

## **Streszczenie**

**Strona 3**

## **Abstract**

**Strona 4**

## Spis treści

Strona 5

## Spis treści

<b>Wykaz oznaczeń</b>	<b>6</b>
<b>1 Wstęp</b>	<b>7</b>
1.1 Definicje i prawa . . . . .	7
1.2 Zarys historyczny . . . . .	7
1.3 Generacja entropii . . . . .	8
1.4 Termodynamika liniowa i nieliniowa . . . . .	9
1.4.1 Podpodsekcja 1.1.1 . . . . .	10
<b>2 Sekcja 2</b>	<b>10</b>
<b>3 Sekcja 3</b>	<b>10</b>
<b>4 Sekcja 4</b>	<b>10</b>
<b>Wykaz literatury</b>	<b>11</b>
<b>Wykaz rysunków</b>	<b>12</b>
<b>Wykaz tabel</b>	<b>13</b>
<b>Dodatek A</b>	<b>14</b>

## Wykaz oznaczeń

$T$	Temperatura
$V$	Objętość
$p$	Ciśnienie
$E$	Energia
$S$	Entropia
$W = E + pV$	Entalpia
$F = E - TS$	Energia swobodna
$\Phi = E - TS + pV$	Potencjał termodynamiczny (entalpia swobodna)
$\Omega = -pV$	Wielki potencjał termodynamiczny
$C_p, C_V$	Pojemności cieplne ( $c_p, c_V$ ciepła właściwe)
$N$	Liczba cząsteczek (cząstek)
$\mu$	Potencjał chemiczny
$\alpha$	Współczynnik napięcia powierzchniowego
$s$	Pole powierzchni rozdziału faz

# 1 Wstęp

## 1.1 Definicje i prawa

**Energia wewnętrzna**  $U$ ; suma wszystkich energii kinetycznych oraz potencjalnych cząstek składających się na ciało

**Praca**  $W$ ; energia dostarczona do układu poprzez siły makroskopowe

**Ciepło**  $Q$ ; energia dostarczona do układu poprzez oddziaływania inne niż praca

**Entropia (termodynamika klasyczna)**  $S$ ; funkcja stanu układu; wielkość opisująca samorzutność przemian w systemie; wprowadzona po raz pierwszy przez Clausiusa jako  $dS = \frac{\delta Q^\circ}{T}$  [1]

**Entropia (termodynamika statystyczna)**  $S$ ; wielkość opisująca ilość mikrostanów przypisanych danemu makrostanowi; wprowadzona przez Boltzmanna:  $S = k_B \ln \Omega$  [2]

**0 Zasada Termodynamiki** Jeżeli układy A i C są w równowadze termodynamicznej oraz B i C to A i B są w równowadze termodynamicznej

**I Zasada Termodynamiki** Zwiększenie energii wewnętrznej może nastąpić poprzez pracę lub ciepło;  $dU = \delta Q + \delta W$

**II Zasada Termodynamiki** w układach izolowanych następuje wzrost entropii lub pozostaje ona stała (poza wyjątkiem fluktuacji); entropia podukładu może maleć [2]

**III Zasada Termodynamiki** entropia kryształów doskonałych dąży do zera, gdy temperatura dąży do zera

## 1.2 Zarys historyczny

Termodynamika równowagowa zajmuje się procesami, w których ignoruje się upływ czasu, a przemiana jest kwazistatyczna. Oznacza to, że każdy stan pośredni można traktować jako stan równowagi termodynamicznej. Model taki jest wystarczający do opisu większości procesów. Można więc powiedzieć, że termodynamikę równowagową interesuje stan początkowy oraz końcowy.

Termodynamika nierównowagowa jednak zajmuje się dokładnie tym, co się dzieje w trakcie rzeczywistej przemiany i jest ona konieczna do opisu reakcji oscylacyjnych. Pierwsze przesłanki o istnieniu takowych sięgają końca XIX wieku. Były to reakcje w układach heterogenicznych, jak na przykład pierścienie Lieseganga lub oscylacje prądu płynącego przez ogniwo galwaniczne.

Wyjaśnienie tych zjawisk wymagało, aby układ był heterogeniczny i było w zgodzie z entropią Boltzmanna, według której spontaniczna organizacja jest niemożliwa. [1]

Pierwszy model teoretyczny został przedstawiony przez Alfreda Lotka [3]. Przez długi czas uważano, że nie mogą one przedstawiać rzeczywistych reakcji, ponieważ łamią II Z.T. według Boltzmanna. Jednak w 1921r. pokazano w reakcji Bray'a-Liebhafty'ego, że reakcje oscylacyjne w układach homogenicznych są możliwe. Jest to reakcja rozkładu nadtlenu wodoru katalizowana jodanem (V). Jeszcze większy wpływ na rozwój termodynamiki nierównowagowej w kinetyce chemicznej były reakcje Biełousowa-Żabotyńskiego. Pierwszą reakcją z tej grupy została zaobserwowana w 1959 w mieszaninie bromianu (V) potasu, siarczanie (VI) ceru (IV), kwasu malonowego oraz kwasu cytrynowego w rozcieńczonym kwasie siarkowym (VI). Została ona odkryta jako nieorganiczny analog cyklu Krebsa [4]. Istnienie takich reakcji jest jednak niezgodne z oryginalną definicją entropii Boltzmanna.

