

СИСТЕМЫ С ГРАДИЕНТОМ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕ ИМЕЮТ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ, НО СПОСОБНЫ ПРОИЗВОДИТЬ ПОЛЕЗНУЮ РАБОТУ

© 2015 г. Н.М. Бажин

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3;*

Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: bazhin8999@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.05.14 г.

Системы с градиентом концентрации не обладают потенциальной энергией для производства теплоты или полезной работы. Тем не менее с их помощью можно производить полезную работу благодаря адсорбции теплоты из окружающей среды с помощью специальных инструментов, например электродов в концентрационных элементах. Второй закон термодинамики при этом не нарушается, так как производство работы за счет теплоты окружающей среды сопряжено с процессом выравнивания концентраций.

Ключевые слова: концентрационный градиент, второй закон термодинамики, обратимый процесс энергия Гиббса, полезная работа.

Системы с концентрационным градиентом играют важную роль при описании биохимических процессов, например, в современных представлениях об окислительном фосфорилировании [1]. Во многих учебниках (например, [1,2]) можно прочесть, что градиент концентрации является источником энергии для производства полезной работы, которая используется, например, при синтезе АТФ. Обычно полагают, что полезная работа выполняется за счет различий в энергии Гиббса [1,2]:

$$w = \Delta G = RT \ln(C_1/C_2) \quad (1)$$

(для простоты система считается идеальной). Однако необратимое смешивание двух идеальных растворов с различными концентрациями (C_1 и C_2) не приводит к выделению теплоты ($q = 0$) или к производству работы ($w = 0$) в соответствии с определением понятия идеального раствора [3]. Следовательно, растворы различной концентрации не имеют потенциальной энергии для выполнения работы или выделения теплоты. Тем не менее хорошо известно, что концентрационные элементы производят электроэнергию благодаря различию в концентрациях. Возникает вопрос о природе источника энергии в концентрационном элементе. Ответ очевиден – энергия Гиббса, но это неверно.

ПОЧЕМУ ЭНЕРГИЯ ГИББСА НЕ МОЖЕТ СЛУЖИТЬ ИСТОЧНИКОМ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Существенно, что уравнение (1) выполняется только для обратимого процесса, так как обратимый процесс всегда должен сопровождаться производством полезной работы ([2], с. 91). В случае необратимого процесса работа не производится.

Энергия Гиббса является функцией состояния. Поэтому изменение энергии Гиббса не зависит от типа процесса: обратимый или нет, с производством работы или нет. Если бы энергия Гиббса служила источником энергии, то ее изменение зависело бы от типа процесса: в случае обратимого процесса с совершением работы ее изменение должно превышать изменение для необратимого перехода между этими же состояниями [4]. Однако такое поведение энергии Гиббса противоречило бы понятию функция состояния.

Далее, основная характеристика энергии – ее сохраняемость. Энергия может переходить из одной формы в другую, но ее величина обязана сохраняться. Энергия Гиббса не удовлетворяет этому требованию, так как не сохраняется. Простейший пример – расширение идеального газа в вакуум [5,6]. В ходе расширения в вакуум работа не производится, энергия идеального газа не меняется, но величина энергии Гиббса уменьшается. Поэтому необходимо согласиться с мне-

нием [6], что энергию Гиббса нельзя трактовать как истинную энергию. Следовательно, энергия Гиббса, не являясь энергией, не может служить источником энергии для совершения работы.

ИСТОЧНИК РАБОТЫ В СИСТЕМАХ С КОНЦЕНТРАЦИОННЫМ ГРАДИЕНТОМ

Если энергия Гиббса не может выступать в качестве источника энергии, то что же является источником энергии для производства работы?

Рассматриваемая система состоит из двух частей. Внутренняя часть содержит растворы с различными концентрациями и инструменты для выполнения работы. Внешняя часть состоит из термостата (или окружения). Если источник энергии не находится внутри растворов с различными концентрациями, то он должен находиться во внешней части – в термостате. Но термостат обладает только термической энергией. Поэтому необходимо заключить, что источником энергии является термическая энергия термостата и что полезная работа производится за счет охлаждения термостата. Если это так, то с первого взгляда возникает противоречие со вторым законом термодинамики. Однако второй закон термодинамики запрещает производство работы в процессе, единственным результатом которого является поглощение теплоты из резервуара и полная конверсия этой поглощенной теплоты в работу ([7], с. 94). В системах с концентрационным градиентом поглощение теплоты из резервуара сопряжено не только с производством работы, но (что очень важно) с процессом выравнивания концентраций. Поэтому нарушение второго закона не происходит.

Поглощение теплоты, производство работы и выравнивание концентраций должно быть организовано с помощью специальных инструментов. Например, в концентрационных элементах электроды являются этими инструмен-

тами (для деталей см. [8,9]). Так как в системах с концентрационным градиентом внутренние источники энергии отсутствуют, то работа равна теплоте, поглощенной из резервуара

$$q = -w = RT \ln(C_1/C_2) \quad (2)$$

в соответствии с законом сохранения энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полезная работа систем с концентрационным градиентом производится только за счет охлаждения окружающей среды в обратимом процессе с помощью инструментов, способных конвертировать теплоту окружения в работу в процессе выравнивания концентраций. Уравнение (1) служит при этом только для расчета величины данной полезной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Нельсон и М. Кокс, *Основы биохимии Ленинджера* (Бином, М., 2013), т. 2.
2. P. Atkins, *The Elements of Physical Chemistry*, 3rd ed. (Oxford University Press, Oxford, 2001).
3. И. Пригожин и Р. Дефэй, *Химическая термодинамика* (Наука, СО, Новосибирск, 1956)
4. Б. Крэбтри и Д. Тейлор, в кн. *Биохимическая термодинамика*, под ред. М. Джоунс (Мир, М., 1982), сс. 373–426.
5. S. Lover, chem1 virtual textbook <http://www.chem1.com/acad/webtext/virtualtextbook.html>
6. L. E. Strong and H. F. Halliwell, *J. Chem. Educ.* **47** (5), 347 (1970).
7. P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, 9th ed. (Oxford University Press, Oxford, 2010).
8. N. Bazhin, in: *Thermodynamics – Fundamentals and Its Application in Science*, ed. by R. Morales-Rodriguez (InTech, Rijeka, Croatia, 2012), pp. 29–44. DOI: 10.5772/50119.
9. N. M. Bazhin, *J. Eng. Thermophysics* **20**, 302 (2011).

Systems with a Concentration Gradient Have no Potential Energy but Have the Ability to Do Useful Work

N.M. Bazhin

Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Institutskaya 3, Novosibirsk, 630090 Russia

Novosibirsk State University, ul. Pirogova 2, Novosibirsk, 630090 Russia

The systems with the concentration gradient have no potential energy for heat and useful work production. Nevertheless, they have the ability to do useful work due to the heat dragged from the environment using, for instance, electrodes in the concentration cells. The second law of thermodynamics is not violated: work process occurred due to the heat dragged from the environment is coupled with the process of concentration leveling.

Key words: concentration gradient, second law, reversible process, Gibbs energy, useful work