

Uniwersytet Mikołaja Kopernika  
w Toruniu

**Józef Ceynowa**

**ZARYS LINIOWEJ TERMODYNAMIKI  
NIERÓWNOWAGOWEJ  
UKŁADÓW CIĄGŁYCH I MEMBRANOWYCH**

**TORUŃ 2008**

Recenzenci

Bogdan Baranowski, Maciej Leszko

Preprint

Copyright by Józef Ceynowa

Toruń, 2008

Wydanie I poprawione.  
Skład w wykonaniu autora

## Spis treści

Wykaz symboli .....	7
---------------------	---

### Rozdział 1. Elementy podstaw termodynamiki nierównowagowej

1.1. Wstęp.....	12
1.2. Charakter układów opisywanych przez termodynamikę nierównowagową .....	14
1.3. Założenia termodynamicznego opisu procesów nierównowagowych .....	15
1.3.1. Lokalne sformułowanie II zasady termodynamiki .....	15
1.3.2. Hipoteza równowagi lokalnej.....	17
1.3.3. Równania bilansu .....	20
1.3.3.1. Ogólne równanie bilansu wielkości skalarnych .....	20
1.3.3.2. Ogólne równanie bilansu wielkości wektorowych.....	24
1.3.3.3. Równanie bilansu masy .....	25
1.3.3.4. Tensor ciśnienia.....	28
1.3.3.5. Równanie bilansu pędu.....	30
1.4. Bilans entropii .....	32
1.4.1. Bilans energii wewnętrznej .....	33
1.4.2. Bilans entropii w układach ciągłych.....	38
1.4.3. Bilans entropii w układach nieciągłych.....	41
1.5. Równania fenomenologiczne .....	44
1.5.1. Ogólna postać źródła entropii.....	44
1.5.2. Współzależność przepływów i bodźców .....	47
1.5.3. Właściwości współczynników fenomenologicznych .....	50
1.5.3.1. Współczynniki fenomenologiczne jako funkcje lokalnych parametrów stanu ....	50
1.5.3.2. Relacje przemienności Onsagera.....	50
1.5.3.3. Ograniczenia efektów krzyżowych - wzajemna relacja między współczynnikami fenomenologicznymi .....	52

1.5.3.4. Transformacja bodźców i przepływów - niezmienniczość źródła entropii .....	53
1.5.4. Zasada symetrii Curie .....	54
1.6. Stany stacjonarne .....	55
1.6.1. Definicje .....	55
1.6.2. Produkcja entropii w stanie stacjonarnym .....	56
1.6.2.1. Minimalna produkcja entropii w stanie stacjonarnym i rzędu .....	56
1.6.3. Stabilność stanu stacjonarnego .....	59

## Rozdział 2. Procesy transportu w układach ciągłych bez reakcji chemicznych

2.1. Wprowadzenie .....	62
2.2. Procesy transportu w ciągłych układach izotermicznych .....	63
2.2.1. Dyfuzja w układach dwuskładnikowych .....	65
2.2.2. Charakterystyka podstawowych typów dyfuzji .....	67
2.2.2.1. Dyfuzja ciśnieniowa .....	67
2.2.2.2. Dyfuzja i ruchliwość składnika w układzie bez sił zewnętrznych i bez gradientu ciśnienia .....	67
2.2.2.3. Przepływ składnika pod wpływem pola elektrycznego - migracja jonów .....	70
2.2.3. Dyfuzja w ciągłych izotermicznych układach wieloskładnikowych .....	71
2.3. Procesy przewodzenia ciepła w układach ciągłych .....	72
2.3.1. Układy zawierające cząsteczki obojętne .....	72
2.3.2. Układy zawierające roztwory elektrolitów .....	76
2.3.3. Potencjał dyfuzyjny w roztworze elektrolitu .....	79

## Rozdział 3. Procesy transportu w układach nieciągłych

3.1. Układy izotermiczne .....	83
3.1.1. Dyfuzyjny potencjał międzyfazowy .....	83
3.1.2. Efekty elektrokinetyczne .....	87
3.1.2.1. Ciśnienie elektroosmotyczne .....	89
3.1.2.2. Potencjał przepływu .....	90
3.1.2.3. Prąd przepływu .....	91

3.1.2.4. Elektroosmoza .....	91
3.1.3. Osmoza i ciśnienie osmotyczne.....	93
3.1.3.1. Ciśnienie osmotyczne roztworu .....	93
3.1.3.2. Ciśnienie osmotyczne w układzie z membraną nieidealnie selektywną .....	95
3.1.4. Procesy dyfuzyjne w układzie membranowym przy sprzęganiu się składników....	98
3.1.4.1. Współczynniki odbicia <i>i</i> przenikalności.....	104
3.1.5. Współczynnik podziału w stanie stacjonarnym .....	108
3.1.6. Współczynnik selektywności rozdzielania składników w układzie membranowym .....	110
3.1.7. Procesy przepływu w izotermicznym układzie trójskładnikowym .....	112
3.1.8. Sprzężenia w transporcie składników roztworów zewnętrznych z membraną ...	118
3.2. Nieciągłe układy nieizotermiczne .....	122
3.2.1. Układy nieizotermiczne w stanie stacjonarnym .....	125
3.2.1.1. Nieizotermiczny układ dwuskładnikowy .....	125
3.2.1.2. Nieizotermiczny układ jednoskładnikowy .....	128
<b>Rozdział 4. Układy nieciągłe z reakcją chemiczną</b>	
4.1. Wprowadzenie .....	130
4.2. Sprzężenia pomiędzy reakcjami chemicznymi .....	132
4.3. Równania fenomenologiczne reakcji chemicznych .....	133
4.4. Stan stacjonarny układu z reakcją chemiczną .....	136
4.4.1. Warunek istnienia stanu stacjonarnego w układzie z reakcją chemiczną .....	138
3.1.8. Sprzężenie się reakcji chemicznej ze składnikiem nie uczestniczącym w reakcji	139
4.5. Sprzężenia stacjonarne względem przepływu ciepła.....	142
<b>Rozdział 5. Specyficzne transporty membranowe</b>	
5.1. Transport nośnikowy w układach membranowych .....	144
5.2. Transport aktywny .....	150
5.2.1. Transport aktywny w membranie asymetrycznej.....	150

5.2.2. Transport aktywny w złożonym układzie membranowym .....	152
5.2.2.1. Układ membranowy z II-go rzędowym transportem aktywnym.....	153
5.2.2.2. Transport aktywny w układach zawierających elektrolity .....	154
5.3. Sztuczne układy membranowe wykazujące transport aktywny .....	154
5.3.1. Układ zawierający dwie membrany ograniczające roztwór wewnętrzny, w którym przebiega reakcja chemiczna (wg Meyera, Sauera i Woermanna [49]) .....	155
5.3.2. Układ membranowy ze składnikiem uczestniczącym w dwóch reakcjach chemicznych ( wg Selegny'ego i Kepesa [50,51]).....	156
5.4. I – rzędowy transport aktywny $Na^+/K^+$ w błonach naturalnych .....	158

