

## 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

за часом від зазначених змінних поділяються на "внутрішні" і "зовнішні":

$$\frac{dA_k^I}{dt} = \frac{d_i A_k^I}{dt} + \frac{d_e A_k^I}{dt} \quad (k = 1, 2, \dots, n).$$

Потоки  $J_k$  завжди визначаються як внутрішні змінення змінних стану:

$$J_k = -\frac{d_i A_k^I}{dt} = \frac{d_i A_k^{II}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d_i (A_k^{II} - A_k^I)}{dt} \quad (k=1, 2, \dots, n).$$

Розглянемо стаціонарний стан, в який переходить система, коли ми фіксуємо термодинамічні сили  $X_k$  при  $k=1, 2, \dots, p$ :

$$\frac{dX_k}{dt} = 0 \quad (k=1, 2, \dots, p).$$

Будемо вважати систему замкнутою для величин  $A_k^I$  із  $k=p+1, p+2, \dots, n$ , тобто що зовнішні зміни цих величин дорівнюють нулю:

$$\frac{d_e A_k^I}{dt} = 0, \quad (k=p+1, p+2, \dots, n).$$

## 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

У кінцевому стані, що зветься стаціонарним станом порядку  $p$  ( $p$  – одне з чисел  $0, 1, 2, \dots, n$ ), величини  $A_k^I$  не змінюються з часом

$$\frac{dA_k^I}{dt} = 0, \quad (k=1, 2, \dots, n).$$

З урахуванням попередніх співвідношень отримуємо

$$J_k = -\frac{d_i A_k^I}{dt} = 0 \quad (k=p+1, p+2, \dots, n).$$

При підстановці в ці рівняння феноменологічних рівнянь

$$J_k = \sum_{m=1}^n \alpha_{km} X_m \quad (k=1, 2, \dots, n)$$

одержуємо систему  $(n-p)$  лінійних рівнянь, із яких можна знайти значення  $X_k$  ( $k=p+1, p+2, \dots, n$ ) як функції фіксованих сил  $X_k$  ( $k=1, 2, \dots, p$ ) і феноменологічних коефіцієнтів  $\alpha_{km}$  ( $k=p+1, p+2, \dots, n; m=1, 2, \dots, n$ ).

Таким чином, у стаціонарному стані обертаються в нуль усі потоки, спряжені нефіксованим термодинамічним силам, а утворення ентропії

## 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

визначається тільки добутком фіксованих термодинамічних сил на спряжені їм термодинамічні потоки.

Розглянемо тепер бінарну систему без хімічних реакцій ( $n=2$ ), компоненти якої не несуть електричних зарядів і температура якої однорідна. Вираз для продукції ентропії в такій системі зводиться до

$$P_m = -J'_1 \frac{(\Delta\mu_1)_{T,p}}{T} - J_v \frac{\Delta p}{T} .$$

Потоки в цьому випадку мають вигляд

$$J'_1 = I_1 - \frac{c_1}{c_2} I_2 ,$$

$$J_v = v_1 I_1 + v_2 I_2 ,$$

де  $c_1$  і  $c_2$  - масові концентрації першого і другого компонентів та

$$J_k = \int_{\Sigma} (I_k + \rho_k v) d\Sigma \quad (k = 1, 2) ,$$

$$J_v = \int_{\Sigma} \left[ \sum_{k=1}^{n-1} (v_k - v_n) I_k + v \right] d\Sigma ,$$

## 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

а термодинамічна сила  $(\Delta\mu)_T, p$  залежить тільки від трансмембранного перепаду концентрації однієї з речовин:

$$(\Delta\mu)_{T,p} = \frac{\partial\mu_1}{\partial c_1} \Delta c_1 .$$

Феноменологічні рівняння в цьому випадку мають вигляд

$$\begin{aligned} J_1' &= -\alpha_{11} \frac{(\Delta\mu)_{T,p}}{T} - \alpha_{1v} \frac{\Delta p}{T}, \\ J_v &= -\alpha_{v1} \frac{(\Delta\mu)_{T,p}}{T} - \alpha_{vv} \frac{\Delta p}{T}, \end{aligned}$$

