

Rozdział 3

Procesy termodynamiczne

3.1 Przemiany energii: praca, ciepło, dysypacja

Korzystając z definicji temperatury (2.17) i sił termodynamicznych (2.24) każdą niewielką zmianę energii

$$E = E(S, X_1, \dots, X_n) \quad (3.1)$$

układu o n stopniach swobody można zapisać w ogólnej postaci

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{X_1, \dots} \Delta S + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial X_i} \right)_{S, \dots} \Delta X_i = T \Delta S - \sum_i A_i \Delta X_i. \quad (3.2)$$

Zmiana energii ΔE dokonuje się na dwa sposoby: poprzez dostarczenie (lub odebranie) *ciepła* Q albo wykonanie na układzie (lub przez układ) *pracy* W :

$$\Delta E = Q + W. \quad (3.3)$$

Równanie (3.3) wyraża treść *pierwszej zasady termodynamiki*, prawa empirycznego stwierdzającego, że ciepło, którego wrażenie bezpośrednio odbierają nasze zmysły, nie jest niezależną wielkością fizyczną (“cieplik”), ale formą energii, która powstaje z pracy mechanicznej lub się na nią zamienia (Callen, 1985; Kondepudi i Prigogine, 1999; Hołyst i in., 2005).

Dostarczenie lub odebranie ciepła związane jest ze zmianą wartości entropii S , natomiast praca związana jest ze zmianą wartości wyróżnionych zmiennych termodynamicznych X_i . Ani ciepła Q nie można jednak bezpośrednio zidentyfikować z wielkością $T \Delta S$ ani pracy W nie można bezpośrednio identyfikować z sumą $-\sum_i A_i \Delta X_i$, gdyż do równania (3.3) zawsze można równocześnie “coś dodać i coś odjąć”. Przepisując je w postaci

$$\Delta E = (Q + D) + (W - D) \quad (3.4)$$

otrzymujemy ogólne związki

$$Q + D = T \Delta S \quad (3.5)$$

oraz

$$W - D = - \sum_i A_i \Delta X_i. \quad (3.6)$$

Wielkość D nazywa się *dysypacją* energii (alternatywnie, iloraz D/T nazwa się za Prigoginem *wewnętrzną produkcją entropii*). Praca W , dodatnia lub ujemna, wykonywana jest przez lub przeciwko rzeczywistym siłom zewnętrznym A_i^{eq} :

$$W = - \sum_i A_i^{\text{eq}} \Delta X_i, \quad (3.7)$$

natomiast dysypacja związana jest z możliwą w stanie równowagi częściowej różnicą pomiędzy tymi siłami a siłami wewnętrznymi A_i opisywanymi przez równania stanu (2.24) czy, w wypadku układów złożonych, (2.26):

$$D = \sum_i (A_i - A_i^{\text{eq}}) \Delta X_i. \quad (3.8)$$

Siły zewnętrzne A_i^{eq} są równe siłom wewnętrznym A_i w stanie równowagi całkowitej, co wyjaśnia oznaczenie (ang. *equilibrium* — równowaga, w domyśle całkowita). Podkreślmy, że siły A_i , występujące w równaniach (3.2) i (3.6), związane są równaniami stanu z wartościami entropii S i zmiennymi termodynamicznymi X_i niezależnie od tego, czy rozważany stan termodynamiczny jest stanem równowagi całkowitej czy tylko częściowej. W tym ostatnim wypadku możemy mówić jednak tylko o fikcyjnych równoważących je siłach zewnętrznych (patrz uwaga pod koniec paragrafu 2.5).

Zmiana stanu termodynamicznego układu nazywa się *procesem termodynamicznym*. Procesy bez wykonywania pracy przez układ lub nad układem, dla których $W = 0$, zachodzą bez manipulacji zewnętrznymi więzami czy siłami termodynamicznymi, stąd nazywane są procesami *spontanicznymi*. Procesy bez wymiany ciepła z otoczeniem, z $Q = 0$, nazywane są procesami *adiabaticznymi*. Dla procesów równocześnie spontanicznych i adiabaticznych związki (3.3) i (3.5) przyjmują postać

$$\Delta E = 0, \quad T \Delta S = D. \quad (3.9)$$

Zgodnie z drugim postulatem, entropia Clausiusa w takich procesach dąży do maksimum, czyli, wobec dodatniości temperatury T , zawsze

$$D \geq 0. \quad (3.10)$$

Z równania (3.5) i nierówności (3.10) otrzymujemy związek

$$T \Delta S \geq Q, \quad (3.11)$$

stanowiący formalny zapis historycznej *drugiej zasady termodynamiki* (Clausius, rok 1850, Kelvin, rok 1851).

Wzrost entropii jest, jak widzieliśmy, wynikiem nieodwracalności procesów. Stwierdzenie to tłumaczy nazywanie procesów bez dysypacji, z $D = 0$, procesami

odwracalnymi. Zgodnie z (3.8) procesy odwracalne przechodzą tylko przez stany całkowitej równowagi termodynamicznej układu w których siły wewnętrzne są dokładnie zrównoważone przez siły zewnętrzne. Dla procesów odwracalnych druga zasada (3.11) przyjmuje postać równości

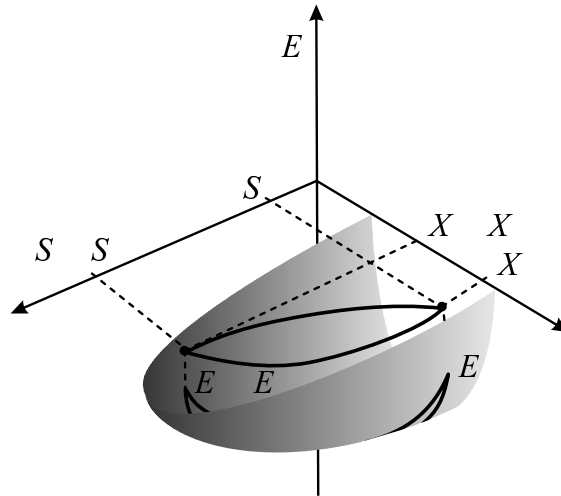
$$T\Delta S = Q. \quad (3.12)$$

Procesy równocześnie adiabatyczne i odwracalne można utożsamić z procesami *izoentropowymi* z $S = \text{const}$ (porównaj definicję sił termodynamicznych przy takich warunkach w poprzednim paragrafie). W dalszym ciągu wykładu pokażemy, że dobrym przybliżeniem procesów odwracalnych są procesy *kwazistatyczne*, przebiegające dostatecznie wolno. Tylko do badania takich procesów ogranicza się tradycyjna termodynamika równowagowa. Podkreślmy wyraźnie, że przedmiotem naszego wykładu są procesy w ogólności nieodwracalne.

Dla dowolnie dużych zmian stanu układu związek (3.3) pozostaje bez zmian, natomiast wyrażenie (3.7) należy zastąpić przez

$$\begin{aligned} W &= - \int \sum_i A_i^{\text{eq}} dX_i \\ &= - \int_{t_0}^t \sum_i A_i^{\text{eq}}(S(t), X_1(t), \dots, X_n(t)) \dot{X}_i(t) dt. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Całka (3.13) określona jest na całej drodze przebiegu procesu w przestrzeni zmiennych termodynamicznych od stanu początkowego (S, X_1, \dots, X_n) do stanu końcowego $(S + \Delta S, X_1 + \Delta X_1, \dots, X_n + \Delta X_n)$ (rys. 3.1). Zmienna t jest dowolnym parametrem określającym położenie na tej drodze, w szczególności może to być, lecz nie musi, czas. Kropka w drugiej linii formuły (3.13) oznacza różniczkowanie po parametrze t .



Rys. 3.1. Dwa przykładowe przebiegi procesu w przestrzeni zmiennych termodynamicznych reprezentowanych tutaj przez entropię S i jedną zmienną X . Zmiana energii ΔE zależy tylko od stanu początkowego i końcowego procesu, natomiast praca, ciepło i dysypacja zależą w ogólności od całej drogi procesu.

