Neravnotežna termodinamika u kemijskim procesima

Hršak, Patricija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:029196

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-27**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Patricija Hršak

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Patricija Hršak**

Predala je izrađen završni rad dana: 10. rujna 2020.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Andrej Vidak, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Igor Sutlović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 15. rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Patricija Hršak

NERAVNOTEŽNA TERMODINAMIKA U KEMIJSKIM PROCESIMA

NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS IN CHEMICAL PROCESSES

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

dr. sc. Andrej Vidak

prof. dr. sc. Igor Sutlović

Zagreb, rujan 2020.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svome mentoru, izv. prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću, na predloženoj temi te savjetima i pomoći prilikom izrade ovog završnog rada.

Također se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima, koji su mi bili podrška za vrijeme školovanja.

SAŽETAK

Neravnotežna termodinamika u kemijskim procesima

Cilj ovog rada je napraviti pregled principa neravnotežne termodinamike, koja se veže uz nepovratne procese. Ona svoje uporište pronalazi u ravnotežnoj termodinamici, a posebice u drugom zakonu termodinamike, koji se u ovom slučaju promatra na lokalnoj razini te se, osim na izolirane, primjenjuje i na otvorene sustave. Od velike je važnosti koncept entropije; njena promjena se više ne proučava samo u prostoru, već i u vremenu, zbog čega se uvode novi pojmovi prirasta (proizvodnje) entropije i jednadžbe stabilnosti entropije. Objašnjavaju se ključni principi neravnotežne termodinamike: Onsagerov zakon recipročnosti te Prigogineovo načelo minimalnog prirasta entropije. Na kraju se neravnotežna termodinamika primjenjuje za analizu pojedinačnih i povezanih transportnih procesa te kemijskih reakcija.

Ključne riječi: neravnotežna termodinamika, prirast entropije, nepovratni procesi, Onsagerovi recipročni odnosi, Prigogineovo načelo, kemijske reakcije, transportni procesi

SUMMARY

Non-equilibrium thermodynamics in chemical processes

The aim of this paper is to review the principles of non-equilibrium thermodynamics, which is associated with irreversible processes. It finds its foothold in equilibrium thermodynamics, and especially in the second law of thermodynamics, which, in this case, is observed at a local scale and, in addition to isolated, is also applied to open systems. Of great importance is the concept of entropy; its change is no longer studied only in space, but also in time, which is why new notions of entropy production and entropy balance equations are introduced. The key principles of non-equilibrium thermodynamics are explained: Onsager's law of reciprocity and Prigogine's principle of minimum entropy production. Finally, non-equilibrium thermodynamics is applied to the analysis of individual and coupled transport processes and chemical reactions.

Key words: non-equilibrium thermodynamics, entropy production, irreversible processes, Onsager's reciprocal relations, Prigogine principle, chemical reactions, transport processes

SADRŽAJ

1. UVOD 8

2. RAVNOTEŽNA TERMODINAMIKA 9

2.1. Osnovni zakoni termodinamike 10

2.1.1. Nulti zakon 10

2.1.2. Prvi zakon 11

2.1.3. Drugi zakon 12

2.1.4. Treći zakon 14

2.2. Temeljna termodinamička jednadžba 14

2.3. Termodinamički potencijali 15

2.4. Ravnotežna termodinamika u kemijskim reakcijama 15

2.4.1. Uvjeti kemijske ravnoteže 16

2.4.1.1. Utjecaj temperature na konstantu ravnoteže 18

2.4.1.2. Utjecaj tlaka na konstantu ravnoteže 19

2.4.2. Spontanost kemijskih reakcija – Gibbsova slobodna energija i entropija 19

2.4.3. Toplina kemijske reakcije 20

2.4.4. Stabilnost kemijske ravnoteže i Le Châtelierov princip 21

3. KLASIČNA IREVERZIBILNA TERMODINAMIKA 22

3.1. Osnovni koncepti – transportne jednadžbe 22

3.2. Hipoteza lokalne ravnoteže 23

3.3. Drugi zakon termodinamike – entropija 25

3.3.1. Proizvodnja (prirast) entropije 27

3.3.2. Lokalni prirast entropije 28

3.3.3. Stabilnost entropije 29

3.4. Fenomenološki zakoni 31

3.4.1. Linearne jednadžbe 31

3.4.2. Ograničenja fenomenoloških koeficijenata 32
3.4.3. Onsager-Casimirovi recipročni odnosi 33
3.4.4. Curiev princip simetrije 34
3.5. Povezane transportne pojave 35
3.5.1. Termoelektrični efekti 36
3.5.1.1. Seebeckov efekt 37
3.5.1.2. Peltierov efekt 38
3.5.1.3. Thomsonov efekt 40
3.5.2. Termodifuzija 40
3.6. Stacionarna stanja 43
3.6.1. Prigogineovo načelo 44
3.6.2. Vremenska varijacija prirasta entropije i stabilnost stacionarnih stanja 45
3.7. Ograničenja klasične ireverzibilne termodinamike 47
4. PRIMJENA CIT-a NA KEMIJSKE PROCESE 48
4.1. Proizvodnja (prirast) entropije u kemijskim reakcijama 48
4.2. Fenomenološki zakoni u kontekstu kemijskih reakcija 51
4.2.1. Jedna kemijska reakcija 51
4.2.2. Složene kemijske reakcije 52
ZAKLJUČAK 54
POPIS SIMBOLA 55
LITERATURA 59

1. UVOD

Ravnotežna termodinamika čini jedinstven i univerzalan formalizam čije su osnove uspostavljene i potkrijepljene iskustvom. Ipak, treba uzeti u obzir da je ravnotežna termodinamika ograničena jer se bavi isključivo ravnotežnim situacijama i idealiziranim reverzibilnim (povratnim) procesima. Naime, bavi se procesima koji se odvijaju tako sporo da se mogu smatrati slijedom ravnotežnih stanja. Za proizvoljne procese može se usporediti samo početno i konačno stanje ravnoteže, ali sami procesi se ne mogu opisati. Za proučavanje realističnijih situacija, odnosno procesa koje karakteriziraju ograničene brzine i nehomogeni efekti, potrebna je nova grana termodinamike.

Neravnotežna termodinamika je grana termodinamike koja se bavi fizičkim sustavima koji nisu u termodinamičkoj ravnoteži, ali se mogu opisati sustavima varijabli koje predstavljaju ekstrapolaciju varijabli korištenih za karakterizaciju sustava u termodinamičkoj ravnoteži. Usmjerena je na prijenosne pojave, odnosno na prijenos količine gibanja, prijenos energije (topline) i prijenos količine tvari. Oslanja se na ono što se može smatrati više ili manje blizinom termodinamičkoj ravnoteži [1]. Neravnotežna termodinamika pruža nam opći okvir za makroskopski opis nepovratnih procesa. Kao takva, smatra se i granom makroskopske fizike koja je povezana s drugim makroskopskim disciplinama kao što su dinamika fluida i elektromagnetska teorija. Dakle, termodinamika nepovratnih procesa bi se trebala promatrati kao teorija kontinuuma, tretirajući parametre stanja kao varijable polja, tj. kao kontinuirane funkcije prostornih koordinata i vremena. Nadalje, jednadžbe teorije bi se mogle formulirati na takav način da one sadrže samo veličine koje se odnose na jednu točku u prostoru odjednom, tj. u obliku lokalnih jednadžbi. To je također način na koji su formulirane dinamika fluida i Maxwell-ova teorija. U ravnotežnoj termodinamici takva formulacija nije nužna jer su varijable stanja neovisne o prostornim koordinatama [2].

Prvi uvid u neravnotežne procese pružila je tzv. „klasična teorija ireverzibilnih procesa“, također poznata pod nazivom „klasična ireverzibilna termodinamika“ (eng. *classical irreversible thermodynamics* (CIT)). Ona posuđuje većinu koncepata i alata ravnotežne termodinamike, ali transponiranih na lokalnoj razini jer su neravnotežna stanja obično nehomogena. Cilj je rješavanje problema neravnotežnih procesa u kojima se osnovne fizikalne veličine poput mase, temperature i tlaka ne mijenjaju samo od mjesta do mjesta, već se mijenjaju i s vremenom. Navedena teorija je bila vrlo korisna u rješavanju širokog spektra praktičnih problema. Pionirski radovi u ovom području pripadaju Onsageru (1931.) i Prigogineu (1961.); autorima koji su dobili Nobelovu nagradu za kemiju 1968., odnosno 1977.

godine. Ostali važni doprinosi obuhvaćaju radove Meixnera i Reika (1959.), de Groota i Mazura (1962.), Gyarmatija (1970.) i mnoge druge radove koji su proširili teoriju na širi broj primjena i pojasnili njezine temelje i granice valjanosti [3].

2. RAVNOTEŽNA TERMODINAMIKA

Ravnotežna se termodinamika često, ne baš najprikladnije, naziva i termostatika ili klasična termodinamika [4]. Naziv termostatika je dobila zato što navedeni formalizam ne uključuje vrijeme, ali se zbog povijesnih razloga najčešće koristi naziv „ravnotežna termodinamika“. Bavi se proučavanjem makroskopskih svojstava tvari u ravnotežnom stanju, koje se može okarakterizirati kao vremenski neovisno stanje, tj. stanje u kojem radna tvar ne mijenja svojstva s vremenom bez vanjskog djelovanja. Na temelju toga, ravnotežna termodinamika se može primijeniti i na opis reverzibilnih ili povratnih procesa; oni predstavljaju posebnu vrstu idealiziranih procesa koji se smatraju kontinuiranim slijedom ravnotežnih stanja.

Ravnotežna termodinamika je dio makroskopske fizike čiji je izvorni cilj opisati transformacije energije u svim njezinim oblicima. Radi se o generalizaciji mehanike uvođenjem triju novih koncepata:

1. Pojam stanja, tj. skup veličina, nazvanih varijablama stanja, čije poznavanje omogućava identificiranje bilo kojeg svojstva ispitivanog sustava. Poželjno je da su varijable stanja neovisne i lako dostupne eksperimentima. Na primjer, nepomična tekućina može se opisati svojom masom m, volumenom V i temperaturom T.
2. Pojam unutarnje energije, koji nadopunjuje pojam kinetičke energije čistog mehaničkog podrijetla. Teško je točno definirati unutarnju energiju. Unutarnja energija nije izravno mjerljiva količina: ne postoje „mjerači energije“. Može se pretpostaviti da je to neka funkcija mjerljivih svojstava sustava poput mase, volumena i temperature. Razmatrajući makroskopski sustav kao aglomerat pojedinih čestica, unutarnja energija može se promatrati kao srednja vrijednost zbroja kinetičke i interakcijske energije čestica. Pojam

unutarnje energije također je povezan s tim temperaturama i toplinom, kojih nema vokabular mehanike.

3. Pojam entropije koja je, kao i unutarnja energija, karakteristika sustava, ali se ne može izravno izmjeriti, samo se mogu mjeriti njezine promjene. S mikroskopskog stajališta, pojam entropije povezan je s neredom: što je entropija veća, to je veći nered unutar sustava. Postoje i veze između entropije i informacija u smislu da se entropija može smatrati mjerom manjka podataka o stanju sustava. Povezanost entropije i informacija široko se iskorištava u takozvanoj teoriji informacija.

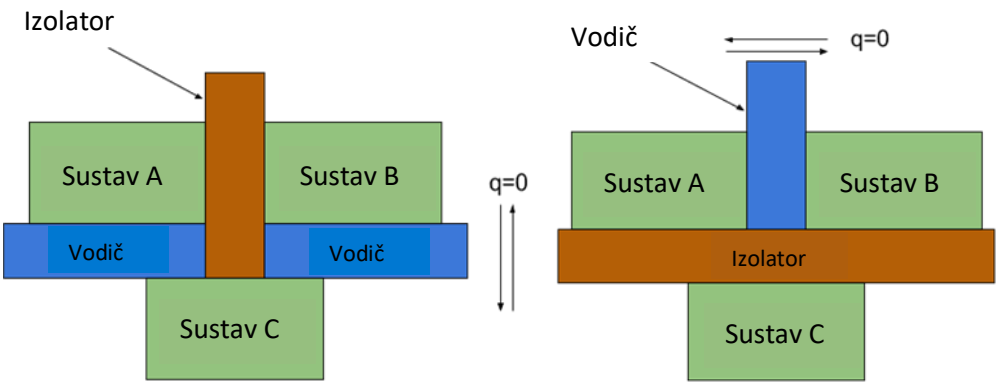
Energija i entropija slijede dva glavna zakona: prvi zakon koji kaže da je energija svemira konstantna i drugi zakon koji kaže da se entropija svemira nikada ne smanjuje [3].

2.1. Osnovni zakoni termodinamike

Zakoni termodinamike utvrđeni su promatranjem, mjerenjem i razmatranjem makroskopskih svojstava termodinamičkih sustava. Oni definiraju fizičke veličine, poput temperature, energije i entropije, koje karakteriziraju termodinamičke sustave u termodinamičkoj ravnoteži te opisuju odnose između tih veličina i čine osnovu koja isključuje mogućnost određenih pojava, kao što je neprestano kretanje. Uz uporabu u termodinamici, spomenuti zakoni su važni temeljni zakoni fizike općenito i primjenjivi su u drugim prirodnim znanostima.

2.1.1. Nulti zakon

Nulti zakon termodinamike glasi: „Ako su dva sustava u toplinskoj ravnoteži s trećim, tada su i međusobno u toplinskoj ravnoteži.“ (Slika 1.). Nosi neobičan naziv upravo zato jer je formuliran nakon prvog i drugog zakona, iako po svom karakteru čini osnovu za ta dva zakona. Ovaj zakon definira, ali i daje metodu definiranja temperature, možda najvažnije intenzivne termodinamičke veličine sustava vezane uz procese pretvorbe toplinske energije. Temperatura je svojstvo sustava koje određuje hoće li sustav biti u toplinskoj ravnoteži s drugim sustavima. Kada su dva sustava u toplinskoj ravnoteži, njihove temperature su po definiciji jednake i između njih neće doći do izmjene topline [5].



Slika 1. Nulti zakon termodinamike [5]

2.1.2. Prvi zakon

Prvi zakon termodinamike se temelji na principu zakona o očuvanju i pretvorbi energije, koji utvrđuje da energija ne može nastati ni iz čega niti nestati, nego prelazi iz jednog oblika u drugi. Zapravo se radi o proširenju zakona o očuvanju energije tako da se uključe sustavi u kojima postoji protok topline [6]. Još jedna definicija prvog zakona kaže da je u izoliranom sustavu zbroj promjena svih oblika sadržane energije jednak nuli, a u sustavu koji nije potpuno izoliran je zbroj promjena svih oblika energije jednak zbroju energije koja uđe u sustav i energije koja iz njega izađe. Ukupna energija neke radne tvari sastoji se od unutarnje, kinetičke i potencijalne energije. Ako se zanemare posljednje dvije vrste energije, ukupna energija obuhvaća samo unutarnju energiju. Uzevši to u obzir, zakon očuvanja energije se može izraziti na sljedeći način:

$$\Delta U_{1,2} = Q_{1-2} - W_{1-2} \tag{1}$$

U navedenom izrazu 1 označava početno, a 2 konačno stanje, a sam izraz govori da je promjena unutrašnje energije izražena kao razlika energije dovedene u obliku topline (Q) i energije u obliku rada (W). Treba uzeti u obzir da su toplina i rad prijelazni oblici energije i za razliku od veličina stanja, kao što je unutarnja energija, bitno ovise o načinu odvijanja procesa, a ne samo o početnom i konačnom stanju. Ovisno o tome se definiraju njihovi predznaci; sustavu dovedena toplina i iz sustava odvedeni rad imaju pozitivan predznak, a iz sustava odvedena toplina i u sustav dovedeni rad imaju negativan predznak.

