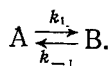


§ 2.2. СОПРЯЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим простейшую химическую реакцию вблизи равновесия [8]



Кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$\dot{c}_B = -\dot{c}_A = k_1 c_A - k_{-1} c_B. \quad (2.33)$$

Поток есть скорость реакции

$$J_{\text{хим}} = v = -\dot{c}_A = \dot{c}_B. \quad (2.34)$$

В равновесии $v = 0$, $(\dot{c}_A)_{\text{eq}} = (\dot{c}_B)_{\text{eq}} = 0$, т. е.

$$k_1 c_A^{\text{eq}} = k_{-1} c_B^{\text{eq}}.$$

Константа равновесия равна

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_B^{\text{eq}}}{c_A^{\text{eq}}}.$$

Допустим, что система неравновесна, но близка к равновесию. Тогда

$$c_A = c_A^{\text{eq}} + \alpha_A, \quad c_B = c_B^{\text{eq}} + \alpha_B,$$

причем отклонения от равновесных концентраций α малы:

$$\alpha_A \ll c_A^{\text{eq}}, \quad \alpha_B \ll c_B^{\text{eq}}.$$

Очевидно, что

$$c_A + c_B = c_A^{\text{eq}} + c_B^{\text{eq}}$$

и

$$\alpha_A + \alpha_B = 0.$$

При таких условиях

$$J_{\text{хим}} = k_1 (c_A^{\text{eq}} + \alpha_A) - k_{-1} (c_B^{\text{eq}} + \alpha_B) = \alpha_A (k_1 + k_{-1}) = k_1 \alpha_A \frac{1+K}{K}. \quad (2.35)$$

Сродство в этом случае равно

$$\mathcal{A} = \mu_A - \mu_B. \quad (2.36)$$

В равновесии $\mu_A^{\text{eq}} = \mu_B^{\text{eq}}$ и $\mathcal{A}_{\text{eq}} = 0$. Линейная термодинамика дает

$$J_{\text{хим}} = v = L \frac{\mathcal{A}}{T} = L \frac{\mu_A - \mu_B}{T}, \quad (2.37)$$

где L — феноменологический коэффициент. Пользуясь выражением для химического потенциала (2.6), находим

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \mu_A^0 + RT \ln c_A^{\text{eq}} + RT \ln \left(1 + \frac{\alpha_A}{c_A^{\text{eq}}} \right) - \\ &- \mu_B^0 - RT \ln c_B^{\text{eq}} - RT \ln \left(1 + \frac{\alpha_B}{c_B^{\text{eq}}} \right) = \\ &= RT \left[\ln \left(1 + \frac{\alpha_A}{c_A^{\text{eq}}} \right) - \ln \left(1 + \frac{\alpha_B}{c_B^{\text{eq}}} \right) \right] \approx \\ &\approx RT \left(\frac{\alpha_A}{c_A^{\text{eq}}} - \frac{\alpha_B}{c_B^{\text{eq}}} \right) = RT \frac{\alpha_A}{c_A^{\text{eq}}} \frac{1+K}{K} \end{aligned} \quad (2.38)$$

и, значит,

$$J_{\text{хим}} = \frac{LR}{c_A^{\text{eq}}} \alpha_A \frac{1+K}{K}. \quad (2.39)$$

Сравнивая (2.39) с (2.35), находим значение коэффициента L :

$$L = \frac{k_1 c_A^{\text{eq}}}{R}. \quad (2.40)$$

Так как $\frac{|\alpha_A|}{c_A^{\text{eq}}} \ll 1$ и $\frac{|\alpha_B|}{c_B^{\text{eq}}} = \frac{|\alpha_A|}{c_B^{\text{eq}}} \ll 1$, имеем

$$\frac{\alpha_A}{c_A^{\text{eq}}} \ll \frac{c_B^{\text{eq}}}{c_A^{\text{eq}}} = K.$$

Следовательно,

$$\frac{\alpha_A}{c_A^{\text{eq}}} \ll K \left(1 - \frac{\alpha_A}{c_A^{\text{eq}}} \right) \approx K$$