W przeciwieństwie do zmian energii (3.2), wielkości W a także, wobec (3.3) i (3.5), Q i D zależą nie tylko od stanu początkowego i końcowego układu ale, w ogólności, od całej drogi, po której zmiana stanu się odbyła, i od prędkości \dot{X}_i zmian zmiennych termodynamicznych wzdłuż tej drogi. Mówimy, że w przeciwieństwie do energii E lub entropii S , praca W , ciepło Q i dysypacja D nie są *funkcjami stanu*, lecz *funkcjami procesu*.

3.2 Energia swobodna i związana

Historycznie pierwszym zadaniem termodynamiki było wyjaśnienie działania maszyn cieplnych, przetwarzających ciepło w pracę. Jak pokażemy później, nie jest możliwe przekształcanie w sposób cykliczny (stacjonarny) ciepła w pracę w wypadku, gdy maszyna sprzężona jest tylko z jednym źródłem ciepła o ustalonej temperaturze. Konieczne jest jeszcze sprzężenie z drugim układem o niższej temperaturze (chłodnicą). Tradycyjna termodynamika zajmowała się więc procesami przebiegającymi w warunkach sprzężenia z otoczeniem o zmiennej temperaturze i to procesami przebiegającymi odwracalnie, bez dysypacji energii.

Tymczasem procesy badane we współczesnych laboratoriach to w większości wypadków procesy zachodzące w warunkach *stałej* temperatury a zjawisko dysypacji wcale nie jest zaniebywane, gdyż dostarcza ogromnej ilości informacji o procesach w skali mikroskopowej. Interesują więc nas głównie *nieodwracalne* procesy *izotermiczne*. W takich zresztą warunkach pracuje większość współczesnych maszyn, także molekularne maszyny biologiczne będące obecnie przedmiotem intensywnych badań, i takimi procesami będziemy się głównie zajmować w dalszym ciągu wykładu.

W warunkach izotermicznych, $T = \text{const}$, temperaturę T można wprowadzić pod znak operacji przyrostu

$$T\Delta S = \Delta(TS) \quad (3.14)$$

i przyrost (3.2) przepisać jako sumę dwóch przyrostów

$$\Delta E = \Delta(TS) + \Delta F, \quad (3.15)$$

gdzie

$$\Delta F \equiv - \sum_i A_i \Delta X_i. \quad (3.16)$$

Z równania (3.15) wynika, że energia E ma postać sumy

$$E = F + TS \quad (3.17)$$

(ewentualna stała różniąca obie wielkości znika wobec założenia, że $E = F$ dla $T = 0$, gdy na mocy trzeciej swej własności entropia Clausiusa przyjmuje wartość zero). Układ w stanie termodynamicznym w warunkach $T = \text{const}$ zachowuje się tak, jakby składał się z dwóch podukładów. Pierwszy podukład, o energii F ,

można nazwać podukładem *dynamicznym*; jego stan jest schakteryzowany przez zmienne termodynamiczne X_i . Są to, jak pamiętamy, wybrane makroskopowe, *wolne* dynamiczne stopnie swobody układu. Drugi podukład, *termiczny*, o energii TS , gromadzi wszystkie pozostałe, *szybkie*, mikroskopowe stopnie swobody.

Oba podukłady mogą oddziaływać zarówno z otoczeniem, jak i pomiędzy sobą. Miarą oddziaływania jest wymieniana energia. Korzystając z zależności (3.14) równanie (3.5) przepiszemy w postaci

$$Q + D = \Delta(TS), \quad (3.18)$$

natomiast definicja (3.16) pozwala zapisać równanie (3.6) w postaci

$$W - D = \Delta F. \quad (3.19)$$

Oba związki i równanie (3.15) prowadzą do wniosku, że praca stanowi energię wymienianą pomiędzy otoczeniem a podukładem dynamicznym, ciepło — energię wymienianą pomiędzy otoczeniem a podukładem termicznym, a dysypacja — energię wymienianą pomiędzy podukładem dynamicznym a termicznym. Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki dysypacja jest zawsze dodatnia, to znaczy energia może być przekazywana tylko od podukładu dynamicznego do termicznego, nigdy odwrotnie.

Energię

$$F = E - TS \quad (3.20)$$

podukładu dynamicznego nazywamy *energią swobodną*, gdyż tylko ona może być wykorzystana na wykonanie pracy. Ze względu na jednokierunkowość przekazu energii pomiędzy podukładem dynamicznym a termicznym, energia podukładu termicznego TS nie może być wykorzystana na wykonanie pracy i dlatego nazywamy ją *energią związaną*. Całość stosunków energetycznych układu w stanie termodynamicznym w warunkach izotermicznych przedstawia rys. 3.2.

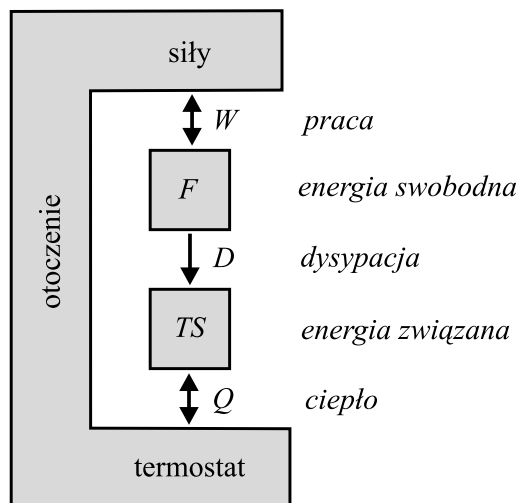
Z równości (3.18) i (3.19) wynika ważne stwierdzenie, że w procesach izotermicznych wielkości $Q + D$ oraz $W - D$ nie zależą od drogi procesu, a tylko od różnicy wartości końcowych i początkowych odpowiednio entropii i energii swobodnej układu. W przeciwieństwie do równości (3.5) i (3.6), równości (3.18) i (3.19) pozostają słuszne dla dowolnie dużych przyrostów i nie potrzeba wprowadzać całki krzywoliniowej typu (3.13) (podkreślmy jednak, że dla dowolnie dużych przyrostów ΔF liniowe przybliżenie (3.16) przestaje być słuszne a sama praca W zarówno jak i sama dysypacja D czy samo ciepło Q , zależą w ogólności od drogi procesu, stąd od całki krzywoliniowej (3.13).

Dla *izotermicznych procesów odwracalnych* dysypacja jest równa zeru, $D = 0$, i zachodzą wprost związki

$$\Delta F = W, \quad T\Delta S = Q. \quad (3.21)$$

Praca i ciepło nie zależą w tym wypadku od drogi procesu. Dla *izotermicznych procesów adiabatycznych*, bez wymiany ciepła z otoczeniem, $Q = 0$, zachodzą

Rys. 3.2. Podukład dynamiczny i termiczny układu termodynamicznego w warunkach izotermicznych $T = \text{const}$ i ich oddziaływania z otoczeniem i pomiędzy sobą.



związki

$$\Delta E = W, \quad T\Delta S = D \geq 0 \quad (3.22)$$

(praca wykonana nad układem równa jest przyrostowi jego energii całkowitej, a entropia układu rośnie tylko w wyniku dysypacji energii swobodnej). Dla *izotermicznych procesów spontanicznych*, bez wykonywania pracy przez układ lub nad układem, $W = 0$, zachodzą związki

$$\Delta E = Q, \quad \Delta F = -D \leq 0. \quad (3.23)$$

W tym wypadku zmiana energii całkowitej układu określa wielkość Q zwaną *ciepłem procesu*, a dysypacja jest jedyną przyczyną malenia energii swobodnej, czyli potencjalnej zdolności do wykonania pracy.

