacyjnym przepływem pędu w trakcie ruchów ślizgowych w ośrodku lepkim, przepływem spowodowanym symetrycznym bezdiagonalnym Gradientem wektora prędkości. Jest to więc tworzenie entropii na skutek lepkości ruchu ślizgowego w ośrodku. Mamy tu podwójny iloczyn skalarny symetrycznej bezdiagonalnej części lepkościowego tensora ciśnienia $\overset{0}{\mathbf{P}}^{vs}$ i bodźca $\overset{0}{\mathbf{X}}^s$, danego definicją

$$\overset{0}{\mathbf{X}}^s \equiv -\frac{1}{T}(\nabla \mathbf{v})^s,$$

gdzie $(\nabla \mathbf{v})^s$ oznacza część symetryczną bezdiagonalną tensora Gradientu prędkości.

Zauważmy, że w źródle entropii uwzględnione są wszystkie typowe zjawiska nieodwracalne: samorzutne reakcje chemiczne, przewodzenie ciepła, dyfuzja, lepkość.

4

Zapoznawszy się w ten sposób z fizycznym sensem wyrażeń wchodzących w skład źródła entropii, zwróćmy uwagę na ich charakter matematyczny. Zauważmy, że w dwu pierwszych członach równania na σ występują wyłącznie wielkości skalarne J_j, A_j, p^v, X^v , w trzecim i czwartym wyłącznie wielkości będące wektorami biegunowymi $\mathbf{J}_q, \mathbf{X}_q, \mathbf{J}_k, \mathbf{X}_k$, w piątym występują wielkości będące wektorami osiowymi $\mathfrak{F}^{va}, \mathfrak{X}^v$, w szóstym na koniec mamy wielkości będące symetrycznymi bezdiagonalnymi częściami tensorów drugiego rzędu $\overset{0}{\mathbf{P}}^{vs}, \overset{0}{\mathbf{X}}^s$. Dla podkreślenia charakteru i rzędu tensorowego poszczególnych wielkości użyłem do zapisu skalarów pisma zwy-

kłego, do zapisu wektorów biegunowych półgrubego pochylonego, do zapisu wektorów osiowych runda, a do zapisu wielkości tensorowych drugiego rzędu pisma półgrubego prostego.

5

Najogólniej rzecz biorąc każda składowa każdego przepływu może być funkcją wszystkich składowych wszystkich bodźców. W tym najogólniejszym przypadku wszystkie człony źródła entropii są ze sobą powiązane i wymóg drugiej zasady, że źródło entropii nie może być mniejsze od zera, dotyczy całej sumy wszystkich członów źródła. Na skutek jednak tzw. zasady Curie wymóg drugiej zasady jest mocniejszy. Zasada Curie mówi, że dany przepływ termodynamiczny jest funkcją jedynie tych bodźców, które mają ten sam co on charakter i rząd tensorowy. Oznacza to, że przepływy skalarne mogą być funkcjami jedynie bodźców skalarnych, przepływy wektorowe biegunowe funkcjami jedynie bodźców wektorowych biegunowych, przepływy wektorowe osiowe funkcjami jedynie bodźców wektorowych osiowych, przepływy tensorowe drugiego rzędu funkcjami jedynie bodźców tensorowych drugiego rzędu itd. Tym samym skalarna część źródła jest zupełnie niezależna od pozostałych części i tak samo ma się rzecz z pozostałymi częściami źródła. Stąd druga zasada wymaga, by każda z części źródła entropii z osobna była nie mniejsza od zera, a więc by

$$\sigma_{\text{skalarne}} = \sigma_{\text{chemiczne}} + \sigma_{\text{lepkościowe objętościowe}} \geq 0,$$

$$\sigma_{\text{wektorowe biegunowe}} = \sigma_{\text{cieplne}} + \sigma_{\text{dyfuzyjne}} \geq 0,$$

$$\sigma_{\text{wektorowe osiowe}} = \sigma_{\text{lepkościowe rotacyjne}} \geq 0,$$

$$\sigma_{\text{tensorowe}} = \sigma_{\text{lepkościowe ślizgowe}} \geq 0,$$

czyli by

$$\sum_{j=1}^R J_j A_j + p^v X^v \geq 0,$$

$$J_q \cdot X_q + \sum_{k=1}^K J_k \cdot X_k \geq 0,$$

$$\mathfrak{P}^{va} : \mathfrak{X}^a \geq 0,$$

$$\overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} : \overset{0}{\mathbf{X}}^s \geq 0.$$

6

Wynika stąd ważna konsekwencja. By ją jasno pokazać, weźmy na uwagę przypadek szczególny procesów bezpieczeństwa. Człon skalarny źródła entropii ma wówczas postać $\sigma_{\text{skal.}} = \sigma_{\text{chem.}} = \sum_{j=1}^R J_j A_j \geq 0$.

Wymóg drugiej zasady będzie oczywiście spełniony, gdy dla każdej z R reakcji z osobna zachodzić będzie słaba nierówność $J_j A_j \geq 0$, tzn. gdy każda reakcja będzie samorzutna, a więc będzie przebiegać zgodnie ze swym powinowactwem.