Matematički izraz prvog zakona se može izvesti na dva načina; pomoću unutarnje energije za zatvorene ili entalpije za otvorene sustave [7]. Za zatvorene sustave se integralni oblik prvog

zakona zapisuje kao:

$$Q_{1-2} = \Delta U_{1,2} + W_{1-2} = (U_2 - U_1) + \int_1^2 p(V)\, dV \tag{2}$$

Taj izraz se može napisati i u diferencijalnom obliku:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + p(V)\, dV \tag{3}$$

Zapis u diferencijalnom obliku u načelu vrijedi samo za ravnotežne procese u kojima sustav prolazi kroz niz slijednih ravnotežnih stanja te je u svakom trenutku poznat matematički opis odvijanja procesa. I integralni i diferencijalni oblik se mogu izraziti po jedinici mase tvari:

$$q_{1-2} = \Delta u_{1,2} + w_{1-2} = (u_2 - u_1) + \int_1^2 p(v)\, dv \tag{4}$$

$$\delta q = du + \delta w = du + p(v)\, dv \tag{5}$$

Za otvorene sustave analitički izraz prvog zakona uključuje entalpiju, koja je definirana kao:

$$h = u + pv \tag{6}$$

te integralni oblik glasi:

$$\dot{Q}_{1-2} = \Delta \dot{H}_{1,2} + \dot{W}_{teh,1-2} = \left(\dot{H}_2 - \dot{H}_1\right) + \left(-\int_1^2 \dot{V}(p)\, dp\right) \tag{7}$$

$$q_{1-2} = \Delta h_{1,2} + w_{teh,1-2} = (h_2 - h_1) + \left(-\int_1^2 v(p)\, dp\right) \tag{8}$$

Diferencijalni oblik glasi:

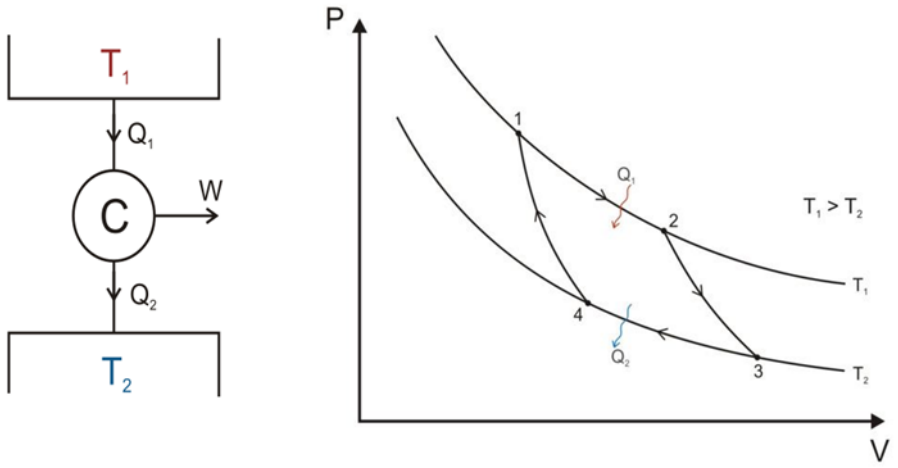
$$\delta \dot{Q} = d\dot{H} + \delta \dot{W}_{teh} = d\dot{H} + (-\dot{V}(p)dp) \tag{9}$$

$$\delta q = dh + \delta w_{teh} = dh + (-v(p)dp) \tag{10}$$

2.1.3. Drugi zakon

Iako prvi zakon definira kvantitativne odnose pri međusobnom prijelazu topline i rada, ipak ne definira ograničenja transformacija jednog oblika u drugi. S druge strane, drugi zakon postavlja takva ograničenja te odražava svojstvo prirodnih procesa da se odvijaju spontano u jednom smjeru (ireverzibilni procesi). Osim o mogućnostima odvijanja procesa, drugi zakon također govori o smjeru i uvjetima te stupnju iskorištenja pri pretvorbi toplinske i mehaničke energije. Temelji se na spoznaji Carnota: „Gdje god postoji razlika temperatura, može se dobiti pokretna moć.“. Prema tome, za odvijanje procesa potrebna su dva spremnika različite temperature: izvor topline (ogrjevni ili topli spremnik) i izvor hladnoće (rashladni ili hladni spremnik) (Slika 2.). Iz toga proizlazi nekoliko formulacija drugog zakona. Prvu daje Clausius, a ona glasi: „Transformacija čiji je jedini konačni rezultat prenošenje topline s tijela na određenoj temperaturi u tijelo na višoj temperaturi nije moguća.“, što znači da toplina sama od

sebe ne može prijeći s hladnijeg tijela na toplije tijelo bez drugih promjena u sustavu, tj. bez kompenzacije. Još jedna formulacija je Kelvin-Planckova: „Nemoguća je takva transformacija u kojoj bi jedini rezultat bio dobivanje rada od topline iz izvora kojemu je temperatura ista u svim njegovim dijelovima.“ ili „Nemoguće je konstruirati motor koji može oduzeti toplinu iz jednog spremnika i potpuno ju pretvoriti u rad u kružnom procesu.“. Prema ovim definicijama nije moguć proces u kojem se može dobiti gotovo beskonačna količina rada crpljenjem topline iz ogromnog toplinskog spremnika (okoline) sa 100 % - tnom učinkovitošću. Stroj koji bi ostvario takav proces naziva se perpetuum mobile drugog reda [8]. Dakle, perpetuum mobile drugog reda nije moguć. Isto tako, u skladu s prvim zakonom nije moguć perpetuum mobile prvog reda, odnosno stroj koji bi davao rad bez utroška energije [6]. Uvjeti prijelaza toplinske energije u mehaničku energiju i obratno mogu se objasniti na primjeru kružnih procesa koji se zbivaju u toplinskim i rashladnim uređajima, a dijele se na desnokretne i ljevokretne [7].



Slika 2. Carnotov proces - shema i *p,V* dijagram [3]

Drugi zakon termodinamike obuhvaća i koncept entropije, čije objašnjenje je dala statistička fizika, prema kojoj je entropija mjera neuređenosti sustava. Entropija je termodinamička veličina stanja i ekstenzivna veličina čiji je diferencijal za slučaj zatvorenog sustava i povrativog (reverzibilnog) procesa definiran:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{11}$$

gdje je δQ reverzibilno izmijenjena toplina, a T temperatura. Promjena entropije do koje dolazi zbog reverzibilnog procesa izmjene topline između sustava i okoline iznosi:

$$\Delta S_{1,2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \tag{12}$$

Za ireverzibilne procese vrijedi:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \tag{13}$$

Za promjenu entropije izoliranih sustava, kod kojih nema izmjene topline s okolinom, vrijedi:

$$dS \geq 0 \tag{14}$$

što znači da se entropija ne mijenja u povrativim (ravnotežnim) procesima, a povećava se u nepovrativim (neravnotežnim) procesima.

2.1.4. Treći zakon

Nernstova formulacija trećeg zakona govori da se promjena entropije u bilo kojem izotermnom procesu približava nuli jer se temperatura pri kojoj se proces odvija približava nuli [3]. Analitički izraz trećeg zakona termodinamike glasi:

$$(\Delta S)_{T \to 0} \to 0 \tag{15}$$

Iz Nernstove formulacije proizlazi i zaključak da je entropija svih savršeno kristalnih tvari jednaka nuli pri temperaturi jednakoj nuli [9].

2.2. Temeljna termodinamička jednadžba

Iz izraza (11) za drugi zakon termodinamike slijedi:

$$\delta Q = TdS \tag{16}$$

Kombiniranjem matematičke formulacije prvog zakona termodinamike za zatvoreni sustav (3) i izraza (16) koji se odnosi na koncept entropije dobiva se temeljna jednadžba termodinamike koja povezuje prvi i drugi zakon termodinamike, a poznata je kao Gibbsova jednadžba:

$$dU = \delta Q - pdV = TdS - pdV \tag{17}$$

Ako se uzme u obzir promjena broja čestica pojedine komponente ili faze, Gibbsova jednadžba se modificira:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{18}$$

pri čemu μ_i predstavlja kemijski potencijal komponente i, a dn_i promjenu broja molova (količine tvari) komponente i. Još jedan, općenitiji oblik temeljne jednadžbe termodinamike glasi:

$$dU = TdS - \sum_{j=1}^{n} X_j dx_j + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{19}$$

gdje su X_j generalizirane sile, a x_j njima pridruženi parametri (pomaci) [6].

2.3. Termodinamički potencijali

U ravnoteži su ekstenzivna svojstva, unutarnja energija (U), entropija (S), volumen (V) i količina tvari (n_i) i njihove linearne kombinacije, funkcije stanja. Takve kombinacije se zovu termodinamički potencijali i koriste se za proučavanje uvjeta potrebnih da sustav postigne termodinamičku ravnotežu u različitim situacijama. Ako je termodinamički sustav u stanju minimalnog termodinamičkog potencijala, tada se nalazi u stabilnom ravnotežnom stanju i stanje tog sustava se neće mijenjati tijekom vremena. Ako termodinamički sustav nije u stanju minimalnog termodinamičkog potencijala, tada taj sustav nije stabilan i njegovo stanje će se mijenjati tijekom vremena; prolazit će kroz ireverzibilne procese i ravnotežno stanje će biti postignuto kada sustav postigne stanje s minimalnim termodinamičkim potencijalom [10]. Četiri najvažnija termodinamička potencijala za kemijsku termodinamiku su: unutarnja energija (U), Helmholtzova slobodna energija (F), Gibbsova slobodna energija (G) i entalpija (H).

Unutarnja energija je zbroj različitih oblika energije; to je ukupna energija potrebna da se izgradi termodinamički sustav:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{20}$$

Helmholtzova slobodna energija jednaka je razlici unutarnje energije sustava i topline koju sustav može primiti od okoline:

$$F = U - TS \tag{21}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{22}$$

Gibbsova slobodna energija jednaka je unutarnjoj energiji sustava uvećanoj za rad i umanjenoj za toplinu koju sustav prima od okoline:

$$G = U - TS + pV \tag{23}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{24}$$

Entalpija je zbroj unutarnje energije i potencijalne energije izvora vanjskog tlaka:

$$H = U + pV \tag{25}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{26}$$

2.4. Ravnotežna termodinamika u kemijskim reakcijama

Kemijske reakcije imaju tendenciju da se kreću prema dinamičkoj ravnoteži, tijekom koje su prisutni i reaktanti i produkti, ali nemaju daljnju tendenciju da se podvrgnu promjenama, odnosno sastav sustava se više ne mijenja s vremenom. U nekim je slučajevima koncentracija

produkata u ravnotežnoj smjesi puno veća od koncentracije neizreagiranih reaktanata te se može reći da je reakcija „potpuna“. Međutim, u mnogim važnim slučajevima, ravnotežna smjesa ima značajne koncentracije reaktanata i produkata [8].

2.4.1. Uvjeti kemijske ravnoteže

Kako se kemijske reakcije obično odvijaju pri konstantnoj temperaturi i tlaku, mogu se analizirati koristeći Gibbsovu slobodnu energiju (G) koja je definirana jednadžbom (23). Promatra se ravnoteža sljedeće kemijske reakcije:

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftarrows \nu_C C + \nu_D D$$

gdje A i B predstavljaju reaktante, a C i D produkte. Oznake ν_A, ν_B ν_C i ν_D koje stoje uz reaktante i produkte su stehiometrijski brojevi. Reakcija se pomiče s lijeva u desno za infinitezimalni dio $d\xi$. ξ je doseg reakcije; količina tvari reaktanata koja izreagira, odnosno prijeđe u produkte:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \tag{27}$$

U navedenoj reakciji se mijenja i Gibbsova energija, što se može prikazati na sljedeći način:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{28}$$

gdje se prvi član veže uz promjenu temperature, drugi uz promjenu tlaka, a treći uz promjenu količine tvari (broja molova). Ako se pretpostavi da su tlak i temperatura konstantni (p, T = konst.), tada slijedi:

$$(dG)_{p,T} = \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{29}$$

Uzevši u obzir jednadžbu (27), jednadžba (29) postaje:

$$(dG)_{p,T} = \mu_C \nu_C d\xi + \mu_D \nu_D d\xi - \mu_A \nu_A d\xi - \mu_B \nu_B d\xi \tag{30}$$

odnosno:

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{p,T} \equiv (\Delta G_m)_{p,T} = \mu_C \nu_C d\xi + \mu_D \nu_D d\xi - \mu_A \nu_A d\xi - \mu_B \nu_B d\xi \tag{31}$$

pri čemu odnos promjene Gibbsove energije i promjene dosega reakcije zapravo predstavlja promjenu molarne Gibbsove energije. Izraz se može prikazati i u skraćenom obliku:

$$(\Delta G_m)_{p,T} = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \nu_i \tag{32}$$

Na taj način je definiran kemijski potencijal μ; to je parcijalna promjena molarne Gibbsove energije tvari u smjesi pri uvjetima stalne temperature i tlaka:

$$\bar{G}_{i,m} \equiv (\frac{\partial G}{\partial n_i})_{n_j,p,T} dn_i \equiv \mu_i \tag{33}$$

Izraz za kemijski potencijal komponente *i* glasi:

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RTln(\frac{a_i}{a_i^\theta}) \tag{34}$$

gdje je μ_i^θ standardni kemijski potencijal (odnosi se na standardne uvjete), *a* aktivitet, koji se izražava pomoću *x* (različite vrste koncentracija) i γ (koeficijent aktiviteta):

$$a_i = x_i \gamma_i \tag{35}$$

i a_i^θ standardni aktivitet. Ovisno o agregatnim stanjima u kojima se odvija reakcija, postoji nekoliko načina izražavanja aktiviteta. Za idealne plinove se izražava kao parcijalni tlak idealnog plina jer je $\gamma_i = 1$, a $x_i = p_i$ te u standardnim uvjetima iznosi 1 bar, dok se za realne plinove izražava kao fugacitivnost (f_i). U slučaju kapljevina, aktivitet se izražava kao molalitet (m_i), a u standardnim uvjetima vrijedi: $m_i^\theta = 1\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}$. Kombiniranjem jednadžbi (32) i (34) dobiva se sljedeći izraz:

$$(\Delta G_m)_{p,T} = \sum_{i=1}^{n} \mu_i^\theta \nu_i + RTln \frac{(\frac{a_C}{a_C^\theta})^{\nu_C} (\frac{a_D}{a_D^\theta})^{\nu_D}}{(\frac{a_A}{a_A^\theta})^{\nu_A} (\frac{a_B}{a_B^\theta})^{\nu_B}} = \sum_{i=1}^{n} \mu_i^\theta \nu_i + RTlnQ \tag{36}$$

U jednadžbi (36) prvi član je standardni član samo sa numeričkim vrijednostima, odnosno standardna molarna Gibbsova energija ΔG_m^θ, a drugi član je promjenjiv te obuhvaća aktivitete ili koncentracije, kao i međudjelovanja svih tvari, i koji je kao takav povezan s promjenom Gibbsove energije, a zove se reakcijski kvocijent *Q*. U stanju ravnoteže vrijedi: $(\Delta G_m)_{p,T} = 0$ te reakcijski kvocijent *Q* prelazi u ravnotežni kvocijent. Omjer aktiviteta ili koncentracija iz jednadžbe (36) nosi oznaku *K* i naziva se konstantom kemijske ravnoteže. Dakle, u stanju ravnoteže vrijede sljedeći odnosi:

$$0 = (\Delta G_m^\theta)_{p,T} + RTlnK \tag{37}$$

$$(\Delta G_m^\theta)_{p,T} = -RTlnK \tag{38}$$

Iz navedenih izraza se dobiva temeljna jednadžba kojom se definira kemijska reakcija, a sadrži dva člana; ravnotežni član i trenutni, promjenjivi član, s promjenljivim vrijednostima aktiviteta reaktanata i produkata:

$$(\Delta G_m)_{p,T} = -RTlnK + RTln \frac{(\frac{a_C}{a_C^\theta})^{\nu_C} (\frac{a_D}{a_D^\theta})^{\nu_D}}{(\frac{a_A}{a_A^\theta})^{\nu_A} (\frac{a_B}{a_B^\theta})^{\nu_B}} \tag{39}$$

2.4.1.1. Utjecaj temperature na konstantu ravnoteže

Diferencijalni oblik izraza za promjenu Gibbsove energije glasi:

$$d(\Delta G_m) = -\Delta S dT + \Delta V dP + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{40}$$

Potrebno je ispitati kako promjena temperature, tlaka te količine reaktanata i produkata utječu na promjenu Gibbsove energije.

$$d(\Delta G_m) = -\Delta S dT + \Delta V dp + d\left((\Delta G_m^{\Theta})_{p,T} + RTln \frac{\left(\frac{a_C}{a_C^{\Theta}}\right)^{\nu_C} \left(\frac{a_D}{a_D^{\Theta}}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^{\Theta}}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B}{a_B^{\Theta}}\right)^{\nu_B}} \right) \tag{41}$$

Budući da vrijedi $(\Delta G_m^{\Theta})_{p,T} = 0$, slijedi:

$$d(\Delta G_m) = -\Delta S dT + \Delta V dp + RTdln \frac{\left(\frac{a_C}{a_C^{\Theta}}\right)^{\nu_C} \left(\frac{a_D}{a_D^{\Theta}}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^{\Theta}}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B}{a_B^{\Theta}}\right)^{\nu_B}} \tag{42}$$

Kod razmatranja utjecaja temperature tlak je konstantan ($dp = 0$), a u stanju ravnoteže vrijedi $d(\Delta G_m) = 0$ i kao što je već spomenuto, reakcijski kvocijent prelazi u ravnotežni kvocijent:

$$0 = -\Delta S dT + 0 + RTdln \left[\frac{\left(\frac{a_C}{a_C^{\Theta}}\right)^{\nu_C} \left(\frac{a_D}{a_D^{\Theta}}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^{\Theta}}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B}{a_B^{\Theta}}\right)^{\nu_B}} \right]_{ravn.} \tag{43}$$

iz čega proizlazi:

$$RTdlnK = \Delta S dT \tag{44}$$

$$\frac{dlnK}{dT} = \frac{\Delta S}{RT} \tag{45}$$

Uzevši u obzir da je promjena Gibbsove energije definirana kao:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{46}$$

i da je u ravnoteži $\Delta G = 0$, slijedi:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \tag{47}$$

S pomoću jednadžbe (47) se može preurediti jednadžba (45) te se dobiva van't Hoffova jednadžba ili van't Hoffova reakcijska izobara:

$$\frac{dlnK}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{48}$$

Postoji još jedan način prikazivanja te jednadžbe:

$$\frac{dlnK}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \tag{49}$$

2.4.1.2. Utjecaj tlaka na konstantu ravnoteže

Kod razmatranja utjecaja tlaka temperatura je konstantna ($dT = 0$), a u stanju ravnoteže vrijedi $d(\Delta G_m) = 0$ i reakcijski kvocijent prelazi u ravnotežni kvocijent:

$$0 = 0 + \Delta V dp + RTdln\left[\frac{\left(\frac{a_C}{a_C^\theta}\right)^{\nu_C}\left(\frac{a_D}{a_D^\theta}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^\theta}\right)^{\nu_A}\left(\frac{a_B}{a_B^\theta}\right)^{\nu_B}}\right]_{ravn.} \tag{50}$$

što se može prikazati i u skraćenom obliku:

$$0 = \Delta V dp + RTdlnK \tag{51}$$

Konačni izraz koji opisuje utjecaj tlaka na konstantu ravnoteže glasi:

$$\frac{dlnK}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT} = -\frac{(V_{prod} - V_{reak})}{RT} = \frac{(V_{reak} - V_{prod})}{RT} \tag{52}$$

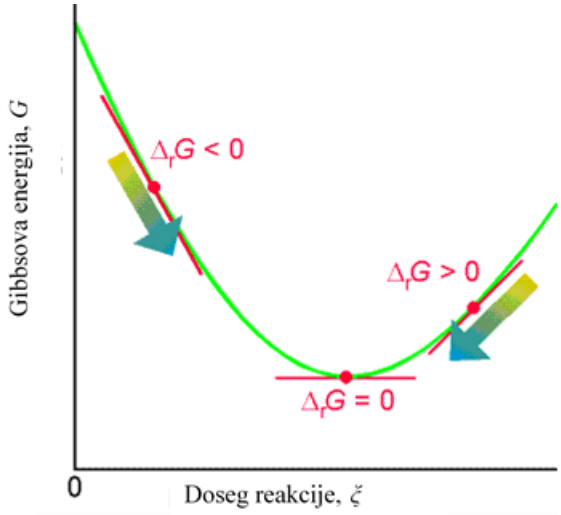
Postoje i određeni slučajevi u kojima se konstanta ravnoteže ne mijenja pod utjecajem tlaka, a to su slučajevi u kojima se volumen ne mijenja ili je promjena volumena zanemariva, što se odnosi na reakcije u krutom ili kapljevitom stanju.