3.3 Izotermiczne rozprężanie gazu doskonałego

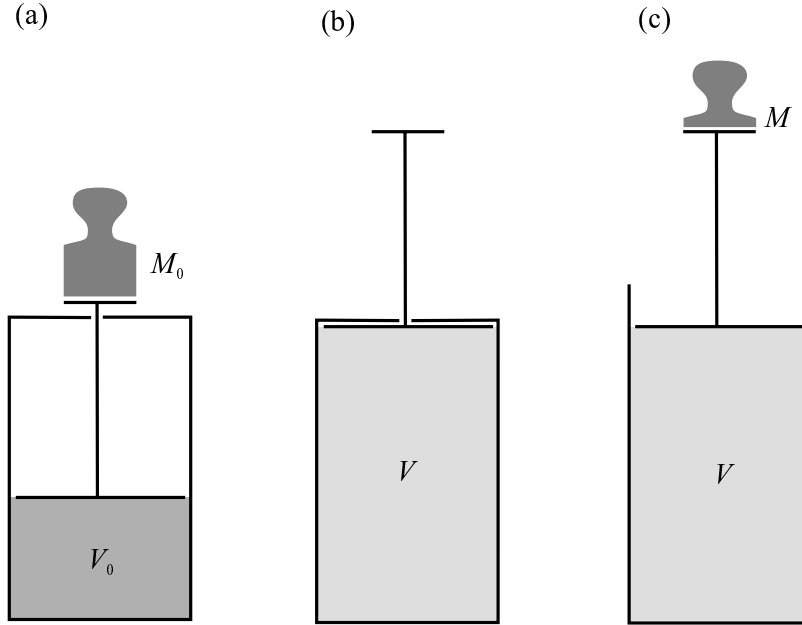
Zilustrujmy dwa sposoby zmiany energii swobodnej: pracę i dysypację na prostym przykładzie różnych realizacji procesu izotermicznego rozprężania gazu doskonałego (rys. 3.3). Z równania stanu (2.33) wynika, że w procesie zachodzącym w warunkach $T = \text{const}$ energia określonej liczby cząsteczek $N = \text{const}$ gazu doskonałego się nie zmienia:

$$\Delta E = 0. \quad (3.24)$$

Zmniejszenie energii swobodnej układu musi więc być dokładnie skompensowane wzrostem energii związanej i zgodnie z równaniem (2.41), określającym zmiany entropii, mamy

$$-\Delta F = T\Delta S = Nk_{\text{B}}T \ln \frac{V}{V_0}, \quad (3.25)$$

gdzie V_0 i V oznaczają odpowiednio objętość początkową i końcową gazu.

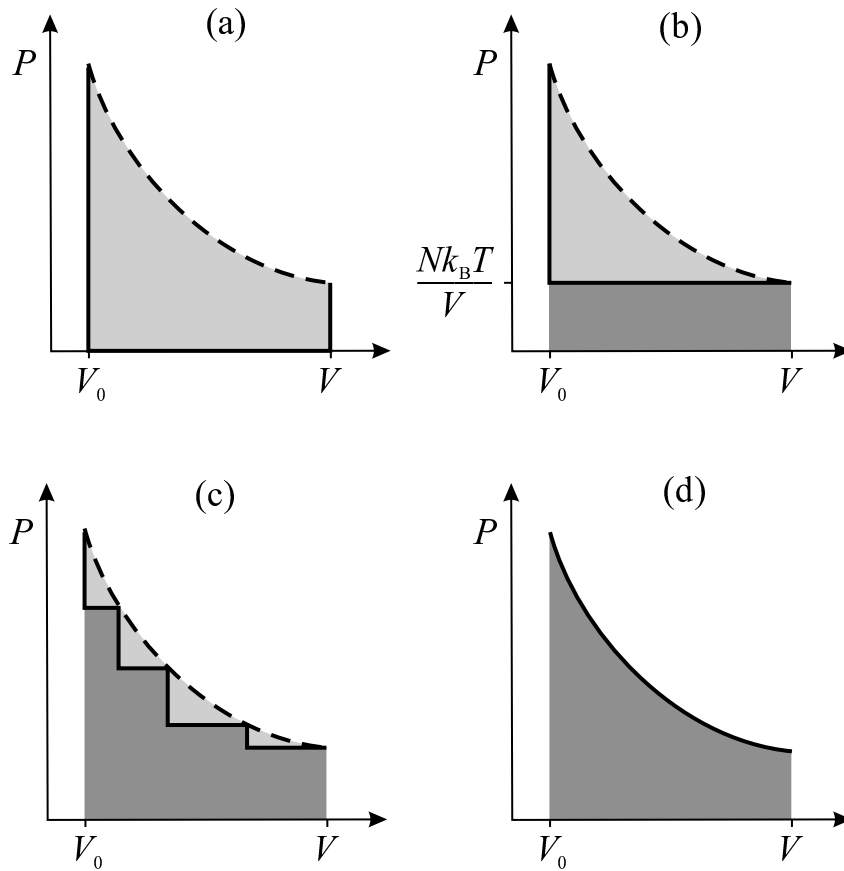


Rys. 3.3. Różne realizacje procesu izotermicznego rozprężania gazu. (a) Pewna ilość gazu zamknięta jest przez ruchomy tłok obciążony na początku procesu przez ciężar M_0 , wywierający na gaz ciśnienie pozwalające utrzymać go w objętości V_0 . Ruch tłoka jest na tyle wolny, że gaz przez cały czas pozostaje jednorodny. Dla prostoty przyjmujemy, że w drugiej części naczynia poza tłokiem znajduje się próżnia. (b) Po zdjęciu obciążenia gaz rozpręża się do maksymalnej objętości V dozwolonej przez konstrukcję naczynia. Nie jest wykonywana praca, więc układ nie pobiera ciepła z termostatu. Cały ubytek energii swobodnej ulega dysypacji. (c) Praca jest wykonywana i ciepło jest pobierane z termostatu, gdy obciążenie M_0 ulega redukcji (w sposób skokowy lub ciągły) do obciążenia M , zastępującego konstrukcję naczynia (więzy) w utrzymaniu objętości V .

W procesie *spontanicznego* rozprężania gazu, bez wykonywania pracy (zdjęcie od razu całkowitego obciążenia tłoka przedstawione na rys. 3.3.b), wyrażenie (3.25) w całości opisuje dysypację energii swobodnej. Objętość końcową V można jednak zrealizować zdejmując tylko część obciążenia tłoka (rys. 3.3.c). Nad resztą obciążenia, wywierającego na gaz ciśnienie P^{eq} , zostanie wtedy wykonana praca (ujemna) podniesienia na wysokość wynikającą z różnicy objętości końcowej i początkowej:

$$-W = P^{\text{eq}}(V - V_0) = Nk_{\text{B}}T \frac{V - V_0}{V} \quad (3.26)$$

(skorzystaliśmy z trzeciego równania stanu (2.00) dla w pełni równowagowego stanu końcowego). Praca (3.26) jest mniejsza od spadku wartości energii swobodnej układu (3.25). Różnica ciągle ulega dysypacji. Wartości strat można zmniejszyć ujmując obciążenia po trochu, niewielkimi partiami, co odpowiada zastąpieniu wyrażenia (3.26) przez sumę odpowiednich przyrostów. W granicy przyrostów nieskończenie małych, gdy ciśnienie zewnętrzne P^{eq} staje się równe



Rys. 3.4. Podział ubytku energii swobodnej układu (pole pod krzywą reprezentującą izotermę $P = P(V)$) na pracę (obszar mocno zacieniowany) i dysypację (obszar słabo zacieniowany) w różnych realizacjach procesu izotermicznego rozprężania gazu doskonałego (por. rys. 3.3). Przebieg ciśnienia wywieranego przez zewnętrzne obciążenie na układ przedstawia krzywa ciągła; ciśnienie wewnętrzne, określone przez równanie stanu, lecz nie pokrywające się w nierównowagowym stanie termodynamicznym z ciśnieniem zewnętrznym, przedstawione jest przy pomocy krzywej przerywanej. (a) Przypadek zdjęcia w jednym kroku całego obciążenia tłoka — cała zmiana energii swobodnej ulega dysypacji. (b) Przypadek zdjęcia w jednym kroku części obciążenia. Układ wykonuje pracę, podnosząc pozostałe obciążenie na wysokość wynikającą z różnicy objętości końcowej i początkowej. Duża część ubytku energii swobodnej nadal ulega dysypacji. (c) Więcej pracy można wykonać i zmniejszyć dysypację zdejmując obciążenie po trochu, małymi porcjami. (d) Zmniejszając coraz bardziej zdejmowane porcje obciążenia otrzymujemy, w granicy, realizację procesu odwracalnego, bez dysypacji.

ciśnieniu wewnętrznemu P określonym przez równanie stanu (2.00), wyrażenie (3.26) zastępuje całka

$$-W = Nk_B T \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = Nk_B T \ln \frac{V}{V_0}, \quad (3.27)$$

której wartość dokładnie pokrywa się z ubytkiem wartości energii swobodnej (3.25). Dysypacja zostaje zredukowana do zera i proces staje się odwracalny.