Ale wymóg drugiej zasady będzie spełniony również i wtedy gdy $\sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0$,

$\sum_{j=r+1}^R J_j A_j \leq 0$, jeśli tylko $\sum_{j=1}^r J_j A_j > \left| \sum_{j=r+1}^R J_j A_j \right|$. Innymi słowy: w danym miej-

scu mogą biec reakcje wbrew swemu powinowactwu chemicznemu, jeśli równocześnie zachodzą w tym miejscu reakcje idące zgodnie z ich powinowactwem i pokrywające „koszt” entropowy tych pierwszych tak, by sumaryczne chemiczne źródło entropii $\sigma_{chemiczne} \geq 0$. Lub inaczej: w danym miejscu mogą zachodzić reakcje chemiczne o ujemnym źródle entropii, jeśli równocześnie zachodzą w tym miejscu reakcje o dodatnim źródle entropii tak, by suma źródeł dodatnich była większa niż bezwzględna wartość sumy źródeł ujemnych.

Reakcje o dodatnim źródle entropii nazywamy sprzęgającymi, o ujemnym zaś sprzężonymi.

7

Wydaje mi się, że znaczenie omawianych sprzężeń jest dla biologii fundamentalne. Tworzenie zorganizowanego żywego układu i jego funkcjonowanie, synteza nietrwałych termodynamicznie związków chemicznych, jak np. białek, tworzenie uporządkowanych organów itd. nie jest niezgodne z drugą zasadą termodynamiki, owszem, dzieje się w jej ramach. Zachodzi kosztem nieodwracalnych procesów dysypacji energii, związanych z dodatnim źródłem entropii.

Pozorna sprzeczność zjawisk życia i drugiej zasady wynikała — jak widzimy — z globalnego jej formułowania, właściwego dla układów zamkniętych. Trudności znikają, gdy stosujemy sformułowanie lokalne, dostosowane do układów otwartych dzięki wyraźnemu uwzględnieniu pojęcia przepływu entropii i gdy położymy akcent na lokalnym źródle entropii.

Powiedziałem, że tworzenie zorganizowanego, żywego układu i synteza nietrwałych termodynamicznie związków chemicznych, tworzenie uporządkowanych organów — a więc przejawy życia — zachodzą, jako sprzężone, kosztem nieodwracalnych procesów dysypacji energii, związanych z dodatnim źródłem entropii, a więc dążących do niwelacji niejednorodności, a zatem kosztem procesów, które z biologicznego punktu widzenia można by nazwać procesami śmierci. Druga zasada termodynamiki pozwala spojrzeć na procesy biologiczne jako na dialektyczną jedność przeciwieństw, na wzajemną grę procesów życia i śmierci. Ta wzajemna korelacja obu sprzężonych ciągów

procesów, warunkujących się wzajemnie i dających w wyniku globalny obraz życia, ma swe dalekie oddźwięki w zjawiskach stresu i w jego znaczeniu w medycynie, a także, nie lękam się tego powiedzieć, choć może to zabrzmieć szokująco, w teorii Freuda dwu podstawowych instynktów, instynktu życia i instynktu śmierci. Sądzę, że jeśli w świadomości, a tym bardziej w podświadomości, winno odbijać się to, co się w jej materialnym podłożu dzieje, to winno być tak właśnie, jak postuluje Freud.

Ale spojrzenie termodynamiczne nasuwa jeszcze jedną ogólną uwagę.

Powiedziałem, że procesy życiowe nie są sprzeczne z drugą zasadą, owszem, że z niej wynikają. Są bowiem sprzężone, niejako produkowane przez nieodwracalne procesy sprzęgające, idące tak, jak je wywołują bodźce termodynamiczne: powinowactwa chemiczne, Gradienty temperatury, ciśnień i stężeń, diwergencje, rotacje i Gradienty prędkości, krótko: niejednorodności w przyrodzie. Te niejednorodności wyzwalają procesy o dodatnim źródle entropii, procesy nieodwracalne, dążące nieustannie do wyrównywania wszelkich niejednorodności. Innymi słowy: niejednorodności w przyrodzie wyzwalają nieustanny potok wydarzeń.

I oto w nurcie tego potoku tworzą się, niejako po drodze, drogą sprzężeń, układy żywe. Rzecz jasna, że muszą zaistnieć szczególne warunki, by mogły one powstać i mogły się utrzymać. Znaleźnienie, określenie tych warunków nie jest już jednak rzeczą termodynamiki. Jest to zadanie biologii molekularnej i submolekularnej, biologii w ogóle. Ona musi odpowiedzieć na pytanie, w jakich warunkach procesami sprzężonymi mogą się stać syntezy np. białek i tworzenie żywych organizmów. Termodynamika kładzie akcent jedynie na fakcie, że zjawisko życia jest w owym nieustannym potoku wydarzeń niejako drugoplanowe, wtórne, jest niejako wirem w tym potoku, ubocznym jego epizodem. Tworzy się i utrzymuje dzięki niemu, jest on warunkiem jego istnienia i bez niego ani powstać, ani trwać by nie mogło.

