

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

Дифузійні потоки та продукування ентропії в плоскопаралельній порі у випадку ідеального розчину

Отримано вирази для визначення потоку речовини, що дифундує, та продукування ентропії в плоскопаралельному шарі з осмотичними граничними умовами за наявності процесів дифузії для бінарного ідеального розчину в рамках лінійної термодинаміки незворотних процесів. Показано, що послідовне врахування залежності коефіцієнта дифузії від польових змінних призводить до істотної відмінності залежності потоку речовини та продукування ентропії в системі від значень, отриманих в рамках загальноновживаного підходу зі сталим коефіцієнтом дифузії. Якісно описано існуючі експериментальні дані з полегшеної дифузії в біологічних системах в рамках загальної теорії дифузії з урахуванням виключно ентропійних ефектів без введення штучних поправок.

Отримання концентраційної залежності продукування ентропії в обмежених системах є однією з першочергових задач термодинаміки незворотних процесів як польової теорії [1]. Актуальність поставленої задачі пояснюється, зокрема, необхідністю вміти знаходити виробництво ентропії в таких обмежених системах як біологічні мембрани, в яких можуть відбуватися хімічні реакції та проходити процеси дифузії (так зване явище полегшеної дифузії), мезооб'єкти, нанооб'єкти тощо.

Метою запропонованої роботи є визначення концентраційної залежності функції густини продукування ентропії для моделі ідеального розчину, тобто розчину, в якому внесок в зміну термодинамічних потенціалів при змішуванні обумовлений виключно ентропійними ефектами [2].

В роботі [3] отримано загальні вирази, що дозволяють обчислити потоки речовин, що дифундують при наявності в системі хімічних реакцій, градієнтів температури, хімічного потенціалу та відсутності зовнішніх полів, також розглянуто продукування ентропії у відповідній нерівноважній системі.

Для бінарного розчину у випадку, коли всередині плоскопаралельної мембрани знаходяться лише субстрат, що дифундує крізь мембрану, та носій, який спричиняє процес так званої полегшеної дифузії (в цьому випадку потік носія $J_2 = 0$), в стаціонарному випадку було отримано систему рівнянь, що дозволяє обчислити потік субстрату:

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

з граничними умовами

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

Продуктування ентропії в цьому процесі визначається виразом:

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

Потік речовини та продуктування ентропії за допомогою отриманих виразів (1) та (3) можна обчислити шляхом конкретизації залежності хімічного потенціалу компоненти розчину від тиску, температури та концентрації.

Розглянемо випадок, коли розчин є ідеальним, тобто коефіцієнт активності тотожно дорівнює одиниці ($\mu_1(T, p, x_1) = \mu_{10}(T, p) + kT \ln x_1$). В рамках цієї моделі вважається, що при змішуванні внесок ентропійних факторів у термодинамічні потенціали значно переважає над енергетичними, якими можна знехтувати. Тоді систему рівнянь (1) можна записати у вигляді:

$$\begin{cases} J_1 = -2kL_1 \frac{dx_1}{dz} \left\{ \frac{1}{x_1} + \frac{v_{10}}{v_{20}} \frac{1}{1-x_1} \right\}, \\ \frac{dx_2}{dz} = -\frac{dx_1}{dz}, \\ \frac{dp}{dz} = \frac{2kT}{v_{20}} \frac{1}{1-x_1} \frac{dx_1}{dz}. \end{cases} \quad (4)$$

Система рівнянь (4) з граничними умовами (2) повністю описує процес дифузії в мембранній системі у випадку бінарного розчину, що задається моделлю ідеального розчину.

Проінтегруємо рівняння (4) з граничними умовами (2) і отримаємо вираз для стаціонарного потоку J_1 :

$$J_1 = -\frac{2kL_1}{l} \left(\ln \frac{x_l}{x_0} - \frac{v_{10}}{v_{20}} \ln \frac{1-x_l}{1-x_0} \right). \quad (5)$$

Це дозволяє записати вираз, який в неявному вигляді визначає просторову залежність концентрації $x_1(z)$:

$$\frac{1}{z} \left(\ln \frac{x_1(z)}{x_0} - \frac{v_{10}}{v_{20}} \ln \frac{1-x_1(z)}{1-x_0} \right) = \frac{1}{l} \left(\ln \frac{x_l}{x_0} - \frac{v_{10}}{v_{20}} \ln \frac{1-x_l}{1-x_0} \right). \quad (6)$$

Друге та третє рівняння системи рівнянь (4) разом з отриманим виразом (6) дозволяють знайти просторовий розподіл концентрації другого компонента бінарного розчину та тиску в системі.

