

L_{sv} 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

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

Сопряжение между скалярными и векторными процессами отсутствует в изотропной системе.

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

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

где j_k, i_k — декартовы координаты, $U(j_k, i_k)$ — элементы матрицы преобразования, определитель которой равен ± 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:

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

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

$$L' = (-1)^n L.$$

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

Вследствие инвариантности изотропной системы относительно вращений тензор L_{vv} приобретает форму

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

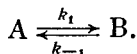
т. е. обращается в скаляр.

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:



Кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$\dot{c}_B = -\dot{c}_A = k_1 c_A - k_{-1} c_B. \quad (9.60)$$

Поток, т. е. скорость реакции, есть

$$J_{\text{хим}} = v = -\dot{c}_A = \dot{c}_B. \quad (9.61)$$

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

$$k_1(c_A)_{\text{еқ}} = k_{-1}(c_B)_{\text{еқ}}.$$

Константа равновесия равна

$$K = k_1/k_{-1} = (c_B)_{\text{еқ}}/(c_A)_{\text{еқ}}.$$

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

$$c_A = (c_A)_{\text{еқ}} + \alpha_A, \quad c_B = (c_B)_{\text{еқ}} + \alpha_B,$$

причем отклонения от равновесных концентраций α_A , α_B малы:

$$\alpha_A \ll (c_A)_{\text{еқ}}, \quad \alpha_B \ll (c_B)_{\text{еқ}}.$$

Очевидно, что

$$c_A + c_B = (c_A)_{\text{еқ}} + (c_B)_{\text{еқ}}$$

и

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

При таких условиях

$$J_{\text{хим}} = k_1((c_A)_{\text{еқ}} + \alpha_A) - k_{-1}((c_B)_{\text{еқ}} + \alpha_B) = \alpha_A(k_1 + k_{-1}) = k_1\alpha_A \frac{1+K}{K}. \quad (9.62)$$

Сродство в этом случае равно

$$\mathcal{A} = \mu_A - \mu_B. \quad (9.63)$$

В равновесии $(\mu_A)_{\text{еқ}} = (\mu_B)_{\text{еқ}}$ и $\mathcal{A} = 0$. Линейная термодинамика дает (ср. (9.45))

$$J_{\text{хим}} = v = L \frac{\mathcal{A}}{T} = L \frac{\mu_A - \mu_B}{T}, \quad (9.64)$$

где L — феноменологический коэффициент. Пользуясь выражением для химического потенциала (9.46), находим

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \mu_A^0 + RT \ln(c_A)_{\text{еқ}} + RT \ln\left(1 + \frac{\alpha_A}{(c_A)_{\text{еқ}}}\right) - \\ &\quad - \mu_B^0 - RT \ln(c_B)_{\text{еқ}} - RT \ln\left(1 + \frac{\alpha_B}{(c_B)_{\text{еқ}}}\right) = \\ &= RT \left[\ln\left(1 + \frac{\alpha_A}{(c_A)_{\text{еқ}}}\right) - \ln\left(1 + \frac{\alpha_B}{(c_B)_{\text{еқ}}}\right) \right] \approx \\ &\approx RT \left[\frac{\alpha_A}{(c_A)_{\text{еқ}}} - \frac{\alpha_B}{(c_B)_{\text{еқ}}} \right] = RT \frac{\alpha_A}{(c_A)_{\text{еқ}}} \frac{1+K}{K}, \end{aligned} \quad (9.65)$$

и, следовательно,

$$J_{\text{хим}} = \frac{LR}{(c_A)_{\text{еқ}}} \alpha_A \frac{1+K}{K}. \quad (9.66)$$

Сравнивая (9.66) с (9.62), находим значение коэффициента L :

$$L = k_1 (c_A)_{\text{eq}} / R. \quad (9.67)$$

Так как $|\alpha_A| \ll (c_A)_{\text{eq}}$ и $|\alpha_B| / (c_B)_{\text{eq}} = |\alpha_A| / (c_B)_{\text{eq}} \ll 1$, имеем

$$\alpha_A / (c_A)_{\text{eq}} \ll (c_B)_{\text{eq}} / (c_A)_{\text{eq}} = K.$$

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 (9.65)

$$\mathcal{A} / RT \ll 1. \quad (9.68)$$

Это и есть условие близости к равновесию, эквивалентное $\alpha_A \ll (c_A)_{\text{eq}}$. Докажем, что из этого условия непосредственно следует линейное соотношение (9.64). 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 \mathcal{A} в виде (ср. (9.49))

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

Отсюда

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

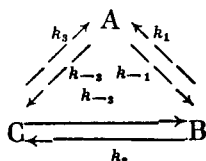
Однако, если справедливо условие близости к равновесию (9.68), то, разлагая экспоненту в ряд и ограничиваясь линейным членом, получаем

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

Вблизи равновесия $c_A \approx (c_A)_{\text{eq}}$. Следовательно, снова имеем (см. (9.67))

$$L = k_1 (c_A)_{\text{eq}} / R.$$

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



Потоки равны

$$J_1 = k_1 c_A - k_{-1} c_B, \quad J_2 = k_2 c_B - k_{-2} c_C, \quad J_3 = k_3 c_C - k_{-3} c_A. \quad (9.69)$$

Значения сродства

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_1 &= \mu_A - \mu_B, & \mathcal{A}_2 &= \mu_B - \mu_C, \\ \mathcal{A}_3 &= \mu_C - \mu_A, & \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_3 &= 0. \end{aligned} \quad (9.69a)$$