CZĘŚĆ II

1

Pójdźmy o krok dalej. Weźmy w tym celu na uwagę część wektorową biegunową źródła entropii

$$J_q \cdot X_q + \sum_{k=1}^K J_k \cdot X_k \geq 0.$$

Może się tu zdarzyć, że przy $J_q \cdot X_q > 0$ będą $J_k \cdot X_k < 0$ (byle tylko spełniona była sumaryczna nierówność napisana wyżej). A zatem może się zdarzyć, że przepływy składników J_k będą zachodzić wbrew swym bodźcom X_k . Innymi słowy, że proces przewodzenia ciepła J_q będzie sprzęgający, a przepływy składników będą procesami z nim sprzężonymi. Obieramy jako temat obecnego rozważania takie właśnie sprzężenie, gdyż na tym przykładzie można przedstawić przejrzysto mechanizm sprzężenia, a także mechanizm procesów nieodwracalnych. Zanalizujemy przy tym przypadek najprostszy, gdy w układzie występują jedynie dwa składniki.

Wyobraźmy sobie mieszaninę dwu różnych gazów (1) i (2). Niechaj mieszanina ta ma wszędzie jednakowe stężenie, niechaj zatem będzie w swym składzie jednolita. Niechaj będzie również jednolita termicznie, tzn. niech temperatura będzie w niej wszędzie taka sama.

Umieścimy rozważaną mieszaninę w sześciennym naczyniu. Niechaj naczynie to ma dwie naprzeciwległe ściany a' i a'' sporządzone z materiału doskonale przewodzącego ciepło. Pozostałe ściany niechaj będą sporządzone z materiału doskonale izolującego.

Przez nagłe ogrzanie spowodujemy, że ściana a'' przyjmie temperaturę T'' , podczas gdy ściana a' będzie miała temperaturę niższą T' . W naczyniu powstanie gradient temperatury. Spowoduje on przepływ ciepła płynący od ściany a'' do ściany a' i dążący do wyrównania temperatur obu ścian. Ten przepływ ciepła będzie zgodny z działaniem bodźca termicznego będącego jego przyczyną. Będzie zatem $J_q \cdot X_q > 0$.

Rozważmy bliżej mechanizm tego przepływu. Polega on na tym, że cząsteczki gazu w pobliżu ściany a'' mają średnią energię kinetyczną większą aniżeli cząsteczki w pobliżu ściany a' i że w trakcie zderzeń zachodzących między cząsteczkami energia przekazywana zostaje przez cząsteczki „cieplejsze” cząsteczkom „zimniejszym” i w ten sposób przewodzona od ściany a'' do ściany a' .

Zauważmy jednak, że, zgodnie z teorią kinetyczną, cząsteczki, niezależnie od ich rodzaju, mają średnią energię kinetyczną określoną przez temperaturę. Mamy mianowicie w temperaturze T

$$\frac{m_1 v_1^2}{2} = \frac{m_2 v_2^2}{2} = \varepsilon(T).$$

Wynika stąd, że cząsteczki o masie mniejszej mają prędkość większą niż cząsteczki o masie większej. Tym samym w transporcie energii cząsteczki lekkie będą wyprzedzać cząsteczki cięższe i transportowi ciepła przez cząsteczki towarzyszyć będzie zwiększenie stężenia cząsteczek lżejszych przy ścianie a' , cięższych zaś przy ścianie a'' . W rezultacie obserwować będziemy względny przepływ gazu (1) względem (2), a więc przepływ dyfuzyjny J_1 . Ten przepływ dyfuzyjny powstaje jako skutek transportu energii przez cząsteczki. Jest kinetycznie sprzężony z przepływem J_q .

Zwróćmy uwagę na to, że na początku mieszanina była pod względem

składu jednolita. Na skutek opisanego procesu ta jednolitość ginie, w mieszaninie powstaje gradient stężenia. Wzajemny przepływ gazu (1) i gazu (2), który w normalnej dyfuzji zdąża do wyrównania stężenia, idzie tutaj w kierunku przeciwnym: od jednolitości stężenia do jego niejednolitości. Idzie zatem wbrew bodźcowi dyfuzyjnemu. Stąd iloczyn $J_k \cdot X_k < 0$.

Mamy tu typowy przykład sprzężenia procesów: przepływ ciepła jest procesem sprzęgającym, przepływ składników procesem sprzężonym. Równocześnie widzimy, że sprzężenie między oboma fenomenologicznymi przepływami J_q i J_k jest natury kinetycznej. Polega na transporcie energii przez poszczególne cząsteczki.

Taki wzajemny przepływ składników, wywołany przez przepływ ciepła, a zatem przez gradient temperatury, nosi nazwę termodyfuzji.

2

Wiemy już, że gradient temperatury powstały z ogrzania ściany a'' do temperatury T'' wywołuje przepływ ciepła J_q , zdążający do sprowadzenia tego gradientu do zera. Wiemy też, że przepływ J_q pociąga za sobą termodyfuzję, w wyniku której powstaje różnica stężenia, gradient stężenia.

Powstający w ten sposób gradient stężenia wywołuje z kolei zwykłą dyfuzję, zdążającą do jego zmniejszenia. Dyfuzja ta jest więc skierowana przeciwnie niż termodyfuzja. Hamuje ją zatem. Tym samym wypadkowy przepływ składników zostaje zmniejszony.