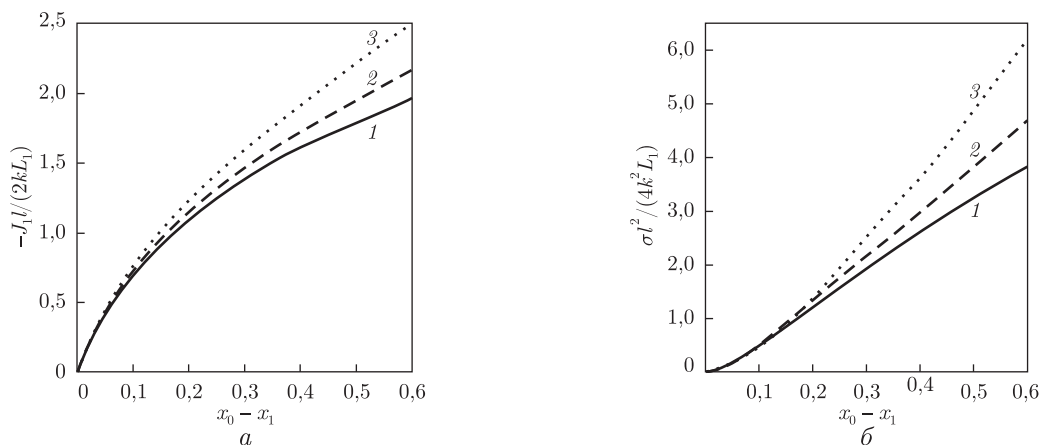


Рис. 1. Залежність нормованого потоку $-\frac{l}{2kL_1}J_1$ (а) та нормованого продукування ентропії $\frac{l^2}{(2k)^2L_1}\sigma$ (б) від величини $x_0 - x_l$ при різних значеннях відношення $\frac{v_{10}}{v_{20}}$ в рамках моделі ідеального розчину: 1 — $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01$; 2 — $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,2$; 3 — $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,5$. На правій границі мембрани задано $x_l = 10^{-1}$

На рис. 1, а та 2, а наведено залежності нормованого потоку речовини, що дифундує крізь мембрану, від різниці концентрацій на границях системи $x_0 - x_l$ при різних значеннях співвідношення парціальних об'ємів компонентів розчину та при двох різних значеннях x_l .

Наведені результати свідчать про значну нелінійність залежності потоку від величини $x_0 - x_l$. Нагадаємо, що ці результати було отримано у випадку ідеального розчину, тобто з урахуванням лише ентропійного внеску в зміну термодинамічного потенціалу при змішуванні. Підкреслимо, що одержане відхилення від лінійності зумовлене врахуванням залежності коефіцієнта дифузії від польових змінних.

Аналіз наших результатів вказує на те, що при малих значеннях величини $x_0 - x_l$ ($x_0 - x_l < 0,1$ — для даних, наведених на рис. 1, а, та $x_0 - x_l < 0,01$ — для даних, наведених на рис. 2, а) спостерігається практично лінійна залежність потоку, але зі зростанням $x_0 - x_l$ залежність $J_1(x_0 - x_l)$ істотно відхиляється від лінійної. При цьому має місце стабілізуючий ефект — потік починає слабко залежати від різниці концентрації на границях системи. Ці дані свідчать про те, що при зменшенні величини відношення парціального мольного об'єму речовини, що дифундує через мембрану, до аналогічної величини розчинника спостерігається значне посилення стабілізуючого ефекту за умови збільшення різниці концентрацій на границях мембрани.

У випадку полегшеної дифузії біологічно активної речовини через біомембрани (наприклад, кисню за допомогою гемоглобіну) відношення v_{10}/v_{20} є надзвичайно малим. Крім того, концентрація речовини, що переноситься, на правій границі системи в більшості випадків підтримується досить малою. Таким чином, біологічному транспорту відповідає перша крива на рис. 2, а. В цьому випадку у фізіологічному інтервалі зміни різниці $x_0 - x_l$ потік залишається практично сталим, що відповідає особливостям полегшеної дифузії в біологічних системах.