## Rozdział 6. Uzupełnienia

6.1. Elementy rachunku tensorów .....	161
6.1.1. Operator wektorowy - nabla.....	161
6.1.2. Iloczyn wewnętrzny i zewnętrzny tensorów. Iloczyn nabli.....	161
6.1.2.1. Iloczyn wewnętrzny. Dywergencja .....	162
6.1.2.2. Iloczyn zewnętrzny. Gradient.....	163
6.2. Równanie bilansu entropii w układach ciągłych .....	165
7. Literatura .....	169

## Wykaz symboli

- $a$  - wielkość skalarna i jej wartość w jednostce objętości układu  
 $a_i$  - aktywność składnika  $i$   
 $A_l$  - powinowactwo chemiczne reakcji  $l$ ,  $\text{J mol}^{-1}$   
 $c_i$  - stężenie molowe składnika,  $\text{mol dm}^{-3}$   
 $D_i$  - współczynnik dyfuzji składnika,  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$   
 $D_i^+$  - współczynnik samodyfuzji składnika,  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$   
 $D_i^*$  - współczynnik termodyfuzji składnika,  $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$   
 $\bar{e}_i$  - ładunek właściwy składnika,  $\text{C kg}^{-1}$   
 $e_i$  - ładunek molowy składnika,  $\text{C mol}^{-1}$   
 $F$  - stała Faraday'a,  $9,648 \text{ C mol}^{-1}$   
 $\mathbf{F}_i$  - siła działająca na składnik,  $\text{N kg}^{-1}$  albo  $\text{N mol}^{-1}$   
 $f_i$  - współczynnik aktywności składnika  
 $f_{ik}$  - (molowe) współczynniki tarcia składnika  $i$  względem  $k$ ,  $\text{J s mol}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$  albo  $\text{J s mol}^{-1} \text{m}^{-1}$   
 $h_i$  - parcjalna entalpia molowa,  $\text{J mol}^{-1}$   
 $I_l$  - szybkość reakcji  $l$ ,  $\text{mol s}^{-1}$   
 $\bar{I}_l$  - szybkość reakcji, właściwa,  $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$   
 $\mathbf{I}$  - przepływ prądu elektrycznego (gęstość prądu),  $\text{A m}^{-2}$   
 $I$  - przepływ prądu elektrycznego w układach nieciągłych,  $\text{A m}^{-2}$   
 $\mathbf{J}'_a$  - całkowity przepływ wielkości skalarnej  $a$  (strumień),  
 $\mathbf{J}_a$  - część dyfuzyjna całkowitego przepływu wielkości skalarnej  $a$   
 $\mathbf{J}'_q$  - całkowity przepływ energii wewnętrznej,  $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$   
 $\mathbf{J}_q$  - dyfuzyjny przepływ energii wewnętrznej - przepływ ciepła,  $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$

- $J_i$  - przepływ składnika w układach ciągłych, właściwy albo molowy,  $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  
 $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
- $J_{ps}$  - przepływ entropii,  $\text{J K}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
- $J_i$  - przepływ składnika w układach nieciągłych,  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
- $J_q$  - przepływ ciepła w układach nieciągłych,  $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$
- $J_V$  - przepływ objętości,  $\text{m s}^{-1}$
- $J_D$  - przepływ dyfuzyjny w układzie ze sprzężeniami składników,  $\text{m s}^{-1}$
- $K$  - stała równowagi reakcji
- $\bar{K}$  - wyrażenie analogiczne do stałej równowagi, lecz z aktywnościami składników w danym momencie reakcji
- $K_i$  - współczynnik podziału składnika
- $k_i$  - współczynnik podziału składnika pomiędzy fazę zewnętrzną i fazę membrany
- $L_{ij}$  - fenomenologiczne współczynniki przepływu składnika:  
w układzie ciągłym  $\text{kg}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ , w układzie nieciągłym  $\text{mol}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}$
- $L_{ij}^+$  - współczynniki fenomenologiczne przepływu składników w układach nieciągłych  
(równe  $L_{ij}/T$ ),  $\text{mol}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
- $L_{qq}$  - diagonalny współczynnik fenomenologiczny przepływu ciepła w układzie ciągłym,  
 $\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1}$ , w układzie nieciągłym  $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}$
- $L_{lq}$  - niediagonalny współczynnik fenomenologiczny przepływu ciepła w układzie  
ciągłym  $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ , w układzie nieciągłym  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}$
- $L_{VV}$  - diagonalny współczynnik przepływu objętości, tzw. współczynnik transportu  
hydrodynamicznego w zjawiskach elektrokinetycznych,  $\text{m s}^{-1} \text{K Pa}^{-1}$
- $L_{V\psi}$  - niediagonalny współczynnik przepływu objętości w zjawiskach elektrokinetycznych,  
 $\text{J}^{-1} \text{m A K}$
- $L_{\psi\psi}$  - diagonalny współczynnik przepływu prądu w zjawiskach elektrokinetycznych,  
 $\text{A}^2 \text{m}^{-2} \text{K V}^{-1}$
- $L_p$  - współczynnik transportu hydrodynamicznego,  $\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
- $L_{Dp}$  - współczynnik filtracji,  $\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$



- $L_{pD}$  - współczynnik przepływu osmotycznego,  $\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
- $L_D$  - współczynnik ruchliwości dyfuzyjnej,  $\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
- $L_{VV}$  - praktyczny współczynnik przepływu objętości w trójskładnikowym układzie nieciągłym (membranowym),  $\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
- $L_{EE}$  - praktyczny współczynnik przepływu prądu w trójskładnikowym układzie nieciągłym,  $\text{S m}^{-2}$
- $L_{III}$  - praktyczny współczynnik przepływu składnika w trójskładnikowym układzie nieciągłym,  $\text{mol}^2 \text{m}^{-3} \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$
- $L_{pE}$  - praktyczny niediagonalny współczynnik przepływu w trójskładnikowym układzie nieciągłym,  $\text{m s}^{-1} \text{V}^{-1}$
- $L_{IE}$  - praktyczny niediagonalny współczynnik przepływu w trójskładnikowym układzie nieciągłym,  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
- $L_{Ip}$  - praktyczny niediagonalny współczynnik przepływu w trójskładnikowym układzie nieciągłym,  $\text{mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$
- $M$  - masa całkowita,  $\text{kg}$
- $M_i$  - masa molowa składnika,  $\text{kg mol}^{-1}$
- $m_i$  - masa składnika,  $\text{kg}$
- $n_i$  - liczba moli składnika
- $p$  - ciśnienie,  $\text{N m}^{-2}$
- $Q_{el}$  - ciepło procesu elementarnego wymienione z otoczeniem,  $\text{J}$
- $Q_i^*$  - właściwe ciepło przenoszenia składnika,  $\text{J kg}^{-1}$
- $R$  - stała gazowa,  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $R_{ij}$  - fenomenologiczne współczynniki oporu w układach nieciągłych,  $\text{J s m}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}$
- $R_{ij}^+$  - fenomenologiczne współczynniki oporu w trójskładnikowym układzie nieciągłym,  $\text{J s m}^2 \text{mol}^{-2}$
- $S$  - entropia układu,  $\text{J K}^{-1}$
- $s$  - entropia właściwa,  $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$
- $s_i$  - parcjalna entropia właściwa składnika,  $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$