Ale jeżeli przepływ ciepła od a'' do a' powodował termodyfuzję, to odwrotnie, skierowana przeciwnie, dyfuzja powodować musi przepływ energii od a' do a'' . Jest to tzw. efekt Dufoura. Ten efekt zmniejsza wypadkowy przepływ ciepła. Pociąga to za sobą zmniejszenie szybkości wyrównywania temperatur T'' i T' . Zmniejszenie przepływu ciepła na skutek efektu Dufoura zmniejsza z kolei termodyfuzję. To wpływa na zmniejszenie szybkości narastania gradientu stężenia, co z kolei zmniejsza narastanie dyfuzji, a w konsekwencji zmniejsza narastanie efektu Dufoura. To znów zmniejsza hamowanie przewodnictwa cieplnego itd. itd.

W miarę gdy w trakcie nieodwracalnego procesu, zdążającego do wyrównania temperatur T'' i T' , zmniejsza się gradient temperatury, maleje również powodowany nim proces przewodzenia ciepła, a stąd i sprzężony z nim przepływ termodyfuzji. W konsekwencji stopniowo wyrównywać się będzie również i niejednolitość stężenia i maleć gradient stężenia. W ten sposób układ zdąża do stanu równowagi poprzez procesy sprzęgające i sprzężone, co, jak widzieliśmy, jest połączone z wewnętrznym hamowaniem jego biegu. Mechanizm procesu nieodwracalnego jest zatem skomplikowany i układ dobiega do stanu równowagi asymptotycznie.

W miarę przebiegu procesu nieodwracalnego maleją J_q i J_k , X_q i X_k .

Meleje przeto i źródło entropii dane ich iloczynami i w równowadze osiąga ono wartość zero. W równowadze nie ma już bowiem różnic temperatury i stężenia, nie ma przepływu ciepła ani przepływu składników.

3

Rozważmy przypadek, gdy różnica temperatur ścianek a'' i a' jest utrzymywana na stałej wysokości, gdy zatem gradient temperatury jest niezmienny w czasie. Jak wiemy, gradient ten wywołuje przepływ ciepła, a ten pociąga za sobą termodyfuzję, w wyniku której tworzy się gradient stężenia. Ten gradient z kolei wywołuje dyfuzję, wzrastającą wraz z nim. Z dyfuzją tą związany jest efekt Dufoura. Ponieważ pierwsza przyczyna tych wszystkich przepływów, gradient temperatury, pozostaje w rozważanym przypadku niezmienny, przeto powstający wskutek termodyfuzji gradient stężenia będzie wzrastał tak długo, aż powodowana nim dyfuzja zrównoważy termodyfuzję. Z tą chwilą wypadkowy przepływ składników będzie równy zero, $J_k = 0$ i gradient stężenia nie będzie się już z biegiem czasu zmieniał, $X_k = \text{const.}$ Ponieważ gradient temperatury jest stały, $X_q = \text{const.}$, przeto od tej chwili nie będzie się już zmieniał i przepływ ciepła, $J_q = \text{const.}$ Mamy zatem od tej chwili niezmienny stan układu, mimo że nie znajduje się on w stanie równowagi: istnieją w nim niejednorodności, gradient temperatury i gradient stężenia, odbywa się w nim nieodwracalny proces przewodzenia ciepła, połączony z dodatnim źródłem entropii $J_q \cdot X_q > 0$. Mimo to intensywne parametry stanu: temperatura, stężenie, pozostają w każdym miejscu układu niezmiennie. Powiadamy, że układ znajduje się w stanie stacjonarnym.

4

W opisanym wyżej stanie stacjonarnym, w którym zadany był, jako niezmienny, bodziec termiczny X_q , skoniugowany z nim przepływ ciepła J_q przybiera stałą wartość, przepływ nieskoniugowany, sprzężony, J_k jest równy zero, a bodziec z nim skoniugowany X_k osiąga wartość stacjonarną.

Pojęcie stanu stacjonarnego uogólnili PRIGOGINE i de GROOT. Niechaj w jakimś układzie mogą występować bodźce $X_1, X_2, \dots, X_f$. Niechaj q z tych bodźców, $X_1, X_2, \dots, X_q$, mają zadane niezmiennie wartości. Wówczas w stanie stacjonarnym przepływy skoniugowane z zadanymi bodźcami, $J_1, J_2, \dots, J_q$, osiągają ustalone wartości, przepływy z tymi bodźcami nieskoniugowane stają się równe zero, $J_{q+1} = J_{q+2} = \dots = J_f = 0$, a pozostałe bodźce, $X_{q+1}, X_{q+2}, \dots, X_f$, osiągają wartości stacjonarne. PRIGOGINE i de GROOT określają taki stan jako stan stacjonarny q -tego rzędu. Z tej definicji wynika, że stan stacjonarny zerowego rzędu jest stanem równowagi.

