

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

поток вещества J_M , причем последний равен нулю:

$$\sigma = J_T X_T + J_M X_M \quad (2.50)$$

и

$$\left. \begin{aligned} J_T &= L_{11} X_T + L_{12} X_M, \\ J_M &= L_{21} X_T + L_{22} X_M = 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.51)$$

Считая фиксированной силу X_T (скажем, это фиксированная разность температур), имеем

$$\sigma = L_{11} X_T^2 + (L_{12} + L_{21}) X_T X_M + L_{22} X_M^2. \quad (2.52)$$

Дифференцируем это выражение по X_M при $X_T = \text{const}$:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_M} = 2L_{22} X_M + (L_{12} + L_{21}) X_T.$$

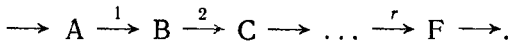
Если система близка к равновесию и выполняется теорема Онзагера, то $L_{12} = L_{21}$ и

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_M} = 2(L_{12} X_T + L_{22} X_M) = 2J_M = 0. \quad (2.53)$$

Следовательно, в стационарном состоянии, близком к равновесию, продукция энтропии σ минимальна (действительно, $\partial^2 \sigma / \partial X_M^2 = L_{22} > 0$). Это — теорема Пригожина [2, 10]. Она непосредственно связана с теоремой Онзагера и справедлива лишь в пределах применимости линейной термодинамики. Коэффициенты L_{ik} здесь независимы от X_i .

Если X_T также может изменяться произвольным образом, то $J_T = J_M = 0$, σ обращается в нуль и система достигает равновесия.

Рассмотрим открытую химическую систему. Вещество А поступает в нее извне, претерпевает ряд последовательных реакций внутри системы, и конечный продукт реакции F покидает систему [2]:



Кинетические уравнения имеют вид

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d_{\text{ex}} n_A}{dt} - v_1, \quad \frac{dn_B}{dt} = v_1 - v_2, \dots, \quad \frac{dn_F}{dt} = \frac{d_{\text{ex}} n_F}{dt} + v_r, \quad (2.54)$$

где производные с индексом «ex» характеризуют обмен с внешней средой.

В стационарном состоянии все скорости выравниваются:

$$\frac{d_{\text{ex}} n_A}{dt} = v_1 = v_2 = \dots = v_r = - \frac{d_{\text{ex}} n_F}{dt} = v, \quad (2.55)$$

и содержание всех реагентов в системе постоянно:

$$\dot{n}_\rho = 0 \quad (\rho = A, B, \dots, F).$$

Имеем

$$T\sigma = \mathcal{A}_A \frac{d_{ex} n_A}{dt} + \sum_{\rho=1}^r \mathcal{A}_\rho v_\rho + A_F \frac{d_{ex} n_F}{dt} > 0, \quad (2.56)$$

где

$$\mathcal{A}_A = \mu_A^{(1)} - \mu_A^{(2)}, \quad \mathcal{A}_F = \mu_F^{(1)} - \mu_F^{(2)},$$

верхний индекс (1) относится к системе, а (2) — к окружающей среде. В стационарном состоянии

$$T\sigma = \left(\mathcal{A}_A + \sum_{\rho} \mathcal{A}_\rho - \mathcal{A}_F \right) v = \mathcal{A}v > 0, \quad (2.57)$$

где \mathcal{A} соответствует глобальному (суммарному) процессу $A^{(2)} \rightarrow F^{(2)}$. С другой стороны, в линейной области

$$\sigma = \sum_{\rho=1}^{r+2} \sum_{\rho'=1}^{r+2} L_{\rho\rho'} \frac{\mathcal{A}_\rho}{T} \frac{\mathcal{A}_{\rho'}}{T} > 0. \quad (2.58)$$

Определение минимума (2.58) при данном значении суммарного сродства \mathcal{A} проводим с помощью множителей Лагранжа g . Про дифференцируем функцию

$$\Phi = \sum_{\rho} \sum_{\rho'} L_{\rho\rho'} \frac{\mathcal{A}_\rho}{T} \frac{\mathcal{A}_{\rho'}}{T} - 2g \sum_{\rho} \frac{\mathcal{A}_\rho}{T}$$

по \mathcal{A}_ρ/T и приравняем производную нулю. Имеем

$$\frac{\partial \Phi}{\partial (\mathcal{A}_\rho/T)} = 2 \sum_{\rho'} L_{\rho\rho'} \frac{\mathcal{A}_{\rho'}}{T} - 2g = 0.$$

Скорость $v_\rho = \sum_{\rho'} L_{\rho\rho'} (\mathcal{A}_{\rho'}/T) = g = \text{const}$. Следовательно, условие постоянства скоростей эквивалентно минимуму производства энтропии и действительно означает стационарность.