2.4.2. Spontanost kemijskih reakcija – Gibbsova slobodna energija i entropija

Spontanost kemijske reakcije pri konstantnom tlaku i temperaturi može se izraziti s pomoću Gibbsove slobodne energije (ΔG), entropije (ΔS) te odnosa konstante ravnoteže (K) i reakcijskog kvocijenta (Q) (Tablica 1.) [11]. Pod spontanošću reakcije podrazumijeva se pomak reakcije udesno, u smislu nastajanja više produkata, dok se nespontanost odnosi na pomak reakcije ulijevo (više reaktanata). Kada se govori o utjecaju Gibbsove energije na spontanost reakcije (Slika 3.), razlikuju se dvije vrste reakcija; egzergone i endergone reakcije. U egzergonim reakcijama reaktanti imaju višu Gibbsovu energiju od produkata ($\Delta G < 0$), što znači da se slobodna energija oslobađa i radi se o spontanim reakcijama, dok u endergonim reakcijama produkti imaju višu Gibbsovu energiju od reaktanata ($\Delta G > 0$) i za odvijanje takvih reakcija je potrebno dovesti energiju.

Tablica 1. Kriteriji spontanosti reakcije [11]

Spontanost	Ravnoteža	Nespontanost
$\Delta S > 0$	$\Delta S = 0$	$\Delta S < 0$
$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$	$\Delta G > 0$
$Q < K$	$Q = K$	$Q > K$



Slika 3. Utjecaj Gibbsove energije na spontanost reakcije

2.4.3. Toplina kemijske reakcije

Toplina kemijske reakcije predstavlja energiju (toplinu) koja se oslobađa ili apsorbira tijekom kemijske reakcije. Ako je tijekom određene kemijske reakcije tlak konstantan, tada se utvrđena toplina reakcije označava reakcijskom entalpijom ($\Delta_r H$). $\Delta H > 0$ za endotermne reakcije u kojima apsorbiranje topline rezultira porastom entalpije, a $\Delta H < 0$ za egzotermne reakcije u kojima oslobađanje topline rezultira smanjenjem entalpije. ΔH se može mjeriti adijabatskim kalorimetrom-bombom, a takvo mjerenje je moguće provesti samo kad je reakcija brza, jednoznačna i potpuna. Kako ti uvjeti nisu zadovoljeni kod velikog broja reakcija, promjena entalpije (ΔH) se izračunava primjenom prvog zakona termodinamike – Hess-ovim stavkom. Hess-ov stavak kaže da je ukupna standardna reakcijska entalpija suma standardnih entalpija individualnih reakcija u koje se reakcija može podijeliti:

$$\Delta_r H^\theta = \sum \nu_p H_m^\theta\,(produkti) - \sum \nu_r H_m^\theta\,(reaktanti) \tag{53}$$

Kako je entalpija funkcija stanja, njena promjena ne ovisi o načinu odvijanja procesa.

$\Delta_r H^\theta$ je oznaka za standardnu entalpiju, koja također označava oslobođenu ili apsorbiranu energiju, ali u standardnom stanju. Standardno stanje tvari na određenoj (specificiranoj) temperaturi je čista tvar pri tlaku od 10^5 Pa (1 bar) [12]. Također, standardno stanje se može definirati kao najstabilnije stanje nekog elementa ili spoja pri tlaku od 10^5 Pa. Iako se standardno stanje može odnositi na različite temperature, uobičajena temperatura na koju se odnose termodinamički podaci je 298,15 K (25° C).

2.4.4. Stabilnost kemijske ravnoteže i Le Châtelierov princip

O stabilnosti kemijske ravnoteže govori Le Châtelierov princip koji glasi: „Promijene li se vanjski uvjeti sustava koji se nalazi u ravnoteži, ravnoteža se pomiče u smislu ponovnog uspostavljanja prvobitnih uvjeta.“ [13]. Na stabilnost kemijske ravnoteže utječu promjena koncentracije, tlaka i temperature.

Kod promjene koncentracije, povećanjem koncentracije reaktanata ili uklanjanjem produkata iz reakcijske smjese dolazi do pomicanja ravnoteže u desno, u smislu stvaranja produkata, dok se smanjenjem koncentracije reaktanata ili povećanjem koncentracije produkata pomiče u lijevo (smjer reaktanata).

Ako kemijska reakcija obuhvaća različit broj plinovitih reaktanata i produkata, kemijska ravnoteža će biti osjetljiva na promjenu volumena ili tlaka. Povećanjem tlaka (ili smanjenjem volumena) dolazi do pomicanja ravnoteže u smislu smanjenja broja molekula plina i obratno, smanjenjem tlaka (ili povećanjem volumena) pomiče se u smislu nastanka većeg broja molekula plina. Kada su brojevi molekula reaktanata i produkata jednaki, pomak ravnoteže ne ovisi o promjeni tlaka.

Kako će sustav u ravnoteži reagirati na promjenu temperature, ovisi radi li se o egzotermnoj ili endotermnoj reakciji. Kod egzotermne reakcije zagrijavanjem (povećanjem temperature sustava) se ravnoteža pomiče prema reaktantima, a hlađenjem prema produktima. Kod endotermne reakcije zagrijavanje uzrokuje pomak ravnoteže prema produktima, a hlađenje prema reaktantima [14]. Prema tome, kod egzotermnih reakcija povećanje temperature rezultira opadanjem konstante kemijske ravnoteže, dok kod endotermnih reakcija porast temperature također uzrokuje porast vrijednosti konstante kemijske ravnoteže.

3. KLASIČNA IREVERZIBILNA TERMODINAMIKA

Klasična ireverzibilna termodinamika (CIT) ima tri glavna cilja. Prvi cilj se odnosi na korištenje termodinamike kao temelj klasičnih jednadžbi prijenosa mase, topline, količine gibanja i električnog naboja, kao što Fickova jednadžba (1850.) govori o odnosu protoka tvari i gradijenta masene koncentracije, Fourierova jednadžba (1810.) o odnosu toplinskog toka i temperaturnog gradijenta, Ohmova jednadžba (1855.) o odnosu jakosti električne struje i potencijalu (naponu) i Navier-Stokesov zakon (1687, 1851.) o vezi viskoznosti i gradijenta brzine te predstavlja najopćenitiji oblik zakona očuvanja količine gibanja. Drugi je cilj sustavno povezivanje toplinskih, mehaničkih, kemijskih i elektromagnetskih pojava. Neki od primjera su povezivanje prijenosa topline i prijenosa mase kod Soretova (1879.) i Dufourova efekta (1872.) te povezivanje prijenosa topline i električne struje kod Seebeckova (1821.), Peltierova (1836.) i Thomsonova efekta. Treći je cilj proučavanje stacionarnih neravnotežnih disipativnih stanja, čija svojstva ne ovise o vremenu, ali za koja je karakteristična nehomogena raspodjela varijabli i vrijednosti tokova koji ne nestaju [3].

3.1. Osnovni koncepti – transportne jednadžbe

Uobičajeni industrijski i živući sustavi imaju transport topline, mase i naboja, pojedinačno ili u kombinaciji s kemijskom reakcijom.

Važnost transportnih jednadžbi kao ključnog dijela neravnotežne termodinamike može se usporediti s jednadžbama stanja u ravnotežnoj termodinamici. Jednadžbe transporta opisuju prijenos količine topline, mase, električnog naboja ili drugih veličina u jedinici vremena između različitih sustava i različitih područja sustava kao odgovor na nehomogenost temperature T, molarne koncentracije c, električnog potencijala ϕ. Prva zadiranja u ovu temu mogu se pripisati Fourieru, Ficku i Ohmu, koji su predložili danas poznate zakone:

$$q = -\lambda \nabla T \tag{54}$$

$$J = -D \nabla c \tag{55}$$

$$I = \sigma_e \nabla \phi \tag{56}$$

u kojima q predstavlja toplinski fluks (količina unutarnje energije koja se prenosi kondukcijom izražena po jedinici vremena i jedinici površine, može se označavati i s J_q), J je difuzijski tok (količina materije, izražena u molovima, koja se transportira po jedinici vremena i jedinici površine), a I je fluks električne struje (električni naboj koji se prenosi po jedinici vremena i površine). Koeficijenti λ, D i σ_e su toplinska vodljivost, difuzijski koeficijent i električna

vodljivost. Poznavanje navedenih koeficijenata, kao i njihovu povezanost s temperaturom, tlakom i koncentracijom, igra važnu ulogu u materijalnim znanostima, ali i u svakodnevnom životu. Na primjer, za bolju izolaciju zgrada potrebna je niska vrijednost toplinske vodljivosti; za razliku od toga, velike vrijednosti se preferiraju kako bi se izbjeglo prekomjerno zagrijavanje računala; koeficijent difuzije je temeljni parametar u biologiji i problemima raspršivanja onečišćenja, dok električna vodljivost ima velik utjecaj na razvoj i upravljanje električnim postrojenjima, mrežama i mikroelektronskim uređajima.

Vrijednost nekih transportnih koeficijenata, kao što je električna vodljivost, može pokazati velike diskontinuitete, na primjer u supravodičima, gdje se vodljivost razilazi (divergira), što podrazumijeva nestajanje električnog otpora, ili u izolatorima, gdje vodljivost nestaje. Fizički sadržaj gornjih zakona transporta prilično je intuitivan: toplina će teći iz područja više temperature u područja s nižom temperaturom i što je veći gradijent temperature, to je veći i toplinski tok. Analogno tome, materija se širi od područja s većom masenom koncentracijom do područja s nižom koncentracijom, a pozitivni električni naboji prelaze iz područja s većim električnim potencijalom u područja s nižim potencijalom.

Evolucija sustava u vremenu i prostoru zahtijeva poznavanje ravnoteže između ulaznog i izlaznog toka. Ako je izlazni protok manji od ulaznog, povećava se količina unutarnje energije, broj molova ili električni naboj u sustavu, a smanjuju se ako se situacija preokrene. Kad su ulazni i izlazni tokovi jednaki, svojstva sustava se neće mijenjati tijekom vremena, a sustav će biti u neravnotežnom stacionarnom stanju. U ravnoteži nestaju svi tokovi. Treba primijetiti da se gornja razmatranja odnose samo na takozvane očuvane količine, što znači odsutnost proizvodnje ili potrošnje unutar sustava. Kad su prisutni izvori, kao na primjer u kemijskim reakcijama, treba dodati nove doprinose koji izražavaju broj molova, koji se stvaraju ili uništavaju [3].

3.2. Hipoteza lokalne ravnoteže

Najvažnija hipoteza koja stoji iza CIT-a nesumnjivo je hipoteza lokalne ravnoteže. Prema njoj, lokalni i trenutačni odnosi između termodinamičkih veličina u sustavu izvan ravnoteže isti su kao i u ujednačenom sustavu koji je u ravnoteži. Slikovito rečeno, određeni sustav se može mentalno podijeliti u niz stanica (elementarnih volumena) dovoljno velikih da bi se mogle zanemariti mikroskopske fluktuacije, odnosno da bi se mogle tretirati kao termodinamički podsustavi, a ipak dovoljno malih da je u svakoj od tih stanica ravnoteža jako blizu ostvarenju. Hipoteza o lokalnoj ravnoteži kaže da se u određenom trenutku ostvaruje

ravnoteža u svakoj pojedinoj stanici ili u svakoj materijalnoj točki. Međutim, treba shvatiti da stanje ravnoteže varira od jedne do druge stanice, tako da su, na primjer, dopuštene razmjene mase i energije između susjednih stanica. Štoviše, u svakoj pojedinoj stanici ravnotežno stanje se ne zamrzava, nego se mijenja s vremenom. Bolji opis ove situacije postiže se u dvije vremenske skale: prva, τ_m, označava vrijeme ravnoteže unutar jedne ćelije (stanice) i označava redoslijed vremenskog intervala između dva uzastopna sudara između čestica, tj. 10^{-12} s, pri normalnom tlaku i temperaturi. Drugo karakteristično vrijeme τ_M je makroskopsko, čiji je red veličine povezan s trajanjem pokusa, recimo oko 1 s, što znači da je ta vremenska skala povezana sa sporijim procesima opuštanja u makroskopskom sustavu. Odnos između oba referentna vremena naziva se Deborinim brojem, $De = \tau_m / \tau_M$. Za $De << 1$, hipoteza o lokalnoj ravnoteži je potpuno opravdana jer se relevantne varijable razvijaju na velikoj vremenskoj skali τ_M i praktički se ne mijenjaju tijekom vremena τ_m, ali hipoteza nije prikladna za opisivanje situacija karakteriziranih s $De >> 1$. Velike vrijednosti De su tipične za sustave s dugim vremenima opuštanja (relaksacije), poput polimera, za koje τ_m može biti veličine 100 s, ili visokofrekventnih ili vrlo brzih fenomena, poput širenja ultrazvuka, udarnih valova, nuklearnih sudara, za koje je τ_M vrlo kratak, recimo između 10^{-5} i 10^{-10} s [3].