Podział zmiany energii swobodnej układu na pracę i dysypację dla różnych realizacji procesu izotermicznego rozprężania gazu doskonałego przedstawiony jest na rys. 3.4. Podkreślmy, że zgodnie z prawem (3.24) zachowania energii całkowitej układu, praca w dyskutowanym przypadku jest wykonywana kosztem ciepła pobranego z termostatu. Nie przeczy to jednak drugiej zasadzie termodynamiki, gdyż po zakończeniu procesu układ nie jest już taki sam jak przed procesem — jego energia swobodna uległa zmniejszeniu. Zgodnie z drugą zasadą w sformułowaniu Kelvina nie jest tylko możliwa zamiana ciepła w pracę w warunkach powrotu układu i otoczenia do stanu sprzed procesu.

3.4 Transformacja Legendre’a

Dopuszczmy na chwilę możliwość zmian temperatury i znajdziemy, korzystając z równań (3.20) i (3.2), ogólne wyrażenie na zmianę energii swobodnej:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S - S\Delta T = -S\Delta T - \sum_i A_i \Delta X_i. \quad (3.28)$$

Z postaci tej zmiany wynika, że energię swobodną F można traktować jako funkcję temperatury T i parametrów X_i :

$$F = F(T, X_1, \dots, X_n), \quad (3.29)$$

oraz

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{X_1, \dots, X_n}, \quad A_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial X_i} \right)_{T, \dots} \quad (3.30)$$

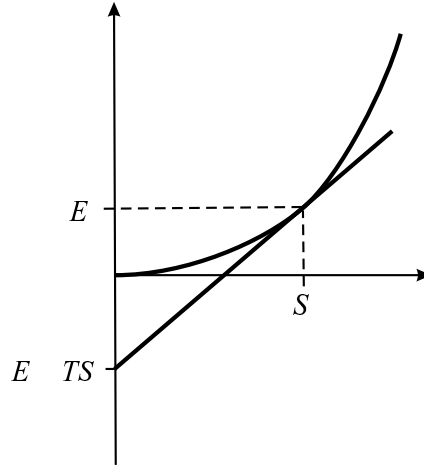
Pierwsze z równań (3.30) daje prosty przepis na pomiar entropii, natomiast drugie stanowi dużo praktyczniejsze określenie sił termodynamicznych niż (2.24) — łatwiej zrealizować warunki izotermiczne, niż warunki izoentropowe.

Przejściu od energii jako funkcji entropii $E = E(S)$ do energii swobodnej jako funkcji temperatury $F = F(T)$ można nadać prostą interpretację geometryczną (rys. 3.5). Ponieważ

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_X > 0, \quad (3.31)$$

krzywa, reprezentująca zależność E od S jest *wklęsła* dla każdego S . Krzywą o stałym znaku drugiej pochodnej (i tylko taką) można przedstawić równoważnie albo jako zbiór *punktów*

$$(S, E(S)) \quad (3.32)$$



Rys. 3.5. Transformacja Legendre'a od energii $E = E(S)$ do energii swobodnej $F = F(T)$.

albo jako zbiór *prostych*

$$(T, E - TS) = (T, F(T)). \quad (3.33)$$

Pierwsza liczba w nawiasie oznacza tangens kąta nachylenia prostej stycznej do krzywej, a druga, punkt przecięcia prostej z osią pionową. Przejście od energii do energii swobodnej w termodynamice,

$$E(X, S) \rightarrow F(X, T) = E - TS, \quad T \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_X, \quad (3.34)$$

jest formalnie identyczne z przejściem od funkcji Lagrange'a do (minus) hamiltonianu w mechanice:

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}) \rightarrow -\mathcal{H}(q, p) = \mathcal{L} - p\dot{q}, \quad p \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \right)_q. \quad (3.35)$$

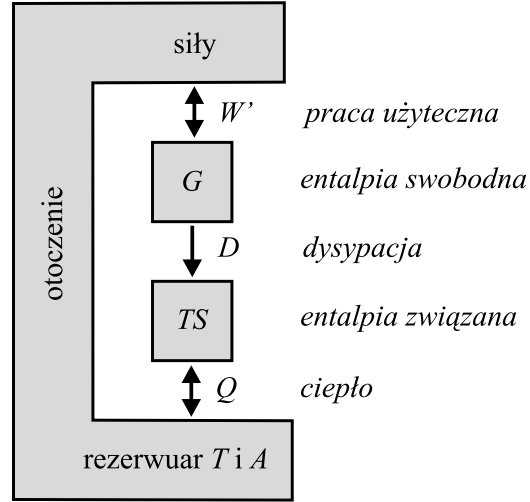
Oba przejścia są przykładami *transformacji Legendre'a*.

Większość dotychczasowych rozważań prowadziliśmy dla warunków izotermicznych, $T = \text{const}$, gdyż z reguły to właśnie temperatura T , a nie entropia S , jest wielkością, której wartość kontrolowana jest w procesach termodynamicznych. Bardzo często trudną okazuje się kontrola nie tylko entropii S , ale i jednej ze zmiennych termodynamicznych X ; zamiast niej łatwiej kontrolować wartość sprzężonej z nią siły A (warunki izobaryczne $P = \text{const}$ zamiast stałej objętości $V = \text{const}$, stałego potencjału chemicznego $\mu = \text{const}$ zamiast stałej ilości cząsteczek $N = \text{const}$, ustalonego natężenia pola magnetycznego \mathbf{H} a nie wartości magnetyzacji \mathbf{M}).

Nie mogąc kontrolować wartości zmiennej X nie można wykorzystać pracy związanej z jej zmianą. Pracą naprawdę *użyteczną* jest praca W pomniejszona o składnik $-A\Delta X$,

$$W' = W + A\Delta X. \quad (3.36)$$

Rys. 3.6. Podukład dynamiczny i termiczny układu termodynamicznego w warunkach izotermicznych $T = \text{const}$ i $A = \text{const}$ (np. stałego ciśnienia) oraz ich oddziaływania z otoczeniem i pomiędzy sobą.



Tak, jak praca W związana jest ze zmianą energii i energii swobodnej (równania (2.35) i (2.51)), praca użyteczna W' związana jest ze zmianą entalpii:

$$\Delta H = Q + W' = \Delta E + A\Delta X, \quad (3.37)$$

oraz entalpii swobodnej:

$$\Delta G = W' - D = \Delta F + A\Delta X. \quad (3.38)$$

W warunkach $A = \text{const}$, gdy siłę A można wprowadzić pod znak przyrostu,

$$H = E + AX, \quad (3.39)$$

oraz

$$G = F + AX = E - TS + AX, \quad (3.40)$$

czyli

$$H = G + TS. \quad (3.41)$$

W warunkach $T = \text{const}$ i $A = \text{const}$ zamiast przemian energii należy rozważać przemiany entalpii (rys. 3.6).