- $T$  - temperatura, K  
 $t_i$  - liczba przenoszenia składnika jonowego  
 $t_i^*$  - molowa liczba przenoszenia składnika, [mol A<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>]  
 $t_i^{app}$  - pozorna liczba przenoszenia składnika jonowego  
 $U$  - energia wewnętrzna, J  
 $U_i^*$  - energia przenoszenia składnika (w układzie nieciągłym), J mol<sup>-1</sup>  
 $\tilde{U}_p$  - część ciśnieniowa całkowitego tensora ciśnienia, N m<sup>-2</sup>  
 $U_i$  - ruchliwość elektryczna składnika jonowego, m<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>  
 $u$  - właściwa energia wewnętrzna, J kg<sup>-1</sup>  
 $u_i$  - ruchliwość składnika, m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> J<sup>-1</sup> mol  
 $V$  - objętość, m<sup>3</sup>  
 $\bar{V}_i$  - parcjalna objętość właściwa składnika, m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>  
 $V_i$  - parcjalna objętość molowa składnika, m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>  
 $\bar{v}$  - objętość właściwa, m<sup>3</sup> kg  
 $\mathbf{v}$  - szybkość konwekcji, szybkość ruchu środka ciężkości, m s<sup>-1</sup>  
 $\mathbf{v}_i$  - szybkość konwekcji składnika, m s<sup>-1</sup>  
 $y_i$  - ułamek masowy składnika  
 $x_i$  - ułamek molowy składnika  
 $z_i$  - wartościowość jonowa (liczba ładunkowa jonu)  
 $\mathbf{X}_i$  - oraz  $X_i$  bodziec termodynamiczny przepływu składników w układach ciągłych i nieciągłych, J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> albo J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>  
 $\mathbf{X}_q$  - oraz  $X_q$  bodziec termodynamiczny przepływu ciepła w układach ciągłych i nieciągłych: m<sup>-1</sup>, K<sup>-1</sup>  
 $X_l$  - bodziec termodynamiczny przepływu kationu w trójskładnikowym układzie membranowym, J mol<sup>-1</sup>  
 $X_V$  - bodziec termodynamiczny przepływu objętości w trójskładnikowym układzie membranowym, Pa

- $X_I$  - bodziec termodynamiczny przepływu prądu w trójskładnikowym układzie membranowym, V  
 $\varepsilon$  - energia kinetyczna jednostki objętości układu, J m<sup>-3</sup>  
 $\gamma_{il}$  - termodynamiczny współczynnik stechiometryczny składnika  $i$  w reakcji  $l$   
 $\kappa$  - właściwe przewodnictwo elektryczne roztworu, S m<sup>-1</sup>  
 $\lambda_o$  - współczynnik przewodnictwa ciepła, J s<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>  
 $\mu_i$  - molowy potencjał chemiczny składnika, J mol<sup>-1</sup>  
 $\bar{\mu}_i$  - właściwy potencjał chemiczny składnika, J kg<sup>-1</sup>  
 $\mu_i^0$  - molowy potencjał standardowy składnika, J mol<sup>-1</sup>  
 $\bar{\mu}_i^0$  - właściwy potencjał standardowy składnika, J kg<sup>-1</sup>  
 $\tilde{\mu}_i$  - molowy potencjał elektrochemiczny, J mol<sup>-1</sup>  
 $\Pi$  - ciśnienie osmotyczne roztworu, N m<sup>-2</sup>  
 $\tilde{\Pi}$  - całkowity tensor ciśnienia, N m<sup>-2</sup>  
 $\tilde{\pi}$  - część lepkościowa całkowitego tensora ciśnienia, N m<sup>-2</sup>  
 $\rho$  - gęstość, kg m<sup>-3</sup>  
 $\rho_i$  - gęstość składnika, kg m<sup>-3</sup>  
 $\sum_s$  - źródło entropii układu nieciągłego, J K<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>  
 $\sigma_{ps}$  - źródło entropii jednostki objętości układu, J K<sup>-1</sup> m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>  
 $\sigma$  - współczynnik odbicia albo ogólne oznaczenie źródła wielkości w procesie nierównowagowym  
 $\tau_i$  - mechaniczna liczba przenoszenia składnika  
 $\omega$  - współczynnik przenikalności, mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>  
 $\xi_l$  - liczba postępu reakcji  $l$ ,  
 $\Psi$  - potencjał elektryczny, V  
 $\underline{\Delta}$  - zmiana określonej wielkości, np.:  $a_1 - a_2$   
 $\nabla$  - operator wektorowy - nabla

## 1. ELEMENTY PODSTAW TERMODYNAMIKI NIERÓWNOWAGOWEJ

### 1.1. WSTĘP

Klasyczna termodynamika jest oparta na dwóch zasadach stanowiących ilościowy zapis powszechnie obowiązujących prawidłowości [1-4]. Jej opis ilościowy dotyczy tylko układów równowagowych. W celu wykorzystania termodynamiki klasycznej do charakterystyki zmian układów, fizycznych lub chemicznych, niezbędne jest, by zmiany te były dokonywane w sposób kwazystatyczny, odwracalny, tzn. poprzez następujące po sobie nieskończenie mało różniące się od siebie stany równowagi. Czas takich przemian winien więc być nieskończenie długi. Z tego względu czas przebiegu procesów nie może być uznany za parametr zmian stanu układu, a pojęciem podstawowym jest stan równowagi termodynamicznej.

Realne, samorzutne zmiany stanu układów są jednakże procesami nieodwracalnymi; przebiegają one w skończonym czasie i w ściśle określonym kierunku. Zmiany kierunku procesu można dokonać przez zmianę warunków zewnętrznych, tzn. przez zmianę otoczenia układu. Według II zasady termodynamiki można określić jedynie kierunek przebiegu takich procesów nieodwracalnych, bez opisu ilościowego. Zasada ta podaje warunek konieczny zachodzenia procesów nieodwracalnych jedynie w postaci nierówności:

$$\Delta S > 0 \quad , \quad 1.1.$$

względnie, w przemianie elementarnej:

$$dS > 0 \quad , \quad 1.2.$$

wskazującej na wzrost entropii w trakcie samorzutnej przemiany układu.