5

Jak wiemy, w procesie nieodwracalnym źródło entropii jest większe od zera, $\sigma > 0$. Gdy układ dojdzie do stanu równowagi przepływu i bodźce stają się równe zeru i zeru staje się równe źródło entropii, $\sigma = 0$. W czasie procesu, w miarę jak układ zbliża się do stanu równowagi, zanikają stopniowo przepływy i bodźce i źródło entropii maleje do zera. W stanie stacjonarnym przepływy i bodźce uzyskują wartości stałe, a zatem i źródło entropii uzyskuje wartość stałą. Można pokazać, że osiąga ono wówczas, w danych warunkach, wartość minimalną, że osiąganie minimum σ jest matematycznym kryterium stanu stacjonarnego.

Pokazać również można, że stan stacjonarny jest, w zadanych warunkach, stanem stabilnym. Perturbacja tego stanu powoduje procesy zmierzające do powrotu doń tak, że do stanu stacjonarnego stosuje się zasada analogiczna do zasady Le Chateliera Brauna. Można obrazowo powiedzieć, że stan stacjonarny jest „sprężysty”.

Można też pokazać, że stan stacjonarny jest stanem, w którym procesowi nieodwracalnemu towarzyszy najmniejsza dysypacja energii.

6

Powróćmy raz jeszcze do przypadku omówionego w punkcie 3. Mamy tu z chwilą rozpoczęcia procesu nieodwracalnego różny od zera gradient temperatury i jednolite w całej mieszaninie stężenie. Gradient temperatury jest przy tym utrzymywany stale na jednakowej wysokości. W miarę przebiegu procesu układ osiąga stan stacjonarny. Z tą chwilą mamy w układzie stały, utrzymywany na stałej wysokości gradient temperatury i stacjonarny, wytworzony przez termodyfuzję, gradient stężenia. Na początku układ miał niejednorodną temperaturę i jednolite stężenie, w stanie stacjonarnym ma nadal tak samo niejednorodną temperaturę, a oprócz tego jeszcze niejednorodne stężenie. Jest on więc obecnie bardziej niejednorodny. Tym samym entropia układu zmalała.

Równocześnie przez cały czas dochodzenia układu do stanu stacjonarnego zachodzi w nim proces nieodwracalny przewodzenia ciepła. Przez cały więc ten czas źródło entropii jest dodatnie. Wiemy, że jego wartość stopniowo maleje i osiąga w stanie stacjonarnym wartość minimum. Wartość tę zachowuje nadal w czasie dalszego przepływu ciepła w stanie stacjonarnym.

Jeśli zatem mimo dodatniego źródła entropii entropia układu zmalała, to znaczy to, że układ przekazywał otoczeniu więcej entropii aniżeli tworzył. Od chwili osiągnięcia stanu stacjonarnego stan układu już się nie zmienia, mimo że odbywa się w nim nadal nieodwracalny przepływ ciepła. Mamy teraz $VT = \text{const}$, $Vc = \text{const}$, $J_q = \text{const}$, $J_k = 0$ i wobec tego $\sigma = \text{const}$. Równocześnie wobec niezmienności stanu układu w stanie stacjonarnym mamy

$S = \text{const.}$ Innymi słowy w stanie stacjonarnym układ przekazuje otoczeniu w jednostce czasu tyle samo entropii, ile się w nim w tym czasie tworzy.

Tak więc w okresie od rozpoczęcia procesu nieodwracalnego do osiągnięcia stanu stacjonarnego przekazywanie entropii układu otoczeniu przeważa nad jej tworzeniem. Entropia układu maleje. W miarę upływu czasu maleje jednak źródło entropii i równocześnie maleje przekazywanie entropii otoczeniu. W stanie stacjonarnym źródło entropii osiąga minimum i równocześnie tę samą wartość osiąga przekazywanie entropii otoczeniu. Od tej chwili obie te wielkości są sobie równe i kompensują się wzajemnie. Entropia układu, tak zresztą jak jego stan, nie zmienia się już, mimo że nieodwracalny proces przewodzenia ciepła biegnie dalej w układzie.

7

Zbierzmy wyniki naszych rozważań. Omówiliśmy szczegółowo termodynamikę jako przykład procesów sprzężonych oraz jako przykład wewnętrznego mechanizmu procesu nieodwracalnego. Zapoznaliśmy się z stanami stacjonarnymi i ich rzędowością. Wymieniliśmy cechy charakterystyczne tych stanów: minimum źródła entropii i stabilność. Podkreśliliśmy fakt, że w trakcie zdążania do stanu stacjonarnego zmniejsza się entropia układu oraz że w stanie stacjonarnym wymiana entropii z otoczeniem i źródło entropii kompensują się wzajemnie i entropia układu pozostaje stała.

8

Spróbuję pokazać, jak termodynamika pozwala ująć globalne rysy zjawisk biologicznych.

Rozwój i życie organizmu żywego przebiega na ziemi w pewnych określonych warunkach fizycznych i chemicznych, w określonym przedziale temperatury, ciśnienia, składu i stężeń powietrza, wody, gleby. Równocześnie z procesami życia, z metabolizmem i oddychaniem związane są procesy nieodwracalne. Sytuacja jest zatem analogiczna do sytuacji w procesach nieodwracalnych zdążających do stanu stacjonarnego. Prześledźmy tę rzecz bardziej szczegółowo, np. w przypadku człowieka.

