

Termodinamika nepovrativih procesa

Termodinamika nepovrativih procesa

Dva pristupa “Termodinamički” i “kinetički”

Od 1920-ih – pokušaji opisa “kinetičkih” fenomena “termodinamičkim” rječnikom

Clausius – entropija svemira se povećava – toplinska smrt

Oko nas – diverzifikacija, evolucija, razvoj sustava – lokalno “sniženje” entropije

Onsager 1931. – termodinamička analiza nepovrativih procesa u blizini ravnotežnog stanja – linearni režim

Prigogine od 1960-ih – razvoj struktura – nelinearni režim

Otvoreni sustavi

Izolirani sustavi

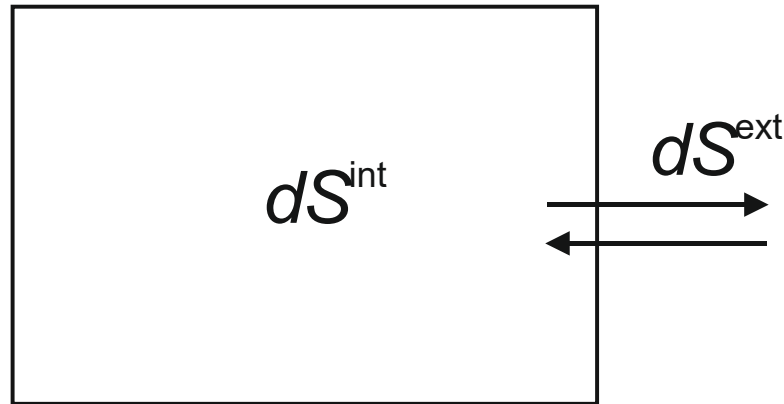
Uvjet ravnoteže – maksimum entropije

$$dS = 0$$

Nepovrativi procesi

$$\frac{d^{\text{int}} S}{dt} \geq 0$$

Otvoreni sustavi



Evolucija sustava u stanje više uređenosti (niže entropije)

$$\Delta S = \int_{\text{putanja}} dS = \int_{\text{putanja}} (dS^{\text{ext}} + dS^{\text{int}}) < 0 \quad \text{Ako je } \text{sgn } dS^{\text{ext}} = -1 \quad \left| dS^{\text{ext}} \right| > \left| dS^{\text{int}} \right|$$

na račun povećanja entropije okoline

Prirast entropije

Definicija

$$\sigma = \frac{dS^{\text{int}}}{Vdt}$$

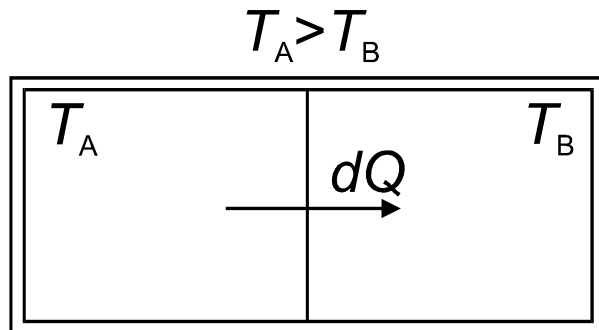
Produkt termodinamičkog toka i termodinamičkog potencijala

$$\sigma = JX$$

$$S = S(U, V, n_i)$$

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

Prirast entropije – vođenje topline



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

$$dV_A = dV_B = 0$$

$$dn_A = dn_B = 0$$

$$dU_A = -dU_B$$

$$dU = dU_A + dU_B = 0$$

$$dU = \delta Q - pdV$$

$$dV = 0$$

Nema mehaničkoga rada

$$dS = dS_A + dS_B$$

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{1}{T_B} dU_B$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A$$

$$dU_A = \delta Q_A = -dU_B = -\delta Q_B$$

Termodinamički potencijal – razlika temperatura

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta Q_A$$

Termodinamički tok – toplinski tok

Prirast entropije – vođenje topline

$$dS^{\text{int}} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta Q \quad / dt$$

$$\frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \frac{\delta Q}{dt} \quad / V$$

$$\sigma = \frac{dS^{\text{int}}}{V dt} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \frac{\delta Q}{V dt}$$

Prirast entropije

$$\sigma = \frac{\Delta(1/T)}{\Delta x} \frac{\delta Q}{A dt}$$

Jednodimenzijsko
vođenje
toplina

$$\sigma = \frac{d(1/T)}{dx} \frac{\delta Q}{A dt}$$

Gradijenti mjesto prirasta

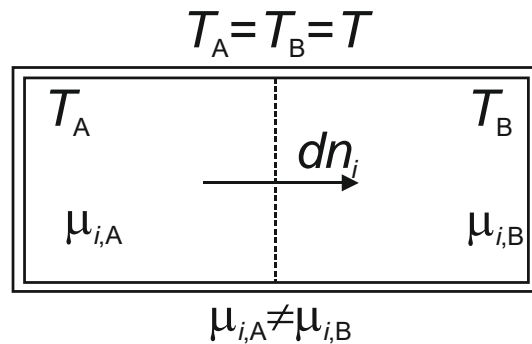
$$\sigma = XJ$$

Termodinamički potencijal:
Temperaturni gradijent
(gradijent recipročne temperature)

$$J = \frac{\delta Q}{A dt} \quad X = \frac{d(1/T)}{dx}$$

Termodinamički tok:
Toplinski fluks

Prirast entropije – difuzija tvari



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

$$dU_A = dU_B = 0$$

$$dV_A = dV_B = 0$$

$$dn_{i,A} = -dn_{i,B}$$

$$T_A = T_B = T$$

Uz pretpostavku male količine prenesene tvari

$$dS = dS_A + dS_B$$

$$dS = \sum_{i=1}^{nk} \left[\left(-\frac{\mu_{i,A}}{T} \right) - \left(-\frac{\mu_{i,B}}{T} \right) \right] dn_{i,A}$$

Prirast entropije – difuzija tvari

$$dS^{\text{int}} = \sum_{i=1}^{nk} \left[\left(-\frac{\mu_{i,A}}{T} \right) - \left(-\frac{\mu_{i,B}}{T} \right) \right] dn_{i,A} / dt$$

$$\frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \sum_{i=1}^{nk} \left[\left(-\frac{\mu_{i,A}}{T} \right) - \left(-\frac{\mu_{i,B}}{T} \right) \right] \frac{dn_{i,A}}{dt} / v$$

$$\sigma = \frac{dS^{\text{int}}}{Vdt} = \sum_{i=1}^{nk} \left[\left(-\frac{\mu_{i,A}}{T} \right) - \left(-\frac{\mu_{i,B}}{T} \right) \right] \frac{dn_i}{Vdt} \quad \text{Prirast entropije}$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nk} \frac{\Delta(-\mu_i/T)}{\Delta x} \frac{dn_i}{Adt} \quad \text{Jednodimenzijaska difuzija}$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nk} \frac{d(-\mu_i/T)}{dx} \frac{dn_i}{Adt} \quad \text{Gradijenti mjesto prirasta}$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nk} X_i J_i$$

Produkt potencijala i toka

Termodinamički potencijal:
Gradijent kemijskog potencijala

$$X_i = \frac{d(-\mu_i/T)}{dx}$$

$$d(-\mu_i/T) = d\left[-(\mu_i^\circ + RT \ln a_i)/T\right] = -Rd \ln a_i$$

$$d(-\mu_i/T) = -Rd \ln(\gamma_{c,i} c_i)$$

Koncentracijski gradijent

Idealne otopine

$$d(-\mu_i/T) = -\frac{R}{c_i} dc_i$$

Termodinamički tok:
Maseni fluks

$$J_i = \frac{dn_i}{Adt}$$

Prirast entropije – dva procesa

Istodobna difuzija energije i tvari

$$\sigma = \frac{d(1/T)}{dx} \frac{dU}{Adt} + \sum_{i=1}^{nk} \frac{d(-\mu_i/T)}{dx} \frac{dn_i}{Adt} \quad \text{Zbroj prirasta pojedinih procesa}$$

