



УДК 512

© 2012

Академік НАН України Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко,  
В. М. Сисоєв, К. В. Черевко

## Виробництво ентропії в обмежених системах у процесі полегшеної дифузії. Загальний вираз для потоків

*Однією з основних задач термодинаміки незворотних процесів як польової теорії є отримання концентраційної залежності інтенсивності виробництва ентропії в системі для різноманітних незворотних процесів, що в ній протікають. У роботі розглядаються особливості виробництва ентропії в обмежених системах при протіканні процесів дифузії та можливих хімічних реакцій з урахуванням концентраційної залежності коефіцієнта дифузії. Надзвичайно складним для експериментального та теоретичного вивчення є визначення виробництва ентропії в обмежених системах, таких як біологічні мембрани (в яких можуть відбуватися хімічні реакції та проходити процеси дифузії), мезооб'єкти, нанооб'єкти тощо. В роботі одержано загальний вираз для рівняння дифузії, а також обчислено концентраційну залежність коефіцієнта дифузії на основі загальних принципів нерівноважної термодинаміки, що дозволяє розглянути особливості виробництва ентропії в обмежених системах при протіканні процесів дифузії та можливих хімічних реакцій. Отриманий результат вказує на істотну залежність коефіцієнта дифузії від концентрації розчину, яка визначається, в основному, термічним рівнянням стану системи.*

**Виробництво ентропії для систем з дифузією та хімічними реакціями.** Введемо інтенсивність джерела ентропії  $\sigma$  за допомогою виразу [1]

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V d\vec{r} \sigma, \quad (1)$$

де  $d_i S/dt$  — швидкість виробництва ентропії в самій системі.

Численні експерименти вказують на те, що термодинамічні потоки є лінійними функціями термодинамічних сил для значної кількості незворотних явищ у широкому діапазоні варіації термодинамічних змінних, тому всі подальші обчислення проведемо в рамках лінійної термодинаміки незворотних процесів. Тоді в загальному випадку для  $\sigma$  можна записати вираз [1]

$$\sigma = \sum_i J_i X_i, \quad (2)$$

де  $J_k$  — декартова компонента потоку;  $X_k$  — декартова компонента відповідної термодинамічної сили.

Записуючи феноменологічні рівняння як

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (3)$$

де  $L_{ik}$  — феноменологічні коефіцієнти Онсагера, які в загальному вигляді є функціями часу  $t$  та координати  $\vec{r}$  [2], вираз (2) можна переписати у вигляді:

$$\sigma = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k. \quad (4)$$

Таким чином, у загальному випадку в лінійній термодинаміці незворотних процесів інтенсивність джерела ентропії  $\sigma$  має вигляд квадратичної форми за термодинамічними силами  $\vec{X}_k$ .

Розглянемо рідинну або газову  $n$ -компонентну систему, в якій можуть відбуватися процеси дифузії та хімічні реакції. Будемо вважати, що система знаходиться далеко від границь стійкості (тобто виключимо з розгляду область, в якій рівняння (3) стають нелокальними з пам'яттю [3, 4]). Крім того, припустимо, що на систему не діють зовнішні поля. В цьому випадку для  $\sigma$  маємо [5]:

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k T \cdot \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^n J_i \nu_{ki} \mu_k, \quad (5)$$

де  $\vec{J}_q$  — потік тепла;  $T$  — температура;  $\vec{J}_k = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v})$  — дифузійний потік відносно центра мас;  $\vec{v}$  — масова швидкість;  $\vec{v}_k$  — масова швидкість  $k$ -го компонента;  $J_i$  — локальна швидкість  $i$ -ї хімічної реакції;  $\nu_{ki}$  — стехіометричний коефіцієнт;  $r$  — кількість хімічних реакцій;  $\mu_k = \mu_k(p, T, c_1, \dots, c_{n-1})$  — хімічний потенціал  $k$ -го компонента, що є функцією тиску, температури та концентрацій  $c_k = \rho_k / \sum_{k=1}^n \rho_k$ .