Pierwszy, płodowy, okres życia przebiega w dość ściśle zadanych warunkach temperatury, ciśnienia itd. Organizm żywy jest przy tym ściśle związany z organizmem matki, jest szczególnym układem otwartym, dla którego otoczeniem jest organizm matki. Okres ten charakteryzuje się bardzo szybkimi procesami tworzenia i różnicowania organizmu płodu, a zatem dużym bilansem procesów o ujemnym źródle entropii. Towarzyszą im równie intensywne procesy sprzęgające o dodatnim źródle entropii, a więc procesy spalania itp. Zapewne idą

one na koszt matki, dzięki wspólnemu krwioobiegowi. Równocześnie, wobec tworzenia się zorganizowanego układu, jakim jest płód, jego entropia maleje dzięki jej przekazywaniu otoczeniu, szybszemu niż jej tworzenie. Otoczeniu, czyli bezpośrednio matce.

Proces ten zostaje w sposób nagły zmieniony w swym przebiegu z chwilą porodu. Zmiana ta zaznacza się zmianą zewnętrznych warunków fizycznych i chemicznych, temperatury, ciśnienia, stężeń itd. oraz zmianą otoczenia. Bezpośrednim otoczeniem staje się z tą chwilą świat zewnętrzny. Noworodek jest nadal układem otwartym, ale prowadzącym już teraz własną buchalterię energetyczną i entropową. Następuje drugi etap rozwoju, od narodzin do dojrzewania. Termodynamicznie jest to znów dążenie do stanu stacjonarnego w zadanych zewnętrznych stałych bodźcach. Procesy przebiegają jednak teraz wolniej przy czym w organizmie rosnącym i dojrzewającym toczą się nadal procesy sprzężone o ujemnym źródle entropii, opłacane procesami sprzęgającymi o dodatnim źródle entropii, a całkowita entropia organizmu rosnącego i dojrzewającego maleje dzięki przekazywaniu entropii otoczeniu, szybszemu niż jej tworzenie. Przekazywanie to następuje drogą wymiany ciepła, pracy i produktów oddychania i metabolizmu. Jakżeż charakterystyczna jest z tego punktu widzenia ruchliwość i aktywność dziecka.

Z biegiem lat zmniejsza się powoli źródło entropii i maleje szybkość jej przekazywania otoczeniu. W okresie dojrzewania źródło entropii zaczyna kompensować przekazywanie jej otoczeniu i entropia organizmu przestaje w zasadzie ulegać zmianie. Następuje stabilizacja, charakterystyczna dla tego okresu życia. Organizm wykazuje znaczną sprężystość i odporność na perturbacje, wykazuje stabilność w sensie termodynamicznym. Mamy więc stan stacjonarny, stan dynamicznej równowagi między tworzeniem entropii a jej wydzielaniem na zewnątrz, stan minimum produkcji entropii i minimum jej wydzielania, stan minimum dysypacji energii. Powiedzieć by można: stan ekonomii procesów życiowych.

Przykładem tej stabilności jest reakcja organizmu w przypadku choroby. Wytrącenie organizmu ze stanu stacjonarnego powoduje intensyfikację procesów „porządkujących” naruszony organizm. Procesów zatem o źródle ujemnym. Wymaga to zwiększenia intensywności procesów sprzęgających o dodatnim źródle entropii, takich jak metabolizm i spalanie. Dla przywrócenia równowagi stacjonarnego bilansu entropii zwiększa się wówczas proces przekazywania entropii otoczeniu, występuje gorączka, zwiększenie wymiany ciepła itp.

Z biegiem czasu jednak w źródle entropii zaczynają coraz bardziej przeważać procesy o źródle dodatnim, słabną procesy o źródle ujemnym. Wiodocześnie rozluźniają się sprzężenia między nimi. Wskutek tego sumaryczne źródło entropii zwiększa się. Równocześnie maleje szybkość przekazywania entropii otoczeniu. Dynamiczna równowaga między źródłem a przekazywaniem ulega powolnemu, niekiedy gwałtownemu, zwichnięciu. Entropia organizmu zaczyna wzrastać. Biologicznie oznacza to dezorganizację funkcji życio-

wych. Innymi słowy: starzenie się. Obserwujemy zwiększenie wewnętrznego starzenia się organizmu i zmniejszenie zewnętrznej jego aktywności. I vice versa. To vice versa może mieć poważne znaczenie dla medycyny, psychoterapii i socjologii wieku starczego.

Widzimy znów, że pomiędzy biologią a termodynamiką nie ma sprzeczności, że zasada produkcji entropii i tworzenie uporządkowanych skomplikowanych organizmów żywych nie przeczą sobie wzajemnie, owszem, że lokalne ujęcie źródła entropii i jej przepływów oraz analiza procesów nieodwracalnych i stanów stacjonarnych pozwalają ująć obserwowane globalne zjawiska biologiczne. Rozwój, życie i starzenie się jednostkowego organizmu mieszczą się w opisie termodynamicznym. Nasuwa się pytanie, jak w świetle termodynamiki widzieć by można „odradzanie” się życia w kolejnych pokoleniach, poprzez jego kolejne przekazywanie? Jak w świetle termodynamiki widzieć by można ów problem feniksa odradzającego się z popiołów, ów problem odmładzania się życia i jego ciągłości poprzez pokolenia? Sądzę jednak, że odpowiedź nie należy już do termodynamiki. Czy do dynamicznej chemii kwantowej?