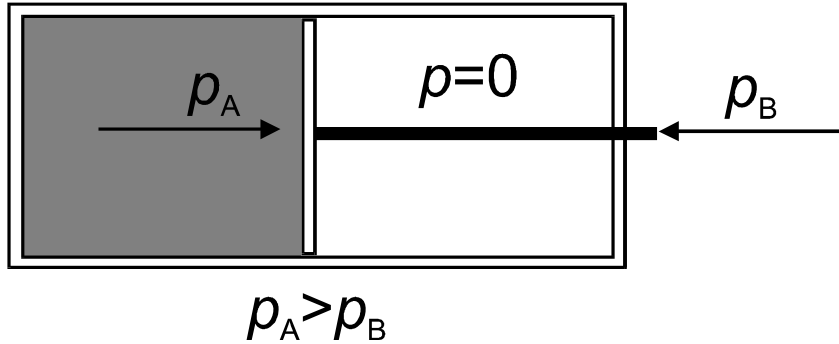
$$\sigma = X_E J_E + \sum_{i=1}^{nk} X_{M,i} J_{M,i}$$

$$\sigma = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \mathbf{J}_E + \sum_{i=1}^{nk} \left[\nabla \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) \mathbf{J}_{M,i} \right] \quad \text{3D}$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

Prirast entropije – ekspanzija plina

$T = \text{konst}$



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

$$dV_A = -dV_B$$

$$dn_A = 0$$

$$dU_A = 0$$

$$T = \text{konst}$$

$$dS = dS_A + dS_B$$

$$dS = \frac{p_A}{T} dV_A + \frac{p_B}{T} dV_B$$

$$dS = \left(\frac{p_A}{T} - \frac{p_B}{T} \right) dV_A$$

Prirast entropije – ekspanzija plina

$$dS^{\text{int}} = \left(\frac{p_A}{T} - \frac{p_B}{T} \right) dV / dt$$

$$\frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \left(\frac{p_A}{T} - \frac{p_B}{T} \right) \frac{dV}{dt} / V$$

$$\sigma = \frac{dS^{\text{int}}}{V dt} = \left(\frac{p_A}{T} - \frac{p_B}{T} \right) \frac{dV}{V dt} \quad \text{Prirast entropije}$$

$$\sigma = \frac{\Delta(p/T)}{\Delta x} \frac{dV}{Adt} \quad \text{Jednodimenzijaska ekspanzija}$$

$$\sigma = \frac{d(p/T)}{dx} \frac{dV}{Adt} \quad \text{Gradijenti mjesto prirasta}$$

$$\sigma = \frac{d(p/T)}{dx} \frac{dx}{dt}$$

$$\sigma = XJ \quad \text{Produkt potencijala i toka}$$

Termodinamički potencijal:
Gradijent tlaka

$$X = \frac{d(p/T)}{dx}$$

Termodinamički tok:
Brzina gibanja klipa
(brzina vjetra)

$$J = \frac{dx}{dt}$$

Prirast entropije – kemijska reakcija



$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = d\xi \qquad d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad \text{Doseg}$$

Théophile de Donder, 1927. – Afinitet

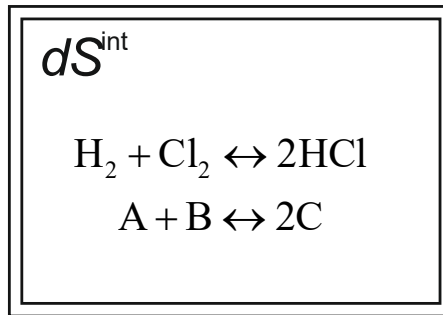
$$A = \mu_A + \mu_B - 2\mu_C$$

$$A = -\sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i \quad \text{Negativna vrijednost stehiometrijske sume kemijskih potencijala}$$

$A > 0$	reakcija udesno
$A < 0$	reakcija ulijevo
$A = 0$	ravnotežno stanje

Prirast entropije – kemijska reakcija

$T=\text{konst}, p=\text{konst}$



$$dS^{\text{ext}} = 0$$

$$dV = 0$$

$$dU \approx 0$$

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

$$A = -\sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i \quad \text{Definicija afiniteta}$$

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

$$dS^{\text{int}} = \frac{A}{T} d\xi$$

$$dS^{\text{int}} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{nr} A_i d\xi_i$$

Za više kemijskih reakcija

Prirast entropije – kemijska reakcija

$$dS^{\text{int}} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{nr} A_i d\xi_i \Big/ dt$$

$$\frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{nr} A_i \frac{d\xi_i}{dt} \Big/ v$$

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{nr} A_i \frac{d\xi_i}{Vdt}$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nr} X_i J_i$$

Produkt potencijala i toka

Termodinamički potencijal:
Afinitet / temperatura

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

Termodinamički tok:
Broj pretvorbi u jedinici
vremena i volumena

$$J_i = \frac{d\xi_i}{Vdt}$$

Prirast entropije – kemijska reakcija

Termodinamički potencijal

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

$$A = \mu_A + \mu_B - 2\mu_C$$

$$A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A + \mu_B^\circ + RT \ln a_B - 2\mu_C^\circ - 2RT \ln a_C$$

$$A = (\mu_A^\circ + \mu_B^\circ - 2\mu_C^\circ) + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C^2}$$

$$A = -\Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C^2} \quad \text{Standardna reakcijska Gibbsova energija}$$

$$A = RT \ln K_r + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C^2} \quad \text{Konstanta ravnoteže}$$

$$A = RT \ln \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{a_A a_B}{a_C^2} \quad \text{Omjer kinetičkih koeficijenata}$$

$$A = RT \ln \frac{r_1}{r_{-1}} \quad \leftarrow \text{Brzine unaprijedne i povratne reakcije}$$

$$X_i = R \ln \frac{r_i}{r_{-i}} \quad \text{Termodinamički potencijal}$$

Termodinamički tok

$$J_i = \frac{d\xi_i}{Vdt}$$

Brzina ukupne reakcije

$$w_i = \frac{d\xi_i}{dt}$$

$$v_i = \frac{w_i}{V}$$

$$J_i = v_i$$

Termodinamički tok – brzina reakcije

$$J_i = v_i = r_i - r_{-i}$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nr} R \ln \frac{r_i}{r_{-i}} (r_i - r_{-i})$$

Prirast entropije

Koncept mjesne ravnoteže

Sustavi koji nisu u ravnoteži:

- Termodinamičke veličine nisu definirane u klasičnome smislu
- Prostorna i vremenska raspodjela termodinamičkih veličina

$$T = T(\mathbf{x}, t)$$

$$p = p(\mathbf{x}, t)$$

$$s = s(\mathbf{x}, t)$$

Vrijedi primjerice

$$g(\mathbf{x}, t) = h(\mathbf{x}, t) - T(\mathbf{x}, t)s(\mathbf{x}, t)$$

Koncept mjesne ravnoteže prihvaća se u inženjerstvu intuitivno!

Koncept mjesne ravnoteže

Definicija temperature iz statističke mehanike

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

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

Maxwell-Boltzmannova
raspodjela brzina čestica plina

1. Kada je proces koji remeti raspodjelu spor u odnosu na brzinu regeneracije MB raspodjele, može se govoriti o mjesnoj temperaturi i ostalim termodinamičkim veličinama.

2. Kada je volumen djelića sustava dovoljno velik u odnosu na srednju putanju čestica, može se govoriti o mjesnim termodinamičkim veličinama.

3. Prihvatanje koncepta mjesne ravnoteže podrazumijeva da mjesna entropija ovisi samo o mjesnoj temperaturi i mjesnoj gustoći (koncentracijama), a ne ovisi o mjesnim gradijentima.