Очевидно, що в цьому випадку для обчислення швидкості виробництва ентропії  $\sigma$  необхідно записати вираз для  $\vec{J}_k$ , тобто загальне рівняння дифузії. Тому в цій частині роботи зосередимося саме на отриманні загального виразу рівняння дифузії.

**Загальне рівняння дифузії.** Як відомо, загальне рівняння дифузії базується на законі збереження маси, що має вигляд

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\rho \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c_k - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k + \sum_{i=1}^r M_k \nu_{ki} J_i, \quad (6)$$

де  $\rho$  — повна масова густина системи;  $t$  — час;  $M_k$  — молярна маса  $k$ -го компонента.

Рівняння (6) слід доповнити матеріальними рівняннями замикання типу (3), які за умови відсутності зовнішніх полів встановлюють зв'язок між градієнтами хімічних потенціалів та породженими ними термодинамічними потоками. Такі співвідношення разом з рівнянням стану багатокомпонентного розчину використовують для замикання системи рівнянь термодинаміки нерівноважних процесів. Виходячи з отриманої системи рівнянь, можливо коректним чином записати рівняння дифузії, яке б враховувало всі можливі чинники, що впливають на процес дифузії.

Для дифузійних потоків  $\vec{J}_k$  можна застосувати емпіричний закон, який підтверджується методами нерівноважної статистичної механіки [2]

$$\vec{J}_k = - \sum_{i=1}^n L_{ki} \vec{\nabla} \mu_i - L_{kq} \vec{\nabla} T, \quad (7)$$

де  $L_{ki} = L_{ki}(T, \rho, c_1, \dots, c_{n-1})$  та  $L_{kq} = L_{kq}(T, \rho, c_1, \dots, c_{n-1})$  — відповідні кінетичні коефіцієнти.

В термінах змінних  $T, \rho, c_i$  вираз (7) можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} \vec{J}_k = & - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ki} \left[ \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial c_j} + \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right] \vec{\nabla} c_j - \sum_{i=1}^n L_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial \rho} \vec{\nabla} \rho - \\ & - \left[ \sum_{i=1}^n L_{ki} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + L_{kq} \right] \vec{\nabla} T. \end{aligned} \quad (8)$$

У виразі (8) для потоку  $\vec{J}_k$  коефіцієнт, що стоїть перед градієнтом концентрації  $k$ -го компонента, за визначенням є коефіцієнтом дифузії  $D_k$   $k$ -го компонента

$$D_k = \sum_{i=1}^n L_{ki} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial c_k} + \frac{\partial \mu_i}{\partial c_k} \right), \quad (9)$$

а коефіцієнт перед градієнтом температури — коефіцієнтом Сорє  $D_T$

$$D_T = \sum_{i=1}^n L_{ki} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + L_{kq}. \quad (10)$$

Залежність похідних термодинамічних величин у виразі (8) від польових змінних  $c_i, \rho, T$  може бути визначена шляхом експериментальних досліджень або теоретичних розрахунків. Так, наприклад,  $\partial \mu_i / \partial p = v_i$  — парціальний мольний об'єм, який в бінарній суміші можна визначити за відомим методом Роозебоома, а  $\partial \mu_i / \partial T = -s_i$  — парціальна мольна ентропія  $i$ -го компонента. Величини  $\partial p / \partial c_i, \partial p / \partial \rho$  та  $\partial p / \partial T$  визначаються термічним рівнянням стану багатокомпонентної системи  $p = p(c_1, \dots, c_{n-1}, \rho, T)$ . Для визначення похідних  $\partial \mu_i / \partial c_j$  можна використати загальний вираз для хімічного потенціалу:

$$\mu_i(T, \rho, c_1, \dots, c_n) = \mu_{i0}(T, \rho) + kT \ln c_i \gamma_i(T, \rho, c_1, \dots, c_n), \quad (11)$$

де  $\mu_{i0}$  — хімічний потенціал речовини без домішок;  $\gamma_i$  — активність  $i$ -го компонента.

