

Д.А. ГАВРЮШЕНКО, О.В. КОРОБКО, В.М. СИСОЄВ, К.В. ЧЕРЕВКО  
 Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет  
 (Просп. Академіка Глушкова, 4, Київ 03127; e-mail: oksana2208@i.ua)

## ВИРОБЛЕННЯ ЕНТРОПІЇ В ПРОЦЕСІ ДИФУЗІЇ В ПЛОСКОПАРАЛЕЛЬНІЙ ПОРІ У ВИПАДКУ РОЗЧИНУ МАРГУЛЕСА

УДК 536.753

*У роботі отримано вираз для вироблення ентропії у випадку полегшеної дифузії бінарно-го розчину Маргулеса. Показано, що для вироблення ентропії існує стабілізуючий ефект за градієнтом концентрації розчину. З'ясовано, що ентропійні внески в зміну термодинамічних потенціалів при змішуванні відіграють домінуючу роль в зміні характеру вироблення ентропії в системі.*

*Ключові слова:* Маргулес, вироблення ентропії.

Однією з основних задач термодинаміки незворотних процесів як польової теорії є отримання концентраційної залежності інтенсивності вироблення ентропії в системі для різноманітних незворотних процесів [1], що в ній протікають, включаючи обмежені системи, такі як біологічні мембрани, в яких можуть відбуватися хімічні реакції та проходити процеси дифузії, мезооб'єкти, нанооб'єкти тощо.

Метою запропонованої роботи є отримання виразів для вироблення ентропії у випадку неідеального розчину, а саме такого, що описується емпіричною [2] моделлю розчину Маргулеса. Зауважимо, що моделі неідеальних розчинів містять сталі, що не завжди визначаються через міжмолекулярні потенціали розчинів. Для бінарних розчинів неелектролітів з невалентною взаємодією між молекулами для коефіцієнтів моделі Маргулеса отримано зв'язок з відповідним міжмолекулярним потенціалом за допомогою теорії збурень [3].

В роботах [4] та [5] було отримано загальний вираз для рівняння дифузії та обчислено концентраційну залежність коефіцієнта дифузії, а та-

кож проведено дослідження вироблення ентропії в обмежених системах за наявності процесів дифузії в рамках лінійної термодинаміки незворотних процесів. Крім того, розглянуто загальне рівняння для швидкості вироблення ентропії за наявності процесів дифузії, також побудовано модель, яка описує вироблення ентропії в плоскопаралельному шарі з осмотичними граничними умовами.

Загальне рівняння дифузії системи з хімічними реакціями [4]:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = & \operatorname{div} \left( \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n L_{ki} \left[ v_i \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left( \frac{\delta_{ij}}{c_i} + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right) \right] \nabla c_j \right) + \operatorname{div} (D_k \nabla c_k) - \rho \mathbf{v} \cdot \nabla c_k + \\ & + \operatorname{div} \left( \sum_{i=1}^n L_{ki} v_i \frac{K_T}{\rho} \nabla \rho + D_T \nabla T \right) + \sum_{i=1}^r M_k \nu_{ki} J_i, \end{aligned} \quad (1)$$

де  $\rho$  – повна масова густина системи,  $t$  – час,  $M_k$  – молярна маса  $k$ -го компонента, та  $L_{ki}$  – відповідні кінетичні коефіцієнти,  $p$  – тиск,  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $\gamma_i$  – активність  $i$ -го компонента,  $v_k$  – парціальний мольний об'єм,  $D_k$  – коефіцієнт дифузії

$k$ -го компонента,  $D_T$  – коефіцієнт Соре,  $K_T$  – ізотермічний модуль стиснення,  $J_i$  – локальна швидкість  $i$ -ї хімічної реакції,  $\mathbf{v}$  – швидкість центра мас,  $\nu_k$  – стехіометричний коефіцієнт,  $r$  – кількість хімічних реакцій,  $c_k$  – концентрація відповідного компонента. Це рівняння є найбільш загальною формою рівняння дифузії за наявності хімічних реакцій та відсутності зовнішніх полів, і дозволяє розрахувати потік речовини в загальному випадку. При його використанні для конкретної моделі необхідно проводити оцінку впливу тих чи інших термодинамічних сил на процеси в системі, а після цього спростувати його, виключаючи відповідним чином доданки, якими в досліджуваній системі можна знехтувати.