Wielkość G nazywa się często *potencjałem Gibbsa* lub *energiją swobodną Gibbsa* (dla odróżnienia, energiją swobodną F nazywa się *energiją swobodną Helmholtza*). Dla prostego układu termodynamicznego o dwóch stopniach swobody z $X_2 = N$ z równania Eulera (2.32) i (3.40) wynika prosta interpretacja potencjału Gibbsa jako potencjału chemicznego μ pomnożonego przez ilość cząsteczek N :

$$G = \mu N. \quad (3.42)$$

Zgodnie z równaniem (3.40) entalpia swobodna (potencjał Gibbsa) G jest podwójną transformatą Legendre'a energii E . Jest ona szczególnie wygodna w

użyciu, gdyż zależy od dwóch parametrów termodynamicznych, które łatwo kontrolować:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S - S\Delta T + A\Delta X + X\Delta A = -S\Delta T + X\Delta A, \quad (3.43)$$

stąd

$$G = G(T, A) \quad (3.44)$$

oraz

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_A, \quad X = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_T. \quad (3.45)$$

W wypadku układów prostych trzecią zmienną niezależną potencjału Gibbsa jest ilość cząsteczek N . Tylko ona jest zmienną ekstensywną, nic więc dziwnego, że potencjał Gibbsa jest proporcjonalny do potencjału chemicznego:

$$G = N\mu = N\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,X} = N\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,A}. \quad (3.46)$$

Podsumujmy podstawowe relacje termodynamiczne dla układu prostego o dwóch stopniach swobody w warunkach $N = \text{const}$:

$$E = E(S, X), \quad \Delta E = T\Delta S - A\Delta X, \quad (3.47)$$

$$F = E - TS = F(T, X), \quad \Delta F = -S\Delta T - A\Delta X, \quad (3.48)$$

$$H = E + AX = H(S, A), \quad \Delta H = T\Delta S + X\Delta A, \quad (3.49)$$

$$G = E - TS + AX = G(T, A), \quad \Delta G = -S\Delta T + X\Delta A. \quad (3.50)$$

Z porównania współczynników w wyrażeniach na przyrosty:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_X = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_A, \quad (3.51)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_X = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_A, \quad (3.52)$$

$$A = -\left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_T, \quad (3.53)$$

$$X = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_T. \quad (3.54)$$

Różniczkując równości (3.51) do (3.54) po odpowiednich zmiennych lub parametrach termodynamicznych i korzystając z przemienności drugich pochodnych otrzymujemy *związki Maxwella*. Na przykład

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_A = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial A} = \frac{\partial^2 G}{\partial A \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T. \quad (3.55)$$

Związek ten daje wygodny przepis na pośredni pomiar zmian entropii. Zgodnie z nim, np. *współczynnik rozszerzalności termicznej*

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (3.56)$$

(tutaj $X = V$, natomiast $A = P$).

Wszystkie transformaty Legendre'a energii nazywamy *potencjałami termodynamicznymi*. Pełna, $n + 1$ -krotna transformacja Legendre'a energii prowadzi do uogólnienia równania (3.40):

$$I = F + \sum_{i=1}^n A_i X_i = E - TS + \sum_{i=1}^n A_i X_i. \quad (3.57)$$

Odpowiednikiem równania (3.43) jest

$$\Delta I = -S \Delta T + \sum_{i=1}^n X_i \Delta A_i, \quad (3.58)$$

skąd wynika, że potencjał termodynamiczny I jest rzeczywiście funkcją temperatury i n sił termodynamicznych:

$$I = I(T, A_1, \dots, A_n), \quad (3.59)$$

przy czym zachodzi

$$S = - \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{A_1, \dots, A_n}, \quad X_i = \left(\frac{\partial I}{\partial A_i} \right)_{T, \dots}. \quad (3.60)$$

Z przemienności drugich pochodnych potencjału termodynamicznego I wynikają związki Maxwella

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial A_j} \right)_{A_i, \dots} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial A_i} \right)_{A_j, \dots}, \quad \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{A_i, \dots} = - \left(\frac{\partial S}{\partial A_i} \right)_{T, \dots}, \quad (3.61)$$

podobnie jak z przemienności drugich pochodnych energii E wynikają związki Maxwella

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial X_j} \right)_{X_i, \dots} = \left(\frac{\partial A_j}{\partial X_i} \right)_{X_j, \dots}, \quad \left(\frac{\partial A_i}{\partial S} \right)_{X_i, \dots} = - \left(\frac{\partial T}{\partial X_i} \right)_{S, \dots}. \quad (3.62)$$

3.5 Pojemności i podatności

Pochodne (ze znakiem minus) zmiennych termodynamicznych po sprzężonych z nimi siłach

$$C \equiv - \left(\frac{\partial X}{\partial A} \right) \quad (3.63)$$

nazywamy *pojemnościami*. Nazwę uzasadnia np. szczególny przykład pojemności *elektrycznej* równej (por. Tabela 2.1) pochodnej ładunku $X = Q$ po potencjale elektrycznym $-A = \phi$. W wypadku układów przestrzennie jednorodnych wprowadza się pojęcie *podatności*, wielkości intensywnych równych ekstensywnym pojemnościom podzielonym przez ekstensywną objętość:

$$\chi = \frac{C}{V}. \quad (3.64)$$

W szczególności, podatnością jest *współczynnik ściśliwości*:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}, \quad (3.65)$$

podatność magnetyczna:

$$\chi_m = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}}, \quad (3.66)$$

oraz *podatność elektryczna*:

$$\chi_e = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{E}}. \quad (3.67)$$

Podatność magnetyczna i podatność elektryczna są w ogólności wielkościami tensorowymi, gdyż kierunek magnetyzacji nie musi pokrywać się z kierunkiem pola magnetycznego, a kierunek polaryzacji z kierunkiem pola elektrycznego.

Pojemności lub podatności można określać dla różnych warunków termodynamicznych, co wiąże się z ich związkiem z różnymi potencjałami termodynamicznymi. Na przykład pojemność *izotermiczna* C^T w stałej temperaturze T jest związana z drugimi pochodnymi energii swobodnych $G(T, A)$ lub $F(T, X)$. Rzeczywiście, korzystając z drugiego ze związków (3.54), z wzajemnej jednoznaczności zależności zmiennej termodynamicznej X od siły A i z drugiego ze związków (3.53) mamy

$$C^T = -\left(\frac{\partial X}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial A^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_T^{-1} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial X^2}\right)_T^{-1}. \quad (3.68)$$

Entropia S jest wypukłą funkcją X a energia E , funkcją wklęsłą. Wobec dodatności temperatury T również energia swobodna $F(T, X) = E(S, X) - TS(E, X)$ jest funkcją wklęsłą:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X^2} > 0, \quad (3.69)$$

skąd wynika, że pojemność (czy podatność) izotermiczna jest zawsze dodatnia:

$$C^T > 0. \quad (3.70)$$

Podobną nierówność można udowodnić dla pojemności w innych warunkach termodynamicznych: stałej entropii S , a także stałej każdej innej zmiennej termodynamicznej lub sprzężonej z nią siły.

Odpowiednikiem pojemności w wypadku, gdy zmienną X zastąpimy przez energię E lub entalpię H a ujemną siłę $-A$ przez temperaturę T , jest *pojemność cieplna*. Dokładniej, pojemność cieplną przy stałej wartości pewnej zmiennej termodynamicznej X lub sprzężonej z nią siły A określamy jako ilość ciepła potrzebną do jednostkowej zmiany temperatury (np. o 1K):

$$C^X = \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_X, \quad C^A = \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_A. \quad (3.71)$$

Dla procesu odwracalnego $Q = T\Delta S$ i po przejściu granicznym możemy pojemności cieplne (3.71) przepisać jako pochodne funkcji stanu:

$$C^X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X = T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_X^{-1} = T \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)^{-1} > 0, \quad (3.72)$$

$$C^A = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_A = T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_A^{-1} = T \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)^{-1} > 0. \quad (3.73)$$

Dla procesów nieodwracalnych to wyrażenia (3.72) i (3.73), a nie (3.71), są dobrze określone. Podstawiając

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_X = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_A \quad (3.74)$$

możemy napisać

$$C^X = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_X \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_X, \quad (3.75)$$

$$C^A = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_A \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_A = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_A. \quad (3.76)$$

Podatności odpowiadające pojemnościom cieplnym:

$$c^X = \frac{C^X}{V}, \quad c^A = \frac{C^A}{V} \quad (3.77)$$

nazywamy *ciepłami właściwymi* odpowiednio przy stałym X lub przy stałym A .

