

Д.А. ГАВРЮШЕНКО, О.В. КОРОБКО, В.М. СИСОЄВ, К.В. ЧЕРЕВКО
 Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
 (Просп. Глушкова 4, Київ 01133; e-mail: oksana2208@i.ua)

**ПРОДУКУВАННЯ ЕНТРОПІЇ В ПРОЦЕСІ
 ДИФУЗІЇ В ПЛОСКОПАРАЛЕЛЬНІЙ ПОРІ
 У ВИПАДКУ РОЗЧИНУ СКЕТЧАРДА–ХАМЕРА**

УДК 536.753

У роботі отримано вираз для продукування ентропії у випадку полегшеної дифузії бінарного розчину Скетчарда–Хамера. Показано, що для виробництва 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: розчин Скетчарда–Хамера, продукування ентропії, процес полегшеної дифузії.

Однією з основних задач термодинаміки незворотних процесів як польової теорії є визначення продукування ентропії в обмежених системах, таких як біологічні мембрани [1], в яких можуть відбуватися хімічні реакції та проходити процеси дифузії (явище полегшеної дифузії), мезооб'єкти, нанооб'єкти тощо.

Метою запропонованої роботи є визначення функції продукування ентропії для розчину Скетчарда–Хамера, тобто для розчину, що містить принаймні одну полярну компоненту [2]. Прикладом таких розчинів є частково змішувани розчини.

В роботі [3] розглянуто загальний випадок продукування ентропії в дифузійному процесі за наявності в системі хімічних реакцій, градієнтів хімічного потенціалу та відсутності зовнішніх полів. Для цього випадку отримано загальні вирази, що дозволяють обчислити потоки речовин, що дифундують, а також продукування ентропії в такій нерівноважній системі.

Для бінарного розчину у випадку, коли всередині плоскопаралельної мембрани знаходиться тільки субстрат, що дифундує крізь мембрану, та но-

сій (термодинамічні змінні позначені індексом “1” та “2” відповідно), який не може виходити за межі мембрани в стаціонарному випадку, було отримано систему рівнянь, що дозволяє обчислити потік субстрату J_1 (1). Носій в даному випадку зумовлює існування процесу так званої полегшеної дифузії [4], а саме, процесу, в якому субстрат з'єднується з “носієм”, і комплекс субстрат–носіій здійснює транспорт субстрату через мембрану (в цьому випадку його потік $J_2 = 0$):

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

де k – стала Больцмана, L_1 – діагональний елемент матриці феноменологічних кінетичних коефіцієнтів L_{ki} (рівність нулю недиагональних елементів

L_{ki} зумовлено відсутністю перехресних векторних ефектів), v_{10} та v_{20} – об'єми відповідних чистих речовин розчину, що припадають на одну частинку, γ_1 та γ_2 – коефіцієнти активності субстрату та носія відповідно, p – тиск, T – температура.

До системи (1) додаються граничні умови:

$$\begin{cases} x_1(z=0) = x_0, \\ x_1(x=l) = x_l. \end{cases} \quad (2)$$

Продуктування ентропії в даному випадку визначається за виразом:

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

Для обчислення потоку речовини та продуктування ентропії за допомогою виразів (1) та (3) необхідно конкретизувати залежність хімічного потенціалу компоненти розчину від тиску, температури та концентрації.

У даній роботі розглянемо продуктування ентропії в рамках запропонованого підходу для емпіричної моделі розчину Скетчарда-Хамера, коефіцієнти активності для якого записуються за допомогою виразів [5]:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1(T, p, x_1, x_2) &= \left(1 - \frac{v_{10}x_1}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right)^2 \times \\ &\times \left[C + 2 \frac{v_{10}x_1}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2} \left(D \frac{v_{10}}{v_{20}} - C \right) \right], \\ \ln \gamma_2(T, p, x_1, x_2) &= \left(1 - \frac{v_{20}x_2}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right)^2 \times \\ &\times \left[D + 2 \frac{v_{20}x_2}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2} \left(C \frac{v_{20}}{v_{10}} - D \right) \right], \end{aligned} \quad (4)$$

де $C(T, p)$, $D(T, p)$, $\alpha_1(T, p)$ – безрозмірні величини, що залежать лише від температури та тиску розчину, і характеризують взаємодію між частинками різних компонентів.

