

Termodinamica dei sistemi complessi.

Il punto di partenza.

La storia della fisica, nella parte riguardante la termodinamica, ci permette di individuare quali sono i sistemi per i quali i principi stabiliti da Clausius, Kelvin, Carnot, Boltzmann, Gibbs, Maxwell ... (per citare solo gli iniziatori di questa disciplina) sono applicabili senza discussione. In particolare il II principio. Nonostante ciò le previsioni sull'evoluzione di trasformazioni riguardanti organismi viventi, in approfondimenti successivi a partire dai primi del 900, hanno continuamente messo in discussione l'applicabilità del II principio a tutti i tipi di sistemi e la sua validità universale.

Infatti, già alcuni di questi grandi studiosi si erano accorti dell'esistenza di possibili paradossi quando il sistema sotto esame arriva a contenere elementi il cui comportamento può sfuggire al principio di causa-effetto perché caratterizzato da risposte non lineari a stimoli derivanti da interazioni interne al sistema o con altri sistemi, oppure soggetto a vincoli derivanti da regole riferentesi a "codici" in qualche modo presenti nel sistema.

In generale i sistemi studiati per stabilire i principi della termodinamica hanno le parti costituenti soggette alle leggi di conservazione che dal livello microscopico vanno a fissare i parametri definenti lo stato a livello macroscopico, quali la temperatura, la pressione, i calori specifici e così via, espressione dei valori medi degli stati microscopici.

Il principio di causa-effetto si manifesta nel fatto che le regole a cui devono sottostare gli elementi microscopici del sistema non dipendono dalla configurazione del sistema stesso, ma sono valide in generale, indipendentemente dallo spazio e dal tempo in cui il sistema viene osservato, e i parametri di stato a livello macroscopico non hanno discontinuità, anche se in dipendenza del tipo di sistema possono avere valori molto diversi tra di loro. A tal proposito si può citare la differenza nei valori del calore specifico per sostanze nella fase gassosa, rispetto a sostanze nella fase solida, e così per altri parametri fisici di interesse termodinamico.

Cenni storici.

Rudolph Clausius nel 1865 introdusse la funzione entropia con l'obiettivo di fornire una espressione quantitativa per una legge fenomenologica generale, almeno per certi tipi di sistemi, (la seconda legge della termodinamica) relativa al degrado dell'energia durante le sue trasformazioni, con implicazioni sul suo utilizzo a fini pratici (massimo utilizzo del calore per compiere lavoro).

Tale sua definizione di entropia si riferisce alle sole variabili macroscopiche, come le quantità di calore e la temperatura, e non richiede quindi, in linea di principio, alcuna ipotesi sulla costituzione microscopica del sistema osservato. Essendo però l'entropia espressione di una proprietà intrinseca, non si è mai abbandonata la ricerca di una sua derivazione da proprietà microscopiche. Su questo problema si sviluppò una forte disputa tra le posizioni di Wilhelm Ostwald e Ludwig Boltzmann.

Fu James Clerk Maxwell ad approfondire una tale derivazione utilizzando un approccio statistico. La distribuzione statistica delle velocità delle particelle costituenti un dato volume di gas fu uno dei risultati più rilevanti in tale direzione.

Particolarmente significativo è anche il modo in cui egli affrontò il problema del

mescolamento di due gas. Con acume osservò che l'aumento dell'entropia in tal caso dipende dal fatto che i due gas che diffondono l'uno nell'altro siano differenti. Infatti, in questo caso si assiste ad un processo irreversibile, al quale dunque (per la seconda legge della termodinamica) è associato un aumento entropico; viceversa se i due gas sono della stessa natura, nulla cambia, e di conseguenza si deve concludere che non si è avuto alcun aumento di entropia. La spiegazione proposta da Maxwell per questo singolare paradosso è profondamente originale: l'entropia non è una proprietà del sistema in sé, ma deriva dalle proprietà intime del sistema stesso la cui conoscenza da parte dell'osservatore diventa a questo punto essenziale (non si può utilizzare un approccio tipo scatola nera).

L'adozione di questa prospettiva portò Maxwell ad escogitare una metodologia ideale di controllo intimo del sistema tramite un ipotetico essere microscopico (un «demone», come lo definirono i suoi corrispondenti scientifici) dotato di facoltà

«così acute da seguire ciascuna molecola nel suo corso, e capace di fare ciò che a noi è effettivamente impossibile. [...] Supponiamo che un recipiente sia diviso in due porzioni, A e B, per mezzo di una parete con un piccolo foro, e che un essere in grado di vedere le singole molecole possa aprire e chiudere il foro, in modo da permettere soltanto alle molecole più veloci di passare da A a B e soltanto a quelle più lente di passare da B ad A. In questo modo, senza compiere lavoro, egli innalzerà la temperatura di B e abbasserà quella di A, in contraddizione con la seconda legge della termodinamica».

Entropia e probabilità.

Un passaggio fondamentale nello sviluppo di uno stretto legame tra entropia e informazione è la concezione combinatoria dell'entropia proposta da Ludwig Boltzmann nel 1877. Sulla scia di Maxwell, egli sottolineò «la connessione intima tra la seconda legge e la teoria della probabilità».

Perseguendo tale prospettiva arrivò a concludere che lo stato macroscopico verso cui evolve spontaneamente un sistema è quello che corrisponde al maggior numero di stati microscopici, ed è dunque il più probabile a priori.

Boltzmann ha sviluppato così in termini quantitativi l'interpretazione probabilistica dell'entropia, e ha ricavato la famosa espressione statistica dell'entropia $S = k \log W$ (dove S indica l'entropia, "k" è una costante moltiplicativa e "W" indica il numero di configurazioni microscopiche corrispondenti allo stato macroscopico considerato), che è scolpita sulla sua tomba nel Cimitero Centrale di Vienna.

La geniale intuizione di Boltzmann è stata quella di far corrispondere l'equilibrio macroscopico alla distribuzione energetica realizzata dal massimo numero di configurazioni microscopiche, esprimendo l'entropia in funzione di tale numero. Di conseguenza, egli ha potuto interpretare quantitativamente, e non solo qualitativamente, la seconda legge della termodinamica in termini probabilistici: come una legge, cioè, che afferma la schiacciante prevalenza del passaggio spontaneo da stati meno probabili a stati più probabili (o anche da stati meno «confusi» a stati più «confusi», da stati più «ordinati» a stati più «disordinati»), fino a raggiungere la distribuzione di equilibrio.

Dal punto di vista matematico, Abraham De Moivre, analizzando la statistica di un gioco di azzardo, dedusse una formulazione per l'«incertezza media» del risultato, ottenuta pesando l'incertezza dei singoli risultati per mezzo della loro probabilità a priori. Quantitativamente ne ricavò l'espressione con il logaritmo naturale dell'inverso della probabilità, $\ln(1/p_i) = -\ln p_i$. Logicamente tale funzione deve risultare nulla quando $p_i = 1$, ossia in condizioni di certezza, e crescere con regolarità al tendere di "pi" a zero.

Risulta subito evidente l'analogia concettuale con l'entropia di Boltzmann dato che l'espressione matematica di quest'ultima corrisponde (a meno del coefficiente k , e la base diversa del logaritmo) al caso particolare della formula di De Moivre in cui tutti gli stati possibili sono equiprobabili.

Ma l'analogia può andare ben oltre e anche quando i sistemi diventano più complessi perché gli stati elementari, corrispondenti al particolare livello osservativo prescelto, non possono più essere considerati equiprobabili, si può adottare una generalizzazione della formulazione di Boltzmann fatta da Willard Gibbs che attribuisce probabilità diverse ai gruppi di microstati ottenendo una perfetta analogia tra l'incertezza e il valore dell'entropia.

La concenzione dell'entropia secondo Gibbs è di conseguenza espressione del "gioco" conoscitivo che un osservatore ingaggia col sistema sotto esame.

Entropia ed informazione.

L'ipotetico esperimento di Maxwell con l'invenzione del "demone" rimase a lungo una sfida ai fisici nel dimostrarne la compatibilità con le teorie accreditate. Fu Leo Szilard, un fisico ungherese, a proporre nel 1929 una trattazione soddisfacente del problema in una prospettiva nuova. Con un lavoro intitolato "Sulla diminuzione di entropia in un sistema termodinamico per l'intervento di esseri intelligenti", egli propose un approccio all'esperimento di Maxwell ancora più semplice.

Nel lavoro di Szilard il rapporto tra informazione ed entropia che nella proposta di Maxwell restava implicito, diventa realmente inscindibile. Molta importanza venne assunta da questo lavoro per gli studiosi di comunicazione e informazione che vi hanno visto una estensione interdisciplinare di fenomenologie già ampiamente studiate. Tra coloro che poi avrebbero approfondito i rapporti tra entropia e informazione interessati all'opera di Szilard troviamo: John von Neumann, Norbert Wiener, Léon Brillouin.