3.6 Stabilność termodynamiczna

Dodatniość pojemności czy podatności jest wyrazem *stabilności termodynamicznej*. Zachowanie się układu tak, jakby miał podatność ujemną, oznacza, że znajduje się w stanie niestabilnym. Stan taki może się pojawić, gdy rozwiązania równania stanu stają się niejednoznaczne. Układ rozdziela się wówczas na dwie lub więcej różnych faz (por. rysunek 2.10.b). W szczególnych punktach diagramu fazowego z przejściem fazowym związana jest rozbieżność podatności co, jak pokazemy w paragrafie 4.2, oznacza występowanie nieskończonej wielkości fluktuacji termodynamicznych. Mówimy wtedy o stanie *krytycznym*.

Rozważmy dwie zmienne termodynamiczne X_i i X_j i załóżmy, że pod wpływem ich zmiany tylko siła A_i ulega zmianie; wartość drugiej siły jest utrzymywana stała: $A_j = \text{const}$. Niewielkie zmiany można opisać przez ogólne wyrażenia postaci

$$\Delta A_i = \left(\frac{\partial A_i}{\partial X_i} \right)_{X_j} \Delta X_i + \left(\frac{\partial A_i}{\partial X_j} \right)_{X_i} \Delta X_j \quad (3.78)$$

oraz

$$\begin{aligned} \Delta A_j &= \left(\frac{\partial A_j}{\partial X_i} \right)_{X_j} \Delta X_i + \left(\frac{\partial A_j}{\partial X_j} \right)_{X_i} \Delta X_j \\ &= \left(\frac{\partial A_i}{\partial X_j} \right)_{X_i} \Delta X_i + \left(\frac{\partial A_j}{\partial X_j} \right)_{X_i} \Delta X_j = 0. \end{aligned} \quad (3.79)$$

W ostatnim równaniu zastosowaliśmy związki Maxwella (3.62). Wyliczając z równania (3.79) ΔX_j i podstawiając do równania (3.78) otrzymujemy

$$\Delta A_i = \left[\left(\frac{\partial A_i}{\partial X_i} \right)_{X_j} - \frac{\left(\frac{\partial A_i}{\partial X_j} \right)_{X_i}^2}{\left(\frac{\partial A_j}{\partial X_j} \right)_{X_i}} \right] \Delta X_i, \quad (3.80)$$

a po przejściu granicznym z przyrostami do zera:

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial X_i} \right)_{A_j} = \left(\frac{\partial A_i}{\partial X_i} \right)_{X_j} - \frac{\left(\frac{\partial A_i}{\partial X_j} \right)_{X_i}^2}{\left(\frac{\partial A_j}{\partial X_j} \right)_{X_i}}. \quad (3.81)$$

Drugi wyraz jest ilorzazem kwadratu pewnej wielkości przez odwrotność pojemności i na mocy twierdzenia o stabilności termodynamicznej jest dodatni. Otrzymaliśmy w ten sposób *nierówności Plancka*:

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial X_i} \right)_{A_j} > \left(\frac{\partial A_i}{\partial X_i} \right)_{X_j} \quad (3.82)$$

lub, uwzględniając dodatniość pojemności:

$$-\left(\frac{\partial X_i}{\partial A_i} \right)_{A_j} > -\left(\frac{\partial X_i}{\partial A_i} \right)_{X_j}. \quad (3.83)$$

Szczególnym zastosowaniem tych nierówności jest relacja

$$C^A > C^X \quad (3.84)$$

— pojemność cieplna przy ustalonej wartości pewnej siły A jest większa od pojemności cieplnej przy ustalonej wartości odpowiadającej jej zmiennej termodynamicznej X . Jest to wynik bardzo fizyczny: podczas ogrzewania układu w

warunkach $A = \text{const}$ musi on dodatkowo wykonać nad otoczeniem nieużyteczną pracę związaną z możliwą zmianą wartości zmiennej X . Ogólniej, nierówności (3.82) są matematycznym wyrazem *zasady przekory Le Chateliera-Brauna*, którą można sformułować następująco: dopuszczenie możliwości zmiany wartości zmiennej X_j powoduje osłabienie reakcji układu na zmianę wartości zmiennej X_i (układ sam przeciwstawia się zachodzącym zmianom).

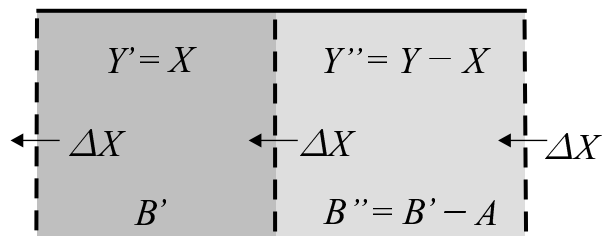
3.7 Otwarte układy termodynamiczne: stan stacjonarny lub struktura dysypatywna

Niech X będzie pewną strukturalną zmienną termodynamiczną, $X \equiv Y' = Y - Y''$. Siłę z nią sprzężoną (por. komentarz do definicji (2.26)) w warunkach izotermicznych określa równość

$$A = - \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_T = - \left(\frac{\partial F'}{\partial Y'} \right)_T + \left(\frac{\partial F''}{\partial Y''} \right)_T = B' - B''. \quad (3.85)$$

Jak stwierdziiliśmy w paragrafie 2.5, stan układu o ustalonej wartości zmiennej strukturalnej X utrzymać można albo dzięki pełnym więzom wewnętrznym albo dzięki sile zewnętrznej A^{eq} dokładnie równoważącej siłę wewnętrzną A . W przeciwnym wypadku układ, ograniczony tylko więzami niepełnymi i znajdując się w stanie równowagi częściowej, ewoluje w kierunku stanu równowagi całkowitej. Ale, jeśli również więzy zewnętrzne są niepełne (układ jako całość jest *otwarty*), zmianę ΔX wartości termodynamicznej zmiennej strukturalnej w trakcie tego procesu, polegającą na przekazaniu odpowiedniej wartości X z jednego podukładu do drugiego, można skompensować poprzez dostarczenie takiej samej wartości *z zewnątrz* do pierwszego podukładu i oddanie takiej samej wartości *na zewnątrz* przez drugi podukład (rys. 3.7). Ponieważ wartość zmiennej X w samym układzie nie ulega zmianie, stałe pozostają wartości zarówno energii swobodnej jak i energii związanej (entropii) całego układu:

$$F = \text{const}, \quad S = \text{const}. \quad (3.86)$$



Rys. 3.7. Otwarty układ termodynamiczny w stanie stacjonarnym.

W nieobecności siły zewnętrznej, $A^{\text{eq}} = 0$, ze spontaniczną zmianą ΔX związana jest dysypacja (por. równanie (3.8)):

$$D = A\Delta X. \quad (3.87)$$

Aby spełnione były warunki (3.86) musi być ona równa, z jednej strony, pracy wykonanej nad układem, a z drugiej, ciepłu oddanemu do otoczenia (porównaj rys. 3.2):

$$D = W = -Q. \quad (3.88)$$

Otoczenie wykonuje pracę nad układem nie poprzez działanie siły zewnętrznej, ale stanowiąc źródło wielkości ΔX przepływającej przez układ (rys. 3.7). Stan termodynamiczny układu nie ulega zmianie ponieważ praca ta jest równa ciepłu oddanemu do otoczenia.