U kontekstu lokalne ravnoteže treba razmotriti termodinamičke parametre. Termodinamički parametri su fizikalne veličine koje karakteriziraju sustav s mnogo čestica. Usporedbom prosječnih fizikalnih veličina s dijelom sustava koji se sastoji od prilično malih, ali istodobno makroskopskih područja dobivaju se i makroskopski parametri. Međutim, vrijednosti ovih parametara ovise i o vremenu i o položaju odabranog volumena (koordinate). Njihova vremenska ovisnost je dvostruka, a može se opisati koristeći dvije prethodno spomenute vremenske skale [15]. Dakle, u neravnotežni sustav se uvode termodinamičke veličine koje su definirane lokalno, odnosno karakteriziraju elementarni volumen makroskopskog sustava s dovoljnim brojem molekula da bi se mogla primijeniti načela termodinamike, a podložne su promjenama u vremenu i prostoru. Za intenzivne termodinamičke veličine se ovisnost o prostornim i vremenskim koordinatama može prikazati na sljedeći način:

$$T = T(x,t), \qquad p = p(x,t), \qquad \mu = \mu(x,t) \tag{57}$$

Ekstenzivne veličine kao što su entropija i unutarnja energija u određenom području (recimo područje k) definirana su pomoću gustoće entropije i gustoće unutarnje energije koje se dobiju izražavanjem ekstenzivne veličine po jediničnom volumenu, a na isti način se izražava i količina tvari n:

$$s = s(x,t), \qquad u = u(x,t), \qquad n = n(x,t) \tag{58}$$

Važno je proučiti uvjete koji čine lokalnu ravnotežu valjanom pretpostavkom, pri čemu se uzima u obzir koncept temperature. Iz statističke mehanike se može vidjeti da kada je sustav u ravnoteži, vrijedi Maxwell-Boltzmannova raspodjela brzina čestica, s dobro definiranom temperaturom prema kojoj je vjerojatnost $P(v)$ da molekula plina ima brzinu v definirana:

$$P(v)d^3v = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} d^3v \tag{59}$$

$$\beta = \frac{m}{2k_B T} \tag{60}$$

U ovom izrazu termodinamička temperatura se identificira kroz odnos (60), u kojem je m masa molekule i k_B je Boltzmannova konstanta. Za neravnotežnu termodinamiku su karakteristični procesi u kojima se raspodjela brzina čestica znatno razlikuje od Maxwell-Boltzmannove. U praksi se samo u vrlo ekstremnim uvjetima uočavaju značajna odstupanja od Maxwell-ove distribucije. Svaka početna raspodjela brzina brzo postaje Maxwell-Boltzmannova zbog molekulskih sudara. Kemijske reakcije predstavljaju jedan od načina remećenja Maxwell-Boltzmannove raspodjele, a time i koncepta lokalne ravnoteže. U gotovo svim reakcijama samo vrlo mali dio molekularnih sudara proizvodi kemijsku reakciju. Sudari između molekula koji proizvode kemijsku reakciju nazivaju se reaktivnim sudarima. Većina brzina reakcija ukazuje na to da su brzine reaktivnih sudara nekoliko redova veličine manje od brzina ukupnih sudara. Između reaktivnih sudara sustav se brzo opušta do ravnoteže i pritom preraspodjeljuje promjenu energije do koje je došlo zbog kemijske reakcije. Drugim riječima, svako remećenje Maxwell-ove distribucije zbog kemijske reakcije brzo se regenerira u Maxwell-ovu raspodjelu s nešto drugačijom lokalnom temperaturom. Stoga je u vremenskoj skali kemijskih reakcija temperatura lokalno dobro definirana [16]. Još jedan način remećenja lokalne ravnoteže je uzimanje premalog elementarnog volumena s karakterističnim termodinamičkim veličinama jer ako je taj volumen premalen, tada mikroskopske fluktuacije u njemu nisu zanemarive i kao posljedica toga se javlja nemogućnost određivanja iznosa tih veličina.

3.3. Drugi zakon termodinamike – entropija

Prema principima termodinamike, u bilo kojem makroskopskom sustavu se može govoriti o funkciji stanja S – entropiji sustava. U otvorenom sustavu entropija se može mijenjati ili zbog prirasta uzrokovanih spontanim termodinamički ireverzibilnim procesima u sustavu (d_iS - interno) ili zbog izmjena između sustava i okoline (d_eS - eksterno) (Slika 4.). U kemijski

reaktivnim sustavima, d_iS se može mijenjati zbog spontanih reakcija unutar sustava, dok se d_eS može mijenjati kao rezultat dovođenja ili odvođenja topline i/ili nekih reaktanata. U neravnotežnoj termodinamici se izrazi d_iS i d_eS opisuju kao neovisni, a ukupna promjena entropije, dS, u otvorenom se sustavu izražava kao zbroj:

$$dS = d_iS + d_eS \tag{61}$$

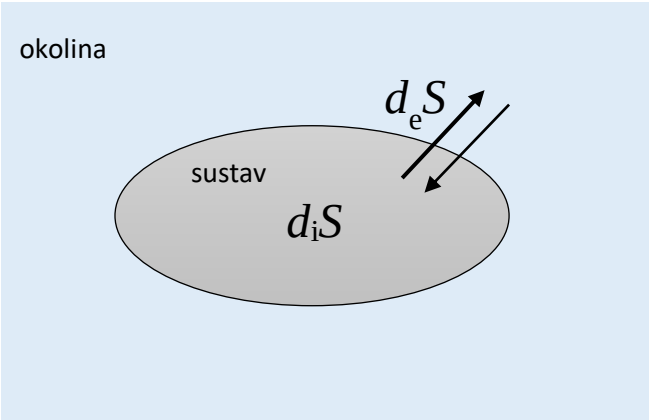
Kada se unutar sustava odvijaju samo termodinamički reverzibilne promjene, ne slijedi porast entropije i $d_iS = 0$. Inače, u slučaju postojanja nepovratnih procesa vrijedi $d_iS > 0$. Očito je u izoliranim sustavima $d_eS = 0$, a jednadžba se svodi na:

$$dS = d_iS \geq 0 \tag{62}$$

Jednadžba (62) odgovara klasičnoj formulaciji drugog zakona termodinamike za izolirane sustave. U toj jednadžbi nije istaknuto vrijeme, ali jednadžba (61) se može shvatiti i kao promjena u jedinici vremena, pa tako dobivamo izraz:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_iS}{dt} + \frac{d_eS}{dt} \tag{63}$$

To znači da je brzina ukupnih promjena entropije u sustavu, dS/dt, jednaka zbroju brzine nastanka (proizvodnje) entropije unutar sustava (d_iS/dt) i brzine razmjene entropije između sustava i okoline (d_eS/dt).



Slika 4. Interna i eksterna promjena entropije u otvorenom sustavu

Za razliku od d_iS, d_eS može biti bilo kakvog predznaka. Pozitivna vrijednost d_eS/dt odnosi se na povećanje entropije u sustavu zbog razmjene tvari i/ili energije s okolinom. Negativna vrijednost d_eS/dt odnosi se na slučaj kada je pozitivni izlaz entropije iz sustava u okolinu (na primjer, zbog topline ili otjecanja tvari) veći od pozitivnog prirasta entropije. Podjelom promjene entropije u otvorenom sustavu na dva sastavna dijela, d_iS i d_eS, postaje očito

da se termodinamička svojstva otvorenih i izoliranih sustava načelno razlikuju. Iako je zadovoljena nejednakost $d_iS/dt > 0$, ukupna entropija otvorenog sustava može se i povećavati i smanjivati, jer vrijednost d_eS/dt može biti i pozitivna i negativna zbog izmjene s okolinom. Sljedeće vjerojatne situacije koje se odnose na ukupnu promjenu entropije u sustavu ilustriraju zaključak:

1. $\frac{dS}{dt} > 0$, ako $\frac{d_eS}{dt} > 0$ ili $\frac{d_eS}{dt} < 0$, ali $\left|\frac{d_eS}{dt}\right| < \frac{d_iS}{dt}$
2. $\frac{dS}{dt} < 0$, ako $\frac{d_eS}{dt} < 0$ i $\left|\frac{d_eS}{dt}\right| > \frac{d_iS}{dt}$
3. $\frac{dS}{dt} = 0$, ako $\frac{d_eS}{dt} < 0$ i $\left|\frac{d_eS}{dt}\right| = \frac{d_iS}{dt}$

Treći slučaj je povezan sa stacionarnim stanjem u sustavu kad je proizvodnja entropije d_iS/dt u sustavu kompenzirana „izljevom“ entropije u okolinu, čime ukupna promjena entropije postaje jednaka nuli:

$$dS = d_iS + d_eS = 0 \tag{64}$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_iS}{dt} + \frac{d_eS}{dt} = 0 \tag{65}$$

Navedene jednadžbe pokazuju da se dobro poznat konflikt između činjenice postojanja i evolucije živih vrsta i imperativa drugog zakona klasične termodinamike o potrebi povećanja entropije lako rješava uzimajući u obzir da su žive vrste otvoreni sustavi. Zapravo, za žive vrste, unatoč postojanju unutarnjih nepovratnih procesa s $d_iS/dt > 0$, ukupna entropija vrste je ili konstantna ili se može čak smanjiti priljevom negativne entropije zbog razmjene tvari ili energije s okolinom [17].

3.3.1. Proizvodnja (prirast) entropije

Prilikom proučavanja procesa neravnotežne termodinamike važno je uzeti u obzir pojam proizvodnje ili prirasta entropije, σ_S:

$$\sigma_S = \frac{d_iS}{Vdt} \tag{66}$$

Između ostalog, hipoteza o lokalnoj ravnoteži podrazumijeva da ravnotežni termodinamički odnosi između veličina stanja ostaju važeći i izvan ravnoteže, pod uvjetom da budu navedeni lokalno u svakom trenutku. Prema tome, i u ravnotežnom i u neravnotežnom stanju entropija ovisi o istim veličinama stanja (specifična unutarnja energija u, specifični volumen v i količina

tvari pojedinih komponenata n_i):

$$s(x,t) = s[u(x,t), v(x,t), n_i(x,t)] \tag{67}$$

Odnos (67) u diferencijalnom obliku glasi:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{v,n_i} du + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u,n_i} dv + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial s}{\partial n_i}\right)_{u,v,n_j} dn_i \tag{68}$$

Ako se, kao i u ravnotežnoj termodinamici, definiraju temperatura, tlak i kemijski potencijal:

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{v,n_i}, \qquad T^{-1}p = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u,n_i}, \qquad T^{-1}\mu_i = -\left(\frac{\partial s}{\partial n_i}\right)_{u,v,n_j} \tag{69}$$

iz jednadžbe (68) se dobije lokalni oblik Gibbsove jednadžbe:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{70}$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{71}$$

Ova jednadžba čini osnovu za određivanje brzine proizvodnje (prirasta) entropije [18].

3.3.2. Lokalni prirast entropije

Kako je već spomenuto, drugi zakon termodinamike mora biti lokalni zakon. Ako se sustav podijeli na r dijelova, tada vrijedi:

$$d_i S = d_i S^1 + d_i S^2 + \cdots + d_i S^r \geq 0 \tag{72}$$

pri čemu je $d_i S^k$ prirast entropije u nekom dijelu k, a također i vrijedi:

$$d_i S^k \geq 0 \tag{73}$$

za svaki k. Jasno je da je ova tvrdnja da je proizvodnja entropije zbog nepovratnih procesa pozitivna u svakom dijelu jača od klasične izjave drugog zakona da se entropija izoliranog sustava može samo povećati ili ostati nepromijenjena. Suvremena formulacija drugog zakona, kako je navedeno u (73), ne zahtijeva izolirani sustav. Ona vrijedi za sve sustave, bez obzira na granične uvjete.

Da bi prvi i drugi zakon termodinamike bili u skladu s načelom relativnosti, koje vrijedi bez obzira na promatračevo stanje kretanja, ti zakoni moraju biti lokalni. Uzimaju se u razmatranje dva dijela sustava prostorno odvojena udaljenošću različitom od nule. Ako se promjene energije du_1 i du_2 odvijaju u ova dva dijela istodobno u jednom referentnom vremenskom okviru tako da je $du_1 + du_2 = 0$, energija je očuvana. Međutim, u drugom referentnom vremenskom okviru koji je u pokretu u odnosu na prvi, te dvije promjene energije

se neće događati istodobno, već će se jedna promjena, primjerice du_1, dogoditi prije druge. Dakle, tijekom vremenskog intervala između jedne promjene u i druge, kršit će se zakon očuvanja energije. Slično tome, promjene entropije u sustavu, dS_1 i dS_2, u dva prostorno odvojena dijela sustava moraju biti neovisno pozitivna. Nedopustivo je istodobno smanjenje jedne i povećanje druge tako da njihova suma bude pozitivna [16]. Lokalni prirast entropije u kontinuiranim sustavima može se definirati uporabom gustoće entropije $s(x, t)$. Kako za lokalnu entropiju vrijedi: $ds = d_i s + d_e s$, sa $d_i s \geq 0$, na sljedeći način se definira lokalni prirast entropije:

$$\sigma(x,t) \equiv \frac{d_i s}{dt} \geq 0 \tag{74}$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma(x,t) dV \tag{75}$$

3.3.3. Stabilnost entropije

U daljnjim razmatranjima korisno je uvesti pojam entropijskog fluksa J_S, tj. entropije koja prelazi graničnu površinu po jedinici površine i jedinici vremena, i već spomenutu brzinu proizvodnje entropije, σ_S, tj. entropiju proizvedenu unutar sustava po jedinici volumena i jedinici vremena. Rabeći navedene veličine, d_eS/dt i d_iS/dt mogu se izraziti na sljedeći način:

$$\frac{d_e S}{dt} = \int_\Sigma J_S \cdot n d\Sigma \tag{76}$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma_S \, dV \tag{77}$$

gdje je n jedinica normale usmjerena izvan volumena tijela. Nakon definiranja entropije, potrebno je formulirati drugi zakon, tj. odrediti koje su vrste ponašanja prihvatljive u pogledu entropijskog ponašanja. Klasična formulacija drugog zakona po Clausiusu kaže da su u izoliranim sustavima mogući procesi oni u kojima je entropija konačnog ravnotežnog stanja veća ili jednaka (ali ne niža) od entropije početnog stanja ravnoteže. U klasičnoj teoriji nepovratnih procesa uvodi se još jače ograničenje, zahtijevajući da entropija izoliranog sustava mora porasti svugdje i u bilo koje vrijeme, tj. $dS/dt \geq 0$. U neizoliranim sustavima drugi će zakon poprimiti općenitiji oblik:

$$\frac{d_i S}{dt} > 0 \text{ (za nepovratne procese)} \tag{78}$$

$$\frac{d_i S}{dt} = 0 \text{ (za povratne procese ili u ravnoteži)} \tag{79}$$

Važno je napomenuti da nejednakost (78) ne sprječava da se otvoreni ili zatvoreni sustavi izvan ravnoteže karakteriziraju s $dS/dt < 0$; ovo se događa za procese za koje vrijedi $\frac{d_e S}{dt} < 0$ i za koje je apsolutna vrijednost $d_e S/dt$ veća od $d_i S/dt$. Postavljanjem definicije za specifičnu entropiju: $S = \int \rho s \, dV$ i korištenjem definicija (76) i (77) te $\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt}$, stabilnost entropije se može izraziti na sljedeći način:

$$\frac{d}{dt} \int \rho s \, dV = - \int_{\Sigma} J_S \cdot n d\Sigma + \int_V \sigma_S \, dV \tag{80}$$

Uzevši u obzir Gaussov i Reynoldsov teorem, gornja jednadžba poprima oblik:

$$\int \rho \frac{ds}{dt} \, dV = - \int_V \nabla \cdot J_S dV + \int_V \sigma_S \, dV \tag{81}$$

Pretpostavivši da je jednadžba (81) valjana za bilo koji volumen V i da su integrali kontinuirane funkcije položaja, dobivamo jednadžbu lokalne stabilnosti entropije u diferencijalnom obliku:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot J_S + \sigma_S. \tag{82}$$

Također, iz izraza (78) i (79), u skladu s drugim zakonom, slijedi: $\sigma_S \geq 0$, gdje se znak jednakosti odnosi na povrative procese. Ova je veličina važna u inženjerstvu, jer je produkt $T\sigma_S$ mjera degradacije ili raspršivanja energije u motorima, a njegovo minimiziranje može biti korisno za povećanje njihove učinkovitosti. Navedeni izraz je primjenjiv na ireverzibilne procese kao što su vođenje topline, difuzija i kemijske reakcije. U navedenom izrazu su dvije relevantne veličine J_S (fluks entropije) i σ_S (proizvodnja entropije). Proizvodnja entropije ima bilinearan oblik i izražava se kao suma produkata termodinamičkih flukseva J_i i termodinamičkih sila X_i:

$$\sigma_S = \sum_i J_i X_i \tag{83}$$

Primjeri termodinamičkih sila i tokova (flukseva) za različite vrste procesa prikazani su u Tablici 2. (Nepoznate veličine su A – kemijski afinitet ($A = -\sum_{i=1}^{n} v_i \mu_i$) i ϕ – razlika potencijala.) Termodinamičke sile nisu sile u mehaničkom smislu, ali to su veličine koje su općenito povezane s gradijentima intenzivnih varijabli, dok se fluksevi J_i mogu poistovjetiti sa fluksevima energije, mase, zamaha itd. U (83), fluksevi i sile mogu biti skalarni, vektorski ili tenzorski, a produkt $J_i X_i$ poopćeno stoji za uobičajeni umnožak dvaju skalara, skalarni umnožak dvaju vektora i kontrakciju umnoška dvaju tenzora. Važno je naglasiti da u ravnoteži (ili za reverzibilne procese) termodinamički fluksevi i sile nestaju identično, tako da proizvodnja entropije u takvim situacijama iznosi nula, kao što bi i trebala biti.

Tablica 2. Neovisne termodinamičke sile i tokovi

Proces	**Sila X_i**	**Fluks J_i**
Vođenje topline	$\nabla \frac{1}{T}$	Toplinski fluks J_q (ili q)
Difuzija	$-\nabla \frac{\mu_k}{T}$	Maseni fluks J_k
Kemijske reakcije	$\frac{A_j}{T}$	Brzina kemijske reakcije $J_j = v_j = \frac{d\zeta_j}{Vdt}$
Vođenje električne struje	$-\nabla \frac{\phi}{T} = \frac{E}{T}$	Električna struja I_e

3.4. Fenomenološki zakoni

Polje linearne neravnotežne termodinamike pruža novi uvid u procese transporta, kao i spojene procese u fizičkim, kemijskim, elektrokemijskim i biološkim sustavima. Neravnotežna termodinamika termodinamičke tokove i odgovarajuće sile vezane uz prirast entropije ili funkciju raspršivanja (disipacije) postavlja u odnose koji se nazivaju fenomenološke jednadžbe ili fenomenološki zakoni. Kod linearnog odnosa članova fenomenoloških jednadžbi, odnosno fenomenoloških koeficijenata, primjenjuju se Onsagerovi recipročni odnosi, čime se smanjuje broj nepoznatih koeficijenata.