У цьому випадку систему рівнянь (1) можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} J_1 = -2kL_1 \frac{dx_1}{dz} &\times \\ &\times \left\{ \frac{1}{x_1} - 2 \frac{v_{10}v_{20}}{(v_{10}x_1 + v_{20}x_2)^2} - \left(1 - \frac{v_{10}x_1}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right) \times \right. \\ &\times \left[\left\{ C + 2 \frac{v_{10}x_1}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2} \left(D \frac{v_{10}}{v_{20}} - C \right) \right\} - \right. \\ &- \left. \left(1 - \frac{v_{10}x_1}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right) \left(D \frac{v_{10}}{v_{20}} - C \right) \right] - \\ &- \left[v_{10} + kT \left(1 - \frac{v_{10}x_1}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right)^2 \times \right. \\ &\times \left. \left\{ \frac{\partial C}{\partial p} + 2 \frac{v_{10}x_1}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2} \left(\frac{v_{10}}{v_{20}} \frac{\partial D}{\partial p} - \frac{\partial C}{\partial p} \right) \right\} \right] / \\ &/ \left[v_{20} + kT \left(1 - \frac{v_{20}x_2}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right)^2 \times \right. \\ &\times \left. \left\{ \frac{\partial D}{\partial p} + 2 \frac{v_{20}x_2}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2} \left(\frac{v_{20}}{v_{10}} \frac{\partial C}{\partial p} - \frac{\partial D}{\partial p} \right) \right\} \right] \times \\ &\times \left\{ 2 \frac{v_{10}v_{20}}{(v_{10}x_1 + v_{20}x_2)^2} \left(1 - \frac{v_{20}x_2}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right) \times \right. \\ &\times \left. \left[\left\{ C + 2 \frac{v_{10}x_1}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2} \left(D \frac{v_{10}}{v_{20}} - C \right) \right\} - \right. \right. \\ &- \left. \left. \left(1 - \frac{v_{20}x_2}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right) \left(C \frac{v_{20}}{v_{10}} - D \right) \right] - \frac{1}{1-x_1} \right\}, \\ \frac{dx_2}{dz} &= -\frac{dx_1}{dz}, \\ \frac{dp}{dz} &= -2kT \frac{dx_1}{dz} \left\{ 2 \frac{v_{10}v_{20}}{(v_{10}x_1 + v_{20}x_2)^2} \times \right. \\ &\times \left(1 - \frac{v_{20}x_2}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right) \times \\ &\times \left[\left\{ C + 2 \frac{v_{10}x_1}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2} \left(D \frac{v_{10}}{v_{20}} - C \right) \right\} - \right. \\ &- \left. \left(1 - \frac{v_{20}x_2}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right) \left(C \frac{v_{20}}{v_{10}} - D \right) \right] - \frac{1}{1-x_1} \right\} \times \\ &\times \left[v_{20} + kT \left(1 - \frac{v_{20}x_2}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2}\right)^2 \times \right. \\ &\times \left. \left\{ \frac{\partial D}{\partial p} + 2 \frac{v_{20}x_2}{v_{10}x_1 + v_{20}x_2} \left(\frac{v_{20}}{v_{10}} \frac{\partial C}{\partial p} - \frac{\partial D}{\partial p} \right) \right\} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Система рівнянь (5) разом з граничними умовами (2) повністю описує процес дифузії в мем-