W nierównowagowym lecz stałym w czasie stanie *stacjonarnym*, utrzymującym się dzięki temu przepływowi, prędkość dysypacji, czyli ilość energii swobodnej zamienianej w energię związaną w jednostce czasu Δt pozostaje stała:

$$\frac{D}{\Delta t} = \frac{W}{\Delta t} = -\frac{Q}{\Delta t} = \text{const.} \quad (3.89)$$

W granicy $\Delta t \rightarrow 0$ iloraz (3.89) nazywa się *funkcją dysypacji* (Prigogine iloraz funkcji dysypacji przez temperaturę nazywa *prędkością produkcji entropii*). Na mocy drugiej zasady termodynamiki jest on zawsze nieujemny i wobec (3.87) ma postać:

$$\Phi = A\dot{X} \geq 0. \quad (3.90)$$

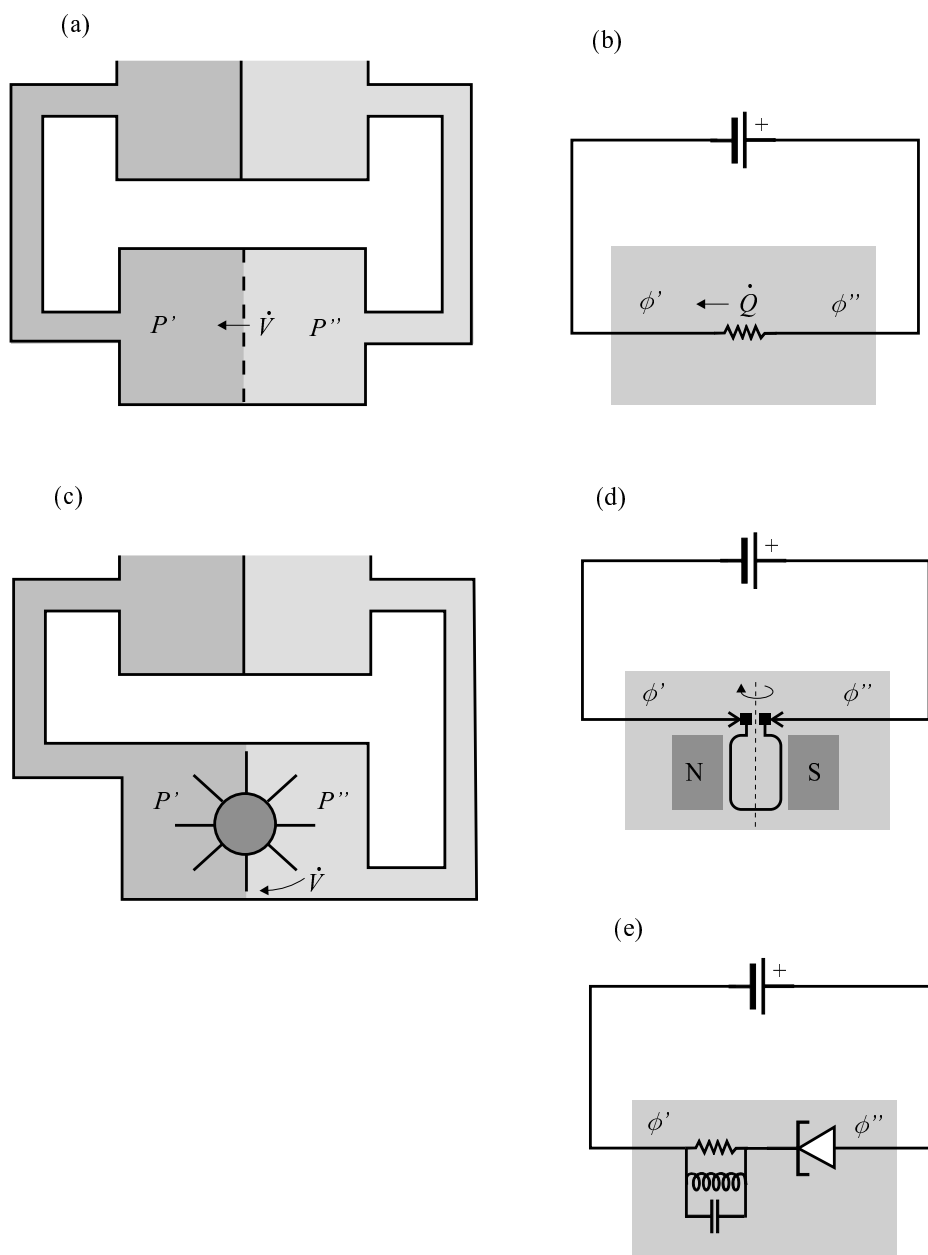
Pochodna czasowa \dot{X} ma sens prędkości przepływu wielkości X i nosi nazwę *strumienia wielkości X* .

Dwa proste przykłady otwartych układów termodynamicznych w stanie stacjonarnym przedstawiamy na rysunkach 3.8.a i b. Kierunek strumienia \dot{X} określa warunek dodatniości iloczynu tego strumienia przez siłę wewnętrzną A . Strumień gazu przepływa przez porowatą przegrodę od obszaru o większym ciśnieniu P' do obszaru o mniejszym ciśnieniu P'' ale dostępna objętość przekazywana jest w kierunku przeciwnym. Prąd w przewodniku elektrycznym, rozumiany jako ruch dodatnich ładunków elektrycznych, płynie przez oporność z punktu o wyższym potencjale ϕ'' do punktu o niższym potencjale ϕ' .

Rozumowanie można uogólnić na wypadek stanu stacjonarnego utrzymywanego równocześnie przez kilka strumieni \dot{X}_i związanych z kilkoma siłami A_i . nierówność (3.90) przyjmuje wtedy postać

$$\Phi = \sum_i A_i \dot{X}_i \geq 0. \quad (3.91)$$

W tym miejscu podkreślmy wyraźnie, że druga zasada termodynamiki wymaga, aby tylko cała suma (3.91) była nieujemna, natomiast poszczególne składniki tej sumy mogą być zarówno dodatnie jak i ujemne. Zgodnie z równaniem (3.89)



Rys. 3.8. Przykłady otwartych układów termodynamicznych. (a) Przepływ gazu z jednej do drugiej komory dużego zbiornika poprzez porowatą przegrodę. (b) Przepływ prądu elektrycznego pomiędzy elektrodami ogniwa poprzez oporność. Zastąpienie porowatej przegrody turbiną (c) a oporności silnikiem elektrycznym (d) daje możliwość wykonania przez te układy użytecznej pracy. Układy (a-d) znajdują się w warunkach stacjonarnych. Zastąpienie oporności odtłumianym obwodem rezonansowym (e) prowadzi do stabilnych drgań niegasnących, które również można wykorzystać do wykonania użytecznej pracy, ale łamie to warunek stacjonarności

mają one sens prac wykonanych przez poszczególne strumienie na jednostkę czasu, czyli *mocy* tych strumieni. Nie tylko otoczenie może pracować nad układem ale i układ nad otoczeniem. Porowatą przegrodę w układzie z rys. 3.8.a można zastąpić turbiną (rys. 3.8.c), a oporność w układzie z rys. 3.8.b, silnikiem elektrycznym (rys. 3.8.d), i w ten sposób odzyskać część pracy włożonej w układ nie dopuszczając do jej całkowitej zamiany w ciepło. Silnik elektryczny można także połączyć z turbiną i pompować gaz z komory zbiornika o mniejszym ciśnieniu do komory o większym ciśnieniu. Istnieje nieograniczona możliwość organizacji układów otwartych w warunkach niepełnej równowagi termodynamicznej w różne przetworniki energii swobodnej, czyli *maszyny*. Maszynami w tym sensie są z jednej strony laser, a z drugiej organizmy żywe i ich działanie może być opisane w języku, którego podstawy właśnie naszkicowaliśmy.