Таким чином, для коефіцієнта дифузії  $D_k$  можна записати

$$D_k = \sum_{i=1}^n L_{ki} \left[ v_i \frac{\partial p}{\partial c_k} + kT \left( \frac{\delta_{ik}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_k} \right) \right], \quad (12)$$

тому вираз для потоку  $\vec{J}_k$  (8) можна переписати в остаточному вигляді

$$\begin{aligned} \vec{J}_k = & - D_k \vec{\nabla} c_k - \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n L_{ki} \left[ v_i \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left( \frac{\delta_{ij}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right) \right] \vec{\nabla} c_j - \sum_{i=1}^n L_{ki} v_i \frac{K_T}{\rho} \vec{\nabla} \rho - \\ & - D_T \vec{\nabla} T. \end{aligned} \quad (13)$$

Очевидно, що у виразі (13) перший доданок відповідає закону Фіка з  $D_k = D_k(T, \rho, c_i)$ .

Підставляючи остаточний вираз для потоку (13) в закон збереження маси у вигляді (6), отримуємо загальне рівняння дифузії в системі з хімічними реакціями:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = & \operatorname{div} \left( \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n L_{ki} \left[ v_i \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left( \frac{\delta_{ij}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right) \right] \vec{\nabla} c_j \right) + \\ & + \operatorname{div} (D_k \vec{\nabla} c_k) - \rho \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c_k + \operatorname{div} \left( \sum_{i=1}^n L_{ki} v_i \frac{K_T}{\rho} \vec{\nabla} \rho + D_T \vec{\nabla} T \right) + \sum_{i=1}^r M_k \nu_{ki} \vec{J}_i. \end{aligned} \quad (14)$$

Рівняння (14) є найбільш загальною формою рівняння дифузії за умови 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 або інших термодинамічних сил на процеси в системі, а після цього спростувати його, виключаючи відповідним чином доданки, якими в досліджуваній системі можна знехтувати.

Оскільки отриманий вираз (5) для виробництва ентропії містить формулу для потоку речовини, що дифундує, обчислимо цей потік для модельної системи, використовуючи одержаний вираз (14).

**Стаціонарна дифузія в плоскопаралельній порі.** Застосуємо отримане загальне рівняння (13) для опису процесу дифузії в мембранній системі. Під мембраною розумітимемо плоскопаралельний шар речовини, обмежений напівпроникними стінками. В такій системі можливе протікання зворотних хімічних реакцій, проте, на відміну від підходу, розвиненого Маррі та Уїттенбергом [6], інформацію про ці реакції врахуємо за допомогою коефіцієнта активності  $\gamma$ , що дозволить не розглядати в явному вигляді доданок виразу (5)  $\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^n J_i \nu_{ki} \mu_k$  [7].

Історично в термодинаміці незворотних процесів прийнято використовувати масову концентрацією  $k$ -го компонента  $c_k$ . Надалі зручніше використовувати концентрацію речовини в мольних долях  $x_k = \left( N_A m / \left( M_k \sum_{i=1}^n N_i \right) \right) c_k$ , де  $N_i$  — кількість частинок  $i$ -го компонента;  $m$  — повна маса системи.

Розглянемо процес дифузії в плоскопаралельній мембрані товщиною  $l$ , обмеженій напівпроникними стінками, між якими знаходиться  $n$ -компонентний розчин, при відсутності градієнта температури. Введемо систему координат таким чином, щоб вісь  $Oz$  була перпендикулярна поверхням, які обмежують систему, причому ці поверхні мають координати 0 та  $l$ . У стаціонарному випадку

$$\frac{dJ_1}{dt} = 0. \quad (15)$$

Крізь мембрану дифундує лише одна компонента розчину, позначимо її відповідні термодинамічні змінні індексом 1. Оскільки всі інші компоненти розчину весь час залишаються в мембрані, то їх потоки тотожно дорівнюють нулю. Крім того, вважатимемо, що в системі підтримується градієнт концентрації першої компоненти, а саме, на границях системи

концентрація субстрату підтримуються сталою, і граничні умови мають вигляд:

$$\begin{cases} x_1(z=0) = x_0, \\ x_1(x=l) = x_l, \end{cases} \quad (16)$$

причому  $x_0 > x_l$ ,  $x_l \neq 0$ .