или

$$\frac{\alpha_A}{c_A^{\text{eq}}} \frac{1+K}{K} \ll 1,$$

т. е. согласно (2.38)

$$\frac{\mathcal{A}}{RT} \ll 1. \quad (2.41)$$

Это и есть условие близости к равновесию, эквивалентное $\alpha_A \ll c_A^{\text{eq}}$. Покажем, что из него непосредственно следует линейное соотношение (2.37). Представим скорость реакции в виде

$$v = \dot{c}_B = k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1 c_A \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_1} \frac{c_B}{c_A} \right) = k_1 c_A \left(1 - \frac{1}{K} \frac{c_B}{c_A} \right)$$

и средство — в виде (ср. (2.9))

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K}{c_A^{-1} c_B};$$

отсюда

$$\frac{c_B}{c_A} = K \exp\left(-\frac{\mathcal{A}}{RT}\right).$$

Следовательно, зависимость v от \mathcal{A} , вообще говоря, экспоненциальна:

$$J_{\text{хим}} = v = k_1 c_A \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{A}}{RT}\right)\right].$$

Однако, если справедливо условие близости к равновесию (2.41), то, ограничиваясь линейным членом в разложении в ряд экспоненты, получаем

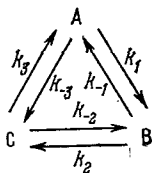
$$v = \frac{k_1 c_A}{R} \frac{\mathcal{A}}{T} = L \frac{\mathcal{A}}{T}.$$

Вблизи равновесия $c_A \approx c_A^{\text{eq}}$. Следовательно, снова имеем

$$L = \frac{k_1 c_A^{\text{eq}}}{R} = \frac{v_{\text{eq}}}{R}, \quad (2.40)$$

где v_{eq} — равновесная скорость прямой реакции $A \rightarrow B$.

Рассмотрим теперь сопряжение нескольких реакций. Допустим, что три реакции образуют цикл



Тогда имеем для потоков

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= k_1 c_A - k_{-1} c_B, \\ J_2 &= k_2 c_B - k_{-2} c_C, \\ J_3 &= k_3 c_C - k_{-3} c_A \end{aligned} \right\} \quad (2.42)$$

и для средства

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{A}_1 &= \mu_A - \mu_B, \\ \mathcal{A}_2 &= \mu_B - \mu_C, \\ \mathcal{A}_3 &= \mu_C - \mu_A = -(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2). \end{aligned} \right\} \quad (2.43)$$

Функция диссипации, выраженная через независимые переменные и умноженная на T , равна

$$\sigma T = J_1 \mathcal{A}_1 + J_2 \mathcal{A}_2 + J_3 \mathcal{A}_3 = (J_1 - J_3) \mathcal{A}_1 + (J_2 - J_3) \mathcal{A}_2. \quad (2.44)$$

Потоки $J_1 - J_3$ и $J_2 - J_3$ независимы. Имеем

$$\left. \begin{aligned} J_1 - J_3 &= L_{11} \mathcal{A}_1 + L_{12} \mathcal{A}_2, \\ J_2 - J_3 &= L_{21} \mathcal{A}_1 + L_{22} \mathcal{A}_2. \end{aligned} \right\} \quad (2.45)$$

В равновесии $\mu_A^{\text{eq}} = \mu_B^{\text{eq}} = \mu_C^{\text{eq}}$, $\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2 = 0$, $J_1 - J_3 = J_2 - J_3 = 0$ и $J_1 = J_2 = J_3 = 0$. Потоки равны нулю согласно принципу детального равновесия, из которого следует, что [9]

$$k_1 k_2 k_3 = k_{-1} k_{-2} k_{-3}. \quad (2.46)$$

Вблизи равновесия

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= k_1 \alpha_A - k_{-1} \alpha_B, \\ J_2 &= k_2 \alpha_B - k_{-2} \alpha_C, \\ J_3 &= k_3 \alpha_C - k_{-3} \alpha_A, \end{aligned} \right\} \quad (2.47)$$