Nierówności 1.1 oraz 1.2 dotyczą układu izolowanego, ewentualnie izolowanej całości, złożonej z układu i jego otoczenia. Warto w tym miejscu podkreślić, że zgodnie z powyższym duży wzrost entropii w układzie może wymusić nieodwracalną zmianę jego otoczenia (związaną ze spadkiem entropii), względnie wzrost entropii w otoczeniu może wymusić nieodwracalną zmianę układu, pod warunkiem, że suma zmian entropii w obydwu częściach izolowanej całości będzie dodatnia. Prawidłowość ta jest wyrażana za pomocą następującej nierówności:

$$\Delta S_{ukl} + \Delta S_{otocz} > 0 \quad . \quad 1.3.$$

Zgodnie z definicją II zasady termodynamiki różniczka entropii spełnia nierówność:

$$dS \geq Q_{el} / T \quad , \quad 1.4.$$

gdzie:  $Q_{el}$  oznacza ciepło procesu elementarnego wymienione z otoczeniem, natomiast

$T$  - temperaturę procesu.

Wobec powyższego nierówność 1.3. można zastąpić równaniem:

$$dS = d_e S + d_i S \quad , \quad 1.5.$$

gdzie:  $d_e S$  oznacza część różniczki entropii związaną z wymianą ciepła z otoczeniem, natomiast

$d_i S$  oznacza entropię powstającą w wyniku zachodzenia procesu samorzutnego.

Wartość  $d_i S$  jest dodatnia w procesie samorzutnym i staje się równa zero w momencie dojścia tego procesu do stanu równowagi.

Równanie 1.5 zostało podane przez Clausiusa. Oznacza ono, że samorzutna zmiana izolowanego układu prowadzi do wzrostu entropii. Zmiana taka prowadzi więc do uzyskania maksymalnej wartości entropii, co wg znanego wzoru Boltzmanna definiującego entropię:

$$S = k \ln W \quad 1.6.$$

oznacza, że układ osiągnął maksymalne nieuporządkowanie, a bardziej precyzyjnie - maksymalną liczbę mikrostanów energetycznych  $W$  ( $k$  - oznacza stałą Boltzmanna).

Umiejętność obliczania wartości  $d_i S$  jako miary samorzutności procesu stanowiłaby podstawę do charakterystyki ilościowej procesów nierównowagowych. Poznanie zaś zmian tej wielkości w czasie pozwoliłoby na opis rozwoju, czyli przebiegu procesu samorzutnego. Stąd problem ten stał się podstawowym celem tzw. termodynamiki procesów nierównowagowych. Warto podkreślić, że pierwsze próby były podjęte przez Polaka Władysława Natansona już w r. 1896.

Zasadniczy etap rozwoju termodynamiki procesów nierównowagowych został dokonany dopiero po odkryciu przez Onsagera (1931) zasady symetryczności macierzy współczynników równań fenomenologicznych przepływów, tzw. relacji przemienności [5]. Wkład Onsagera w rozwój termodynamiki nierównowagowej został uhonorowany Nagrodą Nobla w roku 1968. Relacje przemienności oraz równania fenomenologiczne (liniowe) są słuszne jednak tylko dla procesów niezbyt odległych od stanu równowagi.

Kolejny etap rozwoju termodynamiki procesów nierównowagowych dotyczy zatem układów dalekich od równowagi. Obejmuje on m.in. problematykę ogólnej zasady rozwoju

czasowego układów oraz definicję ogólnego kryterium stabilności. Zasadniczy wkład w rozwój tej termodynamiki wniósł Prigogine, również laureat Nagrody Nobla [6,7].

Problematyka termodynamiki procesów dalekich od równowagi jest rozwiązywana również na podstawie innych formalizmów opisu teoretycznego. Czytelnik znajdzie interesujące informacje w najnowszych opracowaniach monograficznych [8,9].

## 1.2. CHARAKTER UKŁADÓW OPISYWANYCH PRZEZ TERMODYNAMIKĘ NIERÓWNOWAGOWĄ

Zjawiska i procesy, jakimi zajmuje się termodynamika klasyczna, dotyczą układów jednorodnych, nieciągłych, zamkniętych i otwartych, izolowanych albo izolowanych adiabatycznie. Zmianom nieodwracalnym podlegają natomiast najczęściej układy ciągłe i otwarte. Stanowią one ciągłe pola określonych zmiennych termodynamicznych, co oznacza, że np. temperatura, ciśnienie, potencjał chemiczny składników, szybkość przepływu, lepkość statyczna są różne w różnych miejscach układu; są więc funkcjami położenia i czasu. Układy takie są bowiem niejednorodne przestrzennie i ewoluują w czasie. Tak więc układy ciągłe stanowią pola określonych wielkości (parametrów) fizycznych o różnym charakterze tensorowym.

Obok pól wielkości skalarnych (skalar jest tensorem 0-wego rzędu), rozpatrywanych w termodynamice klasycznej, trzeba uwzględniać również pola wielkości wektorowych (wektor jest tensorem 1 rzędu) oraz pola wielkości o właściwościach tensora 2 rzędu, nazywanych krótko tensorowymi. Stąd, termodynamika procesów nierównowagowych posługuje się metodami teorii pól klasycznej fizyki, głównie hydrodynamiki i elektrodynamiki.

Przystępując do poznawania zasad termodynamiki nierównowagowej trzeba zapoznać się przynajmniej z podstawowymi elementami rachunku tensorowego. Dobre źródło informacji na ten temat prezentują monografie B.Baranowskiego oraz K.Gumińskiego [10,11].

W tym miejscu zostaną przedstawione jedynie podstawowe przykłady wielkości tensorowych:

1. **Wielkości skalarne** - są one opisywane jednoznacznie przez jedną wartość liczbową. Przykładem jest: temperatura, masa, ładunek, energia wewnętrzna, stężenia...

2. **Wielkości wektorowe** - do ich opisu niezbędne jest podanie trzech wartości, np. trzech składowych przestrzennych. Przykładem jest przepływ masy, ciepła, ładunku, pęd itp.

