

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

условиях стационарности. В целом проблема требует дальнейших исследований.

В стационарном состоянии возникает связь между необратимыми процессами, которые не сопряжены непосредственно феноменологическими коэффициентами. Вернемся к примеру, рассмотренному на стр. 63. Наряду с веществами, участвующими в реакции



будем вводить в систему инертное вещество Q, в реакции не участвующее [2]. Его транспорт сопряжен, однако, с транспортом вещества A. Тогда

$$\left. \begin{aligned} T \frac{d_{ex}n_A}{dt} &= L_{11}\mathcal{A}_A + L_{12}\mathcal{A}_Q, \\ T \frac{d_{ex}n_Q}{dt} &= L_{21}\mathcal{A}_A + L_{22}\mathcal{A}_Q, \\ T \frac{d_{ex}n_F}{dt} &= L_F\mathcal{A}_F, \\ v &= L_{хим} \frac{\mathcal{A}_{хим}}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (2.68)$$

Последнее уравнение относится к химической реакции $A \rightarrow F$. Из условий стационарности находим

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d_{ex}n_A}{dt} - v = 0, \quad \frac{dn_F}{dt} = \frac{d_{ex}n_F}{dt} + v = 0, \quad \frac{dn_Q}{dt} = \frac{d_{ex}n_Q}{dt} = 0, \quad (2.69)$$

или

$$v = \frac{d_{ex}n_A}{dt} = -\frac{d_{ex}n_F}{dt}, \quad \frac{d_{ex}n_Q}{dt} = 0.$$

Следовательно,

$$\mathcal{A}_A = \frac{1}{L_{11} - (L_{12}^2/L_{22})} T v, \quad \mathcal{A}_F = -\frac{T}{L_F} v, \quad \mathcal{A}_Q = \frac{-(L_{21}/L_{22})}{L_{11} - (L_{12}^2/L_{22})} T v. \quad (2.70)$$

Сродство \mathcal{A}_Q инертной компоненты отлично от нуля и пропорционально скорости химической реакции, в которой вещество не участвует. Вследствие этой реакции возникает разность концентраций Q внутри и вне системы

$$c_Q^{(1)}/c_Q^{(2)} = K \exp(-\mathcal{A}_Q/RT). \quad (2.71)$$

Тем самым реализуется косвенное сопряжение транспорта инертного вещества и химической реакции.

Напишем функцию диссипации для системы, в которой имеется транспорт и химическая реакция (для транспорта обобщенная сила выражается через градиент химического

потенциала μ_i):

$$\sigma T = \sum_i J_i \nabla(-\mu_i) - v \sum_i v_i \mu_i, \quad (2.72)$$

и рассмотрим косвенное сопряжение в общем виде [11].

Условие непрерывности для i -й компоненты есть

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla J_i + v_i v. \quad (2.73)$$

Условие стационарности, т. е. постоянство концентрации c_i , выразится как

$$\nabla J_i = v_i v. \quad (2.74)$$

Подставляя в (2.72) это выражение, находим

$$\sigma T = -\nabla \sum_i J_i \mu_i. \quad (2.75)$$

Проинтегрируем σ для случая одномерного потока вдоль оси x . Получаем полную диссипацию на единицу площади

$$\sigma^{\text{tot}} = \int_0^{\Delta x} \sigma dx = \frac{1}{T} \sum_i (J_i(0) \mu_i(0) - J_i(\Delta x) \mu_i(\Delta x)). \quad (2.76)$$

Аналогичное интегрирование ∇J_i дает (ср. (2.74))

$$\int_0^{\Delta x} \frac{dJ_i}{dx} dx = J_i(\Delta x) - J_i(0) = v_i \int_0^{\Delta x} v dx = v_i J_{\text{хим}}^{\text{tot}}. \quad (2.77)$$

Из двух последних уравнений следует, что

$$\left. \begin{aligned} T\sigma^{\text{tot}} &= \sum_i J_i(0) [\mu_i(0) - \mu_i(\Delta x)] + J_{\text{хим}}^{\text{tot}} \sum_i [-v_i \mu_i(\Delta x)], \\ \text{или} \\ T\sigma^{\text{tot}} &= \sum_i J_i(\Delta x) [\mu_i(0) - \mu_i(\Delta x)] + J_{\text{хим}}^{\text{tot}} \sum_i [-v_i \mu_i(0)]. \end{aligned} \right\} \quad (2.78)$$