У роботі [5] отримано вираз для дифузійних потоків:

$$\mathbf{J}_k = -D_k \nabla c_k - \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n L_{ki} \left[ v_i \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left( \frac{\delta_{ij}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right) \right] \nabla c_j - \sum_{i=1}^n L_{ki} v_i \frac{K_T}{\rho} \nabla \rho - D_T \nabla T, \quad (2)$$

та вираз для вироблення ентропії у випадку стаціонарної дифузії в бінарному розчині:

$$\sigma = L_1 (2k)^2 \left( \frac{dx_1}{dz} \right)^2 \left\{ \left[ \frac{1}{x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1 \right] - \frac{v_{10} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_1}{v_{20} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2} \left[ \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 - \frac{1}{1-x_1} \right] \right\}^2. \quad (3)$$

У випадку дифузії бінарного розчину всередині плоскопаралельної мембрани товщиною  $l$  знаходяться субстрат (відповідні термодинамічні змінні позначені індексом “1”), що дифундує крізь мембрану, та носій “2”, який не може виходити за межі мембрани, що зумовлює існування процесу так званої полегшеної дифузії [6], а саме, процесу, в якому субстрат з’єднується з “носієм” і комплекс субстрат–носіє здійснює транспорт субстрата через мембрану. За умови відсутності в системі градієнта температури, виходячи з (2), систему рівнянь для визначення потоку  $J_1$  можна навести

у вигляді [4]:

$$\begin{cases} J_1 = -2kL_1 \frac{dx_1}{dz} \left\{ \left[ \frac{1}{x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1 \right] + \frac{v_{10} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_1}{v_{20} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2} \left[ \frac{1}{1-x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 \right] \right\}, \\ \frac{dx_2}{dz} = -\frac{dx_1}{dz}, \\ \frac{dp}{dz} = -\frac{2kT \left[ \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 - \frac{1}{1-x_1} \right] dx_1}{v_{20} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2} \frac{dx_1}{dz}, \end{cases} \quad (4)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $v_{10}$  та  $v_{20}$  – об’єми відповідних чистих речовин розчину, що припадає на одну частинку,  $L_1$  – діагональний кінетичний коефіцієнт матриці феноменологічних коефіцієнтів  $L_{ki}$ , тобто, розглядається випадок, коли не враховуються перехресні векторні ефекти, такі як термодифузія, оскільки для рідких систем вони на кілька порядків менші за прямі ефекти.

Аналіз виразу (4) вказує на те, що обчислення потоку речовини та вироблення ентропії в бінарному розчині в плоскопаралельній порі вимагає конкретизації явного вигляду коефіцієнта активності  $\gamma_i(T, p, x_1)$ , який можна обчислити за допомогою теорії збурень в ізобарично-ізотермічному ансамблі [7], що дозволить описати термодинамічні властивості даного розчину та характер можливих хімічних реакцій.

Розглянемо вироблення ентропії в рамках запропонованого підходу для емпіричної моделі розчину Маргулеса, для якого коефіцієнти активності  $\gamma_1$  та  $\gamma_2$  згідно з [8] можна записати за допомогою виразів:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1(T, p, x_1) &= \frac{a_1(T, p)}{2} (1-x_1)^2 + \frac{a_2(T, p)}{3} (1-x_1)^3, \\ \ln \gamma_2(T, p, x_1) &= \frac{a_1(T, p) + a_2(T, p)}{2} x_1^2 - \frac{a_2(T, p)}{3} x_1^3, \end{aligned} \quad (5)$$