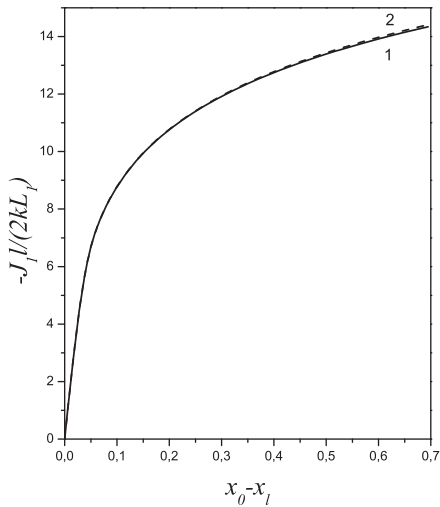


Рис. 1. Залежність нормованого потоку $-\frac{l}{2kL_1}J_1$ від величини $x_0 - x_l$ за різних значень відношення $\frac{v_{10}}{v_{20}}$ для розчину Скетчарда–Хамера: 1 – $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01$, 2 – $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,5$, $T = 300$ К, $v_{10} = 3,8 \cdot 10^{-29}$ м³, $C = 2$, $D = 0,5$. На правій границі мембрани задано $x_l = 5 \cdot 10^{-1}$

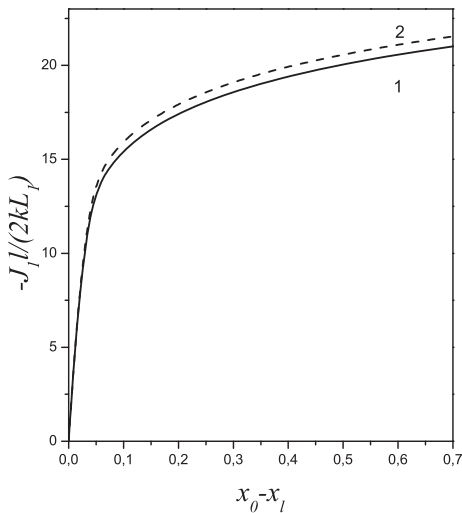


Рис. 2. Залежність нормованого потоку $-\frac{l}{2kL_1}J_1$ від величини $x_0 - x_l$ за різних значень C та D для розчину Скетчарда–Хамера: 1 – $C = 2$, $D = 0,5$, 2 – $C = 4$, $D = 1$, $T = 300$ К, $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01$, $v_{10} = 0,8 \cdot 10^{-29}$ м³. На правій границі мембрани задано $x_l = 5 \cdot 10^{-3}$

бранній системі для випадку бінарного розчину, що описується моделлю Скетчарда–Хамера.

Проінтегрувавши перше рівняння системи (5) разом з граничними умовами (2), отримаємо ви-

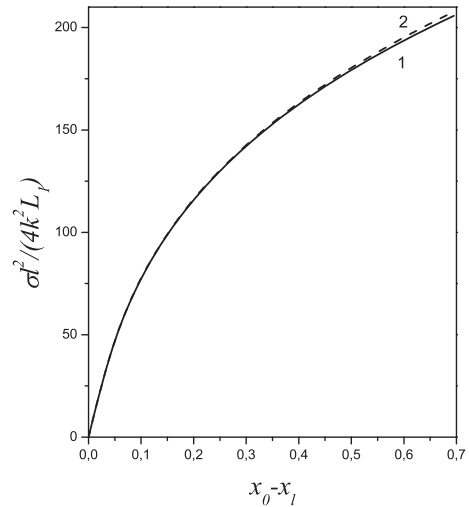


Рис. 3. Залежність нормованого виробництва ентропії $\frac{l^2}{(2k)^2L_1}\sigma$ від величини $x_0 - x_l$ за різних значень відношення $\frac{v_{10}}{v_{20}}$ для розчину Скетчарда–Хамера: 1 – $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01$, 2 – $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,5$, $T = 300$ К, $v_{10} = 3,8 \cdot 10^{-29}$ м³, $C = 2$, $D = 0,5$. На правій границі мембрани задано $x_l = 5 \cdot 10^{-1}$