Суммы в последних членах правых частей (2.78) выражают значения сродства реакции при $x = \Delta x$ и $x = 0$ для проникающих в систему (в мембрану) компонентов. Переходя к феноменологическим уравнениям, напомним

$$\left. \begin{aligned} J_i(0) &= \sum_k L_{ik}^0 \Delta \mu_k + L_{i, \text{хим}}^0 \mathcal{A}^{\Delta x}, \\ J_{\text{хим}}^{\text{tot}} &= \sum_i L_{\text{хим}, i}^0 \Delta \mu_i + L_{\text{хим}}^0 \mathcal{A}^{\Delta x}, \end{aligned} \right\} \quad (2.79)$$

или

$$\left. \begin{aligned} J_i(\Delta x) &= \sum_k L_{ik}^{\Delta x} \Delta \mu_k + L_{i, \text{хим}}^{\Delta x} \mathcal{A}^0, \\ J_{\text{хим}}^{\text{tot}} &= \sum_i L_{\text{хим}, i}^{\Delta x} \Delta \mu_i + L_{\text{хим}}^{\Delta x} \mathcal{A}^0. \end{aligned} \right\} \quad (2.80)$$

В макроскопических (проинтегрированных) выражениях появились перекрестные макроскопические коэффициенты $L_{i, \text{хим}}^0$ или $L_{i, \text{хим}}^{\Delta x}$. Симметричны ли они? В локальных (неинтегрированных) выражениях перекрестных коэффициентов нет, так как наша система изотропна и принцип Кюри справедлив. Иными словами,

$$\left. \begin{aligned} J_i &= \sum_k l_{ik} \nabla(-\mu_k), \\ v &= l_{\text{хим}} \mathcal{A}, \end{aligned} \right\} \quad (2.81)$$

где l_{ik} — локальные феноменологические коэффициенты.

То же относится к обратным выражениям

$$\left. \begin{aligned} \nabla(-\mu_i) &= \sum_k r_{ik} J_k, \\ \mathcal{A} &= r_{\text{хим}} v = \frac{1}{l_{\text{хим}}} v. \end{aligned} \right\} \quad (2.82)$$

Установим связь между локальными и макроскопическими коэффициентами. Применяя к первому уравнению (2.82) оператор ∇ , получим

$$\nabla^2(-\mu_i) = \sum_k r_{ik} \nabla J_k.$$

Подставляя условие стационарности (2.74), находим

$$\nabla^2(-\mu_i) = \left(\sum_k v_k r_{ik} \right) v = \left(l_{\text{хим}} \sum_k v_k r_{ik} \right) \mathcal{A}. \quad (2.83)$$

Умножим обе части этого уравнения на v_i и просуммируем по i . Так как $\mathcal{A} = - \sum_i v_i \mu_i$, получаем

$$\sum_i v_i \nabla^2(-\mu_i) = \nabla^2 \mathcal{A} = \left(l_{\text{хим}} \sum_{i,k} v_i v_k r_{ik} \right) \mathcal{A}. \quad (2.84)$$

Мы получили дифференциальное уравнение для \mathcal{A} . Коэффициент, стоящий при \mathcal{A} , имеет размерность см^{-2} . Обозначим его через λ^{-2} (λ — длина релаксации). Тогда

$$\lambda^2 \nabla^2 \mathcal{A} = \mathcal{A}. \quad (2.84a)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\mathcal{A}(x) = \frac{\mathcal{A}^{\Delta x} \text{sh}(x/\lambda) + \mathcal{A}^0 \text{sh}[(\Delta x - x)/\lambda]}{\text{sh}(\Delta x/\lambda)}. \quad (2.85)$$

Для перехода к макроскопическим выражениям нужно проинтегрировать локальные соотношения. Интегрирование (2.74) от

0 до произвольной точки x дает

$$\int_0^x \frac{dJ_i}{dx} dx = J_i(x) - J_i(0) = v_i l_{\text{хим}} \int_0^x \mathcal{A} dx.$$

Подставляя сюда (2.85) и проводя интегрирование, получаем

$$J_i(x) = J_i(0) + \frac{v_i \lambda_{\text{хим}}}{\text{sh}(\Delta x / \lambda)} \left\{ \mathcal{A}^{\Delta x} \left(\text{ch} \frac{x}{\lambda} - 1 \right) - \mathcal{A}^0 \left(\text{ch} \frac{\Delta x - x}{\lambda} - \text{ch} \frac{\Delta x}{\lambda} \right) \right\}. \quad (2.86)$$

С другой стороны, согласно (2.81), левая часть этого выражения равна

$$J_i(x) = \sum_k l_{ik} (-\nabla \mu_k).$$

Подставим это выражение в (2.86) и проинтегрируем от 0 до Δx . Так как

$$-\int_0^{\Delta x} \frac{d\mu_i}{dx} dx = \mu_i(0) - \mu_i(\Delta x) = \Delta \mu_i$$