Postoji velik broj fenomenoloških zakona; primjerice, već spomenuti Fickov zakon povezuje tok tvari s koncentracijskim gradijentom, dok Fourierov zakon povezuje toplinski tok i temperaturni gradijent, a valja spomenuti i zakon o djelovanju masa koji uspostavlja odnos brzine reakcije i koncentracije komponenata ili kemijskog afiniteta. Dvije ili više ovih pojava se mogu povezati, pri čemu nastaju nove pojave i učinci, kao što je olakšani i aktivni transport u biološkim sustavima. Te povezane pojave se definiraju upravo s pomoću fenomenoloških koeficijenata. Primjeri povezanih pojava su Soretov efekt (difuzija mase uslijed prijenosa topline) i Dufourov efekt (transport topline zbog difuzije mase).

3.4.1. Linearne jednadžbe

Već je spomenuto da se prirast entropije po jedinici volumena, σ_S, može izraziti kao:

$$\sigma_S = \sum_i J_i X_i \tag{84}$$

pri čemu su X_i termodinamičke sile ili potencijali, kao npr. gradijent od $1/T$, a J_i su protoci (fluksevi), kao npr. toplinski tok. U ravnoteži nestaju sve sile i odgovarajući protoci, tj. protoci

J_i ovise o silama X_i tako da oni nestaju kada je $X_i = 0$. Iako sile pokreću protoke, one ih ne određuju u potpunosti; protoci mogu ovisiti o drugim čimbenicima, poput prisutnosti katalizatora. Tako se za fiksnu vrijednost afiniteta odgovarajući protok (brzina kemijske reakcije) može promijeniti prisutnošću katalizatora. Za malo odstupanje sila od njihove ravnotežne vrijednosti koja iznosi nula, može se očekivati da će protoci biti linearne funkcije sila [16]. Drugim riječima, za tokove se pretpostavlja da su analitičke funkcije sila, kao što je slučaj s većinom fizičkih varijabli, što znači da tokovi i sile nisu neovisni. Ovisnost termodinamičkih tokova i sila osigurava pozitivnu vrijednost prirasta entropije, a prikazuje se na sljedeći način:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \tag{85}$$

Takvi odnosi toka i sile nazivaju se fenomenološkim odnosima, konstitutivnim ili transportnim jednadžbama, oni izražavaju odnos između uzroka (sila) i učinaka (tokova, flukseva) i specifičnih svojstava ispitivanih materijala [3]. Ovdje su koeficijenti L_{ij} konstante koje nose naziv fenomenološki koeficijenti. Fenomenološki koeficijenti L_{ij} općenito ovise o intenzivnim varijablama T, p i n_i; koeficijent L_{ii} povezuje protok J_i s pripadajućom silom X_i, dok L_{ij} opisuje spajanje dvaju nepovratnih procesa i i j. Na primjer, u termoelektričnosti je L_{ii} povezan s električnim otporom, a L_{ij} s vezom između električne struje i toplinskog toka. To znači da sila, kao što je gradijent ($1/T$), može ne samo pokretati toplinski tok, nego može pokretati i druge tokove, poput toka materije ili električne struje. Osim termoelektričnog učinka, još jedan primjer povezanih procesa je unakrsna difuzija, u kojoj koncentracijski gradijent jednog spoja može pokretati difuzijsku struju drugog. Takvi unakrsni efekti bili su poznati mnogo prije nego što je formulirana termodinamika nepovratnih procesa. Svaki unakrsni učinak proučavan je na pojedinačnoj osnovi, ali bez objedinjavanja formalizama [16]. Zanemarujući unakrsne efekte, neki od dobro utvrđenih fenomenoloških zakona su: Fourierov zakon vođenja topline, Fickov zakon difuzije i Ohmov zakon vođenja električne struje.

3.4.2. Ograničenja fenomenoloških koeficijenata

Ograničenja koja se primjenjuju na predznake fenomenoloških koeficijenata javljaju se kao posljedica drugog zakona termodinamike. Uvrštavanjem jednadžbe (85) u jednadžbu (84) dobije se:

$$\sigma_S = \sum_{ij} L_{ij} X_i X_j \geq 0 \tag{86}$$

Preuređenjem jednadžbe u oblik:

$$\sigma_S = \sum_i L_{ii} X_i X_i + \sum_{i,j\neq i} \frac{1}{2}\left(L_{ij} + L_{ji}\right) X_i X_j \tag{87}$$

može se vidjeti da su potrebni i dostatni uvjeti da bi vrijedilo $\sigma_S \geq 0$ ti da su determinanta $\left|L_{ij} + L_{ji}\right|$ i sve pripadajuće glavne subdeterminante pozitivne; potrebni, ali ne i dovoljni uvjeti su:

$$L_{ii} \geq 0 \tag{88}$$

$$L_{ii} L_{jj} \geq \frac{1}{4}\left(L_{ij} + L_{ji}\right)^2 \tag{89}$$

Zbog nejednakosti (88), svi transportni koeficijenti poput toplinske vodljivosti (λ), koeficijenta difuzije (D) i električnog otpora (R) su pozitivni, što znači da toplina teče od visoke do niske temperature, električna struja od visokog do niskog električnog potencijala i otopljene tvari od viših do nižih koncentracija [18].

3.4.3. Onsager-Casimirovi recipročni odnosi

Druga važna vrsta ograničenja na koeficijente L_{ij} tiče se njihovih svojstava simetrije, a uspostavio ih je Onsager (1931.). Ograničenje mora zadovoljavati tri uvjeta:

1. tokovi J_i su identificirani kao vremenske stope varijabli stanja,
2. sile X_i su identificirane kao derivacije entropije u odnosu na varijable stanja,
3. između tako definiranih tokova i sila postoje linearni konstitutivni odnosi oblika: $J_i = \sum_j L_{ij} X_j$

Koeficijenti L_{ij} se nalaze u recipročnim odnosima:

$$L_{ij} = L_{ji} \tag{90}$$

Ovaj rezultat je posljedica invarijantnosti (nepromjenjivosti) mikroskopske dinamike u odnosu na vremenski obrat, koja zahtijeva da se čestice vrate svojim prijašnjim putem kad su brzine obrnute. Onsagerovi recipročni odnosi (90) su vrlo korisni u proučavanju povezanih fenomena, kao što su termodifuzija, termoelektričnost i termoelektromagnetski učinci. Izvorna izvedba Onsagerovih odnosa vrijedila je samo za varijable stanja koje su jednake pod mikroskopskim vremenskim obratom. Proširenje na varijable s neparnim paritetima izvršio je Casimir (1945.), koji je to pokazao u potpunoj općenitosti:

$$L_{ij} = \varepsilon_i \varepsilon_j L_{ji} \tag{91}$$

pri čemu su koeficijenti ε_i, ε_j jednaki +1 ili -1, ovisno o tome je li odgovarajuća varijabla stanja parna ili neparna pod vremenskim obratom [18].

3.4.4. Curiev princip simetrije

Iako su sile i tokovi općenito povezani, moguće je spajanje ograničeno općim principom simetrije. Ovo načelo, koje kaže da makroskopski uzroci uvijek imaju manje ili jednake simetrije od učinaka koje proizvode, izvorno je izjavio Pierre Curie, ali ne u kontekstu termodinamike. Prigogine je uveo taj princip u neravnotežnu termodinamiku jer koristi simetriju kao ograničenje povezivanja određenih tokova i sila, zbog čega i nosi naziv princip simetrije. Alternativni naziv je Curiev princip. Na primjer, skalarna termodinamička sila poput kemijskog afiniteta, koja ima veliku simetriju izotropije, ne može pokrenuti toplinski tok, koji ima manju simetriju zbog svoje usmjerenosti. Kao malo konkretniji primjer se može uzeti sustav s povezanim prijenosom topline i kemijskom reakcijom. Prirast entropije je:

$$\sigma_S = J_q \cdot \nabla \frac{1}{T} + \frac{A}{T} v \tag{92}$$

Iz ovoga proizlaze općeniti linearni fenomenološki zakoni (q predstavlja toplinu, a c kemijsku reakciju):

$$J_q = L_{qq} \nabla \frac{1}{T} + L_{qc} \frac{A}{T} \tag{93}$$

$$v = L_{cc} \frac{A}{T} + L_{cq} \nabla \frac{1}{T} \tag{94}$$

Prema principu simetrije, skalarni proces kemijske reakcije, zbog veće simetrije izotropije i homogenosti, ne može proizvesti toplinski tok koji ima smjer i zato se smatra anizotropnim. Drugi način na koji se navodi ovaj princip je da skalarni uzrok ne može proizvesti vektorski efekt. Stoga je $L_{qc} = 0$. Recipročni odnosi rezultiraju jednakošću $L_{qc} = L_{cq} = 0$. Općenito, ireverzibilni procesi različitog tenzorskog karaktera (skalari, vektori i tenzori višeg reda) se ne spajaju jedni s drugima. Zbog principa simetrije, proizvodnja entropije zbog skalarnih, vektorskih i tenzorskih procesa bi trebala biti pozitivna za svaki proces. U gornjem slučaju mora vrijediti:

$$J_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \geq 0, \qquad \frac{A}{T} v \geq 0 \tag{95}$$

Također, proizvodnja entropije zbog kemijskih reakcija u svakoj fazi treba biti zasebno pozitivna. Dakle, princip simetrije pruža ograničenja za povezivanje i proizvodnju entropije zbog nepovratnih procesa [16].

3.5. Povezane transportne pojave

Analiza povezanih transportnih pojava jedan je od najistaknutijih aspekata klasične teorije neravnotežne termodinamike. U nastavku se proučavaju povezani transportni procesi koji obuhvaćaju dva toka i dvije termodinamičke sile.

Spojeni transportni procesi pronalaze prirodni teorijski okvir u neravnotežnoj termodinamici. Međutim, one su otkrivene prije razvoja tih teorija tijekom ranog devetnaestog stoljeća. Doista, termoelektrični efekti proučavani su od strane Seebecka (1821.) i Peltiera (1835.), čak i prije kvantitativne formulacije Ohmovog zakona 1855. Prve rezultate o termodifuziji dobio je Ludwig 1856., Dufourov efekt otkriven je 1872., a Soret je izveo svoja prva sistematska istraživanja 1879. Iako su ove teme prilično stare i klasične, s praktičnog stajališta nedavno su ušle u potpuno novu perspektivu, zbog nedavnih dostignuća u znanosti o materijalima, laserima velike snage i ponovnim interesom za optimizacijom proizvodnje energije.

Transportna svojstva igraju središnju ulogu u znanosti o materijalima; kao primjer se može uzeti dobivanje materijala supravodiča s kritičnim temperaturama. Još jedna praktična primjena povezanih transportnih pojava uključuje korištenje pojave termoelektričnosti; visok Seebeckov koeficijent, velika električna vodljivost i niska toplinska vodljivost su neophodna svojstva materijala, budući da se ti materijali koriste za pretvaranje otpadne topline u korisnu električnu energiju ili razvoj rashladnih uređaja. Takvu primjenu otežava činjenica da električna vodljivost obično podrazumijeva i visoku toplinsku vodljivost.

U posljednje vrijeme, istraživanje termoelektričnih materijala zabilježilo je neobičan rasplet: često se mogu naći poluvodiči i uređaji za super rešetke čija se vrijednost (kombinacija Seebeckovog koeficijenta, električne i toplinske vodljivosti izravno povezana s učinkovitošću pretvaranja energije) povećala za više od jednog reda veličine od kraja dvadesetog stoljeća (Mahan i sur. 1997). To je posebno postignuto u super rešetkama koje karakterizira jedna dimenzija manja od srednjeg slobodnog puta fonona, ali veća od one elektrona. Općenitije, poželjno je kombinirati makroskopski pristup transportnim pojavama, za osmišljavanje najučinkovitijih uređaja, s mikroskopskim razumijevanjem osnovnih pojava. Paralelno s termoelektričnošću, praktične primjene termodifuzije također su se susrele s obnovom interesa tijekom posljednjih desetljeća s mogućnošću stvaranja veoma lokaliziranog zagrijavanja tekućina pomoću lasera velike snage i izuzetno fokusiranih lasera. Visokotemperaturni gradijenti uzrokuju odvajanje različitih sastojaka u smjesama [3].

3.5.1. Termoelektrični efekti

Poznate su tri pojave termoelektričnosti koje se temelje na odnosu topline i električne energije, tj. toplinskog toka i električne struje. Dvije su pojave recipročne; prva se naziva Seebeckov efekt na kojem se temelje mjerenja temperature korištenjem termoparova, a karakterizira ga takozvana termoelektrična sila čija je pojava uzrokovana održavanjem spojeva izrađenih od dva različita metala na različitim temperaturama, dok se druga naziva Peltierov efekt. Peltierov efekt obuhvaća evoluciju ili apsorpciju topline na spojevima metala koja proizlazi iz električne struje [19]. Treća je pojava Thomsonov efekt.

Razmatraju se termoelektrični efekti koji uključuju toplinski tok J_q i tok električne energije I_e u metalnim žicama koje djeluju kao vodiči (indeks e pokazuje da tok odgovara toku elektrona) i u kojima fenomenološke jednadžbe glase:

$$J_q = L_{qq}X_q + L_{qe}X_e \tag{96}$$

$$I_e = L_{ee}X_e + L_{eq}X_q \tag{97}$$

Brzina proizvodnje entropije po jedinici volumena zbog ova dva nepovratna procesa i odnosi koji proizlaze iz izraza (96) i (97) glase:

$$\sigma_S = J_q \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{I_e \cdot E}{T} \tag{98}$$

$$J_q = L_{qq}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) + L_{qe}\frac{E}{T} \tag{99}$$

$$I_e = L_{ee}\frac{E}{T} + L_{eq}\nabla\frac{1}{T} \tag{100}$$

gdje je E oznaka za električno polje. Za jednodimenzionalni sustav, kao što je vodljiva žica, J_q i I_e se tretiraju kao skalari jer je njihov vektorski aspekt zanemariv. Kako bi se koeficijenti L_{qq} i L_{ee} povezali s toplinskom vodljivošću κ i otporom R, jednadžbe (99) i (100) se u jednodimenzionalnom sustavu izražavaju na sljedeći način:

$$J_q = -\frac{1}{T^2}L_{qq}\frac{\partial}{\partial \mathrm{x}}T + L_{qe}\frac{E}{T} \tag{101}$$

$$I_e = L_{ee}\frac{E}{T} - \frac{1}{T^2}L_{eq}\frac{\partial}{\partial \mathrm{x}}T \tag{102}$$

Fourierov zakon provođenja topline vrijedi kada je električno polje $E = 0$. Usporedba termina provođenja topline $J_q = -(1/T^2)L_{qq}\,\partial\mathrm{T}/\partial\mathrm{x}$ sa Fourierovim zakonom dovodi do identifikacije toplinske provodnosti κ:

$$\kappa = \frac{L_{qq}}{T^2} \tag{103}$$

Kako bi se mogao definirati odnos L_{ee} i otpora R, treba uzeti u obzir odnos: $V = -\Delta\phi = \int_0^l E\, dx$ u kojem je l duljina sustava, odnosno vodiča. Struja I_e je neovisna o x. Pri stalnoj temperaturi ($\partial T/\partial x = 0$) struja je u cijelosti uzrokovana razlikom električnih potencijala ϕ. Integriranjem jednadžbe (102) po duljini sustava, dobiva se:

$$\int_0^l I_e\, dx = \frac{L_{ee}}{T}\int_0^l E\, dx \qquad \text{ili} \qquad I_e l = \frac{L_{ee}}{T}V \tag{104}$$

Usporedbom ove jednadžbe s Ohmovim zakonom $I = U/R$, dobiva se identifikacija:

$$L_{ee} = \frac{T}{R/l} = \frac{T}{r} \tag{105}$$

u kojoj je r otpor izražen po duljini. Ohmov zakon se također može izraziti pomoću električne otpornosti ρ, jakosti struje I i jakosti električnog polja E:

$$I = \frac{E}{\rho} \tag{106}$$

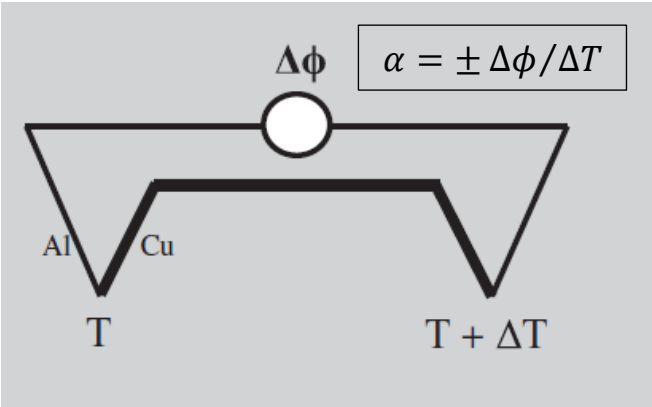
Uspoređivanjem jednadžbe (100) i oblika Ohmovog zakona (106) dolazi se do općenitog izraza:

$$L_{ee} = \frac{T}{\rho} \tag{107}$$

Kada se razmatra jednodimenzionalni sustav, ρ se zamjenjuje s r.