раз для стаціонарного потоку J_1 :

$$\begin{aligned}
 -\frac{l}{2kL_1}J_1 = & 2 \ln \frac{x_l}{x_0} - A \ln \frac{1-x_l}{1-x_0} + B \ln \left| \frac{x_l - X_l}{x_0 - X_l} \right| + \\
 & + E \ln \frac{x_l + \frac{v_{20}}{v_{10}+v_{20}}}{x_0 + \frac{v_{20}}{v_{10}+v_{20}}} + F \ln \frac{x_l^2 + X_2x_l - X_3}{x_0^2 + X_2x_0 - X_3} + \\
 & + G (\arctg(X_4x_l + X_5) - \arctg(X_4x_0 + X_5)) + \\
 & + \left\{ \left(x_l + \frac{v_{20}}{v_{10} + v_{20}} \right)^{-1} - \left(x_0 + \frac{v_{20}}{v_{10} + v_{20}} \right)^{-1} \right\} + \\
 & + \left\{ \left(x_l + \frac{v_{20}}{v_{10} + v_{20}} \right)^{-2} - \left(x_0 + \frac{v_{20}}{v_{10} + v_{20}} \right)^{-2} \right\} + \\
 & + \left\{ \left(x_l + \frac{v_{20}}{v_{10} + v_{20}} \right)^{-3} - \left(x_0 + \frac{v_{20}}{v_{10} + v_{20}} \right)^{-3} \right\}, \quad (6)
 \end{aligned}$$

де сталі $A, B, E, F, G, H, K, R, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5$ виражаються через параметри розчину та чистої речовини ($C, P, \frac{\partial C}{\partial p}, \frac{\partial D}{\partial p}$ та v_{10}, v_{20}).

Отриманий вираз (6) для стаціонарного дифузійного потоку дозволяє за допомогою формули (3) отримати вираз для продукування ентропії в даному випадку.

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 за фіксованих значень величин C та D , а на рис. 2 зображено залежність нормованого дифузійного потоку від величини $x_0 - x_l$ за різних значень величин C та D . Також на рис. 3 наведено залежність нормованого продуктування 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 за фіксованих значень величин C та D , а на рис. 4 наведено залежність продуктування ентропії від величини $x_0 - x_l$ за різних значень величин C та D .

Аналіз представлених результатів вказує на те, що за малих значень величини $x_0 - x_l$ спостерігається практично лінійна залежність потоку J_1 та практично квадратична залежність продуктування ентропії, але за подальшого зростання $x_0 - x_l$ залежність J_1 від $x_0 - x_l$ суттєво відхиляється від лінійної й залежність $\sigma(x_0 - x_l)$ значною мірою відхиляється від квадратичної, і має місце стабілізуючий ефект – потік та ентропія починають слабко залежати від різниці концентрацій на границях системи. Наведені дані свідчать про те, що при зменшенні величини відношення парціальних об'ємів речовини, що дифундує через мембрану, та розчинника спостерігається незначне посилення стабілізуючого ефекту при збільшенні різниці концентрацій на границях мембрани. Такий самий ефект спостерігається і при врахуванні лише ентропійних доданків, тобто для випадку ідеального розчину [6].

Врахування в моделі розчину Скотчарда–Хамера енергетичних внесків у термодинамічні потенціали при змішуванні дозволяє більш адекватно, в порівнянні з ідеальним розчином, врахувати наявність зворотних хімічних реакцій, що є особливою протікання процесів дифузії в біологічних системах. Крім того, аналіз наведених даних свідчить про те, що врахування енергетичних внесків у термодинамічні потенціали при змішуванні призводить до того, що потік речовини та продуктування ентропії починає залежати від відношення парціальних об'ємів чистих речовин набагато слабше, ніж у випадку ідеального розчину. Цей результат є цілком передбачуваним, оскільки для ідеального розчину внесок у зміну термодинамічних потенціалів при змішуванні визначається виключно ен-