Musimy jednak zwrócić uwagę na jeszcze jedną sprawę. W dotychczasowej dyskusji zakładaliśmy, że rozważany układ termodynamiczny znajduje się w stanie stacjonarnym, to znaczy wartości strumieni \dot{X}_i , zmiennych termodynamicznych X_i , sił A_i , stąd i samej funkcji dysypacji (3.91) pozostają stałe. Ale czy prawa termodynamiki pozwalają na realizację takiego stanu w każdych warunkach? Innymi słowy, czy stan stacjonarny jest zawsze stabilny, a nieujemna funkcja dysypacji zawsze pozostaje stała lub, co najwyżej, maleje w czasie do stałej wartości stacjonarnej, a dla $A_i = 0$, równowagowej?

Próbując odpowiedzieć na to pytanie zróżniczkujemy wyrażenie (3.91) po czasie:

$$\dot{\Phi} = \sum_i \dot{A}_i \dot{X}_i + \sum_i A_i \ddot{X}_i. \quad (3.92)$$

Pierwszy składnik można przepisać w postaci

$$\sum_i \dot{A}_i \dot{X}_i = \sum_{ij} \left(\frac{\partial A_i}{\partial X_j} \right)_{X_i} \dot{X}_j \dot{X}_i. \quad (3.93)$$

Z warunków stabilności termodynamicznej (por. paragraf 3.6) wynika, że wyrażenie to jest dla niezerowych strumieni zawsze ujemne, stąd prowadzi do spadku wartości funkcji dysypacji. Nie można jednak tego powiedzieć o drugim składniku, który w ogólności może być zarówno ujemny jak i dodatni. Dla dużych sił A_i , daleko od całkowitej równowagi termodynamicznej, cała suma (3.92) może (choć nie musi) przyjąć wartość dodatnią, co oznacza niestabilność wyjściowego stanu stacjonarnego. Stabilnym staje się nowy stan stacjonarny o “złamanej symetrii” (jeden z kilku alternatywnych), albo stan periodycznie oscylujący w czasie, albo stan o dynamice chaotycznej, jednym słowem to, co Prigogine nazywa *strukturą dysypatywną* (Kondepudi i Prigogine, 1999).

Oporność z rys. 6.8.b można zastąpić nie silnikiem elektrycznym (rys. 6.8.d) ale obwodem rezonansowym z diodą tunelową (rys. 6.8.e). Jeśli napięcie źródła prądu przekroczy pewną wartość krytyczną, ujemna oporność diody skompensuje niewielką, ale skończoną, dodatnią oporność obwodu rezonansowego i w układzie pojawiają się stabilne drgania niegasnące. Z punktu widzenia naszej dyskusji,

rys. 6.8.b przedstawia przykład układu termodynamicznego w stanie stacjonarym, natomiast rys. 6.8.e, układu termodynamicznego stanowiącego strukturę dysypatywną. W praktyce jednak diodę tunelową zasila się przez opornościowy dzielnik napięcia i zwierza odpowiednią pojemnością tak, by płynący przez nią prąd uczynić stałym. W ten sposób znika różnica pomiędzy układem stacjonarym a strukturą dysypatywną a oba przykłady przedstawiają dwie alternatywne organizacje wnętrza “czarnej skrzynki” realizującej cyklicznie pracującą maszynę elektryczną.

Organizacja maszyn i struktur dysypatywnych nie musi być realizowana na poziomie makroskopowym. W przypadku maszyn chemo-chemicznych, pełniących kluczową rolę w procesach biologicznych realizuje się ona na poziomie mikroskopowym a dokładniej, mezoskopowym makrocząsteczek enzymów sprzęgających poszczególne reakcje. Przejście maszyny chemo-chemicznej w stan struktury dysypatywnej bardzo często oznacza nie tylko spontaniczną organizację czasową ale i spontaniczną makroskopową samoorganizację przestrzenną.

3.8 Prędkość termodynamicznych procesów nierównowagowych

Dla układów w warunkach niezbyt oddalonych od pełnej równowagi termodynamicznej można założyć, że strumienie \dot{X}_i liniowo zależą od sił termodynamicznych A_i (liniowa “reakcja na bodźce”, Kondepugi i Prigogine, 1999):

$$\dot{X}_i = \sum_j L_{ij} A_j. \quad (3.94)$$

Współczynniki proporcjonalności L_{ij} nazywamy *współczynnikami kinetycznymi*. Na gruncie termodynamiki statystycznej można udowodnić (por. paragraf 4.4), że — w nieobecności pól magnetycznych — ich macierz jest symetryczna:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (3.95)$$

(tzw. *czwarta zasada termodynamiki* Onsagera). W tym przybliżeniu funkcja dysypacji (3.91) staje się funkcją kwadratową sił termodynamicznych:

$$\Phi = \sum_i L_{ij} A_i A_j \geq 0. \quad (3.96)$$

Z nieujemności tej funkcji wynika, że diagonalne współczynniki kinetyczne są nieujemne:

$$L_{ii} \geq 0. \quad (3.97)$$

Nie musi to być jednak w ogólności prawdą dla współczynników niediagonalnych.

W tabeli 2.2 podajemy przykłady liniowych związków pomiędzy strumieniami a siłami termodynamicznymi, także *efektów krzyżowych*, opisanych niediagonalnymi elementami macierzy współczynników kinetycznych.

Tabela 2.2. Przykłady związków liniowych pomiędzy strumieniami a siłami termodynamicznymi (por. definicja (3.85) i tabela 2.1)

$\dot{Q} = L_{QQ}(\phi'' - \phi')$	przewodnictwo elektryczne, prawo Ohma
$\dot{N} = L_{NN}(\mu'' - \mu')$	dyfuzja, reakcja chemiczna, prawo Ficka
$\dot{S} = L_{SS}(T'' - T')$	przewodnictwo cieplne, prawo Fouriera
$\dot{Q} = L_{QS}(T'' - T')$	efekt termoelektryczny, prawo Seebecka
$\dot{S} = L_{SQ}(\phi'' - \phi')$	efekt elektrotermiczny, prawo Peltiera
$\dot{N} = L_{NS}(T'' - T')$	termodyfuzja, prawo Soreta
$\dot{S} = L_{SN}(\mu'' - \mu')$	efekt odwrotny do termodyfuzji, prawo Dufoura

Korzystając z symetrii (3.95) drugi składnik w sumie (3.92) w przybliżeniu liniowym można przepisać w postaci

$$\sum_i A_i \ddot{X}_i = \sum_{ij} A_i L_{ij} \dot{A}_j = \sum_{ji} L_{ji} A_i \dot{A}_j = \sum_j \dot{X}_j \dot{A}_j. \quad (3.98)$$

Jest więc on w tym przybliżeniu dokładnie równy składnikowi pierwszemu, czyli cała pochodna czasowa funkcji dysypacji (3.92) jest wyrażeniem przyjmującym dla niezerowych strumieni zawsze wartości ujemne. Wynika stąd *zasada wariacyjna Prigogine'a*: blisko równowagi układ dąży do stanu, w którym dysypacja jest minimalna (stacjonarnego lub, w przypadku $A_i = 0$, równowagowego).

Związki liniowe (3.94) obowiązują zarówno dla układu otwartego, jak i zamkniętego. Można je zastosować np. w najprostszym wypadku układu zamkniętego z jedną nierównowagową zmienną termodynamiczną X ewoluującą w kierunku wartości równowagowej X^{eq} :

$$\dot{X} = LA. \quad (3.99)$$

Siła A sprzężona z X znika w stanie równowagi całkowitej, więc równanie stanu wiążące ją z X musi mieć w przybliżeniu liniowym postać:

$$X - X^{\text{eq}} = -CA, \quad (3.100)$$

gdzie C jest pojemnością układu (3.63). Podstawiając jedno równanie do drugiego otrzymujemy liniowe równanie różniczkowe opisujące relaksację układu do stanu pełnej równowagi:

$$\dot{X} = -\tau^{-1}(X - X^{\text{eq}}), \quad (3.101)$$

gdzie

$$\tau = C/L. \quad (3.102)$$

Pomijając różną od zera wartość równowagową X , równanie (3.101) jest identyczne z równaniem (1.10) opisującym przetłumiony ruch makroskopowego wahadła, pierwszego przykładu fizycznego od którego rozpoczęliśmy nasz wykład.