3.5.1.1. *Seebeckov efekt*

U Seebeckovom efektu (Slika 5.) su spojene dvije različite metalne žice, a spojevi su održavani na različitim temperaturama. Ta temperaturna razlika između dvaju različitih električnih vodiča ili poluvodiča stvara razlike napona između dviju tvari, odnosno rezultira nastankom elektromotorne sile (EMF). Kada se toplina primijeni na jedan od dva vodiča ili poluvodiča, zagrijani elektroni teku prema hladnijem. Ako je par spojen putem električnog kruga, kroz taj krug teče istosmjerna struja (DC). Spomenuto je da primjena Seebeckovog efekta uključuje termoparove; osim što se koriste za približno mjerenje razlika temperatura, oni se mogu koristiti i za aktiviranje elektroničkih prekidača koji mogu uključivati i isključivati velike sustave. Ova sposobnost se koristi u tehnologiji termoelektričnog hlađenja. Često korištene kombinacije metala sa termoelementima uključuju konstantan/bakar, konstantan/željezo, konstantan/kromel i konstantan/alumen [20].



Slika 5. Seebeckov efekt [16]

Ukršteni koeficijenti L_{qe} i L_{eq} mogu se također povezati s eksperimentalno izmjerenim veličinama. Za ovaj sustav mogu se koristiti jednadžbe (101) i (102). EMF nastao zbog temperaturne razlike se mjeri pri struji jednakoj nuli, zbog čega se $I_e = 0$ uvrštava u jednadžbu (102) i dobiva se:

$$0 = L_{ee}ET - L_{eq}\frac{\partial}{\partial x}T \tag{108}$$

Ova jednadžba se sada može integrirati kako bi se došlo do odnosa između temperaturne razlike ΔT i EMF generiranog zbog te temperaturne razlike:

$$\Delta\phi = -\int E\,dx \tag{109}$$

Tijekom integriranja, pretpostavlja se da je ukupna promjena ΔT mala i aproksimira se

$$\int TE\,dx \approx T\int E\,dx = -T\Delta\phi \tag{110}$$

Iz ovoga proizlazi:

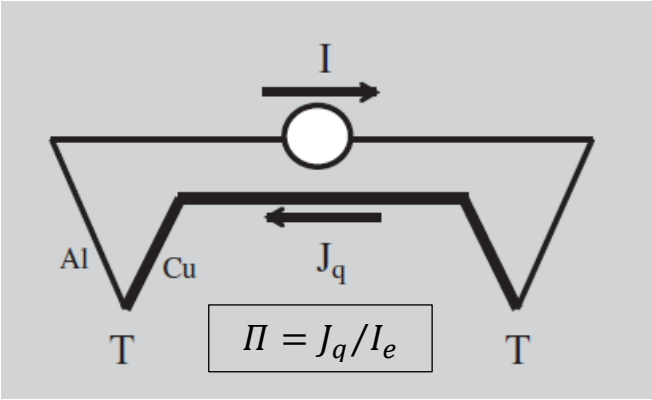
$$L_{eq} = -L_{ee}T\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T}\right)_{I=0} \tag{111}$$

Omjer $-(\Delta\phi/\Delta T)_{I=0}$, zove se termoelektrična snaga i i nosi oznaku α, a eksperimentalno se mjeri [15].

3.5.1.2. Peltierov efekt

Peltierov efekt (Slika 6.) kaže da, kada električna struja teče kroz krug koji sadrži različite vodiče ili poluvodiče, toplinska energija se apsorbira iz jednog spoja, a na drugom se ispušta, što čini prvi hladnijim, a drugi toplijim. Tako se iz protočne struje razvija toplinski gradijent, što znači da je Peltierov efekt suprotan Seebeckovom efektu. Peltierov efekt koristi

se za izgradnju Peltierovih uređaja. To su uređaji čvrstog stanja koji koriste ovaj efekt za hlađenje ili grijanje. Uobičajeni uređaji uključuju Peltierov grijač, toplinsku pumpu i hladnjake [21].



Slika 6. Peltierov efekt [16]

U Peltierovom efektu, dva spoja se održavaju na konstantnoj temperaturi dok struja I prolazi kroz sustav, što rezultira protokom topline iz jednog spoja u drugi. Dva spoja održavaju se na istoj temperaturi uklanjanjem topline iz spoja koji prima toplinu i tako se održava postojani toplinski tok J_q. U tim uvjetima, omjer nazvan Peltierova toplina se može mjeriti:

$$\Pi = \left(\frac{J_q}{I_e}\right) \tag{112}$$

Fenomenološki koeficijent L_{qe} može se povezati s Peltierovom toplinom. Kako nema razlike u temperaturi između dva spoja, vrijedi $\partial T/\partial x = 0$ i jednadžbe (101) i (102) postaju:

$$J_q = L_{qe}\frac{E}{T} \tag{113}$$

$$I_e = L_{ee}\frac{E}{T} \tag{114}$$

Dijeljenjem prve jednadžbe s drugom te uvrštavanjem jednadžbi (105) i (112) dobiva se:

$$L_{qe} = \Pi L_{ee} = \Pi\frac{T}{R/l} = \Pi\frac{T}{r} \tag{115}$$

Na taj se način fenomenološki koeficijenti L_{qe} i L_{eq} mogu povezati s eksperimentalnim parametrima ukrštenih učinaka. Budući da su identificirani svi linearni fenomenološki koeficijenti u smislu eksperimentalno izmjerenih količina, sada se mogu upotrijebiti recipročni odnosi prema kojima vrijedi:

$$L_{qe} = L_{eq} \tag{116}$$

Upotrebom jednadžbe (111) za L_{eq} i jednadžbe (115) za L_{qe}, dobiva se:

$$-L_{ee}T\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T}\right)_{I=0} = \Pi L_{ee} \tag{117}$$

odnosno:

$$-\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T}\right)_{I=0} = \frac{\Pi}{T} \tag{118}$$

3.5.1.3. Thomsonov efekt

Treće termoelektrično spajanje od interesa je Thomsonov efekt koji je rezultat spajanja Peltierovog i Seebeckovog efekta. Thomsonov efekt je evolucija ili apsorpcija topline uzrokovana prolaskom električne struje kroz krug sastavljen od jednog materijala koji ima temperaturnu razliku duž svoje duljine. Taj prijenos topline naslanja se na zajedničku proizvodnju topline povezanu s električnim otporom u vodičima [22]. Prva Thomsonova relacija koja povezuje Thomsonov koeficijent τ sa Seebeckovim α i Peltierovim koeficijentom Π glasi:

$$\tau = -\left(\alpha - \frac{d\Pi}{dT}\right) \tag{119}$$

Veza Peltierovog i Seebeckovog koeficijenta i temperature glasi:

$$\Pi = \alpha T \tag{120}$$

Uvrštavanjem veze (120) u jednadžbu (119) dobiva se druga Thomsonova relacija koja povezuje Thomsonov i Seebecov koeficijent:

$$\tau = T\frac{d\alpha}{dT} \tag{121}$$

3.5.2. Termodifuzija

Još jedan poznati primjer povezanih transportnih pojava je spajanje protoka mase i topline. Zbog postojanja temperaturnog gradijenta, može se javiti inducirani efekt pod nazivom termodifuzija (Soretov učinak), a pojava tog efekta dokazuje da maseni protok neke komponente ne mora nužno biti izazvan njezinim koncentracijskim gradijentom. Još jedan efekt kojeg je važno spomenuti je Dufourov efekt; inducirani toplinski tok uzrokovan koncentracijskim gradijentom. Dufourov i Soretov efekt su povezani ukrštenim fenomenološkim koeficijentima, odnosno transportnim koeficijentima toplinske vodljivosti i difuzivnosti [19].

Ako se promatra dvokomponentni sustav u kojem se zanemaruju kemijske reakcije, viskoznost, vanjske sile tijela i izvori energije, dobivaju se sljedeće evolucijske jednadžbe:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho\nabla \cdot v \tag{122}$$

$$\rho\frac{dc_1}{dt} = -\nabla \cdot J_1 \tag{123}$$

$$\rho\frac{dv}{dt} = -\nabla p \tag{124}$$

$$\rho\frac{du}{dt} = -\nabla \cdot J_q - p\nabla \cdot v \tag{125}$$

Također se pretpostavlja da se sustav nalazi u mehaničkoj ravnoteži s brzinom i akceleracijom koje su jednake nuli, što je slučaj za mješavine u zatvorenim spremnicima. Tako slijedi iz jednadžbi (122) i (124) da su ukupna gustoća i tlak jednoliki, tj. konstantni u cijelom sustavu, što znači da se zadnji član u jednadžbi (125) poništava. Jednadžbe stabilnosti masenog udjela (123) i unutarnje energije (125) se uvrštavaju u Gibbsovu jednadžbu:

$$\frac{ds}{dt} = T^{-1}\frac{du}{dt} - T^{-1}(\mu_1 - \mu_2)\frac{dc_1}{dt} \tag{126}$$

Koristeći odnos $dc_2 = -dc_1$, dobiva se jednadžba stabilnosti entropije:

$$\rho\frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \left\{T^{-1}\left[J_q - (\mu_1 - \mu_2)J_1\right]\right\} + q\nabla T^{-1} - J_1 \cdot \nabla[T^{-1}(\mu_1 - \mu_2)] \tag{127}$$

pri čemu izrazi za entropijski fluks i prirast entropije glase:

$$J_S = T^{-1}\left[J_q - (\mu_1 - \mu_2)J_1\right] \tag{128}$$

$$\sigma_S = q\nabla T^{-1} - J_1 \cdot \nabla[T^{-1}(\mu_1 - \mu_2)] \tag{129}$$

Uz pomoć Gibbs-Duhemovog odnosa (pri konstantnim p i T):

$$c_1(\nabla\mu_1)_{T,p} + c_2(\nabla\mu_2)_{T,p} = 0 \tag{130}$$

te klasičnog rezultata ravnotežne termodinamike koji sadrži h_k – parcijalnu specifičnu entalpiju tvari k (k = 1,2):

$$T\nabla(T^{-1}\mu_k) = -h_k T^{-1}(\nabla T) + (\nabla\mu_k)_T \tag{131}$$

može se eliminirati kemijski potencijal iz (129) te se dobiva:

$$\sigma_S = -J_q{}' \cdot \frac{\nabla T}{T^2} - \frac{\mu_{11}}{Tc_2}J_1 \cdot \nabla c_1 \tag{132}$$

Novi toplinski tok J_q' definiran je kao $J_q' = J_q - (h_1 - h_2)\, J_1$, a jednak je razlici između ukupnog toka topline i prijenosa topline uslijed difuzije, dok veličina μ_{11} iznosi $\mu_{11} = (\partial\mu_1/\partial c_1)_{T,p}$. Derivacija (132) jasno pokazuje svojstvo da je proizvodnja entropije bilinearni izraz u termodinamičkim tokovima J_q' i J_1 i silama u obliku gradijenata intenzivnih varijabli, lako dostupnih izravnim mjerenjima. Očito je da kada smjesa dosegne termodinamičku ravnotežu,

tok topline i mase, kao i gradijenti temperature i masenog udjela, nestaju. Uz izraz (132) vežu se sljedeći fenomenološki odnosi tokova i sila:

$$J_q{}' = -L_{qq}\frac{\nabla T}{T^2} - L_{q1}\frac{\mu_{11}}{Tc_2}\nabla c_1 \tag{133}$$

$$J_1 = -L_{1q}\frac{\nabla T}{T^2} - L_{11}\frac{\mu_{11}}{Tc_2}\nabla c_1 \tag{134}$$

U obzir se moraju uzeti Onsagerovi recipročni odnosi $L_{q1} = L_{1q}$ te nejednakosti koje proizlaze iz pozitivnosti prirasta entropije:

$$L_{qq} > 0, \qquad L_{11} > 0, \qquad L_{qq}L_{11} - L_{q1}L_{1q} > 0 \tag{135}$$

Uvode se i sljedeće identifikacije:

$\frac{L_{qq}}{T^2} = \lambda$ (toplinska vodljivost)

$\frac{L_{11}\mu_{11}}{\rho c_2 T} = D$ (difuzijski koeficijent)

$\frac{L_{q1}}{\rho c_1 c_2 T^2} = D_F$ (Dufourov koeficijent)

$\frac{L_{1q}}{\rho c_1 c_2 T^2} = D_T$ (koeficijent termalne difuzije)

Pomoću navedenih uvjeta i identifikacija fenomenološki zakoni poprimaju oblik:

$$J_q{}' = -\lambda\nabla T - \rho T\mu_{11}c_1 D_F \nabla c_1 \tag{136}$$

$$J_1 = -\rho c_1 c_2 D_T \nabla T - \rho D \nabla c_1 \tag{137}$$

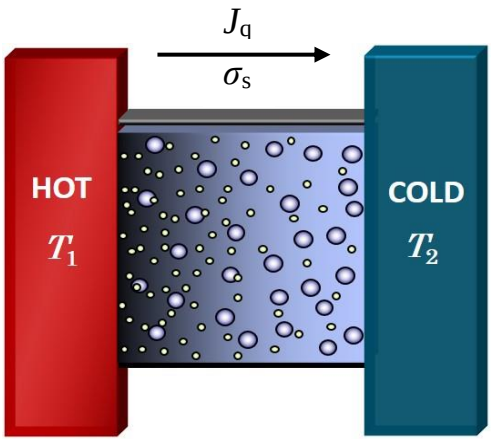
Nejednakosti (135) posebno naglašavaju da su $\lambda > 0$ i $D > 0$, dok se iz Onsagerovih odnosa zaključuje da vrijedi:

$$D_F = D_T \tag{138}$$

Koeficijent D_T u (137) je tipičan za toplinsku difuziju, tj. protok tvari uzrokovan temperaturnom razlikom; takav se učinak naziva Soretov učinak (Slika 7.), a prisutan je u tekućinama s kvocijentom $\frac{D_T}{D}$ koji se naziva Soretov koeficijent (s_T). Recipročni učinak, tj. protok topline uzrokovan gradijentom koncentracije, što pokazuje (136), zove se Dufourov efekt. Treba primijetiti da su ukršteni koeficijenti D_T i D_F mnogo manji od izravnih koeficijenata poput toplinske vodljivosti λ i difuzijskog koeficijenta D. Pokazalo se da je D reda veličine 10^{-8} m^2 s^{-1} u tekućinama i 10^{-5} m^2 s^{-1} u plinovima dok koeficijent toplinske difuzije D_T varira između 10^{-12} i 10^{-14} m^2 s^{-1} K^{-1} u tekućinama i od 10^{-8} do 10^{-12} m^2 s^{-1} K^{-1} u plinovima. Soretov koeficijent ima dimenzije T^{-1}. Obično je malen, u rasponu od 10^{-2} do 10^{-3} K^{-1} za elektrolite, neelektrolite i plinove, ali može poprimiti i veće vrijednosti u polimernim otopinama. Soretov efekt se

uglavnom primjećuje u oceanografiji, dok je Dufourov efekt, koji je zanemariv u tekućinama, otkriven u visokoj atmosferi te nema toliko industrijskih primjena kao Soretov efekt.

Toplinska difuzija se koristi za odvajanje materijala različite molekularne mase. Ako se fluidni sustav sastoji od dvije vrste molekula različite molekularne mase i ako je podvrgnut temperaturnom gradijentu, lakše se molekule akumuliraju u blizini vrućeg zida, a one teže u blizini hladnog zida. Ovo je svojstvo korišteno za odvajanje izotopa. Sićušnost spojenih učinaka je razlog zašto ih je teško proučavati i mjeriti s točnošću [3].



Slika 7. Soretov efekt [23]

3.6. Stacionarna stanja

Stacionarna stanja igraju važnu ulogu u fizici kontinuiteta, a definirana su svojstvom da se tijekom vremena varijable stanja, uključujući i brzinu, ne mijenjaju. Primjerice, ako se toplina istom brzinom dovodi na jednom kraju i odvodi na drugom kraju sustava, temperatura se u svakoj točki neće vremenski mijenjati, nego će se mijenjati iz jednog položaja u drugi. Stacionarno stanje se ne može miješati s ravnotežnim stanjem kojeg karakterizira jednolično temperaturno polje, nema protoka topline i nema proizvodnje (prirasta) entropije. Treba naglasiti da je evolucija sustava prema ravnotežnom ili stabilnom stanju uvjetovana prirodom graničnih uvjeta. Budući da se u stacionarnom stanju entropija ne mijenja tijekom vremena, jednadžba $\frac{dS}{dt} = \frac{d_iS}{dt} + \frac{d_eS}{dt}$ se može napisati u obliku:

$$-\left|\frac{dS}{dt}\right|_{\text{out}} + \left|\frac{dS}{dt}\right|_{\text{in}} + \frac{d_iS}{dt} = 0 \tag{139}$$

Budući da je brzina proizvodnje entropije pozitivna, jasno je da je entropija koju sustav isporučuje u vanjsku okolinu veća od entropije koja ulazi. Drugim riječima, sustav degradira energiju koju prima, a ta degradacija je cijena plaćena za održavanje stacionarnog stanja.