Ukupni prirast
entropije

$$\sigma(\mathbf{x}, t) \equiv \frac{ds^{\text{int}}}{dt} \geq 0$$

$$\sigma(t) = \frac{dS^{\text{int}}}{Vdt} = \frac{1}{V} \int_V \sigma(\mathbf{x}, t) dV$$

Fenomenološke jednačbe

$$\sigma = \frac{dS^{\text{int}}}{Vdt} = X_E J_E + X_M J_M$$

Prirast entropije u sustavu s po jednim tokom tvari i energije

$$J_E = J_E(X_E, X_M)$$

Postulira se međuovisnost (eksperiment)

$$J_M = J_M(X_E, X_M)$$

$$J_E = J_E\left(\frac{d(1/T)}{dx}, \frac{d(\mu_i/T)}{dx}\right) \quad J_M = J_M\left(\frac{d(1/T)}{dx}, \frac{d(\mu_i/T)}{dx}\right)$$

$$T, p, x_1, x_2, \dots, x_{nk-1}$$

Opis ravnotežnog stanja (jednofazni sustav)

$$\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, -\frac{\mu_1}{T}, -\frac{\mu_2}{T}, \dots, -\frac{\mu_{nk-1}}{T}$$

$$\frac{1}{T}, -\frac{\mu_{nk}}{T}, -\frac{\mu_1}{T}, -\frac{\mu_2}{T}, \dots, -\frac{\mu_{nk-1}}{T}$$

Opis neravnotežnog stanja (jednofazni sustav)

Fenomenološke jednadžbe

$$J_i = J_i \left(\frac{d(1/T)}{dx}, -\frac{d(\mu_1/T)}{dx}, -\frac{d(\mu_2/T)}{dx}, \dots, -\frac{d(\mu_{nk-1}/T)}{dx}, -\frac{d(\mu_{nk}/T)}{dx} \right)$$

Analogija –
opis termodinamičkoga toka
u neravnotežnom stanju

$$J_i = J_i(X_1, X_2, X_3, \dots, X_{nk+1})$$

$$J_i = J_i(0) + \sum_j \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_0 X_j + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_k} \right)_0 X_j X_k + \dots$$

Taylorov red potencija
oko ravnotežnog stanja

$$X_i = 0 \quad J_i = 0 \quad J_i(0) = 0$$

U ravnotežnom stanju nema tokova

$$X_j, X_k \rightarrow 0 \Rightarrow X_j \cdot X_k \approx 0$$

Mali potencijali

$$J_i = \sum_j \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_0 X_j \quad L_{ij} \equiv \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_0 \quad J_i = \sum_j L_{ij} X_j$$

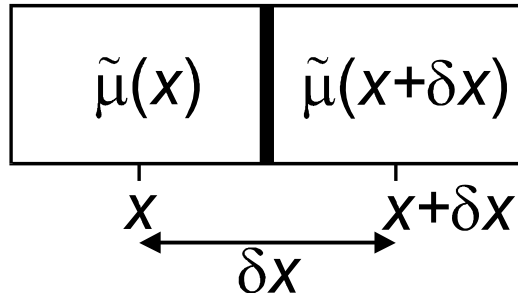
Linearni režim

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \quad J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2$$

Fenomenološke jednadžbe

Fenomenološke jednadžbe

Vođenje električne struje



Elektrokemijski potencijal

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + Fz_k\phi$$

Analogija s kemijskom reakcijom
 Afinitet za difuziju
 Geometrijska koordinata

$$\tilde{A} = \tilde{\mu}(x) - \tilde{\mu}(x + \delta x)$$

$$\tilde{A} = \tilde{\mu}(x) - \left[\tilde{\mu}(x) + \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x} \delta x \right] = -\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x} \delta x$$

Analogija s kemijskom reakcijom
 "Doseg" difuzije, broj prenesenih naboja

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \sum_k \frac{\tilde{A}_k}{\delta x \cdot T} \frac{d\xi_k}{dt}$$

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = -\sum_k \frac{\delta x}{\delta x \cdot T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} \right) \frac{d\xi_k}{dt}$$

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = -\sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} \right) \frac{d\xi_k}{dt}$$

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = -\sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} \right) J_k$$

Tok nabijenih čestica

$$dS^{\text{int}} = \sum_k \frac{\tilde{A}_k}{T} d\xi_k$$

Prirast entropije

Fenomenološke jednačbe

Vođenje električne struje

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} \right) J_e \quad \text{U metalnoj žici – nositelji naboja su elektroni}$$

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (\mu_e - Fe\phi) = -\frac{\partial}{\partial x} (Fe\phi) = -Fe \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad \text{Elektrokemijski potencijal}$$

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \frac{eF}{T} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) J_e \quad e - \text{naboj elektrona} \quad I = -eFJ_e \quad \text{Električna struja}$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = -E \quad \text{Električno polje}$$

$$\frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \int_0^L \frac{EI}{T} \delta x = \frac{UI}{T} \quad \text{Integriranje po duljini vodiča}$$

$$Q = UI t \quad \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad \text{Prirast entropije razmjeran oslobodenoj omskoj toplini}$$
$$dQ = UI dt$$

Fenomenološke jednačbe

Vođenje električne struje

$$\frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \int_0^L \frac{EI}{T} \delta x = \frac{UI}{T} \quad \text{Prirast entropije}$$

$$\frac{U}{T} \quad \text{Termodinamički potencijal}$$

$$I \quad \text{Termodinamički tok}$$

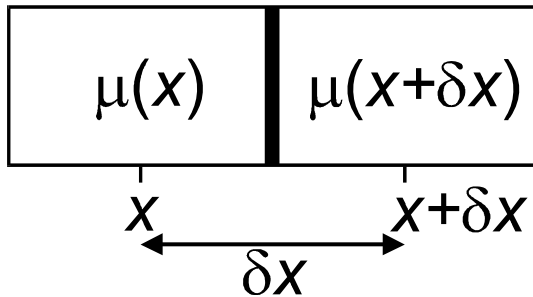
$$I = L_e \frac{U}{T} \quad \text{Linearna razmjernost toka i potencijala}$$

$$I = \frac{U}{R} \quad \text{Tradicionalni oblik Ohmova zakona}$$

$$L_e = \frac{T}{R} = TS \quad \text{Linearni fenomenološki koeficijent}$$

Fenomenološke jednačbe

Difuzija tvari



Analogija s kemijskom reakcijom

Afinitet za difuziju

Geometrijska koordinata

$$A = \mu(x) - \mu(x + \delta x)$$

$$A = \mu(x) - \left[\mu(x) + \frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x \right] = -\frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x$$

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{\delta x \cdot T} \frac{d\xi_k}{dt}$$

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = -\sum_k \frac{\delta x}{\delta x \cdot T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) \frac{d\xi_k}{dt}$$

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = -\sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) \frac{d\xi_k}{dt}$$

Analogija s kemijskom reakcijom

“Doseg” difuzije, brojnost prenesenih čestica

$$dS^{\text{int}} = \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k \quad \text{Prirast entropije}$$

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = -\sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) J_k \quad \text{Tok tvari}$$

Fenomenološke jednačbe

Difuzija tvari

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) J_k$$

Prirast entropije za difuziju jedne vrste čestica

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln x_k$$

Idealne otopine

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k}$$

Definicija

$$\sum_k n_k \approx \text{konst}$$

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = -\frac{R}{n_k} \left(\frac{\partial n_k}{\partial x} \right) J_k$$

Termodinamički potencijal

$$X = -\frac{R}{n_k} \left(\frac{\partial n_k}{\partial x} \right)$$

Termodinamički tok

$$J_k$$

Linearna razmjernost toka i potencijala

$$J_k = -L_k \frac{R}{n_k} \left(\frac{\partial n_k}{\partial x} \right)$$

Fickov zakon

$$J_k = -D_k \left(\frac{\partial n_k}{\partial x} \right)$$

Fenomenološki koeficijent

$$L_k = \frac{D_k n_k}{R}$$

Fenomenološke jednačbe

Lars Onsager, 1931.

Zakoni recipročnosti, na osnovi teorije fluktuacija

$$L_{ij} = L_{ji}$$

Ukršteni fenomenološki koeficijenti

$$\sigma = \frac{dS^{\text{int}}}{Vdt} = \sum_i X_i J_i = \sum_i \sum_j L_{ij} X_i X_j$$

Prirast entropije u sustavima s po jednim tokom energije i tvari

Ilya Prigožin (Ilya Prigogine), 1965.