причому є справедливим співвідношення Онзагера

$$\alpha_{v1} = \alpha_{1v}.$$

Важливим експериментальним випадком є стаціонарний стан першого порядку, коли обертається в нуль об'ємний потік  $J_v$ . Тоді маємо

$$\Delta p = -\frac{\alpha_{v1}}{\alpha_{vv}} (\Delta\mu)_{T,p} = -\frac{\alpha_{v1}}{\alpha_{vv}} \frac{\partial\mu_1}{\partial c_1} \Delta c_1$$

## 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

– осмотичний тиск, що відповідає різниці масових концентрацій між двома резервуарами, розділеними мембраною. Можна зауважити, що такий стаціонарний стан у реальному експерименті ніколи точно не відтворюється, тому що величину  $\Delta c_1$  не можна підтримувати точно постійною. Однак, перепад тиску  $\Delta p$  встановлюється значно швидше, ніж змінюється перепад  $\Delta c_1$ , так що принаймні квазістаціонарний стан описаного вище типу завжди може бути досягнутий.

Іншим експериментальним випадком є стаціонарний стан другого порядку з фіксованим перепадом  $\Delta c_1=0$  (або  $(\Delta \mu_1)_{T,p}=0$ ) і фіксованим  $\Delta p$ . Тоді

$$\frac{J_1'}{J_v} = \frac{\alpha_{1v}}{\alpha_{vv}}.$$

Експериментально такий стаціонарний стан реалізується тільки приблизно, тому що не можна забезпечити точне виконання умови  $\Delta c_1=0$ .

Без утрати загальності ми завжди можемо вибрати в якості компонента 1 ту речовину, що проходить крізь мембрану легше, ніж компонент 2 (або в граничному випадку так само легко, як компонент 2). На практиці це означає, що компонент 1 представляє

### 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

собою розчинник, а компонент 2 – розчинену речовину, що звичайно складається з більш важких молекул, ніж розчинник. Ми можемо уявити собі два граничних випадки. У першому випадку мембрана має однакову проникність для обох компонентів:

$$\frac{J_1}{c_1} = \frac{J_2}{c_2} \quad \text{або} \quad J_1' = 0 .$$

Другий граничний випадок відповідає тому, що компонент 2 взагалі не може проходити крізь мембрану. Тоді  $J_2$  обертається в нуль, і отримуємо

$$\frac{J_1'}{J_v} = \frac{J_1}{v_1 J_1} = \frac{1}{v_1} .$$

У загальному випадку, включаючи проміжні випадки, можна написати

$$\frac{J_1'}{J_v} = \frac{\sigma_1}{v_1} \quad (0 \leq \sigma_1 \leq 1) ,$$

де величина  $\sigma_1$  називається коефіцієнтом відбиття мембрани для 1-ої розчиненої речовини. Граничні випадки відповідають, очевидно,  $\sigma_1=0$  і  $\sigma_1=1$ .

## 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу

### речовин

Зі співвідношення Онзагера випливає, що розглянуті ефекти пов'язані між собою:

$$\frac{\Delta p}{(\Delta \mu_1)_{T,p}} = -\frac{J_1'}{J_v}$$

Тепер можемо написати для осмотичного тиску

$$\Delta p = -\sigma_1 \frac{\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}}{v_1} \Delta c_1$$

У граничному випадку, коли  $\sigma_1 \rightarrow 0$  (мембрана однаково проникна для розчинника і розчиненої речовини),  $\Delta p = 0$ , тобто в цьому випадку осмотичний тиск відсутній. В іншому граничному випадку  $\sigma_1 \rightarrow 1$  (мембрана непроникна для розчиненої речовини) знаходимо

$$\Delta p = -\frac{\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}}{v_1} \Delta c_1$$

Це - відомий вираз для осмотичного тиску, який можна одержати також і в рівноважній термодинаміці. Можна переконатися в тому, що утворення ентропії

### 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

обертається в нуль, якщо допустити  $J_2=0$  і скористатися попередньою рівністю.