CZEŚĆ III

W poprzednich dwóch częściach starałem się pokazać, że wątpliwości, czy zjawiska życia dadzą się pogodzić z drugą zasadą, są niesłuszne, że zjawiska życia są zgodne z drugą zasadą termodynamiki, że dają się przy jej pomocy opisać, że w jej świetle znajdują swą perspektywę i miejsce. Obecnie pragnę skupić uwagę na zjawisku dla stosunku termodynamiki do biologii węzłowym, na sprzężeniu między procesami sprzęgającymi a sprzężonymi.

Gdy omawiałem proces termodyfuzji, podkreśliłem, że sprzężenie między fenomenologicznymi przepływami J_q i J_k jest natury kinetycznej. Pamiętam jak profesor Bohdan Szyszkowski zaznaczał w swych wykładach, że nasze poznawanie rzeczywistości fizycznej jest trójpoziomowe. Pierwszym poziomem jest opis termodynamiczno-fenomenologiczny, abstrahujący od atomistyczno-cząsteczkowej struktury materii. Drugi poziom idzie głębiej i uwzględnia tę strukturę, stosując w opisie zjawisk teorię kinetyczną materii i metody statystyczne. Trzeci poziom sięga jeszcze głębiej i wchodzi w budowę wewnętrzną cząsteczek i atomów, w ich wzajemne oddziaływania, stosując mechanikę kwantową. Stosownie do tej klasyfikacji moglibyśmy powiedzieć, że dla opisu sprzężeń między sformułowanymi na pierwszym poziomie przepływami J_q i J_k musimy posłużyć się metodami drugiego poziomu i stosować teorię kinetyczną.

Powróćmy do sprzężeń, leżących u podstaw związku między termodynamiką a biologią, tzn. do sprzężeń między reakcjami chemicznymi. Weźmy

na uwagę przypadek najprostszy dwu reakcji, sprzęgającej reakcji (a) i reakcji sprzężonej (b). Mamy zatem $\sigma_a = J_a X_a > 0$, $\sigma_b = J_b X_b < 0$, $|J_a X_a| > |J_b X_b|$, $\sigma = \sigma_a + \sigma_b > 0$.

Uprzytomnijmy sobie, że $\sigma_a = J_a X_a > 0$ oznacza, że reakcja (a) przebiega zgodnie ze swym powinowactwem, że natomiast $\sigma_b = J_b X_b < 0$ oznacza, że reakcja (b) przebiega wbrew swemu powinowactwu.

Przypomnijmy, że powinowactwo zdefiniowane jest jako

$$A \equiv - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \nu_i,$$

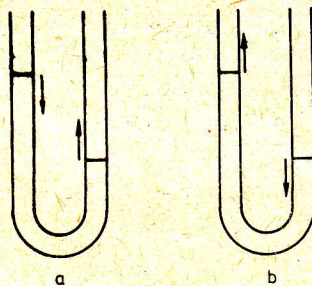
gdzie suma rozciągnięta jest na wszystkie reagenty, a więc substraty (dla których $\nu_i < 0$) i produkty (dla których $\nu_i > 0$). Można zatem przedstawić powinowactwo w postaci

$$A = \frac{1}{T} \left[\left(\sum_i \mu_i \nu_i \right)_{\text{substratów}} - \left(\sum_i \mu_i \nu_i \right)_{\text{produktów}} \right]$$

i powiedzieć tak: powinowactwo chemiczne jest równe podzielonej przez T różnicy potencjałów chemicznych substratów i produktów reakcji.

Posłużmy się prostym modelem. Wyobraźmy sobie U rurkę, w której w lewym np. ramieniu zaznaczać będziemy sumę potencjałów chemicznych substratów, w prawym zaś produktów. Jeśli „poziom” w lewym ramieniu jest wyższy niż w prawym, wówczas samorzutna reakcja chemiczna przebiegnie tak jak na rysunku „a” pokazują strzałki. W reakcji ubywa substratów, przybywa produktów, poziom w lewym ramieniu opada, w prawym się podnosi. Gdy oba poziomy znajdują się na tej samej wysokości, powinowactwo stanie się równe zero, reakcja ustanie i mamy stan równowagi.

Omawiany przypadek reakcji sprzęgającej (a) i sprzężonej (b) przedstawi się zatem w naszym modelu następująco:



Zapytajmy, co jest przyczyną, że odbywanie się reakcji (a) pociąga za sobą reakcję (b)?

Stosując analogię do przypadku sprzężenia w termodyfuzji, sądzić by można, że sprzężenie winno być natury odpowiadającej głębszemu poziomowi aniżeli sprzężone procesy. A że procesy te, jako chemiczne, dotyczą poziomu molekularnego, przeto sprzężenie mogłoby być poziomu submolekularnego.

Sądzę, że pytanie to i odpowiedź na nie są kluczowe dla biofizyki i węzłowe dla jej rozwoju. Sprzężenia bowiem, których ono dotyczy są właśnie dźwignią wynoszącą żywe układy spośród nieożywionych procesów.