3. **Wielkości tensorowe** - (dokładna nazwa: wielkości o właściwościach tensora II rzędu) - są scharakteryzowane całkowicie przez zestaw dziewięciu wartości liczbowych tworzących wyraży trójelementowej macierzy kwadratowej. Przykładem jest wielkość, która w układzie anizotropowym decyduje o wektorze przepływu ciepła pod wpływem niejednorodnego rozkładu temperatury, tzn. pod wpływem gradientu temperatury. Każda z trzech składowych wektora, jakim jest gradient temperatury, wnosi swój wkład do trzech składowych wektora przepływu ciepła. Przekształcanie pierwszego wektora w drugi jest zatem dokonywane przez dziewięć składowych, które stanowią wyraży wspomnianej macierzy kwadratowej. Efekt ich działania jest ilościowo równy iloczynowi wyznacznika tej macierzy przez gradient temperatury. Omawiana wielkość pełni zatem rolę operatora transformującego jeden wektor (gradient temperatury) w inny (przepływ ciepła). Wielkością tą jest współczynnik przewodnictwa cieplnego. Podobną wielkością jest współczynnik przenikalności magnetycznej i elektrycznej.

Układy nazywane nieciągłymi są daleko prostsze w opisie termodynamicznym. Można w nich bowiem wyodrębnić co najmniej dwa podukłady, odgraniczone określoną granicą podziału (tzn. granicą nieciągłości). Jest nią naturalna granica faz, diafragma, membrana, nawet kapilara. Podukłady są jednorodne w odniesieniu do wszystkich parametrów termodynamicznych, a granica podukładów umożliwia (często selektywny) przepływ składników, ciepła (ciepło należy rozumieć jako sposób przekazywania energii wewnętrznej charakteryzujący się zmianą temperatury), ładunku itp. Układy nieciągłe stanowią przypadek szczególny układów nierównowagowych. Stąd, będą one przedstawiane na podstawie uprzedniej analizy układów ciągłych.

### **1.3. ZAŁOŻENIA TERMODYNAMICZNEGO OPISU PROCESÓW NIERÓWNOWAGOWYCH**

#### **1.3.1. LOKALNE SFORMUŁOWANIE II ZASADY TERMODYNAMIKI**

Jak już wiemy, opis termodynamiczny układów, w tym również układów nierównowagowych, jest oparty na II zasadzie termodynamiki ( wg Clausiusa z 1865r.: "Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu." [12]).

Dotyczy ona układów izolowanych, względnie izolowanej całości złożonej z układu i jego otoczenia.

Przeprowadźmy obecnie krótką analizę zmian entropii w izolowanej całości.

Niech układ znajduje się we wnętrzu ośrodka stanowiącego jego otoczenie. Według równania 1.2. i 1.3., w przypadku, gdy w omawianej izolowanej całości przebiega proces nieodwracalny entropia całkowita rośnie, tzn.:

$$dS_{ukl} + dS_{otocz} > 0 \quad , \quad 1.7.$$

gdzie:  $dS_{ukl}$  i  $dS_{otocz}$  oznaczają odpowiednio elementarną zmianę entropii układu i otoczenia.

Pamiętając, że w procesie nierównowagowym zmiana entropii składa się z części wymienionej z otoczeniem i tworzonej w procesie otrzymamy:

$$d_e S_{ukl} + d_i S_{ukl} + d_e S_{otocz} + d_i S_{otocz} > 0 \quad . \quad 1.8.$$

Zauważmy, że entropia przekazana przez układ jest przyjmowana (całkowicie) przez otoczenie, tzn.  $d_e S_{ukl} = -d_e S_{otocz}$ , zatem z 1.8 otrzymujemy:

$$\text{Stąd:} \quad d_i S_{ukl} + d_i S_{otocz} > 0 \quad . \quad 1.9.$$

Zatem suma przyrostów entropii spowodowanych przez proces nieodwracalny jest większa od zera. Możliwy jest więc taki przypadek, że

$$d_i S_{uk} < 0 \quad \quad \quad \text{i} \quad \quad \quad d_i S_{otocz} > 0 \quad 1.10.$$

$$\text{jeśli:} \quad |d_i S_{uk}| < |d_i S_{otocz}| \quad . \quad 1.11.$$

Oczywiście możliwy jest również przypadek odwrotny. Nierówność powyższa wskazuje, że w rozpatrywanej całości, w jednej jej części entropia może maleć (jej przyrost jest ujemny), podczas gdy w otoczeniu przebiega proces "produkujący" entropię. Istnieje jednak wiele przykładów zmieniających się samorzutnie izolowanych układów ciągłych, w których nie można wyodrębnić układu i otoczenia, a przebiega w nich proces niesamorzutny zmniejszający entropię. Jest to zawsze proces związany bezpośrednio z jednocześnie bieżącym procesem samorzutnym, wywołującym tak duży wzrost entropii, że jej część "pokrywa" spadek entropii w procesie niesamorzutnym.

Najprostszym przykładem jest układ, w którym przebiega tzw. termodyfuzja. Zjawisko to pojawia się w układzie utworzonym pierwotnie, np. z jednorodnej mieszaniny dwóch gazów po umieszczeniu jej pomiędzy poziomymi płytami o stałej i różnej temperaturze. (Ścianki boczne naczynia są izolowane adiabatycznie; temperatura płyty dolnej jest wyższa od temperatury płyty górnej.) Z chwilą zetknięcia ścianek naczynia (górnej i dolnej) z płytami powstaje w mieszaninie określone zróżnicowanie temperatury, wywołujące przepływ ciepła, a dokładnie -



przepływ energii wewnętrznej. Zachodzi więc samorzutny, nieodwracalny proces prowadzący do wzrostu entropii. W trakcie przebiegu tego procesu obserwuje się jednak powstawanie zróżnicowania stężeń składników. Oznacza to, że w układzie przebiega również proces obniżający entropię, przeciwny do naturalnej dyfuzji, nazywany termodyfuzją. Termodyfuzja powoduje zatem niejednorodność stężeń składników układu. Jednakże, równocześnie z powstawaniem zróżnicowania stężeń pojawia się proces przeciwny - dyfuzja - dążąca do wyrównania stężeń. Przy danej różnicy temperatur obydwie procesy prowadzą do ustalenia się określonej niejednorodności stężeń. Jest ona złożoną funkcją mas cząsteczkowych składników, ich średnic (efektywnych), oddziaływań międzycząsteczkowych oraz stężeń.

Wskazane wyżej procesy przenoszenia energii (ciepła) i masy przebiegające jednocześnie, są sprzężone kinetycznie i zachodzą w całym wnętrzu układu. Wynika stąd następujący wniosek: **w układzie nierównowagowym w każdym elemencie jego objętości mogą zachodzić procesy produkujące entropię i zmniejszające entropię, pod warunkiem, że produkcja entropii przewyższa jej obniżanie.**

Przykład powyższy stanowi jednocześnie potwierdzenie jednego z podstawowych postulatów termodynamiki nierównowagowej. Zgodnie z nim wzrost entropii w samorzutnie zmieniającym się izolowanym układzie, w którym może przebiegać proces związany ze spadkiem entropii, nie jest uwarunkowany obecnością odgraniczonej części układu, w której zachodzi proces produkujący entropię, lecz dotyczy każdego dowolnie małego elementu objętości zmieniającego się układu. W każdym elemencie, procesowi samorzutnemu może towarzyszyć proces zmniejszający produkowaną entropię (można mówić – zużywający entropię). Proces samorzutny nazywamy "procesem sprzęgającym, natomiast proces z nim związany nosi nazwę procesu sprzężonego.