Проміжний випадок  $0 < \sigma_1 < 1$  важливий при вимірюваннях із неідеальними мембранами, тобто мембранами, крізь які разом із розчинником проходить також і розчинена речовина.

Розглянемо тепер наступну модель, характерну для електрохімічних процесів.

Окремий компонент  $k=1$  із числа  $n$  компонентів, що несуть електричні заряди  $z_k$  на одиницю маси, переходить із підсистеми I у підсистему II:

$$J_1 \neq 0, \quad J_2 = 0 \quad (k=2, 3, \dots, n).$$

Усередині підсистем I і II можливі хімічні реакції між деяким числом компонентів (у яке входить і компонент 1), скажімо, між  $k=1, 2, \dots, m$  у підсистемі I і між  $k=1, m+1, m+2, \dots, n$  у підсистемі II. Реакцію для підсистеми I можна записати у вигляді

$$\sum_{i=1}^m v_i w_i = 0,$$

де  $v_i$  - стехіометричні коефіцієнти реакції, що є позитивними для реагентів, негативними - для продуктів реакції і рівними нулю для речовин, що не



### 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

беруть участі у реакції,  $w_i$  - хімічні символи речовин, що беруть участь у реакції. Аналогічно для другої підсистеми маємо

$$v_1 w_1 + \sum_{i=m+1}^n v_i w_i = 0 .$$

Швидкість хімічних реакцій у підсистемах I і II дуже велика в порівнянні з процесом переносу компонента 1, тому можна припустити, що хімічна рівновага встановлюється миттєво. Це означає, що хімічні спорідненості обертаються в нуль як у підсистемі I, так і в підсистемі II:

$$A'' = \sum_{k=1, m=1}^n \mu_k'' v_k'' = 0 .$$

Виробництво ентропії для такої системи (яка, крім того, вважається ізотермічною) записується як

$$P_m = -J_1 \frac{\Delta \mu_1}{T} = -J_1 \frac{\Delta(\mu_1 + z_1 \phi)}{T} ,$$

де  $\phi$  - електростатичний потенціал. Крім  $\mu_1'$  і  $\mu_1''$ , одержуємо для утворення ентропії

## 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

---

$$P_m = -I \left( \frac{A}{z_1 T} + \frac{\Delta \varphi}{T} \right),$$

де ми ввели електричний струм  $I = z_1 I_1$  і "повну хімічну спорідненість" електрохімічної реакції

$$A = \frac{\sum_{k=2}^m \mu_k^I \nu_k^I}{\nu_1^I} - \frac{\sum_{k=m+1}^n \mu_k^{II} \nu_k^{II}}{\nu_1^{II}}.$$

Виробництво ентропії можна також виразити через електрохімічні потенціали:

$$\mu_k^I = \mu_k^I + z_k \varphi^I \quad (k = 1, 2, \dots, m),$$

$$\mu_k^{II} = \mu_k^{II} + z_k \varphi^{II} \quad (k = 1, m+1, m+2, \dots, n).$$

Дійсно, оскільки електричний заряд зберігається в хімічних реакціях,

$$\sum_{k=1}^m z_k \nu_k^I = 0,$$

$$\sum_{k=1, m+1}^n z_k \nu_k^{II} = 0,$$

## 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

можна записати хімічні спорідненості у вигляді

$$A^I = \sum_{k=1}^m \mu_k^I v_k^I,$$

$$A^{II} = \sum_{k=m+1}^n \mu_k^{II} v_k^{II} + \mu_1^{II} v_1^{II},$$

де  $\mu_k = \bar{\mu}_k + fz_k \psi$  - електрохімічний потенціал  $k$ -ої речовини.