и

$$\mathcal{A}^{\Delta x} - \mathcal{A}^0 = -\sum v_i \mu_i(\Delta x) + \sum v_i \mu_i(0) = \sum v_i \Delta \mu_i,$$

то в результате интегрирования имеем

$$J_i^0 \Delta x = \sum_k \{ l_{ik} + v_i v_k \lambda_{\text{хим}} (\Delta x \text{cth}(\Delta x / \lambda) - \lambda) \} \Delta \mu_k - (v_i \lambda_{\text{хим}} \Delta x \text{th}(\Delta x / 2\lambda)) \mathcal{A}^{\Delta x}. \quad (2.87)$$

Разделим (2.87) на Δx и получим макроскопические феноменологические выражения. Введем обозначения

$$\lambda_{\text{хим}} (\text{cth}(\Delta x / \lambda) - \lambda / \Delta x) = \alpha, \quad \lambda_{\text{хим}} \text{th}(\Delta x / 2\lambda) = \beta.$$

Тогда окончательно находим

$$J_i(0) = \sum_k \left(\frac{l_{ik}}{\Delta x} + v_i v_k \alpha \right) \Delta \mu_k - v_i \beta \mathcal{A}^{\Delta x}, \quad (2.88)$$

что совпадает с (2.79), причем

$$L_{ik}^0 = \frac{l_{ik}}{\Delta x} + v_i v_k \alpha, \quad L_{i, \text{хим}}^0 = -v_i \beta. \quad (2.89)$$

Вычисление $J_{\text{хим}}^{\text{tot}}$ дает

$$\begin{aligned} J_{\text{хим}}^{\text{tot}} &= \int_0^{\Delta x} J_{\text{хим}} dx = l_{\text{хим}} \int_0^{\Delta x} \mathcal{A} dx = \\ &= \lambda_{\text{хим}} (\mathcal{A}^{\Delta x} + \mathcal{A}^0) \text{th}(\Delta x / 2\lambda) = -\sum_i v_i \beta \Delta \mu_i + 2\beta \mathcal{A}^{\Delta x}. \end{aligned} \quad (2.90)$$

Сравнивая (2.90) со вторым уравнением (2.79), находим

$$L_{\text{хим}}^0 = L_{i, \text{хим}}^0 = \nu_i \beta, \quad L_{\text{хим}}^0 = 2\beta. \quad (2.91)$$

Таким образом, макроскопические коэффициенты, характеризующие косвенное сопряжение диффузионных потоков и химической реакции, выражены через микроскопические коэффициенты. Соотношения симметрии Онзагера сохраняются. Отличие от нуля макроскопических коэффициентов определяется в случае изотропной системы условиями стационарности. Как мы увидим, косвенное сопряжение играет существенную роль в теории активного мембранного транспорта (см. гл. 3 и 6). В гл. 3 изложено также применение описанной теории косвенного сопряжения при рассмотрении так называемого облегченного транспорта, происходящего с участием молекул-переносчиков.

Косвенное сопряжение химических реакций и теплового потока рассмотрено Де Гроотом [4, 5].

§ 2.5. ПРОЦЕССЫ, УДАЛЕННЫЕ ОТ РАВНОВЕСИЯ

Изложенная феноменологическая теория неравновесных процессов справедлива, как это не раз подчеркивалось, в линейном приближении, т. е. вблизи равновесия. Для химических реакций условие близости к равновесию есть малость \mathcal{A} ($\mathcal{A} \ll RT$). Вблизи равновесия реализуются линейные соотношения между потоками и силами

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (2.12)$$

Такие уравнения верны лишь для не зависящих от времени или медленно меняющихся обобщенных сил X_k . В общем случае линейные соотношения между потоками и силами можно записать в виде [13]

$$J_i(x, t) = \sum_k \int dt' \int dx' L_{ik}(x - x', t - t') X_k(x', t'). \quad (2.92)$$

Эти соотношения применимы лишь для быстро изменяющихся во времени и пространстве сил X_k . Их справедливость была показана для ряда физических задач [13].

Соотношения (2.12) справедливы не только для термодинамических сил и потоков. В общем виде они характеризуют линейную реакцию физической системы на внешние возмущения. Так, например, речь может идти о реакции системы на внешнее электромагнитное поле. Простой частный случай такой реакции выражается законом Ома — линейной зависимостью плотности тока от напряженности поля. Построение теории линейных реак-