Načelo simetrije – sprežu se procesi istoga stupnja simetrije

$$\sigma = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{A}{T} v$$

Kemijska reakcija
(izotropni proces, vremenska koordinata)

$$\mathbf{J}_Q = L_{QQ} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{QC} \frac{A}{T}$$

Vođenje topline
(skalarni proces, geometrijska koordinata)

$$v = L_{CC} \frac{A}{T} + L_{CQ} \nabla \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$L_{QC} = 0 \quad L_{CQ} = 0$$

Fenomenološke jednažbe

Termoelektrični efekti

Istodobni tok struje i topline u metalnoj žici

$$J_Q = L_{QQ} X_Q + L_{QE} X_E \quad \text{Toplinski tok}$$

$$I_E = L_{EE} X_E + L_{EQ} X_Q \quad \text{Električna struja}$$

Uvrštavanje termodinamičkih potencijala

$$J_{QQ} = L_{QQ} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{QE} \frac{E}{T}$$

$$I_E = L_{EE} \frac{E}{T} + L_{EQ} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$J_{QQ} = -\frac{1}{T^2} L_{QQ} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{QE} \frac{E}{T}$$

$$I_E = L_{EE} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{EQ} \frac{\partial T}{\partial x}$$

“Obični” fenomenološki koeficijenti

$$J_Q = \frac{\partial Q}{A \partial t} = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{Fourierov zakon} \quad \kappa = \frac{L_{QQ}}{T^2} \Rightarrow L_{QQ} = \kappa T^2$$

$$I = \frac{U}{R} \quad \text{Ohmov zakon}$$

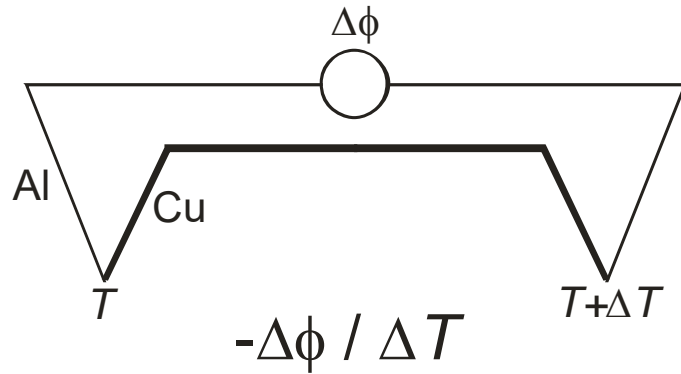
$$L_{EE} = \frac{T}{(R/l)} = \frac{T}{r}$$

Ukršteni koeficijenti ?

Fenomenološke jednačbe

Termoelektrični efekti

Seebeckov efekt



Potencijal otvorenog kruga kao funkcija razlika temperatura spojišta



$$0 = L_{EE} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{EQ} \frac{\partial T}{\partial x}$$

Nema strujnog toka

$$L_{EE} E = \frac{1}{T} L_{EQ} \frac{\partial T}{\partial x} \quad T E dx = \frac{L_{EQ}}{L_{EE}} dT$$

$$\int_0^l T E dx = \frac{L_{EQ}}{L_{EE}} \int_T^{T+\Delta T} dT$$

Integriranje po duljini vodiča
 $T \approx \text{konst}$

Potencijal

$$\int_0^l E dx = -\Delta\phi$$

$$L_{EQ} = -L_{EE} T \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0}$$

$$L_{EE} = \frac{T}{r}$$

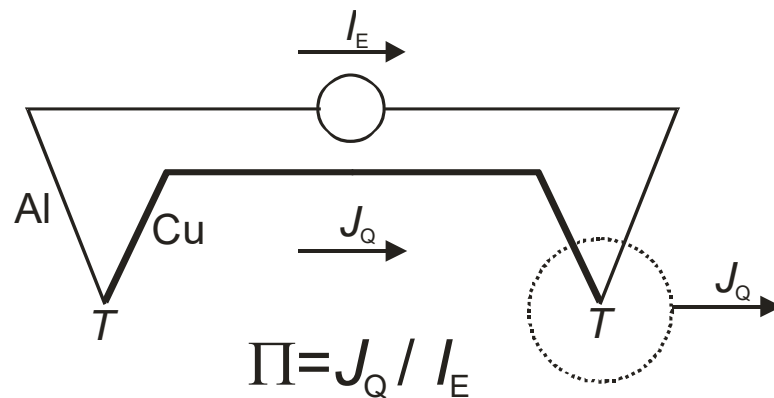
$$L_{EQ} = -\frac{T^2}{r} \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0}$$

Ukrseni koeficijent uključuje karakteristiku termopara

Fenomenološke jednadžbe

Termoelektrični efekti

Peltierov efekt



$$J_Q = L_{QE} \frac{E}{T}$$

$$I_E = L_{EE} \frac{E}{T}$$

Nema temperaturne razlike

Peltierova toplina

$$\Pi = \left(\frac{J_Q}{I_E} \right) = \frac{L_{QE}}{L_{EE}}$$

$$L_{QE} = \Pi L_{EE}$$

$$L_{QE} = \Pi \frac{T}{r}$$

Peltierova toplina karakteristika je termopara

Fenomenološke jednadžbe

Termoelektrični efekti

Testiranje fenomenoloških jednadžbi (ukrštenih koeficijenata)

$$L_{\text{EQ}} = L_{\text{QE}} \quad -\frac{T^2}{r} \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0} = \Pi \frac{T}{r} \quad -\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0} = \frac{\Pi}{T}$$

Termopar	$T/^\circ\text{C}$	$(\Pi/T) / (\mu\text{VK}^{-1})$	$-(\Delta\phi/\Delta T) / (\mu\text{VK}^{-1})$	$L_{\text{QE}}/L_{\text{EQ}}$
Cu-Al	15,8	2,4	3,1	0,77
Cu-Ni	0	18,6	20,0	0,930
Cu-Ni	14	20,2	20,7	0,976
Cu-Fe	0	-10,16	-10,15	1,000
Cu-Bi	20	-71	-66	1,08
Fe-Ni	16	33,1	31,2	1,06
Fe-Hg	18,4	16,72	16,66	1,004

Fenomenološke jednadžbe

Kemijske reakcije

$$X_i = \frac{A_i}{T} \quad \text{Termodinamički potencijal}$$

$$A_i = RT \ln \frac{r_{1i}}{r_{-1i}} \quad \text{Potencijal se povezuje s brzinama povratne i unaprijedne reakcije}$$

$$J_i = v_i = \frac{d\xi_i}{Vdt} = (r_{1i} - r_{-1i}) \quad \text{Termodinamički tok se povezuje s brzinama povratne i unaprijedne reakcije}$$

$$v_i = r_{1i} \left(1 - e^{-\frac{A_i}{RT}} \right) \quad \text{Za velike afinitete nema linearne ovisnosti}$$

$$v_i = r_{1i} \frac{A_i}{RT} + \dots \quad \text{Za male afinitete (u blizini ravnoteže) razvoj u Taylorov red – linearni režim}$$

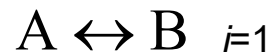
$$v_i = L_i \frac{A_i}{T}$$

$$L_i = \frac{r_{1i}}{R}$$

Linearni fenomenološki koeficijent

Fenomenološke jednačbe

Slijedne kemijske reakcije



$$\sigma = \sum_{i=1}^{nr} v_i \frac{A_i}{T}$$

Prirast entropije

$$\sigma = v_1 \frac{A_1}{T} + v_2 \frac{A_2}{T} + v_3 \frac{A_3}{T}$$

$$\sigma = (v_1 + v_3) \frac{A_1}{T} + (v_2 + v_3) \frac{A_2}{T}$$

$$\sigma = v'_1 \frac{A_1}{T} + v'_2 \frac{A_2}{T} > 0 \quad \text{Dva procesa}$$

$$v'_1 = v_1 + v_3 \quad v'_2 = v_2 + v_3$$

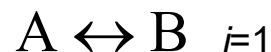
Linearne fenomenološke jednačbe

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

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

Fenomenološke jednadžbe

Slijedne kemijske reakcije



Veza brzine i afiniteta $v_i = r_{1i} \left(1 - e^{-\frac{A_i}{RT}} \right)$

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

$$v'_2 = r_{12} \left(1 - e^{-\frac{A_1}{RT}} \right) + r_{13} \left(1 - e^{-\frac{A_3}{RT}} \right)$$