Furono infatti Shannon e Weaver che per una misura quantitativa dell'informazione "H" (entropia di messaggio), trovarono un'espressione che coincide con la formula dell'entropia di un sistema fisico discreto, e con la formula di De Moivre per l'incertezza nei giochi d'azzardo.

Tutte queste analogie tra termodinamica, probabilità, informazione e teoria delle comunicazioni sono immediatamente apparse qualcosa di più di una coincidenza formale, ma piuttosto l'emergere di un qualcosa di sostanziale che il lavoro di Szilard aveva lasciato appena intravedere.

Léon Brillouin, con la sua profonda competenza nel campo della meccanica statistica (fu allievo di Langevin e di Perrin) e col suo interesse per la teoria delle telecomunicazioni colse l'importanza, per la fisica, del legame tra entropia e informazione. In un suo libro, *Science and Information Theory*, (1960), analizzò approfonditamente le equivalenze formali tra le due discipline, arrivando ad affermare che si può interpretare l'entropia come mancanza di informazione sul sistema considerato.

«L'entropia è considerata in generale come espressione del disordine di un sistema fisico. Più precisamente, si può dire che l'entropia misura la mancanza di informazione sulla struttura effettiva del sistema. Questa mancanza di informazione implica la possibilità di una grande varietà di strutture microscopiche diverse che sono, in pratica, impossibili da distinguere le une dalle altre. Poiché una qualunque di queste strutture può esistere realmente a un istante dato, la mancanza di informazione corrisponde ad un disordine reale.»

«L'entropia è una misura della mancanza di informazione dettagliata relativamente a un sistema fisico: più grande è l'informazione, più piccola sarà l'entropia. L'informazione rappresenta un termine negativo nell'entropia di un sistema, sicché si può definire l'informazione come entropia negativa. »

Risulta dunque possibile cogliere il vero valore dell'entropia di un sistema aumentando l'informazione su di esso attraverso misure più dettagliate della sua configurazione, e maggiore sarà il contenuto di informazione, minore sarà il valore dell'entropia. A sua volta però, come già aveva puntualizzato Szilard, l'informazione può ottenersi soltanto aumentando l'entropia di qualche sistema fisico, ed è quindi impossibile per questa via giungere ad una violazione del secondo principio della termodinamica.

Informazione e complessità

Brillouin fece molta attenzione a non generalizzare la relazione fra informazione ed entropia a qualsiasi tipo di sistema. Egli considerava quanto detto prima valido solo in un contesto per il quale l'entropia e l'informazione sono effettivamente legati per mezzo delle configurazioni microscopiche del sistema considerato. Non tutti i tipi di informazione mantengono questo legame sufficientemente esplicito. Nonostante questo, il contributo di Brillouin è stato talvolta interpretato in un modo eccessivamente ampio rispetto alle sue stesse intenzioni.

Henri Atlan si poneva così il seguente interrogativo:

«Non si può evitare di porsi il problema del rapporto tra entropia e informazione anche in senso inverso: avendo riconosciuto che l'entropia termodinamica è una quantità d'informazione cambiata di segno, si può affermare che ogni quantità di informazione può venire ricondotta ad una entropia termodinamica?»

Ancora su questo interrogativo Mandelbrot cercava di precisare la questione su fino a dove fosse possibile estendere il concetto di entropia fuori dalla termodinamica statistica, e scriveva:

«Il concetto di informazione deve essere definito relativamente a un corpo di evidenze. Se si prende l'evidenza termodinamica, allora il fattore quantità di informazione moltiplicato per la

costante k di Boltzmann dà l'entropia. Ma in genere il corpo di evidenze che determina i valori dell'informazione non è termodinamico.»

Un altro aspetto controverso è legato alla fenomenologia dei sistemi lontani dall'equilibrio termodinamico, dato che la termodinamica studia essenzialmente situazioni di equilibrio. Conseguentemente l'informazione codificata dall'entropia della termodinamica di equilibrio non può quantificare facilmente i sistemi complessi, la loro organizzazione, il loro emergere. Henri Atlan riflettendo sulla concezione della termodinamica ed entropia introdotta da Clausius scriveva:

«I nostri concetti attuali in termodinamica hanno le loro radici nella rivoluzione industriale e negli sforzi di determinare quanto lavoro meccanico sia disponibile a partire da macchine termiche. L'entropia dà una misura del lavoro che non è disponibile a causa della nostra mancanza di conoscenza sullo stato del sistema in tutti i suoi dettagli. Tutto ciò diviene coerente perché ottenere informazioni costa lavoro. Il secondo principio e la misura dell'entropia ci parlano sia dell'osservatore che del sistema. È questo che rende ragione, in parte, della difficoltà del concetto di entropia.»

Così il limite dell'approccio termodinamico in relazione allo studio dei sistemi biologici venne sintetizzato da Brillouin, che in un suo scritto del 1949 afferma:

«In una certa misura, una cellula vivente si può paragonare a una fiamma: anche qui c'è materia che entra, che esce e che viene bruciata. Ma l'entropia di una fiamma non può essere definita, perché non si tratta di un sistema in equilibrio».

Ancora a proposito dei sistemi complessi ricordiamo le affermazioni di Erwin Schroedinger che a riguardo degli esseri viventi afferma che essi possono sopravvivere soltanto «se si nutrono di entropia negativa», traendola dall'ambiente circostante. Simili affermazioni sono espresse ancora all'interno di una prospettiva termodinamica, con entropia e informazione considerati attributi oggettivi dei sistemi. Ma i sistemi complessi, in particolare i sistemi viventi, sono in grado di produrre essi stessi le proprie caratteristiche spaziali e temporali, ossia di presentare livelli di auto-organizzazione che non sono direttamente riconducibili al livello dei costituenti microscopici. E l'entropia termodinamica, da sola, come si è detto, non è in grado di cogliere la novità di tali emergenze.

In questo quadro, si delinea appunto la specificità del mondo biologico. Infatti, la complessità diviene qui un elemento strutturale essenziale. Di conseguenza, in modo molto peculiare rispetto al caso dei sistemi fisici, è necessario trovare l'adatto concetto di informazione da collegare al contestuale concetto di entropia.

Può quindi iniziare da questi presupposti una approfondita riflessione ulteriore, che sviluppandosi intorno ai concetti di complessità e di organizzazione, potrà rendere utili e fertili le applicazioni dei concetti di informazione e di entropia per arricchire quei contesti che storicamente ne hanno visto lo sviluppo e la connessione reciproca.

Informazione nelle opere dell'ingegno umano.

Il progredire della tecnologia nella civiltà attuale è un argomento che lascia davvero stupiti. Se consideriamo che il volo umano è vecchio di poco più di cento anni e così l'invenzione dell'automobile, per non parlare del progresso incredibile della

tecnologia microelettronica, c'è da rimanere davvero senza fiato. Certamente non ci è possibile analizzare più di tanto tutti questi filoni del progresso umano, ma anche soffermandoci solo su alcuni di essi, possiamo senz'altro verificare che dietro questo progresso ci sono due elementi costanti: l'energia e l'informazione.

Abbiamo visto che la termodinamica si è sviluppata sulle osservazioni riguardanti sistemi per i quali le singole componenti sono soggette alle leggi di conservazione e a tutta una serie di invarianti, per cui data la configurazione del sistema ad un istante determinato, è possibile stabilire quali trasformazioni saranno compatibili con queste leggi. Molte opere dell'ingegno umano tuttavia, pur nel rispetto di queste leggi nelle loro singole parti, mediante opportune sequenze di istruzioni, sono realizzate in modo che tra tutte le trasformazioni compatibili con i principi di conservazione si effettui una selezione atta a determinare precise configurazioni del sistema regolando nello spazio e nel tempo la sequenza e la disposizione delle trasformazioni stesse.

Il calore specifico.

Per il calcolo dell'entropia di un sistema con le formule classiche, si può ricorrere agevolmente al valore del calore specifico ed a parte i cambiamenti di fase esiste un legame molto stretto tra le proprietà statistiche del sistema e il valore di questo parametro fisico. Esempi molto interessanti a tal riguardo sono le teorie dell'emissione del corpo nero e quelle del calore specifico dei solidi elaborate rispettivamente da Plank, Einstein e Debye. Il legame con la formulazione dell'entropia secondo la formula di Boltzmann tra i calori specifici e la definizione classica di entropia appare estremamente diretto.

Si può a titolo di esempio riportare il calcolo dell'entropia standard dell'acqua a 25 gradi utilizzando Debye (Boltzmann) e la formula classica: integrale di $\Delta Q/T$. L'entropia S è espressa da:

$$S = 3R \left\{ 4 \frac{T^3}{\theta^3} \int_0^{T/\theta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \log(1 - e^{\theta/T}) \right\} = 3R \log T + 4R - 3R \log \theta + \dots,$$

$$x = \frac{hx_{\max}}{kT}$$

$$x_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT}$$

$$\nu_{\max} = c^{-3} \sqrt{9N_o/4\pi V}$$

dove "c" rappresenta la velocità delle onde acustiche nel materiale in oggetto, N il numero di atomi e V il volume.