На рис. 3, а наведено залежність нормованого дифузійного потоку від величини $x_0 - x_l$ при $v_{10}/v_{20} = 0,01$ та нормованого дифузійного потоку у випадку сталого коефіцієнта дифузії. Як бачимо, при малих значеннях $x_0 - x_l$ спостерігається значне збільшення дифузійного потоку полегшеної дифузії: при $x_0 - x_l = 10^{-2}$ відношення потоків досягає ≈ 110 , при

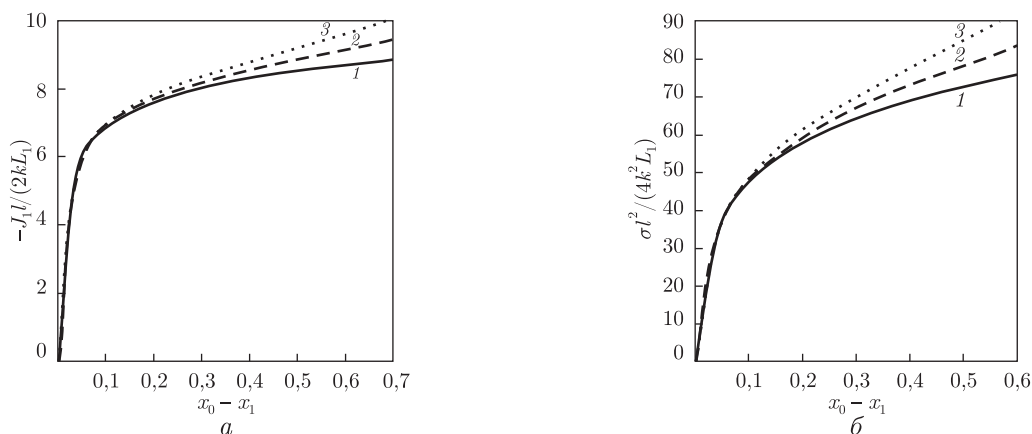


Рис. 2. Залежність нормованого потоку $-\frac{l}{2kL_1}J_1$ (а) та нормованого продукування ентропії $\frac{l^2}{(2k)^2L_1}\sigma$ (б) від величини $x_0 - x_l$ при різних значеннях відношення $\frac{v_{10}}{v_{20}}$ в рамках моделі ідеального розчину: а — 1 — $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01$; 2 — $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,5$; 3 — $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 1,0$; б — 1 — $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01$; 2 — $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,2$; 3 — $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,5$. На правій границі мембрани задано $x_l = 10^{-4}$

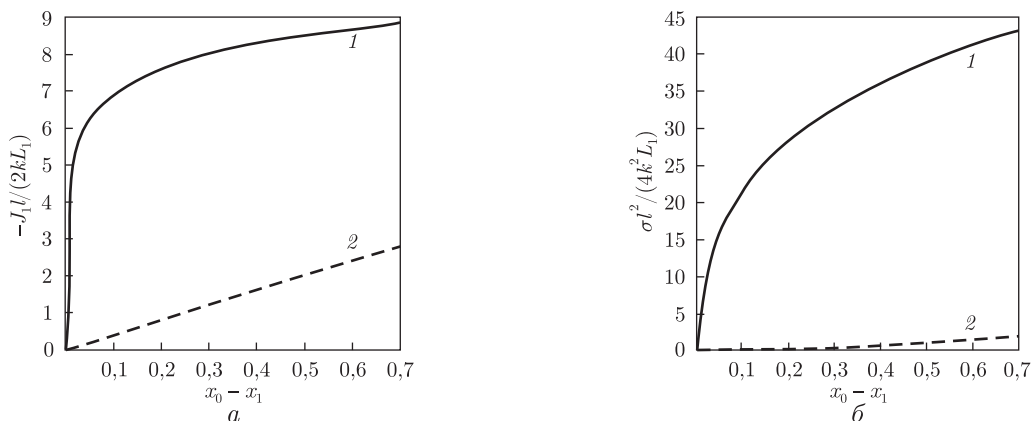


Рис. 3. Залежність нормованого дифузійного потоку (а) та нормованого продукування ентропії $\frac{l^2}{(2k)^2L_1}\sigma$ (б) від величини $x_0 - x_l$ при $\frac{v_{10}}{v_{20}} = 0,01$ в рамках моделі ідеального розчину (1) та при умові $D = \text{const}$ (2). На правій границі мембрани задано $x_l = 10^{-4}$

$x_0 - x_l = 10^{-1} \approx 15$. При подальшому збільшенні величини $x_0 - x_l$ добре проявляється стабілізуючий ефект: при зміні $x_0 - x_l$ від 0,2 до 0,7 полегшений потік зростає на $\approx 17\%$, а потік із сталим коефіцієнтом дифузії, як і слід було чекати, на $\approx 250\%$.