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

$$\sigma T = J_1 \mathcal{A}_1 + J_2 \mathcal{A}_2 + J_3 \mathcal{A}_3 = (J_1 - J_3) \mathcal{A}_1 + (J_2 - J_3) \mathcal{A}_2. \quad (9.70)$$

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

$$J_1 - J_3 = L_{11} \mathcal{A}_1 + L_{12} \mathcal{A}_2, \quad J_2 - J_3 = L_{21} \mathcal{A}_1 + L_{22} \mathcal{A}_2. \quad (9.71)$$

В равновесии $\mu_A^{\text{eq}} = \mu_B^{\text{eq}} = \mu_C^{\text{eq}}$, $\mathcal{A}_1^{\text{eq}} = \mathcal{A}_2^{\text{eq}} = 0$, $J_1 - J_3 = J_2 - J_3 = 0$ и $J_1 = J_2 = J_3 = 0$. Потоки равны нулю согласно принципу детального равновесия, из которого следует важное соотношение для циклических кинетических процессов:

$$k_1 k_2 k_3 = k_{-1} k_{-2} k_{-3}. \quad (9.72)$$

Вблизи равновесия

$$J_1 = k_1 \alpha_A - k_{-1} \alpha_B, \quad J_2 = k_2 \alpha_B - k_{-2} \alpha_C, \quad J_3 = k_3 \alpha_C - k_{-3} \alpha_A \quad (9.73)$$

и

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_1 &= RT \left(\frac{\alpha_A}{(c_A)_{\text{eq}}} - \frac{\alpha_B}{(c_B)_{\text{eq}}} \right) = \frac{RT}{k_1 (c_A)_{\text{eq}}} (k_1 \alpha_A - k_{-1} \alpha_B), \\ \mathcal{A}_2 &= RT \left(\frac{\alpha_B}{(c_B)_{\text{eq}}} - \frac{\alpha_C}{(c_C)_{\text{eq}}} \right) = \frac{RT}{k_2 (c_B)_{\text{eq}}} (k_2 \alpha_B - k_{-2} \alpha_C). \end{aligned} \quad (9.74)$$

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,

$$\begin{aligned} J_1 - J_3 &= \frac{k_1 (c_A)_{\text{eq}} + k_3 (c_C)_{\text{eq}}}{R} \frac{\mathcal{A}_1}{T} + \frac{k_3 (c_C)_{\text{eq}}}{R} \frac{\mathcal{A}_2}{T}, \\ J_2 - J_3 &= \frac{k_3 (c_C)_{\text{eq}}}{R} \frac{\mathcal{A}_1}{T} + \frac{k_2 (c_B)_{\text{eq}} + k_3 (c_C)_{\text{eq}}}{R} \frac{\mathcal{A}_2}{T}. \end{aligned} \quad (9.75)$$

Находим

$$L_{11} = (k_1 (c_A)_{\text{eq}} + k_3 (c_C)_{\text{eq}}) / R, \quad L_{22} = (k_2 (c_B)_{\text{eq}} + k_3 (c_C)_{\text{eq}}) / R$$

и

$$L_{12} = L_{21} = k_3(c_c)_{\text{eq}}/R.$$

Теорема Онзагера $L_{ij} = L_{ji}$ автоматически выполняется при близости к равновесию.

Сопряжение химических реакций в открытой системе делает возможным протекание эндергонических реакций, запрещенных в замкнутых системах, так как при этих реакциях возрастает свободная энергия. Мы уже встречались с такого рода процессами — в частности, при образовании белковых цепей. Образование каждой пептидной связи происходит с выделением одной молекулы воды. Так как в клетке вода содержится в избытке, должна превалировать обратная реакция гидролиза пептидных связей. Но, как мы видели, поликонденсация сопряжена с экзергонической реакцией расщепления АТФ (см. гл. 8), и функция диссипации в целом положительна. Сопряжение эндергонических процессов с гидролизом АТФ имеет общее значение в биологии. Посредством сопряжения реализуется универсальная роль АТФ как донора свободной энергии, необходимой для протекания эндергонических процессов. Если бы клетки и организмы были изолированными системами, АТФ не могла бы играть этой роли.

Таким образом, неравновесная термодинамика уже в линейном приближении доказывает возможность протекания в открытых системах процессов, запрещенных в замкнутых системах. Это имеет фундаментальное значение для биологии.

§ 9.5. Стационарные состояния линейных систем

Как об этом уже говорилось в первой главе (с. 17), открытая система может находиться в стационарном, хотя и неравновесном состоянии. В этом состоянии продукция энтропии внутри системы в точности компенсируется оттоком энтропии в окружающую среду, так что суммарная энтропия системы не меняется:

$$dS = d_i S + d_e S = 0. \quad (9.76)$$

Берталанффи — один из основоположников термодинамики открытых биологических систем — называл такое стационарное состояние состоянием проточного равновесия. Оно многими особенностями отличается от истинного равновесия.

Стационарное состояние открытой системы реализуется, если на систему наложены ограничения, фиксирующие постоянные значения некоторой совокупности обобщенных сил, причем остальные обобщенные силы могут меняться. Если X_1, X_2, \dots, X_j постоянны, а $X_{j+1}, X_{j+2}, \dots, X_n$ свободно изменяются, то

$$J_i = 0 \quad \text{для } i > j, \quad J_i \neq 0 \quad \text{для } i \leq j.$$

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