За допомогою цих співвідношень можна виключити  $\tilde{\mu}_1^I$  і  $\tilde{\mu}_1^{II}$  з виразу для виробництва ентропії в мембрані, який у випадку, що розглядається, має вигляд

$$P_m = -I_1 \Delta(\bar{\mu}_1 + fz_1 \psi) = -I_1 \Delta \mu_1,$$

де  $I_1$  - кількість молей 1-ої речовини, що виникає в хімічній реакції в I підсистемі,  $f$  - число Фарадея. Це дає

$$P_m = -I \frac{\tilde{A}}{z_1 T},$$

де  $I = fz_1 J_1$  і "електрохімічна спорідненість" є

**1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу  
речовин**

---

$$\tilde{A} = \frac{\sum_{k=2}^m \mu_k^I v_k^I}{v_1^I} - \frac{\sum_{k=m+1}^n \mu_k^{II} v_k^{II}}{v_1^{II}} = \sum_{k=2}^n \mu_k v_k .$$

Вона пов'язана з повною хімічною спорідненістю співвідношенням

$$\tilde{A} = \sum_{k=2}^n \bar{\mu}_k v_k + f z_1 \Delta\phi .$$

Феноменологічні рівняння тепер мають вигляд

$$I = -\alpha \frac{\tilde{A}}{z_1 T} = -\alpha \left( \frac{A}{z_1 T} + \frac{\Delta\phi}{T} \right) .$$

Це рівняння описує поодинокий необоротний процес. Рівноважний стан описується відомим рівнянням  $\tilde{A}=0$  або  $\Delta\phi = -A/z_1$ , що має місце при рівноважних електрохімічних явищах.

Відповідно до другого закону термодинаміки  $P_m = \sum J_k X_k \geq 0$ . Варто підкреслити, що ця умова відноситься до суми в цілому. Окремі члени цієї суми можуть бути і негативними. Окремий потік  $J_k$ , що відповідає такому від'ємному доданку, неможливий тому, що це суперечило б другому закону термодинаміки. Однак завдяки спряженню з іншими

## 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу

### речовин

потоками, яким відповідають позитивні значення  $X_k J_k > 0$ , у відкритій системі виявляється можливим потік, немислимий у замкнутій системі. Повинна лише виконуватися умова

$$\sum_{k=1(k \neq j)}^n J_k X_k > J_j X_j .$$

При цьому спряження можливе, якщо будуть відмінні від нуля недіагональні коефіцієнти  $\alpha_{ik}$ . Таким чином, у відкритій системі можливе протікання таких процесів, які неможливі в ізольованій системі. Однак, як правило, перехресні коефіцієнти  $\alpha_{ik}$  ( $i \neq k$ ) занадто малі для того, щоб зазначений ефект спряження був скільки-небудь значним.

## 1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу речовин

---

### Контрольні запитання до розділу 1

1. Які фундаментальні принципи і припущення лежать в основі лінійної термодинаміки необоротних процесів для перервних систем?
2. Який фізичний зміст рівнянь балансу будь-якої фізичної величини?
3. Отримайте та прокоментуйте динамічні співвідношення на границі поділу фаз, що рухається, для маси  $k$ -го компонента.
4. Якою є продукція ентропії в мембрані, крізь яку проникають дві речовини в ізотермічному випадку?

**1 Рівняння пасивного трансмембранного переносу  
речовин**

---

5. Надайте операційне визначення коефіцієнтів фільтрації мембрани, проникності і відбиття клітинної мембрани для речовини, що проникає крізь неї.

6. Як змінюється з часом об'єм клітин, що занурені у водний розчин речовини, яка проникає крізь клітинну мембрану?

7. В чому полягає ефект полегшення трансмембранного переносу речовин за допомогою молекул-переносників?

8. Як змінюється величина трансмембранного потенціалу при спряженому електричному транспорті в порівнянні з рівноважним потенціалом Нернста?

9. Які сили є рушійними для трансмембранного переносу речовин?

10. Чому у відкритій системі можливе спряження скалярних і векторних процесів переносу?