Стаціонарність процесу дифузії дозволяє коректним чином знизити порядок диференціального рівняння, що описує процес дифузії, на одиницю. Крім того, в запропонованій моделі можна не враховувати перехресні векторні ефекти, такі як термодифузія, оскільки для рідинних систем вони на кілька порядків менші за прямі ефекти [8]. В цьому випадку процес дифузії протікає виключно за рахунок градієнтів хімічних потенціалів компонентів, тому в матриці феноменологічних коефіцієнтів  $L_{ik}$  можна знехтувати всіма недіагональними елементами, а діагональні позначити  $L_i$ .

Оскільки дифузія розглядається на мембрані з напівпроникними стінками, то в такій системі обов'язково повинні виникати осмотичні явища, тобто необхідно враховувати зміну хімічних потенціалів залежно від тиску, що було раніше відзначено в роботі [9]. Вказані осмотичні явища (а саме, градієнт тиску, що виникає в системі) дозволяють пояснити механізм відсутності дифузії речовин, що знаходяться між напівпроникними стінками мембрани, за умови наявності між ними градієнта концентрації.

Таким чином, рівняння для потоків  $J_k$ , що описують процес дифузії (13), в рамках запропонованої моделі набувають вигляду [10]:

$$\begin{cases} J_1 = -\frac{L_1}{T} \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_i} \right) \frac{dx_i}{dz} + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right) \frac{dp}{dz} \right], \\ \dots, \\ 0 = -\frac{L_m}{T} \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \mu_n}{\partial x_i} \right) \frac{dx_i}{dz} + \left( \frac{\partial \mu_n}{\partial p} \right) \frac{dp}{dz} \right], \\ 0 = \frac{d}{dz} \sum_{i=1}^m x_i. \end{cases} \quad (17)$$

За умови відомого зв'язку між хімічними потенціалами та концентраціями і тиском розв'язок системи (17) однозначно описує процес дифузії.

Розв'язавши відносно  $dx_i/dz$ , де  $i = 2, \dots, m$ , допоміжну систему алгебраїчних рівнянь, утворену системою (17) без першого рівняння, отримаємо систему

$$\begin{cases} J_1 = -\frac{L_1}{T} \frac{dx_1}{dz} \left( \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right) + \sum_{i=2}^n \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_i} \right) \frac{\Delta_i}{\Delta} + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right) \frac{\Delta_p}{\Delta} \right), \\ \frac{dx_2}{dz} = \frac{\Delta_2}{\Delta} \frac{dx_1}{dz}, \\ \dots \\ \frac{dx_n}{dz} = \frac{\Delta_n}{\Delta} \frac{dx_1}{dz}, \\ \frac{dp}{dz} = \frac{\Delta_p}{\Delta} \frac{dx_1}{dz}, \\ 0 = \frac{dx_1}{dz} \left( 1 + \frac{\Delta_2}{\Delta} + \dots + \frac{\Delta_n}{\Delta} \right), \end{cases} \quad (18)$$

де  $\Delta$  — головний визначник відповідної допоміжної системи

$$\Delta = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right) & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_3}\right) & \cdots & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_2}\right) & \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_3}\right) & \cdots & \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial p}\right) \\ 1 & 1 & \cdots & 0 \end{vmatrix}, \quad (19)$$

$\Delta_i$  та  $\Delta_p$  — допоміжні визначники допоміжної системи

$$\Delta_i = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right) & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_3}\right) & \cdots & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_{i-1}}\right) & -\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right) & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_{i+1}}\right) & \cdots & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_n}\right) & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_2}\right) & \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_3}\right) & \cdots & \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_{i-1}}\right) & -\left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_1}\right) & \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_{i+1}}\right) & \cdots & \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_n}\right) & \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial p}\right) \\ 1 & 1 & \cdots & 1 & -1 & 1 & \cdots & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad (20)$$

$$(i = 2, \dots, n),$$

$$\Delta_p = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right) & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_3}\right) & \cdots & -\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_2}\right) & \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_3}\right) & \cdots & -\left(\frac{\partial \mu_n}{\partial x_1}\right) \\ 1 & 1 & \cdots & -1 \end{vmatrix}. \quad (21)$$