Na pytanie to odpowiadam po prostu: nie wiem. Czy wystarczy tu dzisiejsza fizyka molekularna, czy dzisiejsza chemia kwantowa, którą nazwałbym statyczną? Czy sprzężenia, o których mowa, nie polegają na pewnym rezonansie kwantowym, czy nie mają charakteru polowego? A jeśli tak, to o jakie pola mogłoby tu chodzić? Czy może polegają na emisji i pochłanianiu, tworzeniu i anihilacji pewnych cząstek? Ale jakich? Ekscytonów, kwazyekscytonów?

Każda reakcja chemiczna to pewne określone zmiany w gęstości chmur elektronowych w reagujących cząsteczkach czy atomach. Fizykochemicznie rzecz ujmując, to następstwo lokalnych utlenień i redukcji, to, powiedzmy, pewna fala redoksowa w układach molekularnych. Czy takie fale redoksove w cząsteczkach reagentów jednej reakcji nie mogłyby wzbudzać i wymuszać odpowiednich fal w cząsteczkach reagentów drugiej reakcji, powodując przebieg tej reakcji wbrew jej makroskopowemu powinowactwu?

Jeśli byłoby tak, to fale redoksove, czy też ich cząstki, byłyby podstawą omawianych sprzężeń, a więc warunkiem życia. W sukurs tej myśli wydaje się przychodzić myśl następująca. Natura jest oszczędna i praktyczna i ma zwyczaj sterować pokrewne zjawiska możliwie jedną zasadą. Nie byłoby zatem dziwne, gdyby ta sama zasada, która leży u podstaw fundamentalnych dla życia sprzężeń, grała rolę i w koordynacji procesów życiowych na wyższych poziomach funkcjonowania organizmu, w przenoszeniu pobudzeń, w działaniu systemu nerwowego itp. Fala redoksowa związana z sekwencją lokalnych utlenień i redukcji może być rozumiana jako prąd elektryczny w skali submolekularnej. Rzecz zastanawiająca: organizm ludzki jest układem, w którym szkieletem funkcjonowania jest gra utleniania i redukcji, równocześnie w elektrokardiogramie i encefalogramie obserwujemy czynnościowe prądy elektryczne.

Pytanie o naturę omawianych sprzężeń uważam za węzłowe. Pragnąłbym, by stało się ono przedmiotem dyskusji, rozważań, a w konsekwencji badań. I tu przechodzę do ostatnich akapitów.

W historii nauki zaszły dwie dogłębne rewolucje. Pierwsza z nich dotyczyła pogranicza astronomii i fizyki. Miała miejsce w czasach Galileusza, Kopernika, Newtona, Keplera. Zmieniła radykalnie metodę myślenia naukowego i cały światopogląd na kosmos, układ słoneczny i makroskopowe prawa fizyczne.

Druga rewolucja naukowa dokonała się na przełomie XIX i XX wieku na pograniczu fizyki i chemii i dotyczyła świata atomu, cząsteczki i promieniowania. Obok nazwisk Plancka, Rutherforda, Bohra, Einsteina, De Broglie'a, Shrödingera, Heisenberga spotykamy znów polskie nazwisko Marii Skłodowskiej-Curie. Rewolucja ta zmieniła zupełnie oblicze fizyki i chemii i wywarła ogromny wpływ na metodę myślenia naukowego i na pogląd na świat mikro.

Dla uważnego obserwatora nie ulega wątpliwości, że zbliżamy się do trze-

kiej rewolucji naukowej, tym razem na pograniczu fizykochemii i biologii, materii nieożywionej i życia. Dokona ona zapewne nowej przebudowy fizyki, przyniesie nowe metody, a dotycząc życia wywrze niemały wpływ na ludzką myśl i ludzkie życie, tak indywidualne jak i zbiorowe, na medycynę, psychologię i socjologię.

Zdając sobie sprawę ze zbliżania się tej rewolucji naukowej — której doniosłość trudno dziś przewidzieć — winniśmy uczynić wszystko, by i w niej nie zabrakło polskiego nazwiska na poczesnym miejscu. Trzeba nam więc podejmować intensywne badania naukowe, możliwe zespołowe, z pogranicza fizykochemii i biologii i sposobić na najwyższym poziomie kadrę naukową w tym zakresie.

Stworzenie Instytutu Biologii Molekularnej na Uniwersytecie Jagiellońskim jest w tym świetle decyzją wysoce godną uznania, pożyteczną i dalekowzroczną. Kończąc, życzę mym Słuchaczom, członkom Rabczańskiego Sympozjum tegoż Instytutu, pięknych rezultatów i osiągnięć w pracy dla nauki polskiej. I dla nauki i dla Polski.

SUMMARY

Thermodynamics and biology

The principles of linear phenomenological thermodynamics of irreversible processes, especially the local expression for entropy production, are given. The existence of coupled processes, especially in the case of chemical reaction and the stationary states are stressed. The relation between thermodynamics and biology is discussed and it is shown that no contradiction exists. Attention is paid to the question of the physical causes and mechanism of the chemical coupling between two reactions, one with positive and the other with negative entropy production, as fundamental in life and biology.