U blizini ravnoteže

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

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

Iz $A_1 + A_2 = A_3$

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

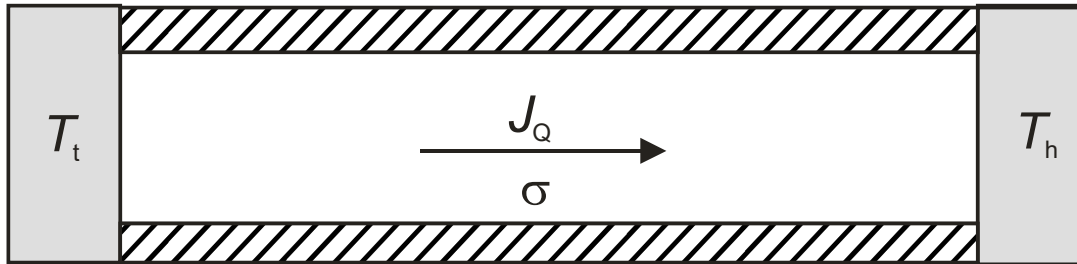
$$v'_2 \approx \frac{r_{13}}{R} \frac{A_1}{T} + \left(\frac{r_{12} + r_{13}}{R} \right) \frac{A_2}{T}$$

Linearni fenomenološki koeficijenti

$$L_{11} = \left(\frac{r_{11} + r_{13}}{R} \right) \quad L_{22} = \left(\frac{r_{12} + r_{13}}{R} \right) \quad L_{12} = L_{21} = \frac{r_{13}}{R}$$

Stacionarna stanja

Vođenje topline



$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial J_{Qx}}{\partial x} \quad \text{Zakon očuvanja energije}$$

$$J_{Qx} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{Fourierov zakon}$$

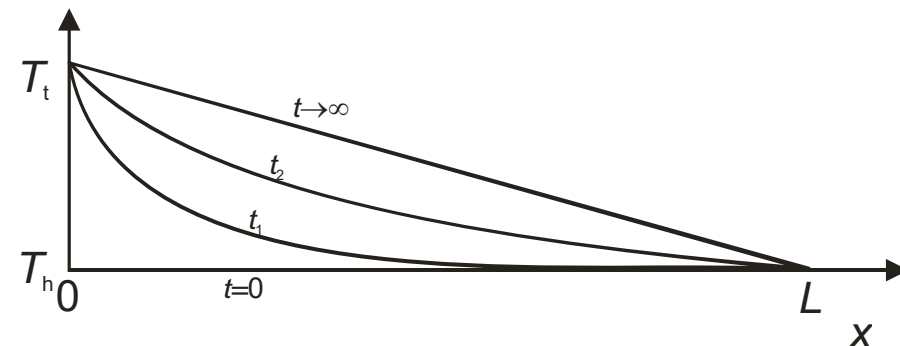
$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{PDJ za kondukciju}$$

$$T_{x=0} = T_t \quad T_{x=L} = T_h \quad \text{Rubni uvjeti}$$

$$T_{t=0} = T_h \quad \text{Početni uvjet}$$

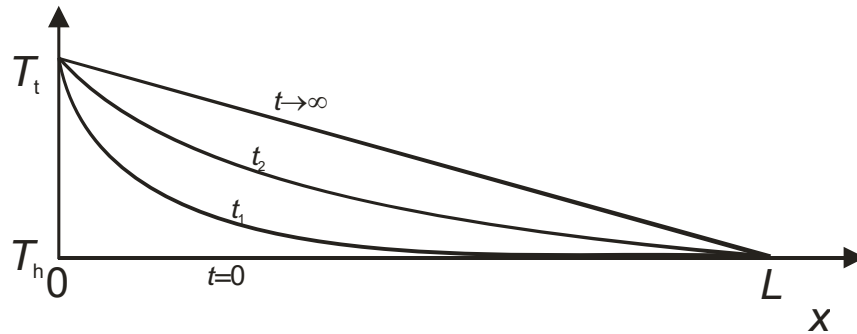
Stacionarno stanje – vremenski nepromjenjivo stanje otvorenoga sustava

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial x} = \text{konst}$$



Stacionarna stanja

Vođenje topline



Eksterna promjena entropije

$$\frac{dS^{\text{ext}}}{dt} = \frac{1}{dt} \left(\frac{dQ_t}{T_t} - \frac{dQ_h}{T_h} \right)$$

Stacionarno stanje

$$dQ = dQ_t = dQ_h$$

$$\frac{dS^{\text{int}}}{\delta x dt} = J_{Qx} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{T(x)} \right] = -J_{Qx} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T(x)}{\partial x} \quad \text{Prirast entropije po jedinичnoj duljini}$$

$$\frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \int_0^L J_{qx} \left[\frac{\partial(1/T)}{\partial x} \right] dx \quad \text{Ukupni prirast entropije}$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS^{\text{ext}}}{dt} + \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = 0$$

$$\frac{dS^{\text{int}}}{dt} = - \frac{dS^{\text{ext}}}{dt}$$

Stacionarno stanje

Ukupna se entropija sustava ne mijenja
Proizvedena se entropija izmjenjuje s okolinom

Proizvedena entropija jednaka izmijenjenoj

$$\frac{dS^{\text{ext}}}{dt} = \frac{dQ}{dt} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_h} \right)$$

$$\frac{dS^{\text{ext}}}{dt} = J_Q \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_h} \right) = \frac{J_Q}{T_t} - \frac{J_Q}{T_h}$$

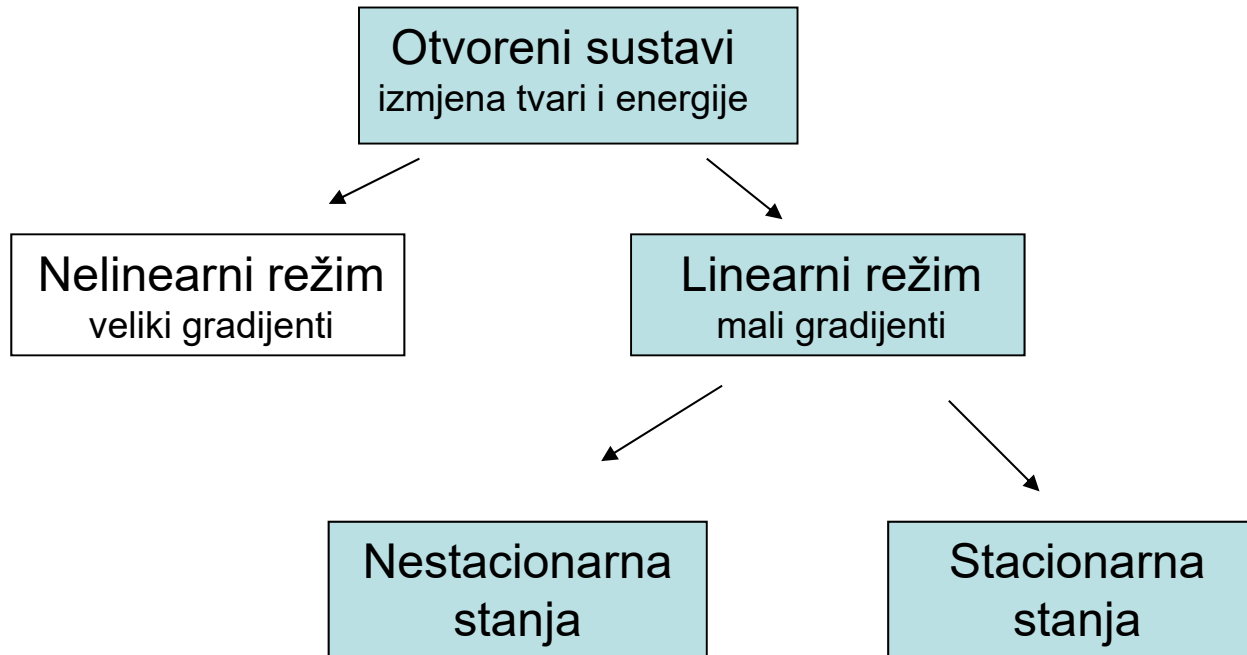
$$\frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \frac{J_Q}{T_h} - \frac{J_Q}{T_t} > 0$$

$$\frac{J_Q}{T_h} = \frac{J_Q}{T_t} + \frac{dS^{\text{int}}}{dt}$$

Entropijska bilanca

Stacionarna stanja

Prigogineovo načelo



Prirast entropije minimalan je u stacionarnom stanju sustava

Nestacionarni prirasti entropije uvijek su veći od stacionarnog

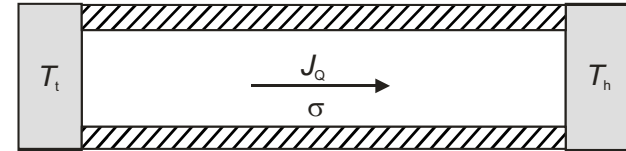
$$\frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \int \sigma dV = \min$$

