Индекс eq обозначает равновесную концентрацию. В состоянии равновесия

$$\mathscr{A}_{\text{eq}} = -\sum_{\gamma} \nu_\gamma \mu_\gamma^0 - RT\sum_{\gamma} \nu_\gamma \ln c_{\gamma\text{eq}} = -\sum_{\gamma} \nu_\gamma \mu_\gamma^0 - RT \ln K(p,\ T) = 0. \qquad (9.48)$$

Следовательно, сродство выражается формулой

$$\mathscr{A} = RT \ln \frac{K(p,\ T)}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_r^{\nu_r}}. \qquad (9.49)$$

С другой стороны, согласно (9.44) — (9.46)

$$\mathscr{A} = -\sum_{\gamma} \nu_\gamma \frac{\partial G}{\partial n_\gamma}.$$

Но

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_{\gamma} \frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \frac{dn_\gamma}{d\xi} = \sum_{\gamma} \frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \nu_\gamma.$$

Следовательно,

$$\mathscr{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}. \qquad (9.50)$$

## § 9.3. Сопряжение потоков

Обобщенные потоки $J_i$ зависят от обобщенных сил, и наоборот — скорость химической реакции зависит от сродства, поток тепловой энергии — от разности температур. В линейном приближении

$$J_i = \sum_{j=1}^{n} L_{ij} X_j, \quad i,\ j = 1,\ 2,\ \ldots,\ n, \qquad (9.51)$$

где $L_{ij}$ — *феноменологические коэффициенты.*

Простые примеры линейных соотношений — закон теплопроводности (поток теплоты, обобщенная сила — разность обратных температур), закон Ома (поток — электрический ток, сила — разность потенциалов), закон диффузии Фика (поток вещества, сила — разность концентраций) и т. д.

Вблизи равновесия, согласно *теореме Онзагера*, феноменологические коэффициенты $L_{ij}$ образуют симметричную матрицу, т. е.

$$L_{ij} = L_{ji}. \qquad (9.52)$$

Это положение строго следует из принципа микроскопической обратимости.

Соотношения, обратные (9.51), можно записать в виде

$$X_i = \sum_{j=1}^{n} R_{ij} J_j, \qquad (9.53)$$

причем коэффициенты $R_{ij}$ также образуют симметричную матрицу.

Вследствие того, что $\sigma \geqslant 0$, на феноменологические коэффициенты $L_{ij}$ (и соответственно $R_{ij}$) наложены определенные условия. Рассмотрим без ограничения общности случай двух сил и двух потоков:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \qquad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \tag{9.54}$$

Согласно (9.42) имеем

$$\sigma = L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})\, X_1X_2 + L_{22}X_2^2 \geqslant 0. \tag{9.55}$$

Функция диссипации $\sigma$ положительна при любых отличных от нуля значениях переменных $X_1$ и $X_2$ и обращается в нуль, лишь если $X_1 = X_2 = 0$. Следовательно,

$$L_{11} > 0, \qquad L_{22} > 0 \tag{9.56}$$

и

$$(L_{12} + L_{21})^2 < 4L_{11}L_{22}. \tag{9.57}$$

Вследствие симметрии коэффициентов, $L_{12} = L_{21}$,

$$L_{12}^2 < L_{11}L_{22}. \tag{9.57a}$$

Знак недиагонального коэффициента $L_{12}$ может быть любым. В общем случае

$$L_{jj} > 0, \; L_{ii}L_{jj} > L_{ij}^2. \tag{9.58}$$

Следует подчеркнуть, что условие $\sigma \geqslant 0$ относится к сумме $\sum\limits_i X_iJ_i$ в целом. Отдельные члены этой суммы могут быть и отрицательными. Это означает, что отдельный поток $J_i$ невозможен, так как $X_iJ_i < 0$. Иными словами, такой поток противоречил бы второму началу. Однако благодаря сопряжению с другими потоками, которым отвечают положительные значения $X_jJ_j > 0$, в открытой системе оказывается возможным поток, немыслимый в системе замкнутой. Должно лишь выполняться условие

$$\sum_{j \neq i} X_jJ_j > |X_iJ_i|.$$

Сопряжение определяется отличием от нуля недиагональных коэффициентов $L_{ij}$. Приведем пример: смесь двух газов в сосуде, стенки которого находятся при различных температурах, самопроизвольно разделяется так, что у горячей стенки больше содержание одного газа, у холодной — другого. Это явление *термодиффузии*. Поток вещества идет в направлении, противоположном направлению падения концентрации, так как он сопряжен с потоком теплоты, идущим от горячей стенки к холодной. Дефицит энтропии в одном процессе перекрывается ее избыточной продукцией в другом.