L'integrale è esteso fino alla frequenza massima possibile nel solido che è determinata dal fatto che si tratta di un reticolo con dei nodi costituiti dagli atomi e non di un continuo. "Teta" è proprio $h\nu_{\max}/k$, quindi una costante per il materiale.

Questa sopra è la formula per l'entropia di un solido ricavata da considerazioni statistiche e quantistiche da Debye e riportata nei libri di Shroedinger e Fermi sulla termodinamica.

L'equazione a destra è approssimata perché esclude i termini al di sotto di un valore minimo (dal contributo trascurabile).

Applichiamo quanto sopra al calcolo dell'entropia standard dell'acqua partendo da quella del ghiaccio, per pura semplicità del calcolo.

Sostituendo nella formula dell'entropia vista in precedenza i rispettivi valori, si ha che R è la costante dei gas e vale 2 (cal/grado mole), mentre "teta" (temperatura di Debye) vale 220 gradi Kelvin.

Con tali valori e aggiungendo il termine dovuto al cambiamento di fase (5.2 cal/grado mole) si ottiene per S il valore di 15 (cal/grado mole) a zero gradi centigradi.

Aggiungiamo ora il termine necessario per avere il valore standard a 25 gradi; il termine in questione è $9R \ln(298/273)$ che dà circa 1.5 (cal/grado mole). Con questo termine otteniamo il valore dell'entropia standard dell' H_2O di 16.6 contro quello ufficiale di 16.7.

Paradosso di Gibbs.

Come utile introduzione al ruolo dell'informazione nei processi tecnologici in cui è imposta una configurazione della materia mediante istruzioni, si riporta in forma schematica la soluzione del paradosso di Gibbs secondo un approccio classico, più che sufficiente quando ci si muove nell'ambito del macroscopico.

Il paradosso prende in esame la definizione di entropia per un gas monoatomico confinato in un determinato volume "V". Se "N" è il numero di particelle che costituiscono il gas, l'entropia "S" ad una certa temperatura (T) si esprime in modo semplificato con $S = Nk (\ln V) +$ dei termini costanti. Questo poiché il numero di stati in cui possono trovarsi le N particelle è dato da V^N moltiplicato dei termini costanti. Il paradosso emerge quando volendo dividere il volume in due parti uguali, si ha una apparente diminuzione dell'entropia totale dato che "S" dovrebbe essere uguale alla somma di $(N/2)k(\ln V - \ln 2)$ e $(N/2)k(\ln V - \ln 2)$, due termini uguali, il che significa $S = Nk(\ln V - \ln 2)$ che è minore dell'entropia di partenza senza che si sia fatto alcun lavoro sul sistema o dal sistema.

La soluzione del paradosso passa attraverso l'informazione che è necessario acquisire per conoscere quante particelle di gas sono da una parte e dall'altra dei due semivolumi. Guarda caso la registrazione di questo dato impone che venga acquisita informazione in un dispositivo capace di memorizzare informazione registrando un numero di stati pari a 2^N , che tradotto in entropia ($Nk \ln 2$) ci dà proprio il valore che va a compensare l'apparente riduzione di entropia del sistema. Infatti, secondo Landauer l'impossibilità della macchina di Leo Szilard di vincere il secondo principio della termodinamica è proprio legata alla necessità di memorizzare e cancellare ad ogni ciclo il contenuto di una simile unità di memoria, con aumento di entropia all'esterno pari all'informazione contenuta in tale dispositivo (ad N bit).

Questo breve richiamo fa capire che esiste una relazione molto stretta tra informazione ed entropia e quindi tra una sequenza di istruzioni che trasferiscono l'informazione e la disposizione della materia nel caso di artefatti derivanti dall'ingegno umano.

Un caso emblematico, anche se poco familiare perché riguarda l'alta tecnologia usata per la fabbricazione di microchip, è proprio l'abbassamento di entropia nei sistemi complessi derivante dalle istruzioni necessarie in un processo di fabbricazione che

determina la configurazione della materia in un modo estremamente preciso e con uno scopo finalistico.

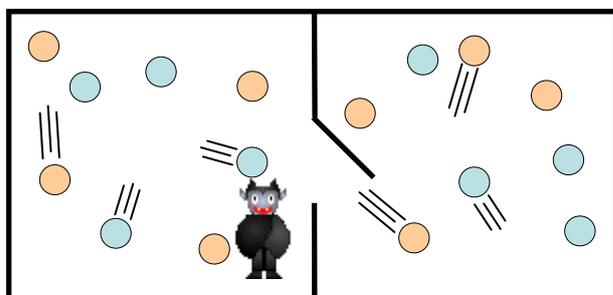
Per entrare gradualmente nel merito di questi processi è conveniente procedere attraverso esempi semplici ampiamente studiati in termodinamica classica. Se consideriamo due recipienti dove è possibile mettere del gas, collegati tra di loro tramite un rubinetto che può essere aperto o chiuso. A seconda della situazione di apertura o chiusura abbiamo che operando dall'esterno possiamo distribuire il gas in modi diversi e se fissiamo le istruzioni per avere una precisa configurazione, abbiamo che nel caso del rubinetto aperto, chiamando A e B i due recipienti, possiamo avere A e B o entrambi pieni o entrambi vuoti: quindi viene fissato uno stato su due. Invece nel caso del rubinetto chiuso possiamo avere quattro situazioni: A e B vuoti, A e B pieni, A vuoto e B pieno, B vuoto e A pieno. Se quindi si fissa uno stato col rubinetto chiuso questo comporta la selezione di uno stato su quattro: l'entropia di questa configurazione è più bassa che nel caso precedente.

Come nel caso del paradosso di Gibbs, se si osserva il problema partendo dal punto di vista dell'informazione, si comprende che è possibile mediante un opportuna sequenza di istruzioni, operare su un sistema una distribuzione predeterminata della materia (molecole di gas nel caso visto sopra, presenza o assenza di materiale sopra una superficie nel caso di microchip, presenza o assenza di una proprietà del materiale nel caso delle memorie e così via). Nella situazione molto frequente in cui gli stati possibili per ogni suddivisione del sistema siano solo due, la diminuzione dell'entropia del sistema, prodotta da istruzioni generate ed eseguite all'esterno del sistema è pari a " $S = -nk\ln(2)$ " dove "n" è il numero di partizioni del sistema stesso.

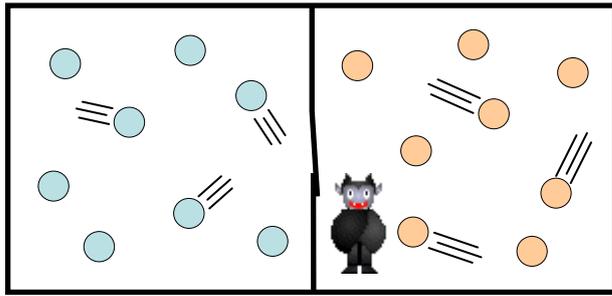
Per introdurci progressivamente nel tema della relazione tra entropia ed informazione nei sistemi complessi e bene riprendere lo schema concettuale usato da Maxwell nell'ipotizzare sistemi entro i quali potessero operare minutissimi essere "intelligenti", da lui indicati come "diavoletti", capaci di effettuare delle scelte sulla disposizione della materia all'interno del sistema.

La figura mostra l'attività di un diavoletto di Maxwell (opportunamente istruito) mentre è intento a selezionare molecole di una miscela di due gas per portarle, in un sistema di due contenitori comunicanti, quelle di un gas da una parte e quelle dell'altro gas dall'altra.

Se questo potesse avvenire senza aumentare l'entropia all'esterno del sistema, ci sarebbe contraddizione col secondo principio della termodinamica.



La figura mostra il diavoletto di Maxwell al lavoro



A lavoro terminato l'entropia del sistema è diminuita.

La schematizzazione fatta da Maxwell e le sue improbabili realizzazioni pratiche, di cui quella più importante fu fatta da Leo Szilard nel 1929, soffrono di una insormontabile limitazione che deriva da una duplice osservazione: il diavoletto dal punto di vista pratico è un meccanismo programmato per un numero di scelte molto limitate, di solito può discriminare solo due stati; lo stato del programma deve essere continuamente comunicato e registrato all'esterno del sistema. In sostanza siamo in presenza di un "attuatore" privo di qualsiasi "autonomia" e totalmente dipendente dal sistema esterno. Infatti, anche se idealmente l'energia per effettuare la selezione aprendo e chiudendo lo sportello che separa i due contenitori, potrebbe essere ritenuta trascurabile, la verifica dall'esterno mediante registrazione che il diavoletto stia facendo il suo dovere, implica memorizzazione e cancellazione di dati con conseguente aumento di entropia all'esterno (si veda il paradosso di Gibbs). Di solito questo aumento di entropia, in condizioni ideali, eguaglia la diminuzione di entropia ottenuta all'interno. In questa situazione l'ipotizzata violazione del secondo principio, secondo l'idea di Maxwell, viene a cadere per mancanza del presupposto principale, ossia la capacità del diavoletto di agire autonomamente e con intelligenza, senza la necessità di essere istruito e di comunicare all'esterno il risultato del suo agire.