Stacionarna stanja

Implikacija Prigogineova načela – vođenje topline

$$P \equiv \frac{dS^{\text{int}}}{dt} = \int (X_1 J_1 + X_2 J_2) dV$$

Prirast entropije za sustav s dva toka i dva potencijala



$$X_Q = \left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_t} \right) = \text{konst}$$

Termodinamički potencijal za tok toplinske energije je stalan

$$J_Q = \text{konst}$$

Toplinski tok je stalan

$$J_Q = L_{QQ} X_Q + L_{QM} X_M$$

$$J_M = L_{MQ} X_Q + L_{MM} X_M$$

$$L_{QM} = L_{MQ} \quad \text{Linearni režim}$$

Postoji termodinamički potencijal za tok tvari različit od nule!



$$X_M = - \frac{\partial(\mu/T)}{\partial x} \longrightarrow \Delta \ln \rho = -\alpha_V \Delta T$$

Gradijent gustoće

$$P = \int (L_{QQ} X_Q^2 + 2L_{QM} X_Q X_M + L_{MM} X_M^2) dV$$

$$\partial P / \partial X_M = 0 \quad \text{Diferenciranje}$$



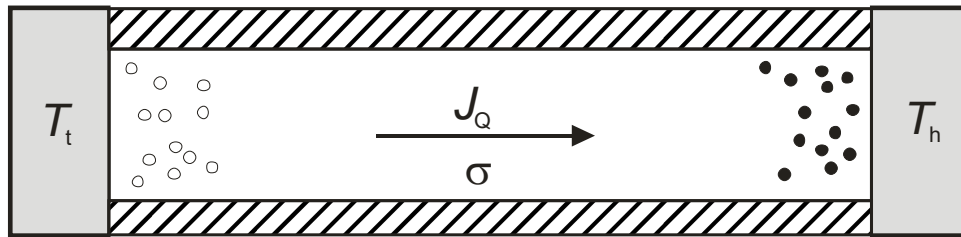
$$\frac{\partial P}{\partial X_M} = \int 2(L_{MM} X_M + L_{MQ} X_Q) dV = 0$$

$$L_{MM} X_M + L_{MQ} X_Q = 0 \quad J_M = L_{MM} X_M + L_{MQ} X_Q = 0$$

Tok tvari je nula

Stacionarna stanja

Implikacija Prigogineova načela – termodifuzija ili Soretov efekt



$$J_Q = L_{QQ}X_Q + L_{Q1}X_1 + L_{Q2}X_2$$

$$J_1 = L_{1Q}X_Q + L_{11}X_1 + L_{12}X_2$$

$$J_2 = L_{2Q}X_Q + L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

$$P = \int (L_{QQ}X_Q^2 + L_{11}X_1^2 + L_{22}X_2^2 + 2L_{Q1}X_QX_1 + 2L_{Q2}X_QX_2 + 2L_{12}X_1X_2) dV$$

$$\frac{\partial P}{\partial X_1} = 0 \quad \frac{\partial P}{\partial X_2} = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial X_1} = \int 2(L_{12}X_2 + L_{11}X_1 + L_{1Q}X_Q) dV = 0$$

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

$$J_1 = L_{12}X_2 + L_{11}X_1 + L_{1Q}X_Q = 0$$

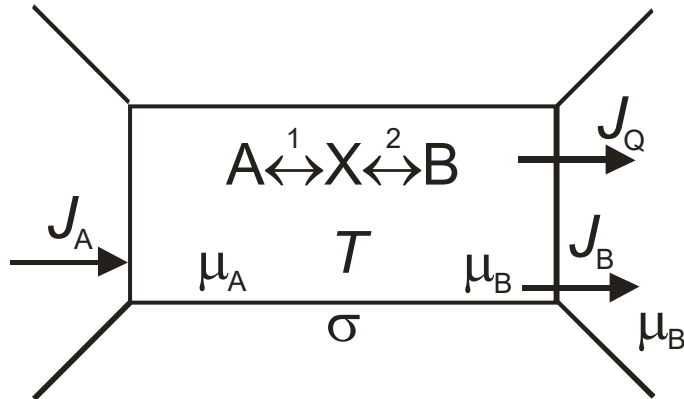
$$J_2 = L_{22}X_2 + L_{21}X_1 + L_{2Q}X_Q = 0$$

Termodinamički potencijali za tok tvari

$$\Delta x_i = -x_i(1-x_i)\alpha_{Ti} \frac{\Delta T}{T} \quad \alpha_{T1} = \frac{v_1 v_2}{v_1 x_1 + v_2 x_2} \frac{h_2 - h_1}{x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}}$$

Stacionarna stanja

Implikacija Prigogineova načela – slijedne kemijske reakcije



Stalna suma afiniteta održava se kontinuiranim dovođenjem reaktanta i odvođenjem produkta

$$A_1 + A_2 = (\mu_A - \mu_X) + (\mu_X - \mu_B) = \mu_A - \mu_B \equiv \bar{A}$$

$$\sigma = \frac{d_i S}{V dt} = X_1 J_1 + X_2 J_2$$

$$\sigma = \frac{A_1}{T} \cdot \frac{d\xi_1}{V dt} + \frac{A_2}{T} \cdot \frac{d\xi_2}{V dt}$$

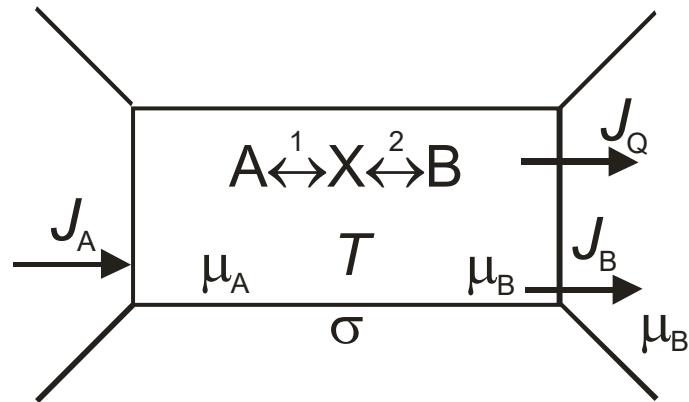
$$\sigma = \frac{A_1}{T} \cdot v_1 + \frac{A_2}{T} \cdot v_2$$

Dva procesa – dvije kemijske reakcije

$$\sigma = \frac{A_1}{T} \cdot v_1 + \frac{(\bar{A} - A_1)}{T} \cdot v_2$$

Stacionarna stanja

Implikacija Prigogineova načela – slijedne kemijske reakcije



$$v_1 = L_{11} \frac{A_1}{T} \quad v_2 = L_{22} \frac{(\bar{A} - A_1)}{T} \quad \text{Linearne fenomenološke jednačbe}$$

$$\sigma(A_1) = L_{11} \frac{A_1^2}{T^2} + L_{22} \frac{(\bar{A} - A_1)^2}{T^2} \quad \text{Prirast entropije}$$

$$\frac{\partial \sigma(A_1)}{\partial A_1} = \frac{L_{11}}{T^2} 2A_1 - \frac{L_{22}}{T^2} 2(\bar{A} - A_1) = 0$$

$$\frac{L_{11}A_1}{T} - \frac{L_{22}A_2}{T} = 0$$



$$v_1 = v_2 = \dots = v_{n-1} = v_n$$

$$v_1 - v_2 = 0 \quad \text{Brzine reakcija u slijedu su jednake}$$

Nelinearni režimi

Višestruka stacionarna stanja

Afinitet za kemijsku reakciju u linearnom režimu $\frac{A_i}{RT} \ll 1$

Nelinearni režim $RT \approx 2,5 \text{ kJmol}^{-1}$

$A \approx 10 \text{ kJmol}^{-1}$

Zamišljeni nelinearni proces

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\alpha^3 + \lambda\alpha \quad \text{Simetrična jednažba} \quad \alpha(t) = -\alpha(t)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0 \quad \text{Stacionarno stanje} \quad \alpha_s = 0 \quad \alpha_s = \pm\sqrt{\lambda}$$