Мы видим, что продукция энтропии в открытой системе в принципе обеспечивает протекание процессов, невозможных в изолированных системах. Это положение важно для понимания биологических систем.

Потоки $J_i$ и силы $X_i$ могут быть как скалярными, так и векторными. Допустим, что имеются два потока — скалярный $J_s$ и векторный $\boldsymbol{J}_v$:

$$J_s = L_{ss}X_s + \boldsymbol{L}_{sv}\boldsymbol{X}_v, \quad \boldsymbol{J}_v = \boldsymbol{L}_{vs}X_s + \mathrm{L}_{vv}\boldsymbol{X}_v. \tag{9.59}$$

Коэффициент $L_{ss}$ есть скаляр, $\boldsymbol{L}_{sv}$ и $\boldsymbol{L}_{vs}$ — векторы, наконец,

$\mathrm{L}_{vv}$ как коэффициент пропорциональности между двумя векторами $X_v$ и $J_v$ есть тензор. Если система изотропна, то сила не может быть причиной потока, имеющего другую тензорную размерность — скаляр не может быть причиной вектора и вектор — скаляра (*принцип Кюри*). Следовательно, в этом случае $L_{sv} = L_{vs} = 0$ и

$$J_s = L_{ss}X_s, \quad J_v = \mathrm{L}_{vv}X_v.$$

Сопряжение между скалярными и векторными процессами отсутствует в изотропной системе.

Докажем это утверждение. Тензорная величина ранга $n$ преобразуется при ортогональном преобразовании координат как

$$L'_{i_1 i_2 \ldots i_n} = \sum_{j_1 j_2 \ldots j_n} U(j_1, i_1)\, U(j_2, i_2) \ldots U(j_n, i_n)\, L_{j_1 j_2 \ldots j_n},$$

где $j_k$, $i_k$ — декартовы координаты, $U(j_k, i_k)$ — элементы матрицы преобразования, определитель которой равен $\pm 1$. Если система изотропна, то она инвариантна относительно отражения в центре (инверсии), т. е. относительно преобразования $x' = -x$, $y' = -y$, $z' = -z$, которое можно записать так:

$$r' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} r \equiv Ir.$$

Если $U = I$, то тензор L преобразуется по закону

$$\mathrm{L}' = (-1)^n \mathrm{L}.$$

Но в силу инвариантности $\mathrm{L}' = \mathrm{L}$, и, следовательно, все коэффициенты при L с нечетными $n$ обращаются в нуль. В нашем случае для $\mathrm{L}_{sv}$ и $\mathrm{L}_{vs}$ имеем $n = 1$. Значит, эти коэффициенты равны нулю.

Вследствие инвариантности изотропной системы относительно вращений тензор $\mathrm{L}_{vv}$ приобретает форму

$$\mathrm{L}_{vv} = L_{vv} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

т. е. обращается в скаляр.

Если система анизотропна, но имеет центр симметрии (любые кристаллы, построенные из симметричных молекул и лишенные винтовой симметрии), то инвариантность относительно инверсии сохраняется и по-прежнему $L_{sv} = L_{vs} = 0$.

## § 9.4. Сопряжение химических реакций

Для биологии особенно важно сопряжение химических реакций друг с другом и с процессом диффузии.

Рассмотрим простейшую химическую реакцию вблизи равновесия:

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B}.$$

Кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$\dot{c}_\mathrm{B} = -\dot{c}_\mathrm{A} = k_1 c_\mathrm{A} - k_{-1} c_\mathrm{B}. \qquad (9.60)$$