и

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{A}_1 &= RT \left(\frac{\alpha_A}{c_A^{\text{eq}}} - \frac{\alpha_B}{c_B^{\text{eq}}} \right) = \frac{RT}{k_1 c_A^{\text{eq}}} (k_1 \alpha_A - k_{-1} \alpha_B), \\ \mathcal{A}_2 &= RT \left(\frac{\alpha_B}{c_B^{\text{eq}}} - \frac{\alpha_C}{c_C^{\text{eq}}} \right) = \frac{RT}{k_2 c_B^{\text{eq}}} (k_2 \alpha_B - k_{-2} \alpha_C). \end{aligned} \right\} \quad (2.48)$$

Отсюда

$$J_1 = \frac{k_1 c_A^{\text{eq}}}{RT} \mathcal{A}_1, \quad J_2 = \frac{k_2 c_B^{\text{eq}}}{RT} \mathcal{A}_2, \quad J_3 = -\frac{k_3 c_C^{\text{eq}}}{RT} (\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2);$$

следовательно,

$$\left. \begin{aligned} J_1 - J_3 &= \frac{k_1 c_A^{\text{eq}} + k_3 c_C^{\text{eq}}}{RT} \mathcal{A}_1 + \frac{k_3 c_C^{\text{eq}}}{RT} \mathcal{A}_2, \\ J_2 - J_3 &= \frac{k_3 c_C^{\text{eq}}}{RT} \mathcal{A}_1 + \frac{k_2 c_B^{\text{eq}} + k_3 c_C^{\text{eq}}}{RT} \mathcal{A}_2. \end{aligned} \right\} \quad (2.49)$$

Мы находим

$$L_{11} = \frac{k_1 c_A^{\text{eq}} + k_3 c_C^{\text{eq}}}{RT}, \quad L_{22} = \frac{k_2 c_B^{\text{eq}} + k_3 c_C^{\text{eq}}}{RT}$$

и

$$L_{12} = L_{21} = \frac{k_3 c_C^{\text{eq}}}{RT}.$$

Теорема Онзагера выполняется в условиях близости к равновесию.

Система сопряженных процессов с недиагональными коэффициентами L_{ik} должна удовлетворять условию

$$\sigma = \sum_i J_i X_i \geq 0.$$

Условие это относится к сумме в целом. Иными словами, если ее отдельные члены отрицательны, т. е. соответствующий процесс невозможен в отсутствие сопряжения, он реализуем вследствие сопряжения, когда функция диссипации положительна.

Для химической системы

$$\sigma = \sum_i v_i \frac{\mathcal{A}_i}{T} \geq 0.$$

Реакция j , для которой $v_j \mathcal{A}_j < 0$, может протекать в открытой системе в результате сопряжения, если

$$\sum_{i \neq j} v_i \mathcal{A}_i > |v_j \mathcal{A}_j|.$$

Примером реакции, не осуществимой в отсутствие сопряжения, является поликонденсация аминокислот в полипептидную цепь. Это эндергоническая реакция, сопровождаемая увеличением свободной энергии. Образование каждой пептидной связи происходит с выделением одной молекулы воды. При избытке воды в клетке должна превалировать обратная реакция гидролиза. Однако в действительности поликонденсация сопряжена с экзергонической реакцией расщепления АТФ, и функция диссипации в целом положительна (см. [1], гл. 9).

§ 2.3. СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ ЛИНЕЙНОЙ СИСТЕМЫ

Если на термодинамическую систему наложены ограничения, фиксирующие постоянные значения некоторой совокупности обобщенных сил, причем остальные обобщенные силы могут меняться, система придет в стационарное, хотя и неравновесное состояние. Очевидно, что такая ситуация может осуществиться только в открытой системе. Итак, если X_1, X_2, \dots, X_k постоянны, а $X_{k+1}, X_{k+2}, \dots, X_N$ свободно изменяются, то

$$\begin{aligned} J_i &= 0 & \text{для } i > k, \\ J_i &\neq 0 & \text{для } i \leq k. \end{aligned}$$

Энтропия такой системы не достигает максимума, и функция диссипации отлична от нуля. Допустим, что система обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией, но масса ее остается постоянной. В системе имеются тепловой поток J_T и