Innym zjawiskiem wyjaśnionym dzięki rozwojowi termodynamiki nierównowagowej jest życie i ewolucja. Niepoprawne użycie II Z.T. może doprowadzić do wniosku, że powstanie złożonej struktury z chaosu powinno być niemożliwe. Wyjaśnienie takie błędnie wykorzystuje to prawo ignorując fakt, że układy biologiczne jak i cała Ziemia nie są układami izolowanymi.

### 1.3 Generacja entropii

II Zasada Termodynamiki odnosi się do układów zamkniętych.

$$dS_{uk} \geq 0 \quad (1.1)$$

Wynika z niego, że w układach izolowanych entropia zawsze rośnie, a zatem spontaniczne uporządkowanie stabilnych struktur nie jest możliwe.

Zmianę entropii układu można zapisać jako wynikającą z przepływu ciepła oraz samorzutnej generacji entropii:

$$dS_{uk} = d_e S + d_i S_{uk} \quad (1.2)$$

Dla układu zamkniętego:  $d_e S = 0$ , stąd wykorzystując (1.1):

$$dS_{uk} = d_i S_{uk} \quad (1.3)$$

gdzie

$dS_{uk}$  całkowita zmiana entropii układu

$d_e S = \frac{\delta Q}{T_{uk}}$  zmiana wynikająca z przepływu ciepła

$d_i S_{uk} \geq 0$  zmiana wynikająca z produkcji entropii

Dla każdego układu produkcja entropii jest dodatnia. Wynika z tego argumentu także, że jest to prawdziwe dla każdego podukładu należącego do danego układu niezależnie od jego wielkości. Zasada ta ma więc charakter lokalny.

#### 1.4 Termodynamika liniowa i nieliniowa

W ogólności natężenie przepływów termodynamicznych jest dowolną funkcją bodźców termodynamicznych:

$$J = f(X)$$

Rozwinięcie w szereg Taylora tej funkcji wokół  $X_0$  jest

$$J_i = J_i^{eq} + \sum_{k=1}^n \left[ \frac{\partial J_i}{\partial X_k} (X_k - X_k^{eq}) \right] + \sum_{k=1}^n \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 J_i}{\partial X_k^2} (X_k - X_k^{eq})^2 \right] + \dots \quad (1.4)$$

gdzie:

$J, J^{eq}$  natężenie przepływów termodynamicznych oraz to natężenie w stanie równowagi

$X, X^{eq}$  bodziec termodynamiczny i bodziec w stanie równowagi

Wiadomo, że  $J_i^{eq} = 0$  oraz  $X_k^{eq} = 0$ , ponieważ jest to stan równowagi.

W stanach zbliżonych do stanu równowagi można ograniczyć równanie (1.4) do następującego:

$$J_i = \sum_{k=1}^n \left[ \frac{\partial J_i}{\partial X_k} X_k \right] \quad (1.5)$$

Zapiszmy  $\frac{\partial J_i}{\partial X_k}$  jako  $L_{ik}$

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (1.6)$$

Natężenie przepływu może zależeć tylko od bodźca sprzężonego jak w prawie Fouriera ( $J_q = -k \nabla T$ ), Ficka ( $J_C = -D \nabla C$ ), są to wtedy procesy proste [1]. Mogą one też zależeć od innych bodźców, przykładowo efekt Seebecka oraz Peltiera:

$$Q = L_{qq} \Delta T + L_{qI} \Delta \phi \quad (1.7)$$

$$I = L_{Iq} \Delta T + L_{II} \Delta \phi \quad (1.8)$$

[5] Występują w nich procesy krzyżowe; różnica temperatury wywołuje przepływ prądu oraz różnica potencjału elektrycznego wywołuje przepływ ciepła. Okazuje się, że współczynniki krzyżowe są sobie równe:  $L_{qI} = L_{II}$ . Jest to reguła przemienności Onsagera, która została udowodniona doświadczalnie oraz na podstawie fizyki statystycznej. Jednak w chemii termodynamika liniowa nie opisuje dobrze szybkości zachodzenia reakcji chemicznych, których prędkość zazwyczaj zależy od wyższych potęg stężenia związków.

1	2
3	4

Tabela 1: Tabela 1

*1.4.1 Podpodsekcja 1.1.1*

**2 Sekcja 2**

**3 Sekcja 3**

**4 Sekcja 4**



## Wykaz literatury

- [1] Marek Orlik. *Reakcje oscylacyjne. porządek i chaos*. 1996.
- [2] Jewgienij M. Lifszyc Lew D. Landau. *Fizyka Statystyczna. część 1*. 2011.
- [3] Alfred J. Lotka. "Contribution to the Theory of Periodic Reactions". W: *The Journal of Physical Chemistry* 14.3 (1910), s. 271–274. DOI: 10.1021/j150111a004. eprint: <https://doi.org/10.1021/j150111a004>. URL: <https://doi.org/10.1021/j150111a004>.
- [4] Alexander Pechenkin. "B P Belousov and his reaction". W: *Journal of Bioscience* (2009).
- [5] Józef Ceynowa. *Zarys Liniowej Termodynamiki Nierównowagowej Układów Ciągłych i Membranowych*. 2008.

## **Wykaz rysunków**

## Wykaz tabel

## **Dodatek A**