де  $a_1(T, p)$  та  $a_2(T, p)$  – безрозмірні величини, що залежать лише від температури та тиску розчину, і характеризують взаємодію між частинками різних компонентів. Запропоновані рівняння Маргулеса (5) дозволяють описати як симетричні, так і несиметричні моделі розчину. За допомогою моделі, що розглядається, можна описати поведінку

розчинів неелектролітів та різноманітних органічних сполук [2]. У цьому випадку система рівнянь (4) набуває вигляду

$$\left\{ \begin{aligned} J_1 &= -2kL_1 \frac{dx_1}{dz} \left\{ \left[ \frac{1}{x_1} - a_1(1-x_1) - a_2(1-x_1)^2 \right] + \right. \\ &+ \frac{v_{10} + kT \frac{(1-x_1)^2}{2} \frac{\partial a_1}{\partial p} + kT \frac{(1-x_1)^3}{3} \frac{\partial a_2}{\partial p}}{v_{20} + kT \frac{x_1^2}{2} \left( \frac{\partial a_1}{\partial p} + \frac{\partial a_2}{\partial p} \right) - kT \frac{x_1^3}{3} \frac{\partial a_2}{\partial p}} \times \\ &\times \left. \left[ \frac{1}{1-x_1} - (a_1 + a_2)x_1 + a_2x_1^2 \right] \right\}, \quad (6) \\ \frac{dx_2}{dz} &= -\frac{dx_1}{dz}, \\ \frac{dp}{dz} &= -2kT \frac{(a_1 + a_2)x_1 - a_2x_1^2 - \frac{1}{1-x_1}}{v_{20} + kT \frac{x_1^2}{2} \left( \frac{\partial a_1}{\partial p} + \frac{\partial a_2}{\partial p} \right) - kT \frac{x_1^3}{3} \frac{\partial a_2}{\partial p}} \frac{dx_1}{dz}, \end{aligned} \right.$$

що доповнюється відповідними граничними умовами:

$$\begin{cases} x_1(z=0) = x_0, \\ x_1(x=l) = x_l. \end{cases} \quad (7)$$

Проінтегрувавши перше рівняння системи (6) з граничними умовами (7), отримуємо вираз для стаціонарного потоку  $J_1$ :

$$\begin{aligned} -\frac{l}{2kL_1} J_1 &= \frac{a_1}{2} \{ (1-x_l)^2 - (1-x_0)^2 \} + \frac{a_2}{3} \{ (1-x_l)^3 - \\ &- (1-x_0)^3 \} + \frac{a_2}{3} \{ x_l^3 - x_0^3 \} - \frac{2a_1 + 5a_2}{4} \{ x_l^2 - x_0^2 \} + \\ &+ \frac{3}{4} a_2 \left( 3 + \frac{\partial a_1}{\partial p} \left( \frac{\partial a_2}{\partial p} \right)^{-1} \right) 3a_1 \{ x_l - x_0 \} + \ln \frac{x_l}{x_0} + \\ &+ A \ln \frac{1-x_l}{1-x_0} - B \ln \frac{X-x_l}{X-x_0} - \\ &- C \ln \frac{\frac{2v_{02}}{kTX \frac{\partial a_2}{\partial p}} + \left( X - \frac{3}{2} \left( \frac{\partial a_1}{\partial p} \left( \frac{\partial a_2}{\partial p} \right)^{-1} + v_1 \right) \right) x_l + x_l^2}{\frac{2v_{02}}{kTX \frac{\partial a_2}{\partial p}} + \left( X - \frac{3}{2} \left( \frac{\partial a_1}{\partial p} \left( \frac{\partial a_2}{\partial p} \right)^{-1} + 1 \right) \right) x_0 + x_0^2} - \\ &- D \operatorname{arctg} \frac{X - \frac{3}{2} \left( \frac{\partial a_1}{\partial p} \left( \frac{\partial a_2}{\partial p} \right)^{-1} + 1 \right) + 2x_l}{X_3}, \quad (8) \end{aligned}$$