### 1.3.2. HIPOTEZA RÓWNOWAGI LOKALNEJ

W czasie przebiegu procesu nieodwracalnego parametry intensywne, takie jak temperatura, ciśnienie, stężenia oraz związane z nimi parametry ekstensywne, takie jak  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $F$ ,  $G$  mogą być w każdym miejscu układu inne (układ ciągły) i ulegają ciągłej zmianie w czasie i przestrzeni. Wielkości te zostały zdefiniowane w ramach termodynamiki klasycznej dla układów równowagowych i są wielkościami statystycznymi - średnimi.

W układach ulegających ciągłej zmianie pojęcie średniej wartości nie może być precyzyjnie i jednoznacznie ustalone, zwłaszcza gdy proces jest turbulentny. Stosowanie wymienionych parametrów w opisie układów nierównowagowych jest jednak możliwe po przyjęciu tzw.

**hipotezy równowagi lokalnej.** Zgodnie z tą hipotezą za wartość określonej wielkości termodynamicznej w danym elemencie objętości układu nierównowagowego przyjmuje się tę jej wartość, jaka ustaliłaby się po szybkiej izolacji elementu z układu i ustaleniu się w nim stanu równowagi. Przyjmuje się również, że tak ustalone wielkości spełniają te same zależności funkcjonalne, jakie zostały zdefiniowane przez termodynamikę klasyczną.

Hipoteza równowagi lokalnej zakłada zatem, że w fazie ciągłej, podlegającej zmianie nieodwracalnej, w każdym elemencie jej objętości są spełniane prawa termodynamiki klasycznej, takie jak np. równanie Gibbsa ( przekształcone równanie wyrażające różniczkę energii wewnętrznej w układzie wieloskładnikowym):

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} d\bar{v} - \sum_i^n \frac{1}{T} \bar{\mu}_i dy_i \quad . \quad 1.12.$$

W przedstawionej wersji równania Gibbsa występują tylko wielkości intensywne, mianowicie:

$$s = \frac{S}{M} \quad , \quad u = \frac{U}{M} \quad , \quad \bar{v} = \frac{V}{M} \quad , \quad y_i = \frac{m_i}{M} = \frac{\rho_i}{\rho} \quad , \quad 1.13.$$

gdzie:  $M$  oznacza całkowitą masę układu albo fazy w układzie wielofazowym, tzn.  $M = \sum_i^n m_i$

$m_i$  - masa składnika  $i$ ,

$s$  - entropia właściwa,

$\bar{\mu}_i$  - właściwy potencjał chemiczny składnika  $i$  ,  $\bar{v}$  - objętość właściwa,

$y_i$  - ułamkowe stężenie gramowe  $i$ -tego składnika,  $\rho_i$  - gęstość (masowa) składnika  $i$

$\rho$  - gęstość układu,

$U, V, M,$  - energia wewnętrzna, objętość i masę całkowitą układu ( albo fazy).

**Uwaga:** Jednostki powyższych wielkości zostały zamieszczone w „Wykazie wielkości”.

Równanie 1.12 odniesione do jednostki objętości przyjmuje postać:

$$\rho ds = \frac{1}{T} \rho du + \frac{p}{T} \rho dv - \sum_i^n \frac{1}{T} \rho \bar{\mu}_i dy_i \quad , \quad 1.14.$$

w której iloczyny:

$\rho ds$  ,  $\rho du$  ,  $\rho dv$  oraz  $\rho dy_i$  reprezentują zmiany odpowiednich wielkości w jednostce objętości.

Zakłada się, że równania 1.12 i 1.14 są spełniane również w nieskończenie małych przedziałach zmian czasu ( $dt$ ), zatem ostatnie równanie przyjmuje postać:

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \rho \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \rho \frac{dv}{dt} - \sum_i^n \frac{1}{T} \rho \bar{\mu}_i \frac{dy_i}{dt} \quad . \quad 1.15.$$

Natomiast w przypadku układów nieciągłych:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \sum_i^n \frac{1}{T} \mu_i \frac{dn_i}{dt} \quad , \quad 1.16.$$

gdzie:  $S$ ,  $U$ ,  $V$  oznaczają entropię, energię wewnętrzną i objętość każdego podukładu,

$\mu_i$  - molowy potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika,

$n_i$  - liczba moli  $i$ -tego składnika.

Przyjmując hipotezę równowagi lokalnej należy omówić zakres jej stosowalności. Początkowo sądzono, że hipoteza powyższa jest słuszna jedynie w przypadku układu bardzo bliskiego stanu równowagi makroskopowej. Okazało się jednak, że reprezentuje ona rzeczywistość również w przypadku układów oddalonych od równowagi. Według Meixnera [13], w przypadku gazu jednoatomowego ( w temperaturze 300 K i pod ciśnieniem 1 atm) postulat równowagi lokalnej może być stosowany nawet przy gradientach temperatury rzędu  $10^5$  K/cm, gdyż nawet wtedy zmiany  $T$ ,  $p$  i  $v$  na długości średniej drogi swobodnej  $l$  są małe w stosunku do temperatury, ciśnienia i prędkości dźwięku  $v_s$ , tzn.

$$\frac{\Delta T}{T} \approx l \left| \frac{\nabla T}{T} \right| \ll 1 \quad , \quad 1.17.$$

$$\frac{\Delta p}{p} \approx l \left| \frac{\nabla p}{p} \right| \ll 1 \quad , \quad 1.18.$$

$$l \left| \frac{\nabla v}{v_s} \right| \ll 1 \quad , \quad 1.19.$$

gdzie:  $\Delta T$  - przyrost temperatury;  $\nabla T$  - gradient temperatury (w elemencie objętości);

$\Delta p$  - przyrost ciśnienia;  $\nabla p$  - gradient ciśnienia;

$\nabla v$  - gradient szybkości;

$| \quad |$  - oznacza wartości bezwzględne.