Stacionarna stanja obilježena su i zanimljivim principima ekstrema koje je pokazao Prigogine (1961.); najvažniji je princip minimalne proizvodnje entropije.

3.6.1. Prigogineovo načelo

U linearnom režimu, u kojem vrijede Onsagerovi recipročni odnosi, sva stacionarna stanja u kojima nestaju neograničeni termodinamički tokovi obilježena su sljedećim općim principom ekstrema: „U linearnom režimu, ukupni prirast entropije u sustavu podložnom protoku energije i tvari, izraz $\frac{d_iS}{dt} = \int \sigma_S dV$ postiže minimalnu vrijednost u neravnotežnom stacionarnom stanju.“. Prema tome, stacionarni prirast entropije obavezno je manji od nestacionarnog prirasta. Opća formulacija i demonstracija valjanosti ovog načela zasluga je Prigoginea. U slučaju spojenih sila i protoka, može se demonstrirati načelo minimalne proizvodnje entropije kako slijedi. Promatra se sustav s dvije sile i protoka koji su spojeni. Radi praktičnosti, ukupna proizvodnja entropije će se izraziti po jedinici vremena *P*. Stoga vrijedi:

$$P \equiv \frac{d_iS}{dt} = \int (X_1J_1 + X_2J_2)\, dV \tag{140}$$

Pretpostavlja se da se sila X_1 održava na fiksnoj vrijednosti odgovarajućim neravnotežnim ograničenjem (na primjer kontakt s rezervoarima). Korištenjem kinetičkih jednadžbi koje dovode u odnos brzinu promjene varijabli stanja te protoke blizu ravnoteži, općenito se utvrđuje da je u stacionarnom stanju J_1 = konst. i J_2 = 0; tj. za fiksnu vrijednost X_1, X_2 se prilagođava tako da je J_2 jednak nuli. Nadalje, pokazuje se da ovo stacionarno stanje odgovara stanju u kojem je proizvodnja entropije P svedena na minimum. Linearni fenomenološki zakoni daju:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \tag{141}$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \tag{142}$$

Uvrštavanjem jednadžbi (142) u jednadžbu (140) i koristeći Onsagerove recipročne odnose $L_{12} = L_{21}$ dobiva se oblik:

$$P = \int (L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2)\, dV \tag{143}$$

Iz jednadžbe (143) slijedi da je, za fiksni X_1, *P* kao funkcija X_2 minimizirana kada vrijedi:

$$\frac{\partial P}{\partial X_2} = \int 2(L_{22}X_2 + L_{21}X_1)\, dV = 0 \tag{144}$$

Kako ova jednadžba vrijedi za proizvoljan volumen, integral mora biti jednak nuli. Uzevši u obzir da je $J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$, može se vidjeti da je prirast entropije minimiziran kada:

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 = 0 \tag{145}$$

Odnosno, $P \equiv \frac{d_iS}{dt}$ se minimizira kada nestane fluks J_2 koji odgovara neograničenoj sili X_2. Ovaj se rezultat može lako generalizirati na proizvoljni broj sila i tokova. Stacionarno stanje je stanje minimalne proizvodnje (prirasta) entropije u kojem je fluks J_i, koji odgovara neograničenim silama, jednak nuli. Iako se neravnotežna stacionarna stanja uglavnom dobivaju kinetičkim razmatranjima, minimiziranje proizvodnje entropije pruža alternativni način [16].

3.6.2. Vremenska varijacija prirasta entropije i stabilnost stacionarnih stanja

Prethodno je spomenuto da su stacionarna stanja u linearnom režimu također stanja koja su povezana s pojavom ekstrema vrijednosti proizvodnje interne entropije. U nastavku će se razmotriti stabilnost ovih stanja i također pokazati da je proizvodnja entropije minimalizirana. Već je poznato da fluktuacije u blizini ravnotežnog stanja smanjuju entropiju i da ireverzibilni procesi dovode sustav natrag u ravnotežno stanje maksimalne entropije. Kako se sustav približava stanju ravnoteže, proizvodnja entropije približava se nuli. Pristup ravnoteži može se opisati ne samo kao neprestano povećanje entropije do njene maksimalne vrijednosti, već i kao stalno smanjivanje prirasta entropije do nule. Upravo se ovaj potonji pristup prirodno proširuje na linearni režim, u blizini ravnotežnog stanja. Promatra se vremenska varijacija proizvodnje entropije uslijed kemijskih reakcija u otvorenom sustavu u linearnom režimu. Pretpostavlja se homogenost i jedinica volumena. Proizvodnja entropije je:

$$P \equiv \frac{d_iS}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T}\frac{d\xi_k}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} v_k \tag{146}$$

U ovoj jednadžbi, svi afiniteti A_k su funcije p, T i dosega reakcije ξ_k. U linearnom režimu, budući da je $v_k = \sum_i L_{ki}(A_i/T)$, jednadžba prelazi u:

$$P = \sum_{ik} \frac{L_{ki}}{T^2} A_i A_k \tag{147}$$

Vremenska derivacija P se sada može napisati u eksplicitnom obliku, uzevši u obzir da pri konstantnom p i T vrijedi:

$$\frac{dA_k}{dt} = \sum_j \left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j}\right)_{p,T} \frac{d\xi_j}{dt} \tag{148}$$

te se dobiva:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{T^2}\sum_{ijk} L_{ik}\left[A_k\left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j}\right)\frac{d\xi_j}{dt} + A_i\left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j}\right)\frac{d\xi_j}{dt}\right] \tag{149}$$

Upotrebom Onsagerovih recipročnih odnosa $L_{ik} = L_{ki}$ i poznavanjem odnosa $d\xi_k/dt \equiv v_k =$

$\sum_i L_{ki}(A_i/T)$, jednadžba (149) se može svesti na oblik:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{T}\sum_{ij}\left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j}\right) v_i v_j \tag{150}$$

Da bi se vidjelo da je jednadžba (150) negativna, treba uzeti u obzir uvjet za stabilnost koji uključuje i fluktuacije $\delta\xi_i$ dosega reakcije:

$$\Delta_i S = \frac{1}{2T}\sum_{ij}\left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j}\right)_{eq} \delta\xi_i \delta\xi_j < 0 \tag{151}$$

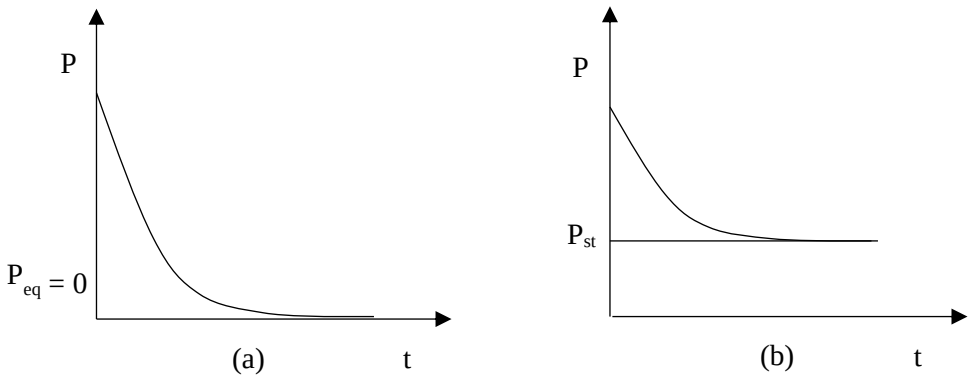
Budući da $\delta\xi_k$ može biti pozitivan ili negativan, taj uvjet za stabilnost ravnotežnog stanja podrazumijeva da matrica $\left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j}\right)_{eq}$ mora biti negativno definitna. U blizini ravnotežnog stanja, $\left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j}\right)$ bi zadržao svoju negativnu definitnost. Tada u ovoj blizini izraz (149) također mora biti negativno određen. Dakle, u blizini ravnoteže postoje nejednakosti:

$$P > 0 \tag{152}$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{T}\sum_{ij}\left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j}\right) v_i v_j < 0 \tag{153}$$

što je i prikazano na Slici 8.

Rezultat $dP/dt < 0$ za neravnotežna stanja može se općenitije dokazati. Dva prikazana uvjeta (152) i (153) predstavljaju „Lyapunovljeve uvjete“ za stabilnost stacionarnih stanja [16].



Slika 8. Vremenska varijacija proizvodnje entropije za a) ravnotežu i b) stanja blizu ravnoteže

Dakle, kada se radi o sustavu u ravnoteži (Slika 8.a), prilikom pomaka iz ravnotežnog stanja određena vrijednost P veća od nule djelovanjem određenih procesa opada do vrijednosti nula, koja predstavlja njenu ravnotežnu vrijednost (ako za prirast entropije vrijedi $P_{eq} = 0$, to znači da je postignut maksimum entropije S). U linearnom režimu (Slika 8.b), fluktuacija iz neravnotežnog stacionarnog stanja uzrokuje povećanje P iznad stacionarne vrijednosti P_{st} (koja je veća od nule), a nepovratni procesi vraćaju P na njezinu minimalnu stacionarnu vrijednost.

3.7. Ograničenja klasične ireverzibilne termodinamike

Klasični je opis nesumnjivo koristan i doveo je do impresivne proizvodnje znanstvenih radova. Ipak, postoje određeni nedostaci:

1. Temelji se na hipotezi o lokalnoj ravnoteži, koja se raščlanjuje na široku klasu pojava koje uključuju kratko vrijeme i male prostorne skale na kojima raspodjela brzine čestica ne može biti opisana Maxwell-ovom funkcijom raspodjele. Zaista je moguće da druge varijable, koje se ne nalaze u ravnoteži, mogu utjecati na termodinamičke jednadžbe u situacijama koje nisu u ravnoteži. Za ilustraciju ovog zapažanja se može upotrijebiti stari primjer koji je citirao O. Reynolds (1885.); istaknuo je da kad se kožna torba napuni špekulama od mramora, i dopuni se vodom, a zatim se uvije, gustoća mramora se smanjuje sa povećanjem brzine smicanja, pri konstantnoj temperaturi i tlaku. To znači da, suprotno pretpostavci o lokalnoj ravnoteži, gustoća ne ovisi samo o temperaturi i tlaku, već i o brzini smicanja.
2. Statističke i kinetičke analize pokazuju da je hipoteza o lokalnoj ravnoteži u skladu samo s linearnim i trenutačnim odnosima između tokova i sila. U mnogim je problemima pretpostavka linearnih i stacionarnih konstitutivnih odnosa previše stroga. To se osobito odnosi na kemiju, ali i na reologiju.
3. Linearne ustaljene konstitutivne jednadžbe nisu zadovoljavajuće pri visokim frekvencijama i malim valnim duljinama, što se očituje u eksperimentima apsorpcije zvuka i disperzije u razrijeđenim plinovima. Disperzijski odnos dobiven iz CIT-a u skladu je s eksperimentalnim opažanjima samo na niskim frekvencijama.
4. Klasični Fourierov zakon vođenja topline vodi, kada se uvede u zakon očuvanja energije, do djelomične diferencijalne parabolične jednadžbe temperature. To podrazumijeva da se poremećaji šire bezgraničnom brzinom. Ovo nezgodno fizičko svojstvo promatra se i kod drugih veličina, poput koncentracije i viskoznih signala.
5. U takozvanoj općoj hidrodinamici, transportni koeficijenti u konstitutivnim jednadžbama Stokes-Navier-Fouriera ovise o frekvenciji i valnoj duljini, što potvrđuju tehnike raspršivanja neutrona. Takav se rezultat ne podudara s pretpostavkom lokalne ravnoteže koja procjenjuje da su koeficijenti transporta neovisni o frekvenciji i valnoj duljini.
6. U nanotehnologiji, veličina uređaja je usporediva sa srednjim slobodnim putem čestica ili čak i manjim; u tim situacijama nije postignuta lokalna ravnoteža, a umjesto klasičnih transportnih jednadžbi koje vrijede u difuznom režimu, gdje su dominantni sudari među česticama, moraju se upotrijebiti generalizirane transportne jednadžbe koje opisuju nelokalne, balističke efekte [18].

4. PRIMJENA CIT-a NA KEMIJSKE PROCESE

Kemijske reakcije spadaju u najrasprostranjenije procese koji utječu na život i ekonomiju. Izuzetno su važni u biologiji, geologiji, znanostima o okolišu i industrijskom razvoju (upravljanje energijom, proizvodnja milijuna različitih kemijskih vrsta, potraga za novim materijalima). Kemijska kinetika je vrlo bogata, ali složena tema, koju klasična ireverzibilna termodinamika ne može u potpunosti shvatiti jer je njen kinetički opis ograničen na linearni režim, nedaleko od ravnoteže. Unatoč ovom ograničenju, ovaj formalizam može dati korisne rezultate, posebno kada se radi o povezanim reakcijama. Doista, proučavanje spojenih procesa jedno je od najzanimljivijih značajki neravnotežne termodinamike. Konkretno, razni spojevi - između nekoliko kemijskih reakcija, između kemijskih reakcija i difuzije te između kemijskih reakcija i aktivnih transportnih procesa u biološkim stanicama - dobivaju jednostavan i objedinjen opis [3].

4.1. Proizvodnja (prirast) entropije u kemijskim reakcijama

Promatra se kemijska reakcija:

$$A + B \rightleftarrows 2C \tag{154}$$

Ili konkretnije, sinteza klorovodika u plinovitom stanju, koja se odvija u izoliranom kotlastom kemijskom reaktoru:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl \tag{155}$$

U daljnjim razmatranjima navedene kemijske reakcije važna je veličina spomenuta u 2. poglavlju - doseg reakcije, čiji odnos sa količinom tvari glasi:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \tag{156}$$

Za navedenu reakciju taj odnos poprima oblik:

$$d\xi = \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} \tag{157}$$

$$d\xi = \frac{dn}{-1} = \frac{dn_B}{-1} = \frac{dn_C}{2} \tag{158}$$

Osim dosega reakcije, koristi se i afinitet reakcije kojeg uvodi belgijski fizičar Théophile de Donder:

$$A = -\sum_{i=1}^{n} \mu_i \nu_i \tag{159}$$

Kako afinitet odgovara negativnoj vrijednosti promjene Gibbsove energije ($A = -\Delta G$), njegov predznak se može povezati sa smjerom, odnosno spontanošću reakcije: za $A > 0$ reakcija se

odvija udesno (spontana reakcija), za $A < 0$ reakcija se odvija ulijevo (nespontana reakcija) i za $A = 0$ vrijedi kemijska ravnoteža [24].

Opći oblik jednadžbe (159) prelazi u:

$$A = \mu_A + \mu_B - 2\mu_C \tag{160}$$

Počinje se od Gibbsove jednadžbe:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{n}\mu_i dn_i \tag{161}$$

Gibbsova jednadžba se modificira ako se u obzir uzme stalan reaktorski volumen ($dV = 0$) te zanemari promjena unutarnje energije do koje dolazi tijekom kemijske reakcije ($dU \approx 0$):

$$dS = -\frac{1}{T}\sum_{i=1}^{n}\mu_i dn_i \tag{162}$$

Uvrštavanjem općeg oblika jednadžbe afiniteta (159) u jednadžbu (162) dobiva se izraz za jednu reakciju:

$$d_iS = \frac{A}{T}d\xi \tag{163}$$

dok izraz za sustav s *n* reakcija glasi:

$$d_iS = \frac{1}{T}\sum_{1=1}^{n}A_i d\xi_i \tag{164}$$

S pomoću jednadžbe (163) i izraza:

$$\frac{d_iS}{Vdt} = \sigma_S \tag{165}$$

dolazi se do jednadžbe za proizvodnju (prirast) entropije:

$$\sigma_S = \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{n}A_i\frac{d\xi_i}{Vdt} \tag{166}$$

U jednadžbi (34) prikazano je da se kemijski potencijal sastoji od dva člana: standardnog kemijskog potencijala i doprinosa komponente koji obuhvaća njen aktivitet. Uzevši to u obzir, jednadžba (160) koja se odnosi na reakciju prelazi u:

$$A = \mu_A^\theta + RTlna_A + \mu_B^\theta + RTlna_B - 2\mu_C^\theta - 2RTlna_C \tag{167}$$

$$A = \left(\mu_A^\theta + \mu_B^\theta - 2\mu_C^\theta\right) + RTln\frac{a_Aa_B}{a_C^2} \tag{168}$$