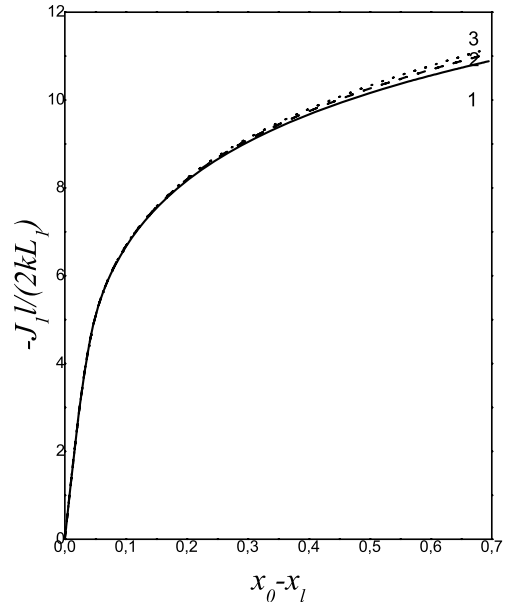


Рис. 1. Залежність нормованого потоку  $-\frac{l}{2kL_1} J_1$  від величини  $x_0 - x_l$  за різних значень відношення  $\frac{v_{10}}{v_{20}}$  для розчину Маргулеса: 1 -  $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01$ , 2 -  $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,02$ , 3 -  $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,5$ ,  $a_1 = 3$ ,  $a_2 = 6$ ,  $T = 300$  К,  $v_{10} = 3,8 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>. На правій границі мембрани задано  $x_l = 5 \cdot 10^{-1}$

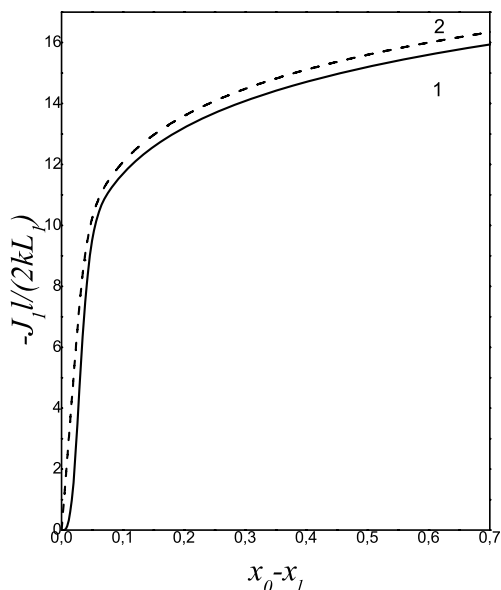
де

$$\begin{aligned} X &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial a_1}{\partial p} \left( \frac{\partial a_2}{\partial p} \right)^{-1} + 1 \right) + \\ &+ \left\{ \frac{3}{2} \frac{v_{20}}{kT} \left( \frac{\partial a_2}{\partial p} \right)^{-1} + \frac{\left( \frac{\partial a_1}{\partial p} \left( \frac{\partial a_2}{\partial p} \right)^{-1} + 1 \right)^3}{8} + \right. \\ &+ \left. \left\{ \frac{3}{8} \frac{v_{20}}{kT} \left( \frac{\partial a_2}{\partial p} \right)^{-1} \left( \frac{\partial a_1}{\partial p} \left( \frac{\partial a_2}{\partial p} \right)^{-1} + 1 \right)^2 + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{9}{4} \left( \frac{v_{20}}{kT} \right)^2 \left( \frac{\partial a_2}{\partial p} \right)^{-2} \right\}^{1/2} \right\}^{1/3}, \quad (9) \end{aligned}$$