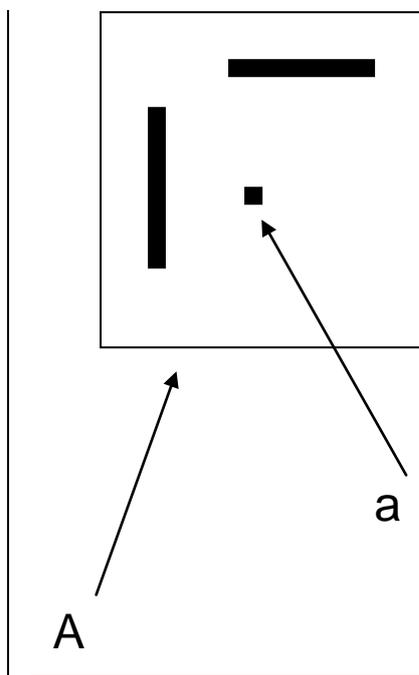
Se osserviamo la situazione ipotizzata da Maxwell confrontandola con quanto avviene nella costruzione delle opere derivanti dall'ingegno umano, ci accorgiamo di una grande analogia per quello che concerne il sistema e la sua evoluzione. Infatti, sia che costruiamo un oggetto, sia che procediamo ad una disposizione di materiali, sia che siamo all'opera nella realizzazione di un dipinto o ad una composizione musicale, operiamo in analogia col diavoletto di Maxwell facendo delle scelte che costringono la materia ad assumere una configurazione specifica tra la molteplicità delle disposizioni possibili e ciò determina una diminuzione di entropia proporzionale (in funzione della quantità di materia in gioco) a " $\ln(p)$ " dove "p" è la probabilità della disposizione fissata rispetto a quelle possibili. L'unica differenza rispetto al sistema ipotizzato da Maxwell è che normalmente il diavoletto opera all'esterno del sistema in questione e che l'esecuzione delle istruzioni richiede utilizzo di energia in qualche modo ricavata dall'ambiente esterno al sistema. È bene ricordare che la separazione di un gas mescolato in due gruppi di molecole con velocità diverse equivale alla separazione di due gruppi di palline di diverso colore mescolate in un'urna.

Si riporta a titolo di esempio che cosa comporta la fabbricazione di un microchip in termini di riduzione dell'entropia per una determinata configurazione e degli effetti di questa lavorazione sull'ambiente esterno.

La lavorazione per la fabbricazione di microchip consiste essenzialmente nello strutturare sottilissimi strati sovrapposti sulla superficie di un substrato di silicio monocristallino (per via delle proprietà elettriche di questo materiale, essenziali per differenziare il comportamento degli elementi che vengono in questo modo strutturati), fissando per ogni strato le caratteristiche di porzioni adiacenti del materiale del singolo strato aventi una certa dimensione minima fissata. Tale dimensione minima determina il numero massimo delle configurazioni ottenibili per un singolo strato di materiale. Il numero di strati può essere molto alto (fino a 30 e oltre) e il processo è concepito in modo tale che la lavorazione di uno strato sia indipendente da quella degli altri, anche se poi vengono scelte delle configurazioni per cui gli strati sono in qualche modo interdipendenti perché collegati tra di loro in modo univoco.

In sintesi la configurazione finale si presenta come quella di una memoria di cui è fissato un contenuto e ricordando che secondo il principio di Landauer la cancellazione di una configurazione di memoria a “n” bit comporta un aumento di entropia pari ad “ $nk\ln(2)$ ”, risulta altresì evidente che la realizzazione di una configurazione su due stati tra “ n^2 ” possibili comporta una diminuzione di entropia dello stesso valore.

La quantità di energia associata alla variazione di entropia, ad una certa temperatura T, dipenderà evidentemente dalla tipologia e quantità di materia utilizzato per realizzare la configurazione di cui si è detto. Infatti, strutture con lo stesso numero di configurazioni possibili richiederanno un diverso dispendio di energia se ad esempio si tratta di disporre le tessere per la composizione di un mosaico, oppure dei mattoni per erigere una casa, a parità di disposizioni possibili.



Data un'area “A” ci sono $p=2^n$ possibilità per disporre geometrie minime di area “a”, dove “n” è il rapporto A/a . Tutte le configurazioni sono statisticamente equivalenti.

Qualunque configurazione venga scelta, al valore di “p” corrisponde entropia negativa $S= k\ln(p)$.

Negli anni 90 una stima dell'efficienza dei processi per la fabbricazione dei Circuiti Integrati dava un valore di 1ppm circa. Questo valore sta ad indicare quanto del materiale usato per la fabbricazione rimane all'interno del dispositivo finito, rispetto a quello che ha un ruolo transitorio, cioè non strutturale e che, come le impalcature nelle costruzioni edilizie, viene reimmesso nell'ambiente esterno, nel caso dei microchip, come materiale di scarto. Nei processi attuali, data la loro complessità, il numero di istruzioni necessarie per la fabbricazione risulta notevolmente cresciuto, specie quelle istruzioni che hanno carattere non strutturale e che sono la causa principale di aumento di entropia esterna. Ci sono vari modi per migliorare l'efficienza. Si può ricorrere ad esempio alla inclusione nel processo di strati che verranno strutturati all'occorrenza (durante la vita del dispositivo), evitando così le onerose operazioni necessarie alla generazione di geometrie sempre più piccole. Altra possibilità, quando il processo lo consente, è quella di includere strati in grado di autostrutturarsi per reazione chimica, come il SOMA (Self Organized Magnetic Arrays) nel caso delle memorie non volatili di tipo magnetico.

La termodinamica dei sistemi viventi.

Dopo questi brevi cenni sulla termodinamica, o meglio, dell'entropia nei sistemi complessi, è necessario un ulteriore passaggio intorno al sistema visto in precedenza dei due contenitori in comunicazione con un personaggio invisibile e intelligente (diavoleto di Maxwell), che da questo momento potrebbe diventare leggermente diverso e lo potremmo chiamare "spiritello mangiaentropia" giusto per differenziarlo dal suo analogo che si occupa dei sistemi non vivi.

Le caratteristiche di questi due invisibili personaggi si differenziano nei seguenti particolari:

il diavoleto non usa energia (idealmente) per selezionare e chiudere ed aprire lo sportello;

il mangiaentropia usa energia proveniente dall'ambiente esterno al sistema;

il diavoleto esegue istruzioni imposte dall'esterno e registrate in una qualche memoria per rendere conto della selezione effettuata;

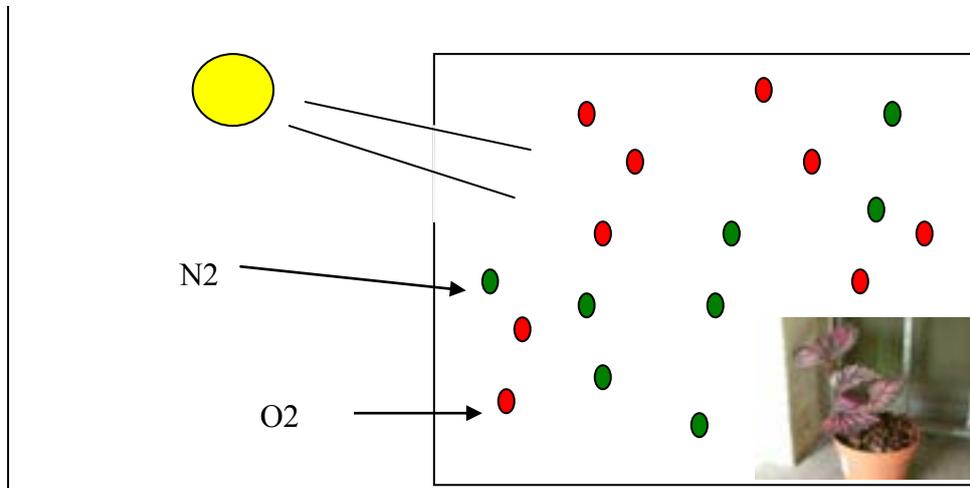
il mangiaentropia ha istruzioni all'interno del sistema che il sistema esterno non conosce nè è interessato a conoscere.

Con queste semplici differenze il sistema vivo è in grado di violare il 2° principio della termodinamica facendo diminuire l'entropia del sistema senza che aumenti l'entropia nell'ambiente esterno, ma avendo assorbito (temporaneamente) una certa quantità di energia.

Osservazioni su un sistema vivo operante in un sistema chiuso.