Застосувавши для обчислення похідних  $\partial \mu_i / \partial x_j$  формулу (11), перепишемо (18) в остаточному вигляді [11]

$$\left\{ \begin{array}{l} J_1 = -\frac{L_1}{T} kT \frac{dx_1}{dz} \left\{ \left[ \frac{1}{\gamma_1} \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{x_1} \right] + \sum_{i=2}^m \frac{1}{\gamma_1} \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_i} \right) \frac{\Delta_i}{\Delta} + \left[ v_{10} + \frac{1}{\gamma_1} \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial p} \right) \right] \frac{\Delta_p}{\Delta} \right\}, \\ \frac{dx_2}{dz} = \frac{\Delta_2}{\Delta} \frac{dx_1}{dz}, \\ \cdots \\ \frac{dx_m}{dz} = \frac{\Delta_m}{\Delta} \frac{dx_1}{dz}, \\ \frac{dp}{dz} = \frac{\Delta_p}{\Delta} \frac{dx_1}{dz}, \\ 0 = \frac{dx_1}{dz} \left( 1 + \frac{\Delta_2}{\Delta} + \cdots + \frac{\Delta_m}{\Delta} \right), \end{array} \right. \quad (22)$$

де  $v_{i0} = (\partial \mu_{i0} / \partial p)_{T, x_1, \dots, x_n}$  — об'єм рідини, що припадає на одну частинку.

Розглянемо випадок, коли дифузія відбувається в бінарному розчині рідин. В цьому випадку всередині мембрани знаходяться тільки субстрат, що дифундує крізь мембрану, та носій, який зумовлює існування процесу так званої полегшеної дифузії [12]. Тоді

$$\Delta = -\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right), \quad \Delta_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right), \quad \Delta_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right) - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right). \quad (23)$$

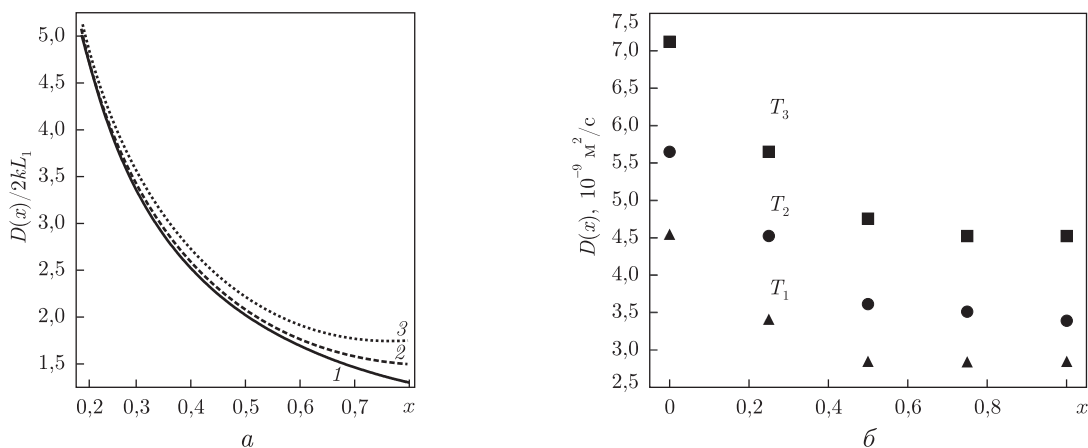


Рис. 1. Концентраційна залежність: *a* — нормованого коефіцієнта дифузії для ідеального розчину при різних значеннях співвідношення  $v_{10}/v_{20}$ : 1 —  $v_{10}/v_{20} = 10^{-2}$ ; 2 —  $v_{10}/v_{20} = 5 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $v_{10}/v_{20} = 10^{-1}$  — теоретичні дані; *b* — коефіцієнта дифузії в бінарному розчині толуол-н-гексан при різних температурах, визначена в експерименті [13]