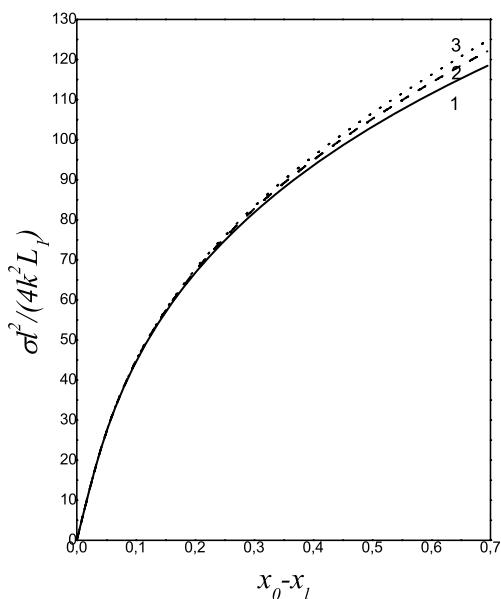
а величини  $A$ ,  $B$ ,  $C$  та  $D$  виражаються через параметри розчину та чистої речовини ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\frac{\partial a_1}{\partial p}$ ,  $\frac{\partial a_2}{\partial p}$  та  $v_{10}$ ,  $v_{20}$ ).

Вирази (3) та (7) дозволяють визначити вироблення ентропії у випадку розчину Маргулеса.

На рис. 1 наведено залежності нормованого потоку речовини, що дифундує крізь мембрану, від різниці концентрацій на границях системи  $x_0 - x_l$  за різних значень співвідношення парціальних об'ємів компонентів розчину при однакових значеннях



**Рис. 2.** Залежність нормованого потоку  $-\frac{l}{2kL_1} J_1$  від величини  $x_0 - x_l$  за різних значень  $a_1$  та  $a_2$  для розчину Маргулеса: 1 -  $a_1 = 3, a_2 = 6$ , 2 -  $a_1 = 5, a_2 = 9$ ,  $T = 300$  К,  $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01, v_{10} = 3,8 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>. На правій границі мембрани задано  $x_l = 5 \cdot 10^{-3}$



**Рис. 3.** Залежність нормованого вироблення ентропії  $\frac{l^2}{(2k)^2 L_1} \sigma$  від величини  $x_0 - x_l$  за різних значень відношення  $\frac{v_{10}}{v_{20}}$  для розчину Маргулеса: 1 -  $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01$ , 2 -  $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,2$ , 3 -  $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,5$ ,  $a_1 = 3, a_2 = 6$ ,  $T = 300$  К,  $v_{10} = 3,8 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>. На правій границі мембрани задано  $x_l = 5 \cdot 10^{-3}$

ннях величин  $a_1$  та  $a_2$ , а на рис. 2 наведено залежність нормованого дифузійного потоку від величини  $x_0 - x_l$  за різних значень величин  $a_1$  та  $a_2$ .

Аналіз представлених результатів свідчить про те, що за малих значень величини  $x_0 - x_l$  спостерігається практично лінійна залежність потоку, але, за подальшого зростання  $x_0 - x_l$  залежність  $J_1(x_0 - x_l)$  суттєво відхиляється від лінійної, і має місце стабілізуючий ефект – потік починає слабо залежати від різниці концентрацій на границях системи. Наведені дані свідчать про те, що при зменшенні величини відношення парціальних мольних об'ємів речовини, що дифундує через мембрану, та розчинника спостерігається посилення стабілізуючого ефекту при збільшенні різниці концентрацій на границях мембрани.

На рис. 3 наведено залежність вироблення ентропії від різниці концентрацій на границях системи  $x_0 - x_l$  за різних значень співвідношення парціальних об'ємів компонентів розчину та для двох різних значень  $x_l$  при однакових значеннях величин  $a_1$  та  $a_2$ . Аналіз представлених результатів вказує на те, що за малих значень величини  $x_0 - x_l$  спостерігається практично квадратична залежність вироблення ентропії, проте, за подальшого зростання  $x_0 - x_l$ , залежність  $\sigma(x_0 - x_l)$  суттєво відхиляється від квадратичної, і має місце стабілізуючий ефект – вироблення ентропії починає слабше залежати від різниці концентрацій на границях системи. Такий самий ефект спостерігається і при врахуванні лише ентропійних доданків, тобто для випадку ідеального розчину [5]. Наведені дані, як і слід було чекати з аналізу отриманих для потоків результатів, свідчать про те, що при зменшенні величини відношення парціальних мольних об'ємів речовини, що дифундує через мембрану, та розчинника спостерігається незначне посилення стабілізуючого ефекту при збільшенні різниці концентрацій на границях мембрани.