Определим теперь условия стабильности стационарного состояния. Условие минимума σ дает некий критерий эволюции, показывая, что система необходимым образом переходит в стационарное неравновесное состояние из любого близкого к нему состояния. Без ограничения общности рассмотрим случай двух сопряженных химических реакций [2]:

$$\sigma = L_{11} \left(\frac{\mathcal{A}_1}{T} \right)^2 + 2L_{12} \frac{\mathcal{A}_1}{T} \frac{\mathcal{A}_2}{T} + L_{22} \left(\frac{\mathcal{A}_2}{T} \right)^2 > 0. \quad (2.59)$$

Вычислим $\dot{\sigma}$, считая коэффициенты L_{12} постоянными:

$$\frac{1}{2} \dot{\sigma} = \left(L_{11} \frac{\mathcal{A}_1}{T} + L_{12} \frac{\mathcal{A}_2}{T} \right) \frac{d(\mathcal{A}_1/T)}{dt} + \\ + \left(L_{12} \frac{\mathcal{A}_1}{T} + L_{22} \frac{\mathcal{A}_2}{T} \right) \frac{d(\mathcal{A}_2/T)}{dt} = v_1 \frac{d(\mathcal{A}_1/T)}{dt} + v_2 \frac{d(\mathcal{A}_2/T)}{dt}. \quad (2.60)$$

В замкнутой системе \mathcal{A}_1 и \mathcal{A}_2 зависят от координат реакций ξ_1 , ξ_2 , а также от давления и температуры, которые будем считать постоянными. Тогда можно написать

$$\frac{1}{2} \dot{\sigma} = \frac{v_1}{T} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{A}_1}{\partial \xi_1} \right)_{p, T} v_1 + \left(\frac{\partial \mathcal{A}_1}{\partial \xi_2} \right)_{p, T} v_2 \right] + \\ + \frac{v_2}{T} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{A}_2}{\partial \xi_1} \right)_{p, T} v_1 + \left(\frac{\partial \mathcal{A}_2}{\partial \xi_2} \right)_{p, T} v_2 \right]. \quad (2.61)$$

Как указывалось выше, средство \mathcal{A} есть производная от свободной энергии системы по координате соответствующей реакции, взятая со знаком минус, т. е.

$$\mathcal{A}_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right)_{p, T}. \quad (2.10)$$

Следовательно, $\frac{\partial \mathcal{A}_1}{\partial \xi_2} = \frac{\partial \mathcal{A}_2}{\partial \xi_1}$, и мы получаем

$$\frac{1}{2} \dot{\sigma} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mathcal{A}_1}{\partial \xi_1} v_1^2 + 2 \frac{\partial \mathcal{A}_1}{\partial \xi_2} v_1 v_2 + \frac{\partial \mathcal{A}_2}{\partial \xi_2} v_2^2 \right) < 0. \quad (2.62)$$

Величина эта отрицательна, так как величины \mathcal{A}_i убывают с ростом ξ_i . В замкнутой системе продукция энтропии может только убывать во времени.

В открытой системе к выражению (2.62) добавляется выражение, описывающее обмен веществом с внешней средой:

$$\frac{1}{2} \dot{\sigma} = \frac{1}{2} \dot{\sigma}_i + \frac{1}{T} \sum_{\gamma} \left(v_1 \frac{\partial \mathcal{A}_1}{\partial n_{\gamma}} + v_2 \frac{\partial \mathcal{A}_2}{\partial n_{\gamma}} \right) \frac{d_{ex} n_{\gamma}}{dt}. \quad (2.63)$$

Здесь первый член всегда отрицателен, знак второго зависит от конкретной ситуации. Внутренние необратимые процессы всегда понижают скорость продукции энтропии. Из неравенства (2.62) следует, что если система достигла состояния с минимумом продукции энтропии, то она не может покинуть его спонтанно.

Дифференциал функции диссипации можно представить в виде

$$d\sigma = d_J \sigma + d_X \sigma \equiv \sum_i X_i dJ_i + \sum_i J_i dX_i. \quad (2.64)$$

При вычислении $d\sigma/dt$ по формуле (2.60) мы ограничивались $d_X \sigma/dt$, учитывая изменение во времени лишь для сил X_i (т. е.