Враховуючи вираз для хімічного потенціалу (11), систему (22) можна остаточно записати у вигляді

$$\left\{ \begin{array}{l} J_1 = -2kL_1 \frac{dx_1}{dz} \left\{ \left[ \frac{1}{x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1 \right] + \frac{v_{10} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_1}{v_{20} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2} \left[ \frac{1}{1-x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 \right] \right\}, \\ \frac{dx_2}{dz} = -\frac{dx_1}{dz}, \\ \frac{dp}{dz} = -\frac{2kT \left[ \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 - \frac{1}{1-x_1} \right]}{v_{20} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2} \frac{dx_1}{dz}. \end{array} \right. \quad (24)$$

Порівняємо перше рівняння системи (24) із законом Фіка (див. перший доданок формули (13)). Тоді для коефіцієнта дифузії  $D(T, p, x_1)$  в даному випадку можна записати:

$$D(T, p, x_1) = 2kL_1 \left\{ \left[ \frac{1}{x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1 \right] + \frac{v_{10} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_1}{v_{20} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2} \left[ \frac{1}{1-x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 \right] \right\}. \quad (25)$$

Отримана формула для коефіцієнта дифузії вказує на його істотну залежність від термодинамічних параметрів системи та термічного рівняння стану системи. Важливо відзначити, що ця залежність є істотною навіть у випадку врахування виключно ентропійних внесків у термодинамічний потенціал бінарного розчину. Це добре видно, зокрема, з аналізу даних на рис. 1, *a*, де наведено концентраційну залежність знерозміреного коефіцієнта дифузії  $D/(2kL_1)$  для ідеального розчину при різних значеннях співвідношення  $v_{10}/v_{20}$ . Як випливає з рис. 1, навіть для ідеального розчину спостерігається значна концентраційна залежність коефіцієнта дифузії (зменшення в обраному діапазоні концентрацій в  $\approx 5$  разів).

На рис. 1, б зображено експериментальну концентраційну залежність коефіцієнта дифузії в бінарному розчині [13]. Порівняння даних показує якісний збіг виміряної експериментально та обчисленої теоретично концентраційної поведінки коефіцієнта дифузії.

Отримана формула для коефіцієнта дифузії вказує на його істотну залежність від концентрації розчину, що визначається, в основному, термічним рівнянням стану системи. Крім того, використовуючи перше рівняння системи (22), можна проводити обчислення потоку речовини та виробництва ентропії в бінарному розчині у плоскопаралельній порі, конкретизувавши за допомогою коефіцієнта активності характер взаємодії між частинками розчину (тобто тип розчину) та характер можливих хімічних реакцій.

1. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. – Москва: Мир, 1964. – 456 с.
2. *Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Ренке Г.* Статистическая механика неравновесных процессов. Т. 2. – Москва: Физматлит, 2002. – 296 с.
3. *Сысоев В. М., Чалый А. В.* Корреляционные функции и динамический структурный фактор неізотропной среды вблизи критической точки. Ч. I // Теор. мат. физ. – 1974. – **19**, № 2. – С. 283–288.
4. *Сысоев В. М., Чалый А. В.* Корреляционные функции и динамический структурный фактор неізотропной среды вблизи критической точки. Ч. II. Классическая жидкость в гравитационном поле // Там же. – 1976. – **26**, № 1. – С. 126–136.
5. *Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоев В. М.* Нерівноважна термодинаміка. Ч. I. Рівняння дифузії. – Київ: ВЦ «Київ. ун-т», 2003. – 14 с.
6. *Wittenberg B. A., Wittenberg J. B.* Facilitated oxygen diffusion by oxygen carriers // Oxygen and Living Processes / Ed. D. L. Gilbert. – New York: Springer, 1981. – P. 177–179.
7. *Cherevko K. V., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M.* The influence of the chemical reactions on the diffusion phenomena in the cylindrical systems bounded with the membranes // J. Mol. Liquids. – 2006. – **127**, No 1–3. – P. 71–72.
8. *Sundaram N., Peppas N. A.* Friction coefficient analysis of multicomponent solute transport through polymer membranes // J. Appl. Polym. Sci. – 1996. – **60**. – P. 95–101.
9. *Cherevko K. V., Gavryushenko D. A., Kulyk J. V., Sysoev V. M.* Stationary diffusion in the membrane systems with the ongoing reversible chemical reactions // J. Mol. Liquids. – 2005. – **120**, No 1–3. – P. 71–74.
10. *Гаврюшенко Д. А., Каліхман К. Г., Сисоев В. М., Черевко К. В.* Полегшена дифузія субстратів крізь мембрану: пряма та обернена задачі // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Фізика. – 2008. – **8–9**. – С. 14–18.
11. *Cherevko K. V., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M.* The influence of the chemical reactions on the diffusion phenomena in the cylindrical systems bounded with the membrane // Physics of liquid matter: modern problems: Proc. Int. conf., Kyiv, 2005. – Kyiv, 2005. – P. 71–72.
12. *Wittenberg B. A., Wittenberg J. B., Caldwell P. R. B.* Role of myoglobin in the oxygen supply to red skeletal muscle // J. Biol. Chem. – 1975. – **250**. – P. 9038–9043.
13. *Afzal A. M., Dymond J. H.* Transport Properties of Nonelectrolyte Liquid Mixtures. XI. Mutual Diffusion Coefficients for Toluene+n-Hexane and Toluene+Acetonitrile at Temperatures from 273 to 348 K and at Pressures up to 25 MPa // Int. J. Thermoph. – 2001. – **22**, No 3. – P. 679–700.



Академик НАН Украины Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев,  
К. В. Черевко

### **Производство энтропии в ограниченных системах в процессе облегченной диффузии. Общее выражение для потоков**

*Одной из основных задач термодинамики необратимых процессов как полевой теории является получение концентрационной зависимости интенсивности производства энтропии в системе для различных протекающих в ней необратимых процессов. В работе рассматриваются особенности производства энтропии в ограниченных системах при протекании процессов диффузии и возможных химических реакций с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Особо сложным для изучения как экспериментально, так и теоретически является производство энтропии в ограниченных системах, таких как биологические мембраны (в которых могут проходить химические реакции и протекать процессы диффузии), мезообъекты, нанообъекты и т. п. В работе получен общий вид уравнения диффузии, а также найдена концентрационная зависимость коэффициента диффузии на основе общих принципов неравновесной термодинамики, что позволяет рассматривать особенности производства энтропии в ограниченных системах при протекании процессов диффузии и возможных химических реакций. Полученный результат указывает на существенную зависимость коэффициента диффузии от концентрации раствора, которая, в основном, определяется термическим уравнением состояния системы.*

Academician of the NAS of Ukraine L. A. Bulavin, D. A. Gavryushenko,  
V. M. Sysoev, K. V. Cherevko

### **Entropy production in bounded systems in the facilitated diffusion process. General equation for flows**

*Evaluation of the entropy production intensity dependence on the concentration in different processes running in a system is one of the main tasks of the nonequilibrium thermodynamics as a field theory. Here, we focus on the peculiarities of the entropy production in the diffusion processes followed by chemical reactions in the bounded systems with regard for the diffusion coefficient dependence on the concentration. Especially difficult for investigation either experimentally or theoretically is the entropy production in the bounded systems (e. g., biological membranes with the diffusion processes followed by chemical reactions (facilitated diffusion), nanosystems, etc.) On the basis of nonequilibrium thermodynamics, we found the general diffusion equation and the diffusion coefficient dependence on the concentration. This allows investigating the peculiarities of the entropy production for bounded systems in the diffusion process that could be followed by chemical reactions. The obtained result shows the strong dependence of the diffusion coefficient on the concentration of a solution that is mainly determined by the thermic equation of state.*