Kemijski potencijali reaktanata i produkta zapravo predstavljaju standardnu promjenu reakcijske Gibbsove energije:

$$A = -\Delta G_r^\theta + RTln\frac{a_Aa_B}{a_C^2} \tag{169}$$

Izraz (38) daje odnos između standardne promjene reakcijske Gibbsove energije i konstante kemijske ravnoteže, a njegovim uvrštavanjem u (169) dobiva se:

$$A = RTlnK + RTln\frac{a_A a_B}{a_C^2} \tag{170}$$

Iz kemijske kinetike je poznato da se konstanta ravnoteže sastoji od konstante brzine polazne reakcije k_1 i konstante brzine povratne reakcije k_{-1}:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{171}$$

kao i odnos konstante brzine reakcije i same brzine reakcije (r):

$$r_1 = k_1 a_A a_B \tag{172}$$

$$r_{-1} = k_{-1} a_C^2 \tag{173}$$

Koristeći izraze (171), (172) i (173), jednadžba za afinitet prelazi u:

$$A = RTln\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{a_A a_B}{a_C^2} \tag{174}$$

$$A = RTln\frac{r_1}{r_{-1}} \tag{175}$$

U prethodnom je poglavlju prirast entropije definiran kao produkt ili suma produkata termodinamičkih tokova i termodinamičkih sila (potencijala):

$$\sigma_S = \sum_{i=1}^{n} J_i X_i \tag{176}$$

a termodinamički potencijal je za kemijske reakcije definiran kao omjer afiniteta i termodinamičke temperature:

$$X_i = \frac{A_i}{T} \tag{177}$$

Prema tome, jednadžbe (175) i (177) daju:

$$X_i = Rln\frac{r_i}{r_{-i}} \tag{178}$$

Također je za kemijske reakcije definiran i termodinamički tok, koji je jednak brzini reakcije ($J_i = v_i$), dok za brzinu reakcije vrijede dva izraza; prvi izraz obuhvaća odnos ukupnog broja kemijskih pretvorbi u jediničnom vremenu (w_i) i volumena:

$$v_i = \frac{w_i}{V}, \qquad w_i = \frac{d\xi_i}{dt} \tag{179}$$

a drugi izraz se odnosi na razliku brzine polazne i brzine povratne reakcije:

$$v_i = r_i - r_{-i} = J_i \tag{180}$$

Uvrštavanjem izraza za termodinamički potencijal i termodinamički tok u (176) dobiva se konačni izraz za prirast entropije u kemijskoj reakciji:

$$\sigma_S = \sum_{i=1}^{n}(r_i - r_{-i})Rln\frac{r_i}{r_{-i}} \tag{181}$$

4.2. Fenomenološki zakoni u kontekstu kemijskih reakcija

Prilikom određivanja prirasta entropije za kemijske reakcije, definiran je termodinamički potencijal (177):

$$X_i = \frac{A_i}{T} \tag{182}$$

a afinitet i termodinamički tok su izraženi pomoću brzina reakcija (polazne i povratne):

$$A_i = RTln\frac{r_{1i}}{r_{-1i}} \tag{183}$$

$$J_i = v_i = r_{1i} - r_{-1i} \tag{184}$$

Kombiniranjem jednadžbi (181) i (182) dobiva se:

$$v_i = r_{1i}\left(1 - e^{-\frac{A_i}{RT}}\right) \tag{185}$$

Iako se navedeni izraz koristi za opis linearnih fenomenoloških zakona, on ne prikazuje linearni, već eksponencijalni odnos brzine reakcije i afiniteta, odnosno termodinamičkog toka i potencijala. Blizu termodinamičke ravnoteže izraz poprima odgovarajući oblik za linearne fenomenološke zakone:

$$v_i = \sum_{i=1}^{n} L_{ki}\frac{A_i}{T} \tag{186}$$

4.2.1. Jedna kemijska reakcija

Za jednu kemijsku reakciju jednadžba (185) poprima oblik:

$$v_i = r_1\left(1 - e^{-\frac{A}{RT}}\right) \tag{187}$$

Pri ravnoteži vrijedi $A = 0$, a brzina polazne reakcije se može označiti s $r_{1,\mathrm{rav}}$. Izvan ravnoteže je A različit od nule, dok blizu ravnoteže vrijedi:

$$\left|\frac{A}{RT}\right| \ll 1 \tag{188}$$

što znači da je A manji od produkta RT i $r_1 < r_{1,\mathrm{rav}} + \Delta r_1$. U tom slučaju se izraz na desnoj strani jednadžbe (187) razvija u Taylorov red:

$$v = r_{1,rav}\frac{A}{RT} + \cdots \tag{189}$$

Usporedivši (189) s izrazom za linearni fenomenološki zakon $v = LA/T$, dobiva se linearni fenomenološki koeficijent za jednu kemijsku reakciju kod kojeg vrijedi jednakost brzine polazne i povratne reakcije pri ravnoteži:

$$L = \frac{r_{1,rav}}{R} = \frac{r_{-1,rav}}{R} \tag{190}$$

4.2.2. Složene kemijske reakcije

U sustavu se odvijaju tri kemijske reakcije u kojima sudjeluju reaktant A, međuprodukt B i produkt C:

$A \rightleftarrows B$, i = 1 $\quad O_2(g) + 2C(s) \rightleftarrows 2CO(g)$ (191)

$B \rightleftarrows C$, i = 2 $\quad O_2(g) + 2CO(g) \rightleftarrows 2CO_2(g)$ (192)

$A \rightleftarrows C$, i = 3 $\quad 2O_2(g) + 2C(s) \rightleftarrows 2CO_2(g)$ (193)

Uz svaku reakciju se vežu karakteristične veličine (r_{11}, r_{-11}, v_1, A_1, r_{12}, r_{-12}, v_2, A_2, r_{13}, r_{-13}, v_3, A_3). Ne može se reći da su u ovom sustavu sve tri reakcije neovisne jer je treća reakcija suma prve i druge reakcije. Prema tome, afinitet treće reakcije se može izraziti kao suma afiniteta prve i druge reakcije:

$$A_A + A_B = A_C \tag{194}$$

Ukupni prirast entropije jednak je:

$$\sigma_S = \sum_{i=1}^{n} v_i \frac{A_i}{T} \tag{195}$$

$$\sigma_S = v_1 \frac{A_1}{T} + v_2 \frac{A_2}{T} + v_3 \frac{A_3}{T} \tag{196}$$

Korištenjem izraza (194), ovaj izraz se može napisati pomoću dvaju neovisnih afiniteta A_1 i A_2:

$$\sigma_S = (v_1 + v_3)\frac{A_1}{T} + (v_2 + v_3)\frac{A_2}{T} = v'_1 \frac{A_1}{T} + v'_2 \frac{A_2}{T} > 0 \tag{197}$$

Kada je sustav blizu ravnoteže, izrazi za linearne fenomenološke zakone glase:

$$v'_1 = L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T} \tag{198}$$

$$v'_2 = L_{21} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T} \tag{199}$$

Uvrštavanjem odnosa (185) slijedi:

$$v'_1 = r_{11}\left(1 - e^{-\frac{A_1}{RT}}\right) + r_{13}\left(1 - e^{-\frac{A_3}{RT}}\right) \tag{200}$$

$$v'_2 = r_{12}\left(1 - e^{-\frac{A_2}{RT}}\right) + r_{13}\left(1 - e^{-\frac{A_3}{RT}}\right) \tag{201}$$

što se u blizini ravnotežnog stanja svodi na:

$$v'_1 \approx r_{11} \frac{A_1}{RT} + r_{13} \frac{A_3}{RT} \tag{202}$$

$$v'_2 \approx r_{12} \frac{A_2}{RT} + r_{13} \frac{A_3}{RT} \tag{203}$$

Ako se uzme u obzir da je afinitet treće reakcije zbroj afiniteta prve dvije reakcije, dobiva se:

$$v'_1 \approx \left(\frac{r_{11} + r_{13}}{R}\right)\frac{A_1}{T} + \frac{r_{13}}{R}\frac{A_2}{T} \tag{204}$$

$$v'_2 \approx \frac{r_{13}}{R}\frac{A_1}{T} + \left(\frac{r_{12}+r_{13}}{R}\right)\frac{A_2}{T} \tag{205}$$

Jednadžbe (204) i (205) se uspoređuju s jednadžbama (198) i (199) te se na taj način može vidjeti da vrijede sljedeći izrazi za fenomenološke koeficijente:

$$L_{11} = \left(\frac{r_{11}+r_{13}}{R}\right) \tag{206}$$

$$L_{22} = \left(\frac{r_{12}+r_{13}}{R}\right) \tag{207}$$

$$L_{12} = L_{21} = \frac{r_{13}}{R} \tag{208}$$

Dakle, navedeni izrazi povezuju fenomenološke koeficijente s brzinama reakcije u ravnoteži, a zadnji izraz također potvrđuje da Onsagerovi recipročni odnosi vrijede za složene kemijske reakcije [16].

ZAKLJUČAK

U ovom radu su opisani koncepti klasične ireverzibilne termodinamike – jednog od pristupa neravnotežnoj termodinamici. Provedena je termodinamička analiza otvorenih sustava s aspekta drugog zakona termodinamike te je napravljena usporedba s ravnotežnom termodinamikom. Ključnu ulogu u ovim razmatranjima ima entropija. Više se ne promatra samo entropija unutar sustava, već i entropija razmijenjena između sustava i okoline. Uz entropiju se veže novi pojam – prirast entropije (brzina promjene entropije u vremenu), čija vrijednost uvijek mora biti pozitivna i o čijem ekstremu, točnije minimumu, govori Prigogineovo načelo. Osim toga, entropija, kao i ostale termodinamičke veličine već poznate iz ravnotežne termodinamike, promatra se u kontekstu lokalne ravnoteže. Objašnjeni su Onsager-Casimirovi recipročni odnosi koji se temelje na simetriji ukrštenih fenomenoloških koeficijenata i kao takvi su pogodni za analizu spojenih transportnih fenomena kao što su termoelektričnost i termodifuzija. Onsagerov zakon recipročnosti se odnosi isključivo na linearnu ovisnost termodinamičkih tokova i sila, prema čemu ovo područje termodinamike također nosi naziv linearna neravnotežna termodinamika. Uzevši to u obzir, pomalo je otežana primjena koncepata klasične ireverzibilne termodinamike za analizu kemijskih reakcija jer su one pretežito nelinearni sustavi. Ipak, neravnotežna termodinamika može dati zadovoljavajuće rezultate analize spojenih kemijskih reakcija, što također vrijedi i za spojene transportne procese. Iz tog razloga može pružiti uvid u određene relevantne probleme iz područja kao što su biologija i znanost o okolišu.

POPIS SIMBOLA

A	kemijski afinitet, J mol^{-1}
a_i	aktivitet komponente *i*
c	koncentracija, mol m^{-3}
D	difuzijski koeficijent, m^2 s^{-1}
D_F	Dufourov koeficijent, J m^2 s^{-1} mol^{-1}
D_T	koeficijent termalne difuzije, m^2 s^{-1} K^{-1}
De	Deborin broj
d	promjer čestice, m
E	električno polje, V m^{-1}
F	Helmholtzova slobodna energija, J
f_i	fugacitivnost komponente *i*, bar
G	Gibbsova slobodna energija, J
$G_{i,m}$	parcijalna molarna Gibbsova energija komponente *i*, J mol^{-1}
H	entalpija, J
H_i	parcijalna molarna entalpija komponente *i*, J mol^{-1}
h	specifična (jedinična) entalpija, J kg^{-1}
I_e	fluks električne struje, A m^2 s^{-1}
J	difuzijski fluks, mol m^2 s^{-1}
J_i	opći simbol za fluks procesa *i*
J_q	toplinski fluks, J m^2 s^{-1}
J_s	fluks entropije, J K^{-1} m^2 s^{-1}
K	konstanta kemijske ravnoteže
k_B	Boltzmannova konstanta, $1{,}381*10^{-23}$ m^2 kg s^{-2} K^{-1}

L_{ij}	fenomenološki koeficijent za spajanje dva nepovratna procesa *i* i *j*
l	duljina vodiča, m
m	masa, kg
m_i	molalitet komponente *i*, mol kg^{-1}
n_i	količina tvari komponente *i* u sustavu, mol
n	broj neovisnih komponenata u sustavu
P	proizvodnja entropije po jedinici vremena, J K^{-1} s^{-1}
$P(v)$	Boltzmannova vjerojatnost
p	tlak, bar
Q	toplina, J
q	specifična (jedinična) toplina, J kg^{-1}
q	toplinski fluks, J m^2 s^{-1}
R	opća plinska konstanta, 8,314 J K^{-1} mol^{-1}
R	električni otpor, Ω
r	otpor po duljini, Ω m^{-1}
r	brzina kemijske reakcije, mol m^{-3} s^{-1}
S	entropija, J K^{-1}
s	specifična (jedinična) entropija, J K^{-1} kg^{-1}
s	gustoća entropije, J K^{-1} m^{-3}
s_T	Soretov koeficijent, K^{-1}
T	apsolutna temperatura, K
t	vrijeme, s
U	unutarnja energija, J
u	specifična (jedinična) unutarnja energija, J kg^{-1}

u	gustoća unutarnje energije, J m^{-3}
V	volumen, m^3
v	specifični (jedinični) volumen, m^3 kg^{-1}
v_i	ukupna brzina procesa *i*, m s^{-1}
W	mehanički rad, J
W_{teh}	tehnički rad, J
w	specifični (jedinični) rad, J kg^{-1}
w_{teh}	specifični (jedinični) tehnički rad, J kg^{-1}
w_i	broj kemijskih pretvorbi u jediničnom vremenu, mol s^{-1}
X_i	generalizirane termodinamičke sile
x	prostorna koordinata, m
α	Seebeckov koeficijent, V K^{-1}
γ	koeficijent aktiviteta
κ	toplinska vodljivost, W K^{-1} m^{-1}
λ	toplinska vodljivost, W K^{-1} m^{-1}
μ_i	kemijski potencijal komponente *i*, J mol^{-1}
ν_i	stehiometrijski broj (koeficijent) komponente *i*
ξ	doseg kemijske reakcije, mol
Π	Peltierova toplina, Peltierov koeficijent, J
ρ	električna otpornost, Ω m
σ_e	električna provodnost, S m^{-1}
σ_S	proizvodnja entropije po jedinici volumena, J K^{-1} s^{-1} m^{-3}
τ	Thomsonov koeficijent, J K^{-1} mol^{-1}

τ_M	makroskopsko vrijeme, s
τ_m	atomsko vrijeme, s
ϕ	električni potencijal, V

LITERATURA

[1] Ghassemi, M., Shahidian, A., Nano and Bio Heat Transfer and Fluid Flow, Academic Press, London, 2017., str. 9.

[2] de Groot, S. R., Mazur, P., Non-equilibrium Thermodynamics, Dover Publications Inc., New York, 1984., str. 3.

[3] Lebon, G., Jou, D., Casas-Vázquez, J., Understanding Non-equilibrium Thermodynamics, Foundations, Applications, Frontiers, Springer, Berlin, 2008., str. 34-92.

[4] TERMODINAMIKA - TERMODINAMIKA, KEMIJSKA, https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/termodinamika_kemijska.pdf (pristup 17. lipnja 2020.)

[5] https://www.thermal-engineering.org/what-is-zeroth-law-of-thermodynamics-definition/ (pristup 18. lipnja 2020.)

[6] Adkins, C. J., Equilibrium thermodynamics, 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1983., str. 30-54.

[7] Budin, R., Mihelić-Bogdanić, A., Osnove tehničke termodinamike, 2. izdanje, Školska knjiga d.d., Zagreb, 2002., str. 35-51.

[8] Sekerka, R. F., Thermal Physics: Thermodynamics and Statistical Mechanics for Scientists and Engineers, Elsevier, London, New York, 2015., str. 31.

[9] Atkins, P., de Paula, J., Physical Chemistry, 8th ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2006., str. 93-200.

[10] Cheng, Y., Macroscopic and Statistical Thermodynamics, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Shangai, Singapore, London, 2006., str. 118.

[11] Chemical Thermodynamics, https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s22-chemical-thermodynamics.html (pristup 6. srpnja 2020.)

[12] Heat of Reaction, https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Energies_and_Potentials/Enthalpy/Heat_of_Reaction (pristup 12. srpnja 2020.)

[13] https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Le+Chatelierov+princip (pristup 13. srpnja 2020.)

[14] Chemical Equilibrium, https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s19-chemical-equilibrium.html (pristup 13. srpnja 2020.)

[15] Bikkin, H., Lyapilin, I. I., Non-equilibrium thermodynamics and physical kinetics, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Boston, 2014., str. 3-4.

[16] Kondepudi, D., Prigogine, I., Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, 2015., str. 343-400.

[17] Parmon, V., Thermodynamics of Non-Equilibrium Processes for Chemists with a Particular Application to Catalysis, Elsevier, Amsterdam, Oxford, 2010., str. 9-11.

[18] Casas-Vázquez, J., Jou, D., Lebon, G., Extended Irreversible Thermodynamics, 4th ed., Springer, New York, Heidelberg, London, 2010., str. 13-23.

[19] Demirel, Y., Nonequilibrium Thermodynamics: Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford, 2007., str. 54-128.

[20] Seebeck effect, https://searchnetworking.techtarget.com/definition/Seebeck-effect (pristup 17. kolovoza 2020.)

[21] Peltier Effect Theory, https://instrumentationtools.com/peltier-effect-theory/ (pristup 17. kolovoza 2020.)

[22] Thomson effect, https://www.britannica.com/science/Thomson-effect (pristup 18. kolovoza 2020.)

[23] https://noguchi.issp.u-tokyo.ac.jp/projects/sfs/eng/naiyou/koubof_A01kita.html (pristup 18. kolovoza 2020.)

[24] Affinity of reaction, http://www.eoht.info/page/Affinity+of+reaction (pristup 19. kolovoza 2020.)