Simetrično rješenje "Razbija simetriju"

Nelinearni režimi

Linearna analiza stabilnosti (mjerjenja I automatsko vođenje procesa)

$$\alpha(t) = \alpha_s + \delta(t) \quad \text{Mali poremećaj}$$

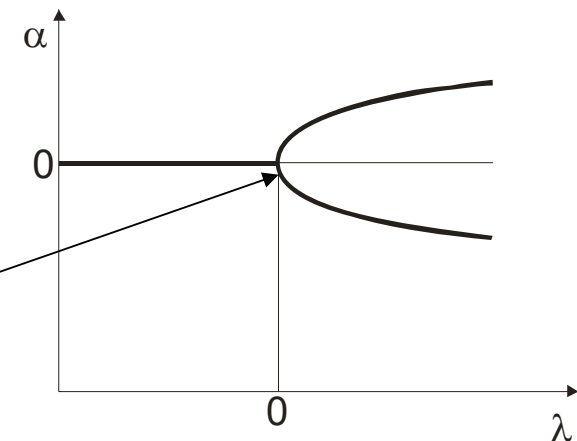
$$\left[-(\alpha_s + \delta)^3 + \lambda(\alpha_s + \delta) \right] = \left[-\alpha_s^3 + \lambda\alpha_s \right] + \left[\frac{d(-\alpha^3 + \lambda\alpha)}{d\alpha} \right]_s \delta + \dots \quad \text{Taylorov red u okolini stacionarnog stanja}$$

$$\frac{d\delta}{dt} = (-3\alpha_s^2 + \lambda)\delta \quad \leftarrow \text{Rješava se diferencijalna jednačba}$$

Stacionarno stanje	$\alpha_s = 0$	$\frac{d\delta}{dt} = \lambda\delta$	$\delta = Ke^{\lambda t}$	$\lambda < 0$	stabilno
				$\lambda > 0$	nestabilno

$\alpha_s = \pm\sqrt{\lambda}$	$\frac{d\delta}{dt} = -2\lambda\delta$	$\delta = Ke^{-2\lambda t}$	stabilno
Definirano samo za pozitivne lambda			

Bifurkacijska točka



Nelinearni režimi

Proces koji dovodi do prevlasti jednog enantiomera

$$\frac{d\alpha}{dt} = -A\alpha^3 + B(\lambda - \lambda_K)\alpha + Cg + \sqrt{\varepsilon}f(t)$$

The diagram shows the equation $\frac{d\alpha}{dt} = -A\alpha^3 + B(\lambda - \lambda_K)\alpha + Cg + \sqrt{\varepsilon}f(t)$ with arrows pointing from descriptive text to terms in the equation:

- An arrow points from "Autokatalitičko nastajanje stereoizomera" to the $-A\alpha^3$ term.
- An arrow points from "Bifurkacijska točka" to the $B(\lambda - \lambda_K)\alpha$ term.
- An arrow points from "Mala prevlast jednog stereoizomera" to the Cg term.
- An arrow points from "Statističke fluktuacije" to the $\sqrt{\varepsilon}f(t)$ term.

Kada se lambda sporo približava bifurkacijskoj točki

Već i vrlo mali g osigurava u roku od 10000 – 100000 godina potpunu prevlast stabilnijeg enantiomera

D. K. Kondepudi, G. W. Nelson, *Physica A* **125** (1984) 465-496

D. K. Kondepudi, G. W. Nelson, *Nature* **314** (1985) 438-441

Nelinearni režimi

Biološke oscilacije

$\alpha=2; \beta=0,01;$
 $\gamma=0,8$ i $\delta=0,0002$

Brojnost plijena

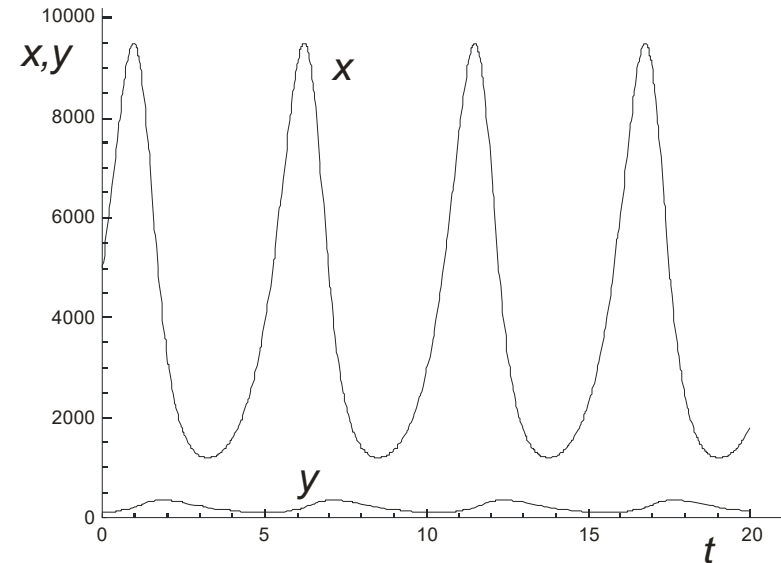
$$\frac{dx}{dt} = \alpha x - \beta xy$$

Razmnožavanje \nearrow \nwarrow Uhvaćen plijen

Brojnost lovaca

$$\frac{dy}{dt} = \delta xy - \gamma y$$

Uspjeh lova \nearrow \nwarrow Prirodna smrt



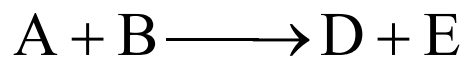
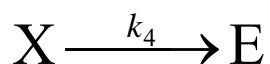
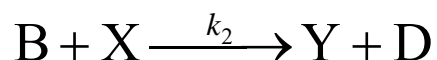
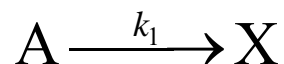
A. J. Lotka, *Elements of Physical Biology*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1925.

B. V. Volterra, *Nature*, **118** 558-60 (1926)

Nelinearni režimi

Kemijske oscilacije – Brusselator

Oksidacija malonske kiseline Ce(IV) ionom u nazočnosti bromata



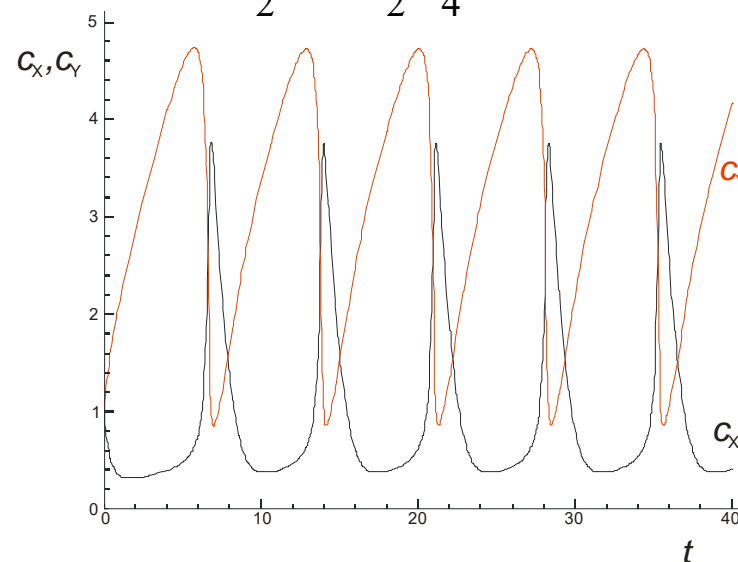
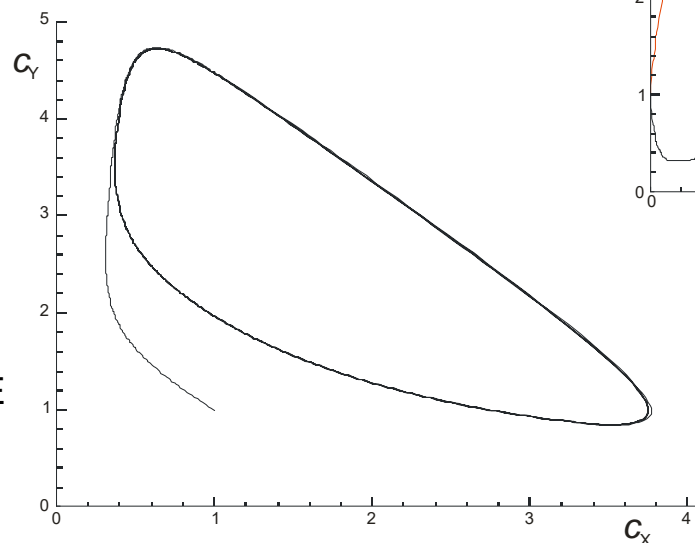
Ukupna reakcija