Ogólne kryterium słuszności hipotezy równowagi lokalnej może być sformułowane następująco: równowaga lokalna jest zachowana wtedy, gdy na układ działają tylko takie różnice parametrów (dokładnie - gradienty pola tych parametrów), że wywołana nimi względna zmiana parametru w elemencie objętości o długości drogi swobodnej jest mniej-sza, albo zbliżona do równowagowej fluktuacji tego parametru. Można zatem przyjąć, że postulat równo-

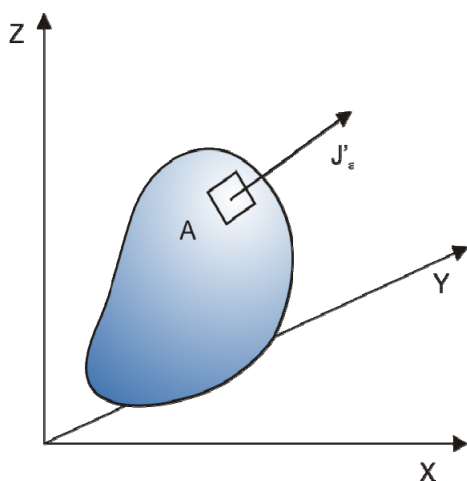
wagi lokalnej jest ogólnie słuszny, z wyjątkiem zjawisk turbulentnych, fal uderzeniowych i szybkich procesów zachodzących w plazmie.

### 1.3.3. RÓWNANIA BILANSU

Kluczowym problemem termodynamiki procesów nierównowagowych jest sformułowanie zmian czasowych entropii układu, a w szczególności zmian czasowych tej części entropii, która powstaje w trakcie przebiegu procesu. Część ta jest nazywana źródłem entropii. Należy zatem ustalić równanie bilansu czasowego entropii i wyszczególnić w nim składową stanowiącą jej źródło. Punktem wyjścia są ogólne zasady formułowania równań bilansu wielkości ekstensywnych w układach ciągłych (gdyż entropia jest wielkością ekstensywną) [10,11].

#### 1.3.3.1. Ogólne równanie bilansu wielkości skalarnych

Równanie bilansu wielkości skalarnej, np. masy, ładunku, energii wewnętrznej, entalpii, entropii itd. przeprowadza się zwykle na podstawie następującego rozumowania.



Rys. 1.1. Element objętości układu ciągłego

Rozpatrujemy dowolną co do kształtu i rozmiarów część ciągłego układu o objętości  $V$  i powierzchni, w której istnieje ciągłe pole danej wielkości (ekstensywnej, skalarnej). Wartość całkowitą tej wielkości w wybranej objętości oznaczmy jako  $A$ . (Rys.1.1.) Zmiany  $A$  w wybranym elemencie objętości układu mogą się dokonywać z powodu wymiany bilansowanej wielkości z otoczeniem tego elementu oraz z powodu jej powstawania albo zanikania.

Część pierwszą opisujemy ilościowo za pomocą (wektora) **przepływu**  $\mathbf{J}'_a$  przez powierzchnię. Jest on miarą ilości rozpatrywanej wielkości, jaka przepływa przez jednostkową powierzchnię danego elementu prostopadle do powierzchni w jednostce czasu. (Stąd jest on

nazywany również **strumieniem** tej wielkości.) Przepływ jest wielkością o właściwościach wektora, dodatnią, gdy jest skierowany poza powierzchnię, a ujemną, gdy jest skierowany do wnętrza. Dodatni przepływ  $\mathbf{J}'_a$  oznacza więc, że bilansowana wielkość wypływa z danej objętości układu.

Część druga, reprezentująca powstawanie albo zanikanie bilansowanej wielkości jest nazywana **gęstością źródła** lub krótko **źródłem** bilansowanej wielkości i jest oznaczana symbolem  $\sigma_a$ .

Obie części - udziały w zmianie czasowej mogą być oczywiście funkcjami współrzędnych przestrzennych.

Wobec powyższego bilans wielkości  $A$  można przedstawić równaniem:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\int_{\zeta} \mathbf{J}'_a d\zeta + \int_V \sigma_a dV \quad . \quad 1.20.$$

Pierwszy człon uwzględnia przepływ przez całą powierzchnię  $\zeta$ . Jest on poprzedzony znakiem minus, gdyż bez tego znaku, wypływ wielkości (znakowany jako dodatni), wywołujący spadek  $A$ , powodowałby dodatni znak  $\partial A/\partial t$ , co byłoby nielogiczne. Drugi człon uwzględnia powstawanie albo zanik wielkości  $A$  w całej objętości  $V$ .

Oznaczając zawartość bilansowanej wielkości w jednostce objętości przez  $a$  możemy napisać, że

$$A = \int_V a dV \quad . \quad 1.21.$$

Po podstawieniu tego wyrażenia do 1.20 otrzymujemy:

$$\int_V \frac{\partial a}{\partial t} dV = -\int_{\zeta} \mathbf{J}'_a d\zeta + \int_V \sigma_a dV \quad . \quad 1.22.$$

Całkę powierzchniową (po powierzchni  $\zeta$ ) przekształcamy obecnie w całkę objętościową (po objętości  $V$ ) według twierdzenia Gaussa - Ostrogradzkiego, otrzymując:

$$\int_{\zeta} \mathbf{J}'_a d\zeta = \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}'_a dV \quad , \quad 1.23.$$

w którym:  $\mathbf{J}'_a$  oznacza przepływ danej wielkości (wektor),

$\nabla$  oznacza operator wektorowy, nazywany "nabłą", definiowany jako:

$$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad , \quad 1.24.$$

gdzie:  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  oznaczają wektory jednostkowe na osiach współrzędnych ortogonalnych  $x, y, z$ .

**Uwaga:** a). Iloczyn nabli i wektora  $\nabla \cdot \mathbf{J}'_a$  jest tzw. iloczynem wewnętrznym, co oznacza, że jest on wielkością o niższym rzędzie tensorowym (w omawianym przypadku - skalarną). Jest oznaczany symbolem dywergencji wektora, tzn.  $\nabla \cdot \mathbf{J}'_a \equiv \text{div} \mathbf{J}'_a$ .

b). Iloczyn nabli i skalara nosi nazwę iloczynu zewnętrznego i jest on wielkością o wyższym rzędzie tensorowym, czyli wektorem. Jest on oznaczany symbolem gradientu, tzn.  $\nabla T \equiv \text{grad } T$ .

c). Bliższe informacje o iloczynach nabli zostały zamieszczone w Uzupełnieniach.

Zgodnie z powyższym równanie 1.22 przyjmuje następującą postać:

$$\int_V \frac{\partial a}{\partial t} dV = - \int_V \text{div} \mathbf{J}'_a dV + \int_V \sigma_a dV \quad . \quad 1.25.$$

Rozpatrywana wielkość  $a$  jest ciągłą i różniczkowalną funkcją parametrów układu, wobec czego ostatnie równanie można zastąpić postacią złożoną tylko z wyrażień podcałkowych. Otrzymujemy zatem:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{J}'_a + \sigma_a \quad . \quad 1.26.$$

Równanie 1.26 nosi nazwę **lokalnego równania bilansu** albo **równania bilansu w ujęciu Eulera**. Reprezentuje ono zmiany wielkości  $a$  "widziane przez obserwatora obecnego" bezpośrednio w elemencie objętości.