Отриманий вираз (5) для дифузійного потоку дозволяє за допомогою формули (3) знайти вираз для основної характеристики нерівноважного стаціонарного процесу — продукування ентропії — в даному випадку:

$$\sigma = \frac{(2k)^2 L_1}{l^2} \left(\ln \frac{x_l}{x_0} - \frac{v_{10}}{v_{20}} \ln \frac{1-x_l}{1-x_0} \right)^2. \quad (7)$$

На рис. 1, б та 2, б наведено концентраційну залежність продукування ентропії від різниці концентрацій на границях системи $x_0 - x_l$ при різних значеннях співвідношень парціаль-

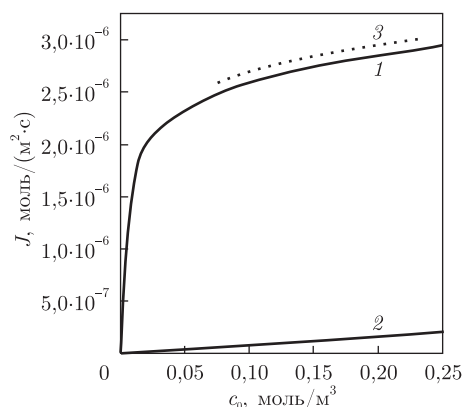


Рис. 4. Потік кисню у водному розчині гемоглобіну як функція концентрації кисню на лівій границі мембрани: 1 — полегшена дифузія за розрахунками Маррі [4]; 2 — дифузійний потік; 3 — експериментальні результати Уіттенберга [5]

них об'ємів компонентів розчину та для двох різних значень x_l . Ці результати вказують на значне відхилення від квадратичної залежності продукування ентропії від величини $x_0 - x_l$, якої слід було чекати в рамках широковживаного підходу, що базується на припущенні про незалежність коефіцієнта дифузії від польових змінних.

Аналіз результатів вказує на те, що при малих значеннях величини $x_0 - x_l$ ($x_0 - x_l < 0,1$ — для даних, наведених на рис. 1, б, та $x_0 - x_l < 0,01$ — для даних, наведених на рис. 2, б) спостерігається практично квадратична залежність продукування ентропії, проте при зростанні $x_0 - x_l$ залежність $\sigma(x_0 - x_l)$ істотно відхиляється від квадратичної, і спостерігається стабілізуючий ефект — ентропія починає слабко залежати від різниці концентрації на границях системи. Отже, при зменшенні величини відношення парціальних мольних об'ємів речовини, що дифундує через мембрану, та розчинника відбувається значне посилення стабілізуючого ефекту при збільшенні різниці концентрацій на границях мембрани.

У випадку полегшеної дифузії біологічно активної речовини через мембрани (наприклад, кисню за допомогою гемоглобіну) відношення v_{10}/v_{20} є надзвичайно малим, крім того, концентрація речовини, що переноситься, на правій границі системи в більшості випадків підтримується достатньо малою, тому біологічному транспорту відповідає перша крива на рис. 2, б. В цьому випадку в фізіологічному інтервалі зміни різниці $x_0 - x_l$ продукування ентропії також залишається практично сталим, що відповідає особливостям полегшеної дифузії в біологічних системах [5].

Рис. 3, б ілюструє залежність нормованого продукування ентропії від величини $x_0 - x_l$ при $v_{10}/v_{20} = 0,01$ та нормованого продукування ентропії для випадку сталого коефіцієнта дифузії. Як бачимо, при малих значеннях $x_0 - x_l$ спостерігається значне збільшення продукування ентропії у випадку полегшеної дифузії: при $x_0 - x_l = 10^{-2}$ відношення величин продукування ентропії досягає $\approx 1,1 \cdot 10^4$, при $x_0 - x_l = 10^{-1}$ — $\approx 5 \cdot 10^2$. При подальшому збільшенні величини $x_0 - x_l$ стабілізуючий ефект посилюється: при зміні $x_0 - x_l$ від 0,2 до 0,7 продукування ентропії при полегшеній дифузії зростає на $\approx 50\%$, а продукування ентропії із сталим коефіцієнтом дифузії, як і слід було чекати, на $\approx 1100\%$.