Stacionarno stanje:

Uvodi se A i B, odvodi se D i E

Stacionarno stanje je nestabilno kada vrijedi

$$c_B > \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3 k_1^2}{k_2 k_4^2} c_A^2$$



Reakcija Bjelousova i Žabotinskoga

<https://www.youtube.com/watch?v=jRQAndvF4sM>

Nelinearni režimi

Prostorni i prostorno-vremenski obrasci

Turingove strukture, 1952.

$$\frac{\partial c_X}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 c_X}{\partial r^2} + k_1 c_A - k_2 c_B c_X - k_3 c_X^2 c_Y - k_4 c_X \quad \text{Brusselator + difuzija}$$

$$\frac{dc_Y}{dt} = D_Y \frac{\partial^2 c_Y}{\partial r^2} + k_2 c_B c_X - k_3 c_X^2 c_Y$$

$$\left. \frac{\partial c_X}{\partial r} \right|_{r=-L} = \left. \frac{\partial c_X}{\partial r} \right|_{r=-L} = \left. \frac{\partial c_Y}{\partial r} \right|_{r=-L} = \left. \frac{\partial c_Y}{\partial r} \right|_{r=-L} = 0 \quad \text{Rubni uvjeti:}$$

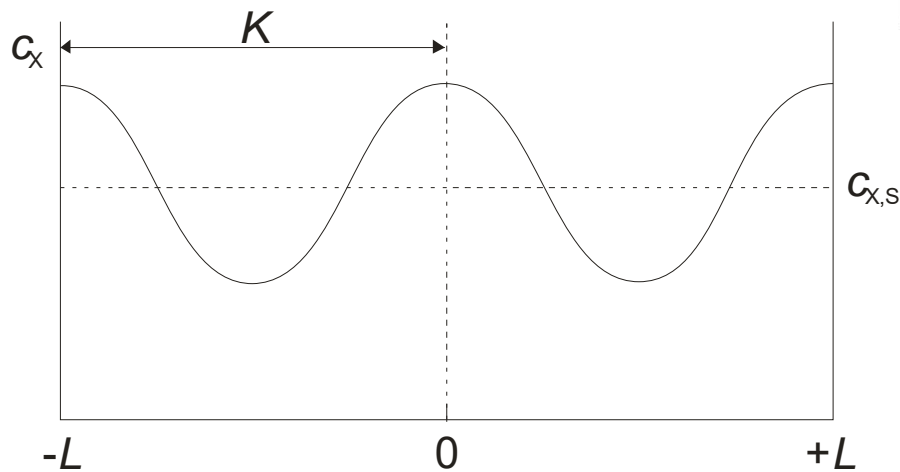
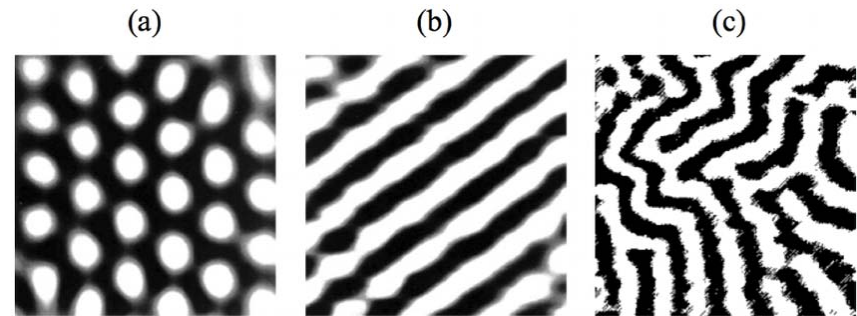
Zadržavanje intermedijera u reaktoru

$$c_B > \frac{1}{k_2} \left(k_4 + K^2 D_X \right) \left(1 + \frac{k_3 k_1^2 c_A^2}{k_4^2} \right) \frac{1}{K^2 D_Y}$$

Nelinearni režimi

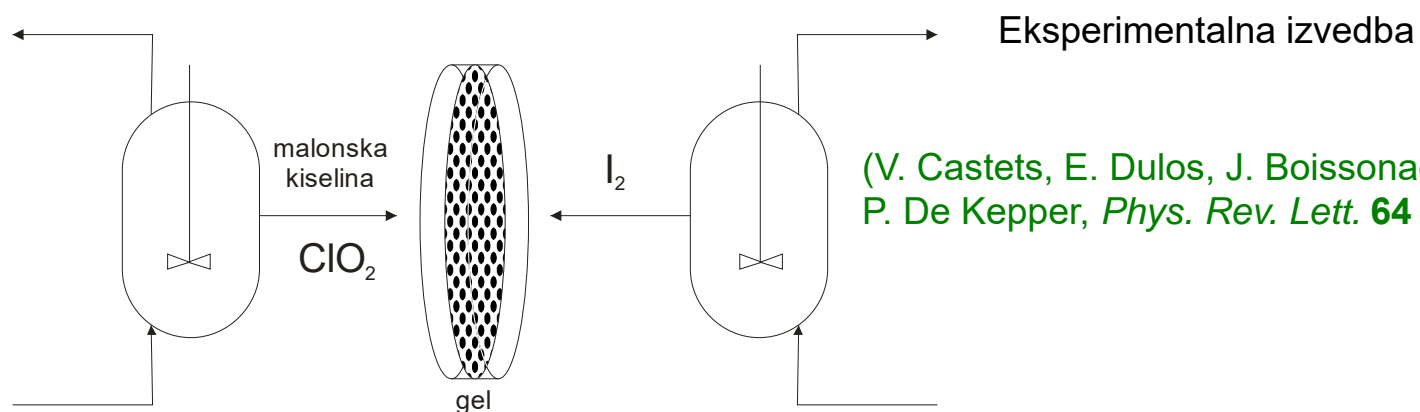
Prostorni i prostorno-vremenski obrasci

Turingove strukture, 1952.



Facchini, Angelo & Mocenni, Chiara. (2013). Recurrence Methods for the Identification of Morphogenetic Patterns. PloS one. 8. e73686. 10.1371/journal.pone.0073686.

Nastaju Turingove strukture:
prostorne nehomogenosti
Nepromjenjive u vremenu



(V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, P. De Kepper, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2953-2956).

Nelinearni režimi

Izvor biokemijske evolucije???

- Skup polimernih molekula
- Molekule sposobne za samoumnožavanje
- Autokatalitičko samoumnožavanje
- Slučajne greške i mutacije

- “Sporije” molekule statistički iščezavaju
- “Brže” molekule postaju statistički dominantne

- Povećava se broj različitih reakcija
- Raste ukupna entropija sustava

- Prelazi se bifurkacijski prag
- Dolazi do skoka u novo stacionarno stanje višega stupnja organizacije
- Od mogućih novih stacionarnih stanja, postiže se ono maksimalne entropije

Maksimum prirasta entropije – načelo u nelinearnim režimima:

- Planetarna klima
- Miješanje u turbulentnom području
- Kruženje vode u oceanima
- Oblikovanje krajobraza vodenim tokovima...