Come qualsiasi sistema che riceve calore da una sorgente alla temperatura T , quando il calore assorbito per la capacità termica lo porta alla stessa temperatura T della sorgente, raggiunge l'equilibrio; identicamente un sistema che riceve energia sotto forma di radiazione raggiunge l'equilibrio quando si porta ad una temperatura tale per cui l'emissione di radiazione diviene pari alla quantità di radiazione ricevuta in termini di flusso di energia. Sicché qualsiasi sistema anche esposto alla radiazione diretta di una sorgente quale potrebbe essere il sole o altro, dopo un certo tempo raggiunge una situazione di equilibrio dinamico portandosi ad una certa temperatura.

Osserviamo ora cosa accade se in un sistema chiuso di questo genere, dove da un'apertura può entrare della radiazione luminosa e abbiamo un sistema vivente in grado di utilizzare tale radiazione per il proprio fabbisogno di crescita.



In un sistema chiuso la pianta opera come un diavoletto di Maxwell, ma necessita di energia (luminosa).

Come in un famoso esperimento del diciottesimo secolo condotto da Priestley, se nella fattispecie il nostro organismo vivente è costituito da un vegetale che ha a disposizione terra ed acqua per le radici, si osserva che nell'atmosfera costituente il volume in cui la pianta è immersa, per effetto del processo di fotosintesi, si ha una riduzione del numero di molecole di CO₂ nell'atmosfera in cui la pianta è immersa, dato che esse vengono intrappolate nel volume della pianta dove vengono successivamente trasformate, mentre nell'atmosfera sono sostituite con altrettante molecole di ossigeno. Se il processo potesse continuare indefinitamente si avrebbe la cattura del CO₂ nel volume della pianta fino ad annullarne la sua presenza nell'atmosfera intorno alla pianta. Se solo avvenisse questo processo si avrebbe un abbassamento dell'entropia del sistema chiuso anche senza considerare quello che avviene all'interno della pianta e dell'acqua.

Prima di andare avanti per osservare e valutare quello che avviene all'interno dell'organismo vivente, ritorniamo per un momento su quanto si sperimenta nella costruzione dei sistemi complessi in termini di efficienza.

Ipotesi per calcolare l'ammontare del lavoro di configurazione di un sistema complesso tramite un processo ergodico e fitting sperimentale.

La variazione di entropia per un singolo "bit" di informazione, se consideriamo il caso di uno degli strati che sono usati nei processi di fabbricazione dei microchip di area A, è data dal passaggio del materiale da solido a gas (come minimo), quindi si può calcolare un ΔS relativo allo strato. In media i "bit" possiamo considerarli come la metà dei possibili e quindi $N(\text{bit}) = \frac{1}{2}(A/a)$. D'altronde l'entropia secondo Landauer è: $S_c = k \ln(1/p)$ dove "S_c" è l'entropia di configurazione e "p" la probabilità della singola configurazione.

In un processo ergodico per fissare una configurazione bisogna passare per tutte le altre (questa necessità spiegherebbe la bassissima efficienza nella fabbricazione dei

sistemi complessi che si sperimenta nella pratica), quindi se il numero di configurazioni è $1/p$, devo moltiplicare la variazione di entropia alla temperatura T per il logaritmo di questo valore (processo ergodico) e ottengo che il lavoro necessario L sarà $L=T \Delta S \ln(1/p)$ e dato che $1/p$ è $e^{S_c/k}$, abbiamo $L=T \Delta S \ln e^{S_c/k}$ dove S_c è l'entropia configurazionale. Ricordando che $S_c/k=(A/a)\ln(2)$, sostituendo si ottiene $L=T \Delta S \ln e^{((A/a)\ln(2))}$. Naturalmente ΔS , dato che al diminuire di "a" il numero di "bit" aumenta in maniera inversamente proporzionale, assume un valore costante e pari alla variazione di entropia di metà del materiale utilizzato per l'area "A". Se la complessità del sistema è molto alta abbiamo che A/a è un numero piuttosto grande e giustifica la mole di lavoro e l'efficienza molto bassa dei processi per la fabbricazione di tali sistemi.

A questo punto possiamo passare a vedere che cosa avviene nel vivente quando cresce.

Il processo di cattura della CO_2 nell'atmosfera in cui la pianta è immersa con sostituzione di tali molecole con molecole di O_2 , porterebbe il sistema chiuso ad avere al suo interno l'atmosfera costituita da due soli gas, N_2 e O_2 , esattamente come nel caso dell'esperimento concettuale di Maxwell, la pianta ha selezionato le molecole del gas CO_2 concentrandole all'interno del volume da essa occupato. È vero che tale processo richiede una certa quantità di energia per essere portato a termine ma, visto dall'esterno del sistema chiuso, anche se l'entropia del sistema rimanesse costante, mentre di fatto diminuisce, il sistema esterno, vedendosi restituire una quantità inferiore di energia rispetto a quella inviata, riscontra evidentemente una diminuzione di entropia, la qual cosa non si accorda col secondo principio della termodinamica. Ma c'è molto altro.

Sappiamo dalla botanica che gli organismi vegetali sono in grado di sintetizzare a partire da composti inorganici, sia gli amminoacidi che gli acidi nucleici essenziali per la vita animale, che di fatto non potrebbe esistere se queste sostanze non le potesse acquisire, attraverso cicli ecologici ben noti, a partire dalle sostanze vegetali. È in questo senso che il paragone dei sistemi viventi dal punto di vista termodinamico, necessita di essere sviluppato in un confronto non tanto con i sistemi termodinamici classici (macchine termiche, cicli, rendimenti), ma piuttosto con i sistemi complessi che l'ingegno umano è in grado di fabbricare, essendo il sistema vivente un vera e propria "fabbrica": la fabbrica di se stesso.

Infatti la struttura del sistema vivente, in particolare dei vegetali, necessita, come per un sistema manifatturiero, di materie prime, energia e istruzioni.

Naturalmente il confronto risulta più comprensibile se avviene a livelli di complessità per quanto possibile simili. Sicuramente gli artefatti umani sono ben lontani dalla complessità anche di una sola cellula di un organismo vivente, ma è appunto per questo che sconcerata come, man mano che la complessità degli artefatti umani aumenta, aumentano anche l'inefficienza e le difficoltà tecniche, mentre ad esempio i meccanismi di duplicazione cellulare nella crescita degli organismi viventi, sembrano procedere con altissima efficienza e senza apparenti difficoltà strumentali.

Proviamo quindi a fare un confronto per capire da dove deriva questa facilità con cui gli esseri viventi trasformano il proprio sistema aumentandone la complessità a partire da strutture semplici disperse all'interno del sistema chiuso in cui si trovano (la terra nel suo complesso è appunto un sistema chiuso in cui i vegetali devono esservi stati presenti per primi).

Il confronto.

Materie prime per i vegetali (terrestri): aria nella sua composizione naturale di N₂, O₂, CO₂, H₂O; terreno umido contenente minime quantità di sali fosfati e azotati; acqua per mantenere umido il terreno.

Materie prime per la costruzione di microchip in silicio: substrato di silicio monocristallino purissimo con la superficie lavorata a specchio e perfettamente planare (RMS= 2 Å); gas di lavorazione purissimi (H₂, N₂, O₂.....) di grado elettronico privi di tracce di umidità; ambiente di lavorazione di classe di pulizia <1 (nessuna particella di diametro superiore a 0.3 micrometri per piede cubo per minuto); H₂O demineralizzata a 18 Mohm priva di ioni disciolti TOC e gas residui disciolti; materiali e gas per le reazioni chimiche di deposizione e di attacco tutti col massimo grado di purezza e filtrati per l'assenza di particelle.

Energia per i vegetali: energia luminosa proveniente dal sole diretta oppure riflessa o anche diffusa; range di temperatura ambientale, da 0 a oltre 40 gradi centigradi.

Energia per i microchip: operazioni a temperatura ambiente a 23 gradi centigradi +/- 1; drogaggi con impiantazione ionica a fasci di ioni con energie da 30 Kev a 1 Mev e oltre; diffusione dei droganti e crescite epitassiali a temperature superiori a 1000 gradi (+/- 1) con tempi di alcuni minuti e potenze di decine di Kw per macchine a fetta singola, potenze equivalenti per wafer su processi batch; durata dei processi di lavorazione per completare i microchip da 4 a 8 settimane.

Istruzioni per i vegetali: contenute nel DNA della cellula seme (interne al sistema).