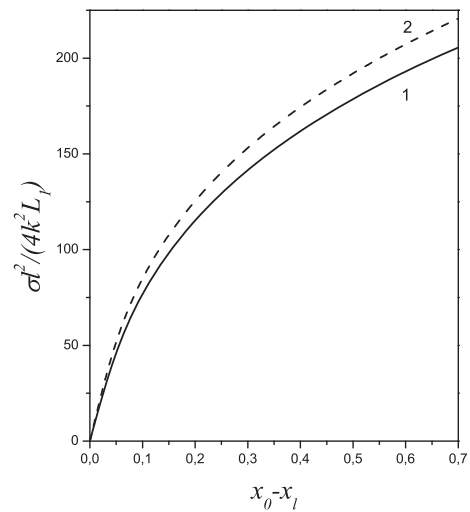


Рис. 4. Залежність нормованого виробництва ентропії $\frac{l^2}{(2k)^2 L_1} \sigma$ від величини $x_0 - x_l$ за різних значень C та D для розчину Скотчарда–Хамера: 1 – $C = 2$, $D = 0,5$, 2 – $C = 4$, $D = 1$, $T = 300$ К, $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01$, $v_{10} = 0,8 \cdot 10^{-29}$ м³. На правій границі мембрани задано $x_l = 5 \cdot 10^{-3}$

тропійними ефектами, а у випадку розчину Скотчарда–Хамера – як ентропійними, так і енергетичними, що маскує внесок суто ентропійних чинників. Зауважимо, що отримані результати з полегшеної дифузії знаходяться у якісній відповідності як до експериментальних результатів з полегшеної дифузії біологічно активних речовин, так і до теоретичних результатів, отриманих з явним врахуванням протікання зворотної хімічної реакції [7].

Важливо підкреслити, що суттєва зміна залежності виробництва ентропії у порівнянні з класичними результатами (отриманими в припущенні сталого коефіцієнта дифузії або за відсутності хімічних реакцій) характерна й для розчинів, що описуються моделлю розчину Маргулеса [8]. Врахування енергетичних внесків у цьому випадку лише згладжує залежність продуктування ентропії від відношення парціальних об'ємів чистих речовин (тобто суто ентропійних ефектів), проте суттєво не змінює характер цієї залежності.

Висновки

1. Результати, отримані для випадку неідеальних розчинів, що описуються моделлю Скотчарда–Хамера, вказують на існування стабілізуючого ефекту для продуктування ентропії в процесі по-

легшої дифузії, 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 продукування ентропії в системі, тоді як врахування енергетичних внесків (неідеальності розчину) приводить лише до незначної кількісної зміни продукування ентропії в системі.

1. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Мир, Москва, 1964).
2. G. Scatchard and W.J. Hamer, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1805 (1935).
3. Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоев, К.В. Черевко, *ДАН* № 12, 70 (2012).
4. В.А. Wittenberg, J.B. Wittenberg, and P.R.B. Caldwell, *J. Biol. Chem.* **250**, 9038 (1975).
5. В.А. Дуров, Е.П. Агеев, *Термодинамическая теория растворов* (МГУ, Москва, 1987).
6. Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, О.В. Коробко, К.В. Черевко, *ДАН* № 5, 76 (2014).
7. В.А. Wittenberg and J.B. Wittenberg, *Annu. Rev. Physiol.* **51**, 857 (1989).
8. Д.А. Гаврюшенко, О.В. Коробко, В.М. Сисоев, К.В. Черевко, *УФЖ* 989 (2013).

Одержано 24.12.2013

Д.А. Гаврюшенко,
О.В. Коробко, В.М. Сисоев, К.В. Черевко
ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ В ПРОЦЕССЕ
ДИФФУЗИИ В ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ПОРЕ
В СЛУЧАЕ РАСТВОРА СКЕТЧАРДА–ХАМЕРА

Резюме

В работе получено выражение для производства энтропии в случае облегченной диффузии бинарного раствора Скетчарда–Хамера. 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.

Д.А. Гаврюшенко,
О.В. Коробко, В.М. Сисоев, К.В. Черевко

ENTROPY PRODUCTION
BY THE DIFFUSION PROCESS
IN A PLANE-PARALLEL PORE IN THE CASE
OF SCATCHARD–HAMER SOLUTION

Summary

An expression for the entropy production in the case of facilitated diffusion in a Scatchard–Hamer binary solution has been obtained. The presence of a stabilizing effect for the entropy production with respect to the concentration gradient is shown. The entropy-driven contributions to the variation of thermodynamic potentials at the mixing are demonstrated to play the dominant role for the entropy production in the system.