На рис. 4 наведено залежність повного потоку кисню у водному розчині гемоглобіну від концентрації кисню на лівій границі мембрани за умови сталої концентрації на правій границі (тобто, фактично, як функцію градієнта концентрації кисню), отриману теоретично

Маррі [4] та експериментально підтверджену Уїттенбергом [5]. Результати Маррі отримано за допомогою явного врахування протікання в системі зворотних хімічних реакцій шляхом побудови розв'язку асимптотичного розкладу в нульовому наближенні сингулярно збуреного рівняння. Як видно з порівняння отриманих результатів (див. рис. 3, *a*) з наведеними даними (див. рис. 4), запропонований підхід врахування зворотних хімічних реакцій шляхом розгляду фізико-хімічних особливостей розчину, в якому відбувається процес дифузії, дає результати, що якісно та кількісно збігаються з літературними даними, отриманими як експериментальним, так і теоретичним шляхом. Зокрема, при малих значеннях c_0 спостерігається значне збільшення дифузійного потоку полегшеної дифузії, а при збільшенні величини c_0 добре проявляється значний стабілізуючий ефект.

Таким чином, можна зробити такі висновки.

1. Визначення продукування ентропії в процесі полегшеної дифузії з урахуванням зворотних хімічних реакцій шляхом розгляду відповідних коефіцієнтів активностей розчину призводить до появи значного стабілізуючого ефекту за градієнтом концентрації речовини при продукуванні ентропії.

2. Результати, отримані для випадку ідеального розчину, вказують на існування стабілізуючого ефекту для продукування ентропії, обумовленого виключно ентропійними внесками в зміну термодинамічних потенціалів при змішуванні.

1. *de Groot C., Mazur P.* Неравновесная термодинамика. – Москва: Мир, 1964. – 456 с.
2. *Дуров В. А., Агеев Е. П.* Термодинамическая теория растворов. – Москва: Изд. Моск. гос. ун-та, 1987. – 246 с.
3. *Scatchard G., Hamer W. J.* The application of equations for the chemical potentials to partially miscible solutions // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1936. – No 353. – P. 1805–1809.
4. *Murray J. D.* On the molecular mechanism of facilitated oxygen diffusion by haemoglobin and myoglobin // *Proc. R. Soc. Lond. B.* – 1971. – **178**. – P. 95–110.
5. *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.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 13.09.2013

Академик НАН Украины Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, О. В. Коробко,
В. М. Сысоев, К. В. Червко

Диффузионные потоки и производство энтропии в плоскопараллельной поре в случае идеального раствора

Получены выражения для определения величины потока диффундирующего вещества и производства энтропии в плоскопараллельном слое с осмотическими краевыми условиями при наличии процессов диффузии для бинарного идеального раствора в рамках линейной термодинамики необратимых процессов. Показано, что последовательный учет зависимости коэффициента диффузии от полевых переменных приводит к существенному отличию зависимости потока вещества и производства энтропии в системе от значений, полученных в рамках распространенного подхода с постоянным коэффициентом диффузии. Качественно описаны существующие экспериментальные данные по облегченной диффузии в биологических системах в рамках общей теории диффузии с учетом исключительно энтропийных эффектов без введения искусственных добавок.

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

Diffusive flows and entropy production in a plane-parallel layer for the ideal solution approximation

Equations for the evaluation of the diffusive flow and the entropy production in a plane-parallel layer with the osmotic boundary condition are obtained for the case of the diffusive process in the binary ideal solutions within the irreversible thermodynamics. It is shown that the dependence of the diffusion coefficient on the field variables leads to the considerable difference between the obtained results for the diffusive flow and the entropy production and those obtained in the common approach with the constant diffusion coefficient. The experimental data for the facilitated diffusion in the biological systems are qualitatively described within the general diffusion theory with no artificial correction terms being added even for the case of considering only the entropy effects.