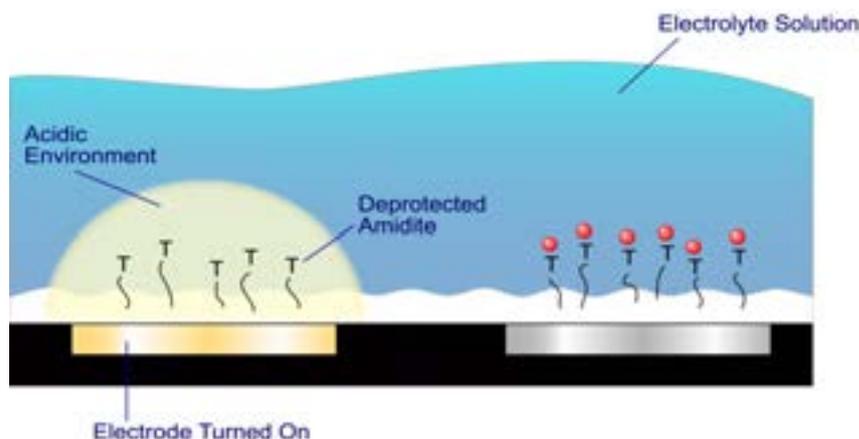
Istruzioni per costruire i microchip: le istruzioni che definiscono la sequenza delle operazioni sono contenute nella "run card" che accompagna il materiale da sottoporre a lavorazione. Ultimamente può essere costituita da una serie di codici a barre che fanno riferimento all'interno del sistema operativo informatico ognuno a un passo della sequenza di istruzioni specifiche di ogni macchina che esegue il singolo processo. Si tratta quindi di alcune centinaia di macroistruzioni che si sviluppano in microistruzioni all'interno delle macchine e tali microistruzioni a loro volta derivano da specifiche di processo funzione della macchina, del tipo di chip e della tecnologia relativa. Tutto l'insieme di queste istruzioni se dovessero essere fornite ad un gruppo di esperti non addetti a questo tipo di lavorazione, per poterli mettere in grado di fabbricare microchip, potrebbero essere contenute in diverse migliaia di pagine. Inutile dire che senza tutte queste istruzioni derivate e affinate nel giro di moltissimo tempo, senza aver accennato alle equivalenti istruzioni per la preparazione di materiali e dell'ambiente di lavoro, non sarebbe possibile la costruzione di alcunché di simile a tali oggetti così complessi. Sottolineiamo che tutte queste istruzioni sono esterne al sistema sul quale vengono applicate. Una cosa importante che non va assolutamente trascurata, è la presenza tra le istruzioni di innumerevoli procedure di controllo, essenziali per verificare che la configurazione del sistema man mano che viene completato, corrisponda all'idea progettuale e che le configurazioni alternative possibili siano state effettivamente "cancellate".

Da questo confronto appaiono chiare alcune differenze fondamentali tra sistemi complessi generati dall'ingegno umano e organismi viventi, anche i più semplici, intesi come sistemi.

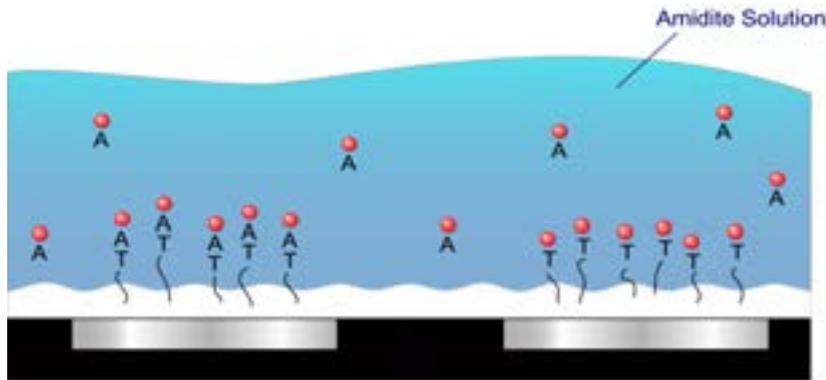
- 1) Nei sistemi vivi le istruzioni sono contenute al loro interno e ivi eseguite. Al contrario nei sistemi non vivi le istruzioni sono prodotte all'esterno del sistema ed eseguite sul sistema.
- 2) Per i sistemi vivi le materie prime sono selezionate dal sistema stesso con meccanismi interni mediante scelte programmate e univoche. Viceversa per i sistemi non vivi le materie prime devono essere fornite preselezionate e più aumenta la complessità, più i materiali devono essere "separati".
- 3) Le trasformazioni per i viventi avvengono in un intervallo molto ampio intorno alla temperatura ambiente. Al contrario i sistemi complessi non vivi, quando vengono costruiti, devono essere mantenuti in intervalli di temperatura molto stretti e spesso portati a temperature alte, con grande dispendio di energia e aumento dell'entropia nell'ambiente esterno.

A questo punto credo sia chiaro che se non vi fosse una legge per i sistemi vivi, una legge speciale che consenta trasformazioni in contrasto col secondo principio della termodinamica, la loro complessità sarebbe assolutamente irraggiungibile anche con abbondante dispendio di energia.

A titolo di esempio si può analizzare quanto sia dispendiosa la sintesi, esterna a cellule viventi, di corte catene di DNA su un microarray per espressione genica. Questi chip si presentano in forma di matrice dove per ogni "casella" si può con 4 successivi passaggi agganciare alla catena un singolo nucleotide dei quattro possibili. Il processo somiglia molto a quello di costruzione dei microchip, a parte i quattro stati possibili anziché i due (pieno vuoto per i microchip).



L'attivazione di un elettrodo permette di sbloccare la Timina per sintetizzare in quella posizione un ulteriore nucleotide.



Immettendo una soluzione contenente Adenina (bloccata) si ha sintesi solo nella zona dell'elettrodo precedentemente attivato.

A seconda del numero di nucleotidi della catena ho “4n” operazioni di deprotezione e assemblaggio da compiere. Le combinazioni possibili sono “4ⁿ” di cui quelle realizzate realmente sono legate alla dimensione dall’array. Tale onerosa procedura è associata alla fabbricazione di un chip, sottostante all’array biologico, mediante il quale diventa possibile selezionare la coordinata spaziale dove far avvenire la costruzione della sequenza. Quindi alla difficoltà della sintesi biologica va associata quella tecnologica e informatica necessaria per istruire il sistema dall’esterno in maniera completa. Tutta la procedura dà l’idea del processo di cancellazione delle sequenze alternative, anche se non esplicita perfettamente l’ergodicità del processo ipotizzata nel caso di fabbricazione dei microchip.

Informazione ed entropia nei sistemi cellulari: DNA e proteine.

La relazione generale tra informazione ed entropia ci consente, usando il formalismo della termodinamica classica, di calcolare il lavoro che si dovrebbe fare, con un opportuno flusso di energia attraverso un sistema, per sintetizzare proteine e DNA (se davvero un flusso di energia fosse capace di produrre informazione). Il contenuto di informazione in una data sequenza di unità, che siano le cifre di un numero, o le lettere in una frase, oppure amino acidi in un polipeptide o una proteina, dipende dal numero minimo di istruzioni necessarie per specificare univocamente la struttura. Molte istruzioni sono necessarie per specificare il complesso supporto informativo dato dal DNA. Viceversa solo poche istruzioni sono necessarie per una struttura ordinata semplice quale un cristallo, per il quale è sufficiente conoscere soltanto l’organizzazione dell’unità di base, che ripetuta indefinitamente necessita di un esiguo numero di istruzioni.

Tale concetto è stato illustrato nel modo seguente (Orgel). Per un cristallo è necessario specificare la sostanza da usare e il modo in cui le molecole sono legate tra loro. Con un paio di proposizioni, seguite da poche istruzioni da ripetere sempre le stesse il gioco è fatto, dato che la struttura è estremamente regolare. La stessa cosa sarebbe necessaria anche per specificare una catena nucleotidica simile al DNA se i nucleotidi fossero disposti a caso: sarebbe sufficiente conoscere la proporzione tra i quattro nucleotidi nel prodotto finale e basta. La chimica potrebbe quindi costruire un polimero di DNA con la composizione prevista ma con una sequenza del tutto casuale.

È abbastanza ovvio che sarebbe praticamente impossibile produrre un equivalentemente semplice gruppo di istruzioni in grado di abilitare un chimico a sintetizzare il DNA di un batterio di *E. coli*. In questo caso la sequenza di nucleotidi è di importanza fondamentale. Solo specificando la sequenza unità per unità (circa 4.000.000 di istruzioni) potrebbe consentire ad un chimico di ottenere il risultato corretto. Le istruzioni, come visto nel caso di microchip, anziché occupare lo spazio di poche definizioni, sarebbero contenute in un libro piuttosto voluminoso.

Dalle intuizioni di Boltzmann, Brillouin, Schrodinger, e altri, sono state sviluppate delle relazioni sia qualitative che quantitative tra informazione ed entropia. In particolare Brillouin afferma, come già stabilito da Boltzmann, che l'entropia di un sistema è data da:

$$S = k \ln \Omega$$

dove "S" è l'entropia del sistema, "k" la costante di Boltzmann, e Ω corrisponde al numero di modi possibili nella disposizione dell'energia e della massa nel sistema.

Se usiamo S_{th} ed S_c per riferirci all'entropia termica e a quella configurazionale rispettivamente, abbiamo che S_{th} è associata alla distribuzione di energia nel sistema, mentre S_c è unicamente collegata a come la massa è distribuita nel sistema. Qui vogliamo occuparci unicamente delle sequenze di amino acidi nei polipeptidi (o proteine) oppure di sequenze di acidi nucleici quali il DNA. I simboli Ω_{th} e Ω_c verranno usati per indicare il numero di modi in cui l'energia e la massa possono essere disposti nel sistema.