для \mathcal{A}_i/T). Однако вследствие условия Онзагера $L_{12} = L_{21}$ в линейной области $d_X\sigma = d_J\sigma$, что нетрудно проверить. Тем самым, $d_X\sigma$ есть полный дифференциал;

$$d_X\sigma = 1/2 d\sigma \quad \text{и} \quad \frac{d_X\sigma}{dt} = 1/2 \frac{d\sigma}{dt}.$$

В стационарном состоянии, как мы видели, $\dot{\sigma} < 0$, т. е. $d_X\sigma < 0$, $d\sigma < 0$. Соответственно вариационное условие стабильности стационарного состояния состоит в том, что

$$\delta\sigma = 2\delta_X\sigma \geq 0. \quad (2.65)$$

Знак вариации σ противоположен знаку дифференциала — любая флуктуация может вызвать лишь избыточную продукцию энтропии. Допустим, что $J_M = 0$ в стационарном состоянии с фиксированными силами X_1, \dots, X_k и нефиксированными X_{k+1}, \dots, X_r . При флуктуации δX_M имеем $J_M = L_{MM}\delta X_M$, где $L_{MM} > 0$ и

$$\delta_X\sigma = J_M \delta X_M = L_{MM}(\delta X_M)^2 > 0.$$

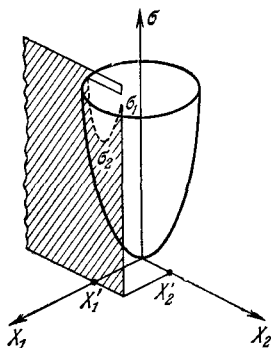
Для химической системы это условие запишется в виде

$$T\delta_X\sigma = \sum_i v_i \delta\mathcal{A}_i > 0.$$

В стационарном состоянии (индекс «st»)

$$d_X\sigma = \frac{1}{T} \sum_i v_i^{\text{st}} d\mathcal{A}_i = 0,$$

Рис. 2.1. Схема, поясняющая поведение стационарной линейной системы.



если все \mathcal{A}_i независимы. Этого всегда можно достичь образованием подходящих линейных комбинаций скоростей и значений сродства индивидуальных реакций. Следовательно, можно положить стационарные значения v_i^{st} равными нулю. Тогда получаем

$$v_i = v_i^{\text{st}} + \delta v_i = \delta v_i,$$

и условие стабильности принимает вид

$$T\delta_X\sigma = \sum_i \delta v_i \delta\mathcal{A}_i \geq 0. \quad (2.66)$$

Как мы видели (см., например, (2.52)), σ выражается квадратичной функцией от X . Представим это схематическим рис. 2.1 [8] для случая двух сил X_1 и X_2 . Если при $X_1 = \text{const}$ X_2 может варьировать, точка, изображающая σ , будет двигаться по параболе, получаемой пересечением поверхности $\sigma(X_1, X_2)$ пло-

скостью $X_1 = \text{const}$, пока она не достигнет минимума σ_2 . Если упразднены все ограничения, σ будет двигаться по поверхности до равновесной точки $\sigma = 0$.

Возвращение флуктуировавшей линейной системы в стационарное состояние, достаточно близкое к равновесию, происходит экспоненциально, без осцилляций:

$$\delta\xi = \xi(t) - \xi^{\text{st}} = (\xi(0) - \xi^{\text{st}}) \exp(-t/\tau), \quad (2.67)$$

где ξ^{st} — стационарное значение координаты реакции, τ — время релаксации.

§ 2.4. СОПРЯЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПРОЦЕССАМИ ДИФФУЗИИ

Организм, клетка — химические машины, функционирующие в результате протекания химических реакций и переноса вещества между клеткой и окружающей средой. Этот перенос имеет направленный характер, он происходит в направлении, нормальном к клеточной мембране. Соответственно поток вещества (диффузия) есть вектор.

Перенос вещества и биохимические реакции взаимосвязаны в процессах метаболизма. Эта взаимосвязь определяет, в частности, активный транспорт сквозь мембраны, рассматриваемый в следующей главе. Здесь нас интересует феноменологическое описание взаимосвязи, т. е. сопряжения химических реакций и транспорта вещества (диффузии).

Как уже сказано выше (см. стр. 57), прямое сопряжение скалярного и векторного процессов невозможно в изотропной системе в силу принципа Кюри. Невозможно оно и в анизотропных centrosymmetric системах. Однако биологические системы, в которых сопрягаются диффузия и химические реакции, а именно, мембраны, построены из хиральных молекул, лишенных центра и плоскости симметрии. В таких системах в принципе возможно прямое сопряжение, и векторные коэффициенты $L_{sv} = L_{vs}$ не обязаны равняться нулю (см. стр. 57). Теория прямого сопряжения диффузионных и химических процессов в мембранах, непосредственно учитывающая хиральность среды, пока не развита. Можно представить себе, например, транспорт неких участников реакции вдоль винтового канала, в котором расположены симметричные реакционные центры. Тогда течение реакции будет различным для веществ, поступающих с разных сторон канала. К тому же результату приводит рассмотрение модели, состоящей из симметричных каналов, в которых находятся асимметричные реакционные центры. Однако пока нет оснований утверждать, что эти эффекты значительны. Взаимосвязь химических реакций и транспорта веществ может определяться не прямым, но косвенным сопряжением, возникающим в