Врахування в моделі розчину Маргулеса енергетичних внесків у термодинамічні потенціали при змішуванні дозволяє врахувати наявність зворотних хімічних реакцій, що є особливістю протікання процесів дифузії в біологічних системах. Наведені результати вказують на суттєву відмінність у поведінці вироблення ентропії від системи із сталим коефіцієнтом дифузії, в яких ця залежність від величини  $x_0 - x_l$  має квадратичний характер.

Крім того, аналіз наведених даних свідчить про те, що врахування енергетичних внесків у термодинамічні потенціали при змішуванні призводить до того, що потік речовини (рис. 1) та вироблення ентропії (рис. 3) починає залежати від відношення парціальних об'ємів чистих речовин  $\frac{v_{10}}{v_{20}}$  набагато слабше, ніж у випадку ідеального розчину [5]. Цей результат можна пояснити тим, що для ідеального розчину внесок у зміну термодинамічних потенціалів при змішуванні визначається виключно ентропійними ефектами, а у випадку розчину Маргулеса – як ентропійними, так і енергетичними внесками.

## 1. Висновки

1. Отримані результати вказують на існування стабілізуючого ефекту для вироблення ентропії, що змінюється в більш вузьких межах при зміні градієнта концентрації речовини, яка дифундує, у порівнянні з результатами, отриманими для сталого коефіцієнта дифузії.

2. Ентропійні внески в зміну термодинамічних потенціалів при змішуванні відіграють домінуючу роль в зміні характеру вироблення ентропії в системі, тоді як врахування енергетичних внесків (неідеальності розчину) призводить лише до незначної кількісної зміни вироблення ентропії в системі.

1. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Мир, Москва, 1964), 456 с.
2. W.M. White, *Geochemistry* (Wiley-Blackwell, Oxford, Hoboken, NY, 2012).
3. В.М. Сысоев, *Физика жидких состояний* № 8, 40 (1980).
4. Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоев, К.В. Черевко, Доп. НАНУ № 7, 67 (2012).

5. Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоев, К.В. Черевко, Доп. НАНУ № 12, 70 (2012).
6. В.А. Wittenberg, J.B. Wittenberg, and P.R.V. Caldwell, *J. Biol. Chem.* **250**, 9038 (1975).
7. В.М. Сысоев, И.А. Фахретдинов, С.Г. Шпырко, *ЖФХ* **71**, 2142 (1997).
8. В.А. Дуров, Е.П. Агеев, *Термодинамическая теория растворов* (МГУ, Москва, 1987).

Одержано 16.01.13

*Д.А. Гаврюшенко, О.В. Коробко,  
В.М. Сысоев, К.В. Черевко*

## ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ В ПРОЦЕССЕ ДИФФУЗИИ В ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ПОРЕ В СЛУЧАЕ РАСТВОРА МАРГУЛЕСА

### Резюме

В работе получено выражение для производства энтропии в случае облегченной диффузии бинарного раствора Маргулеса. Показано, что для производства энтропии существует стабилизирующий эффект за градиентом концентрации раствора. Доказано, что энтропийные вклады в изменение термодинамических потенциалов при смешивании играют ключевую роль в изменении характера производства энтропии в системе.

*D.A. Gavryushenko, O.V. Korobko,  
V.M. Sysoev, K.V. Cherevko*

## ENTROPY PRODUCTION IN THE DIFFUSION OF A MARGULES SOLUTION IN A PLANE-PARALLEL PORE

### Summary

An expression for the entropy production in the case of the facilitated diffusion of a Margules binary solution has been obtained. A stabilizing effect with respect to the solution concentration gradient was revealed. The entropy contributions to changes of the thermodynamic potentials at the mixing are found to play a dominant role in the transformation of the character of entropy production in the system.