L'espressione dell'entropia per tali sistemi diventa quindi:

$$S = k \ln \Omega_{th} \Omega_c = k \ln \Omega_{th} + k \ln \Omega_c = S_{th} + S_c$$

dove

$$S_{th} = k \ln \Omega_{th}$$

e

$$S_c = k \ln \Omega_c$$

Contenuto di informazione per un polimero "casuale" e per uno "codificato".

Nel passaggio da un polimero a disposizione casuale delle sue unità ad uno con una disposizione codificata, si può determinare l'aumento di informazione (come definito da Brillouin), calcolando la differenza di entropia tra gli stati casuali e quelli codificati per il polimero in questione:

$$(k)I = -(S_{cm} - S_{cr})$$

$$(k)I = S_{cr} - S_{cm} = k \ln \Omega_{cr} - k \ln \Omega_{cm}$$

In queste equazioni “I” è il valore del contenuto di informazione in un polimero aperiodico (complesso) con una sequenza specifica dove S_{cm} rappresenta l’entropia configurazionale codificata per contenere un determinato messaggio, mentre S_{cr} rappresenta l’entropia di configurazione dello stesso polimero per una sequenza non specifica o casuale.

[nota: Yockey e Wickens definiscono l’informazione in un modo leggermente diverso da Brillouin, la cui definizione stiamo qui usando. Tale differenza non è però rilevante per lo scopo che ci si prefigge in questa sede.].

Si nota facilmente che l’informazione per una sequenza specifica di un polimero è massima quando le molecole possono essere disposte in moltissime differenti configurazioni, mentre una sola configurazione viene scelta per trasmettere il messaggio voluto. Infatti in tal caso il valore di S_{cr} è massimo dato che Ω_{cr} è grande, mentre S_{cm} sarebbe nullo dato che Ω_{cm} sarebbe uguale a 1.

Viceversa si intuisce che l’informazione contenuta in un cristallo è piuttosto bassa dato i pochi modi in cui le molecole possono essere in esso disposte.

Ancora più evidente è la informazione nulla che può essere trasportata in un polimero con disposizione casuale dei monomeri dato che S_{cr} e S_{cm} hanno lo stesso valore.

In sostanza le equazioni scritte sopra ci indicano che soltanto un polimero formato da una macromolecola aperiodica e con una sequenza ben specificata è in grado di trasportare la grande quantità di informazione caratteristica dei sistemi viventi. Più avanti vedremo come si può determinare il valore di I sia per un polimero con disposizione casuale dei monomeri che per uno la cui sequenza è specifica.

Cominciamo a vedere come si può determinare il lavoro necessario alla formazione di macromolecole quali le proteine e il DNA.

Definizioni termodinamiche.

Ci sono tre distinte componenti del “lavoro” necessario per assemblare singoli biomonomeri per la formazione di un biopolimero complesso (aperiodico) come si ha nel DNA o nelle proteine. La variazione dell’energia libera di Gibbs ΔG , definisce il lavoro che deve compiere l’energia che fluisce nel sistema Durante la polimerizzazione. Il valore di questa variazione è dato da:

$$\Delta G = \Delta E + P \Delta V - T \Delta S$$

ossia

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

dove la variazione dell’entropia dovrebbe generare una variazione di segno opposto in qualche zona dell’universo come richiesto per il rispetto del secondo principio della termodinamica.

La variazione di energia libera nelle equazioni precedenti ha due contributi di cui (ΔH) è essenzialmente dovuto al cambiamento delle energie di legame ΔE , mentre il contributo del termine $P \Delta V$ può essere considerato trascurabile. In quello che segue considereremo quindi (ΔH) come lavoro chimico. Una ulteriore utile precisazione riguarda inoltre la variazione di entropia (ΔS) che deriva dalla reazione di

polimerizzazione, la quale può suddividersi in due termini: uno che corrisponde ai cambiamenti di natura termica (ΔS_{th}) ed uno al modo in cui è distribuita la massa (ΔS_c), in modo che si può scrivere:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{th} - T \Delta S_c$$

vale a dire,

(Energia libera di Gibbs) = (lavoro chimico) - (lavoro per entropia termica) - (lavoro per entropia di configurazione)

Quello che emerge dall'applicazione di queste formule alla polimerizzazione di bio_macromolecole, è che la variazione sia dell'entropia di tipo termico che configurazionale risulta minore di zero ($\Delta S_{th} < 0$, $\Delta S_c < 0$). Questi termini causano quindi un aumento di ΔG , con la conseguenza di determinare un aumento di lavoro da fare sul sistema, oltre a quello di tipo chimico.

Consideriamo il caso della formazione di proteine o DNA a partire da biomonomeri dispersi in appropriata soluzione chimica. Alla scopo di poter calcolare i contributi all'energia libera, dobbiamo procedere per gradi: prima valutiamo la formazione di una catena aperiodica con disposizione casuale dei monomeri, poi andremo a considerare una disposizione sempre aperiodica, ma codificata secondo una specifica sequenza.

La variazione di entropia associate al primo passaggio (ΔS) sarà essenzialmente dovuta alla variazione di entropia di tipo termico (ΔS_{th}), come discusso in precedenza. Il secondo passaggio invece comporta una riduzione di entropia di carattere configurazionale sempre in base a quanto visto prima (ΔS_c). Infatti, abbiamo potuto notare, che la variazione di entropia configurazionale (ΔS_c) = ΔS_c (codifica) prodotta quando si passa da una disposizione casuale (S_{cr}) ad una disposizione specifica (S_{cm}) in una macromolecola, è numericamente uguale al contenuto di informazione di detta sequenza, ma preso con il segno meno, come definito da Brillouin. (si vedano le equazioni precedenti per il calcolo di I).

In sintesi, la formazione di un polimero biologico complesso come ad esempio il DNA o una proteina, comporta variazioni di energia chimica ΔH , dell'entropia di tipo termico ΔS_{th} e dell'entropia configurazionale ΔS_c del sistema. La loro quantificazione usando i dati sperimentali ed alcune semplici elaborazioni di matematica e statistica, permette di valutare il lavoro complessivo sul sistema per sintetizzare macromolecole di DNA e di proteine.

Il lavoro di tipo chimico.

La polimerizzazione di aminoacidi per la formazione di polipeptidi (proteine), oppure di nucleotidi in polinucleotidi per il DNA avviene attraverso una reazione di condensazione. La variazione di entalpia nella condensazione di due aminoacidi in un dipeptide va da 5 a 8 kcal/mole per una varietà di aminoacidi (Hutchens). Quindi per avere la polimerizzazione è necessario fornire energia. È stato stimato (Morowitz) che l'aumento medio di entalpia in tale polimerizzazione è 16.4 cal/gm. In generale una

valutazione dell'energia necessaria per passare dai semplici composti alla struttura chimica di un semplice batterio come *E. coli* vale 0.27 eV/atomo. Si osserva quindi facilmente che le macromolecole essenziali per la formazione degli organismi viventi necessitano di una energia di formazione. In contrasto con questo si osserva che la formazione di aminoacidi a partire da un'atmosfera riducente (metano, ammoniaca, acqua) comporta un cambiamento di entalpia (ΔH) che va da -50 kcal/mole a -250 kcal/mole, il che significa che in questo caso energia viene rilasciata anziché consumata. Questo concorda col fatto che gli esperimenti di formazione di aminoacidi in tale tipo di ambiente hanno facilmente dato esito positivo. D'altra parte è noto che in condizioni meno riducenti (CO_2 , N_2 e H_2O) la sintesi di aminoacidi diventa di gran lunga più difficile in quanto la variazione di entalpia diventa positiva.

Variazione di entropia di tipo termico.

Dal punto di vista termico (Wickens) la reazione di polimerizzazione reduce il numero di modi in cui le energie traslazionali possono essere distribuite, mentre generalmente i modi rotazionali e vibrazionali vanno ad aumentare. Il risultato di questo è comunque una netta riduzione dei modi in cui l'energia di tipo termico può distribuirsi nel materiale: questo porta ad avere $\Delta S_{\text{th}} < 0$. Una quantificazione sperimentale di questa variazione associata alla formazione di polipeptidi (Morowitz) è stata stimata valere 0.218 cal/deg-gm ossia 65 cal/gm a 298°K. Lavori più recenti (Armstrong *et al*) per una catena fino a cinque nucleotidi indicano un ΔH e $-T \Delta S_{\text{th}}$ di 11.8 kcal/mole e 15.6 kcal/mole rispettivamente a 294 K. Si vede così che la polimerizzazione di macromolecole necessarie per gli organismi viventi necessita di un aumento di energia libera e quindi $-T \Delta S_{\text{th}} > 0$.

Variazione di entropia di tipo configurazionale.

Infine vediamo come è possibile quantificare la variazione dell'entropia di configurazione (ΔS_c) che accompagna la formazione di DNA e proteine. In questo caso non sono di molto aiuto gli esperimenti fatti per determinare le costanti di equilibrio alle varie temperature. Infatti tali esperimenti non considerano se la sequenza eventualmente prodotta è specifica, ma possono solo stimare le concentrazioni dei monomeri corrispondenti ad un polimero con sequenza casuale. Di conseguenza con tali esperimenti non si misura il contributo di (ΔS_c) alla variazione totale di entropia (ΔS). Ciononostante l'entità della variazione di entropia configurazionale può essere calcolata.

Usando le definizioni precedentemente data per l'entropia di configurazione "codifica" e piuttosto semplice fare un calcolo della sua variazione per un dato polimero. Il numero di modi in cui la massa di un sistema in linea può essere disposto (Ω_c) può essere calcolato usando la statistica. Brillouin ha mostrato che il numero di distinte sequenze che si possono ottenere disponendo N simboli differenti, usando l'opportuna statistica, è:

$$\Omega_c = N!$$

Se alcuni di questi simboli sono ridondanti (o identici), allora il numero di sequenze uniche distinguibili diventa:

$$\Omega_c = N! / n_1!n_2!n_3!\dots n_i!$$

dove evidentemente $n_1 + n_2 + \dots + n_i = N$ e “ n_i ” definisce il numero di ripetizioni del simbolo nella sequenza (5 nel caso di 100 aminoacidi). Per una proteina “ $i=20$ ”, dato che gli organismi viventi hanno a disposizione tale numero di differenti aminoacidi per assemblare le proteine. Per il DNA invece è “ $i=4$ ” che corrisponde ai noti quattro differenti tipi di nucleotidi. Una tipica proteina si compone di un numero di aminoacidi che va da 100 fino a 300 per una specifica sequenza. Per il DNA del batterio *E. coli*, $N = 4.000.000$.

Per un polipeptide di 100 aminoacidi, l'entropia configurazionale S_{cr} si può calcolare usando le formule indicate come segue:

$$S_{cr} = k \ln \Omega_{cr}$$

$$\begin{aligned} \text{dato che } \Omega_{cr} &= N! / n_1!n_2!\dots n_{20}! = 100! / 5!5!\dots 5! = 100! / (5!)^{20} \\ &= 1.28 \times 10^{115} \end{aligned}$$

Il calcolo qui sopra a titolo esemplificativo assume che nel polipeptide vengano impiegati tutti e 20 gli aminoacidi nella stessa quantità (5). Ora, dato che k , la costante di Boltzmann, vale 1.38×10^{-16} erg/deg, and $\ln [1.28 \times 10^{115}] = 265$,

$$S_{cr} = 1.38 \times 10^{-16} \times 265 = 3.66 \times 10^{-14} \text{ erg/deg-polipeptide}$$

D'altronde, se una sola specifica sequenza di aminoacidi è in grado di dare la funzione di tale „proteina”, allora segue che l'entropia configurazionale in questo caso risulta nulla, in quanto:

$$S_{cm} = k \ln \Omega_{cm} = k \ln 1 = 0$$

Risulta ora semplice verificare che il passaggio da un polipeptide di 100 aminoacidi disposto casualmente ad uno con uno specifico messaggio o sequenza, determina una variazione di entropia configurazionale ΔS_c pari a:

$$\begin{aligned} \Delta S_c &= S_{cm} - S_{cr} \\ &= 0 - 3.66 \times 10^{-14} \text{ erg/deg-polypeptide} \\ &= -3.66 \times 10^{-14} \text{ erg/deg-polypeptide} \end{aligned}$$

Il corrispondente lavoro a temperature ambiente ($-T \Delta S_c$) è quindi:

$$\begin{aligned} -T \Delta S_c &= - (298^\circ\text{K}) \times (-3.66 \times 10^{-14}) \text{ erg/deg-polypeptide} \\ &= 1.1 \times 10^{-11} \text{ erg/polypeptide} \\ &= 1.1 \times 10^{-11} \text{ erg/polypeptide} \times [6.023 \times 10^{23} \text{ molecules/mole}] / [10,000 \text{ gms/mole}] \times \\ &\quad [1 \text{ cal}] / 4.184 \times 10^7 \text{ ergs} \\ &= 15.8 \text{ cal/gm} \end{aligned}$$

assumendo che in una proteina da 10.000 amu contenga aminoacidi mediamente di 100 amu avendo cura di non considerare le molecole di acqua. Lo stesso calcolo per una proteina da 300 aminoacidi porta ad un valore abbastanza simile di 16.8 cal/gm.

In modo del tutto analogo si può determinare il lavoro corrispondente all'entropia di configurazione per una molecola di DNA come quella del batterio *E. coli* assumendo 4×10^6 nucleotidi in una catena avente 1×10^6 nucleotidi per ognuno dei quattro tipi che caratterizzano il DNA considerando per ognuno una massa tipica di 339 amu. Tutto a 298°K:

$$\begin{aligned}
 -T \Delta S_c &= -T (S_{cm} - S_{cr}) \\
 &= T (S_{cr} - S_{cm}) \\
 &= kT (\ln \Omega_{cr} - \ln \Omega_{cm}) \\
 &= kT \ln [(4 \times 10^6)! / (10^6)!(10^6)!(10^6)!(10^6)!] - kT \ln 1 \\
 &= 2.26 \times 10^{-7} \text{ erg/polynucleotide} \\
 &= 2.39 \text{ cal/gm}
 \end{aligned}$$

È interessante notare che il lavoro per codificare la molecola di DNA contenente 4 milioni di basi è molto più grande di quello richiesto per una proteina da 100 aminoacidi (2.26×10^{-7} erg/DNA contro 1.10×10^{-11} erg/proteina), mentre il lavoro per grammo è inferiore per il DNA. Ci sono due ragioni per questo risultato inaspettato: il primo legato al fatto che il singolo nucleotide è più massivo dell'amino acido (339 amu contro 100 amu); in secondo luogo, l'alfabeto è molto più limitato con solo quattro simboli per il DNA contro i 20 delle proteine. Ciononostante è il lavoro totale che è rilevante, il che significa che è molto più difficile sintetizzare il DNA che le proteine.

Conclusioni

Da quanto abbiamo visto fin qui, e ci sarebbe molto altro da dire, appare sufficientemente chiaro, almeno a chi ha raccolto ed elaborato questa sintetica panoramica sui sistemi complessi, che proprio la complessità in questione è prodotta in modo molto diverso se si confrontano i metodi usati dall'ingegno umano nel generare i suoi artefatti, con l'incredibile e misteriosa "natura" che osserviamo nella crescita dei sistemi viventi.

Non dovrebbe essere nemmeno sfuggita la notevole differenza insita nel modo in cui viene gestita l'informazione nei sistemi viventi rispetto a tutti gli altri tipi di sistemi, non solo prodotti dall'uomo, ma anche presenti in natura in quello che si definisce mondo inorganico, inteso come privo di vita. Abbiamo in particolare che quest'ultimo "mondo" non tratta affatto l'informazione, ma è sottoposto alle leggi di conservazione ed ai vincoli del secondo principio della termodinamica che determinano tutti i tipi di trasformazioni che avvengono in esso. La necessità di correlare informazione, complessità ed entropia, emerge invece in modo molto evidente in tutte le attività umane, specialmente quelle recenti che riguardano

tecnologie che operano a livello micrometrico o nanometrico. D'altro canto, è ormai noto a tutti che la crescita di un sistema vivente è basata sull'informazione genetica contenuta nelle cellule germinali, ossia all'interno del sistema: sono scoperte del secolo passato. Questo aspetto così peculiare, come si evince dalla panoramica sulla termodinamica di cui si è trattato in questa sede, è proprio l'elemento distintivo caratteristico dei sistemi viventi che consente loro di non avere la necessità di far salire l'entropia del mondo inorganico poiché ciò, come si è visto, è legato all'esecuzione di istruzioni in tale ambiente; la qual cosa per il vivente (quando cresce), è totalmente confinata al suo interno.

Bibliografia essenziale.

G.Zanarini, "Entropia, informazione, complessità", Università di Bologna. Da cui è stata estratta la parte storica.

Thaxton, Bradley, Olsen: "The mystery of life origin" (libro). Da cui è stata tradotta la parte della termodinamica del DNA e delle proteine.

L.Brillouin, Science and Information Theory, Academic Press, New York, 1960.

H.Atlan, L'organisation biologique et la théorie de l'information, Hermann, Paris, 1972, 190.

L.Brillouin, "Life, Thermodynamics, Cybernetics", Am. Sci. 37 (1949), 554 (anche in H.S.Leff, A.F.Rex (a cura di), Maxwell's Demon, Entropy, Information and Computing, Princeton University Press, Princeton, 1990, 99).

E.Schroedinger, What is life?, Cambridge University Press, Cambridge, 1944 (trad. it. Che cos'è la vita?, Adelphi, Milano, 1995, 123).