Część  $\text{div} \mathbf{J}'_a$  reprezentuje nadwyżkę strumienia wypływającego względem strumienia wpływającego (względnie odwrotnie, w zależności od znaku).

Przepływ  $\mathbf{J}'_a$  można zwykle podzielić na część konwekcyjną, równą iloczynowi szybkości konwekcji  $\mathbf{v}_a$  i  $a$ , oraz na część dyfuzyjną  $\mathbf{J}_a$ , reprezentującą przepływ odbywający się przez dyfuzję, tzn. ruchami stochastycznymi.

Wobec tego: 
$$\mathbf{J}'_a = \mathbf{J}_a + a \mathbf{v}_a \quad . \quad 1.27.$$

Po podstawieniu powyższego wyrażenia do 1.26. otrzymujemy:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{J}_a + a \mathbf{v}_a) + \sigma_a \quad . \quad 1.28.$$

Według zasad rachunku tensorów dywergencja sumy jest równa sumie dywergencji składników, natomiast dywergencja iloczynu (analogicznie do pochodnej iloczynu) ma postać:

$$\operatorname{div}(a \mathbf{v}_a) = a \operatorname{div} \mathbf{v}_a + \mathbf{v}_a \cdot \operatorname{grad} a \quad , \quad 1.29.$$

gdzie:  $\operatorname{grad} a$  oznacza iloczyn zewnętrzny nabli przez  $a$ .

Iloczyn  $\operatorname{grad} a$  jest (zgodnie z Uwagą b)) wektorem. Iloczyn:  $\mathbf{v}_a \cdot \operatorname{grad} a$  jest natomiast iloczynem wewnętrznym dwóch wektorów i reprezentuje nową wielkość o właściwościach skalarą. Wszystkie wyrazy składowe w 1.29 są zatem wielkościami skalarnymi.

Podstawowe informacje o iloczynach wielkości tensorowych oraz o sensie fizycznym dywergencji i gradientów zostały zamieszczone w Uzupełnieniach.

Po podstawieniu 1.29 do 1.28 otrzymamy:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_a - a \operatorname{div} \mathbf{v}_a - \mathbf{v}_a \cdot \operatorname{grad} a + \sigma_a \quad . \quad 1.30.$$

Na podstawie 1.30 reprezentującego lokalne równanie bilansu można otrzymać kolejne równanie reprezentujące zmiany czasowe rozpatrywanej wielkości „widziane przez obserwatora zewnętrznego”, czyli odnoszone do zewnętrznego układu odniesienia. Zmiany takie są reprezentowane przez tzw. pochodną substancjalną, równą  $da/dt$ .

Niezbędne przekształcenie jest dokonywane na podstawie tzw. **substancjalnego operatora czasowego Lagrange'a**:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \quad . \quad 1.31.$$

Operator ten oznacza różniczkowanie wybranej wielkości po czasie, czyli jej zmianę, która dokonuje się w elemencie objętości poruszającym się z prędkością  $\mathbf{v}$ . Obejmuje on zatem zmiany lokalne wyrażane przez operator czasowy  $\partial/\partial t$  oraz udział związany z przemieszczaniem się rozpatrywanego elementu objętości z szybkością  $\mathbf{v}$ .

Po zastosowaniu operatora Lagrange'a do równania bilansu Eulera (1.30) otrzymujemy równanie substancjalnego bilansu czasowego wielkości skalarnej  $a$  o postaci:

$$\frac{da}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_a - a \operatorname{div} \mathbf{v}_a + \sigma_a \quad . \quad 1.32.$$

W analogiczny sposób można wyprowadzić ogólne równanie bilansu wielkości wektorowych. Należy jednak zwrócić uwagę na istotne różnice związane z właściwościami wielkości wektorowych i ich przekształceń powstających w wyniku np. mnożenia przez nablę.

### 1.3.3.2. Ogólne równanie bilansu wielkości wektorowych

Rozpatrujemy element układu ciągłego o objętości  $V$  i powierzchni  $\zeta$ . Zawartość bilansowanej wielkości w jednostce objętości układu oznaczamy jako  $\mathbf{b}$ . Cały tok wyprowadzenia równań bilansu może być identyczny jak w przypadku wielkości skalarnych. Stąd postać końcowa równań jest analogiczna do 1.30 oraz 1.32

Poszczególne wyrażenia występujące w równaniach bilansu wielkości skalarnych (1.30., 1.32.) mają obecnie następujące odpowiedniki:

wyrażeniu $a \operatorname{div} \mathbf{v}_a$	odpowiada	$\mathbf{b} \operatorname{div} \mathbf{v}_b$ ,
wyrażeniu $\mathbf{v}_a \cdot \operatorname{grad} a$	odpowiada	$\mathbf{v}_b \cdot \operatorname{Grad} \mathbf{b}$ ,
iloczynowi $\operatorname{div} \mathbf{J}_a$	odpowiada	$\operatorname{Div} \tilde{\mathbf{J}}_b$ .

Pierwsze dwa wyrażenia nie wymagają specjalnego komentarza. Zauważmy jedynie, że dużą literę w iloczynie  $\operatorname{Grad} \mathbf{b}$  stosuje się w celu odróżnienia zewnętrznego iloczynu nabli przez wektor (iloczyn ten jest wielkością tensorową) od wektorowej wielkości, jaką tworzy iloczyn zewnętrzny nabli przez skalar  $a$ , tzn.  $\operatorname{grad} a$ . Natomiast duża litera w iloczynie  $\operatorname{Div} \tilde{\mathbf{J}}_b$  wskazuje na wewnętrzny iloczyn nabli przez tensor (iloczyn ten ma właściwości wektora), w odróżnieniu od iloczynu nabli przez wektor, tzn.  $\operatorname{div} \mathbf{J}_a$ , który ma właściwości skalara.

Szerszego komentarza wymaga odpowiednik dyfuzyjnej części przepływu wielkości wektorowej, oznaczony jako  $\tilde{\mathbf{J}}_b$ . Jest on bowiem wielkością o właściwościach tensora.

W tym celu warto wrócić do prostego wyjaśnienia istoty wielkości tensorowej (tensora II rzędu). Tensor taki można rozumieć jako operator transformujący trzy składowe określonego wektora na nowy wektor przepływu. Ponieważ każda ze składowych pierwszego wektora "współtworzy" trzy składowe wektora przepływu, więc omawiany operator jest kombinacją dziewięciu wartości tworzących (trójwierszową) macierz kwadratową o wymiarach  $3 \times 3$ ; Jest zatem tensorem II-go rzędu.

Dobłą ilustracją jest równanie Fouriera na przepływ ciepła:

$$\mathbf{J}_q = -\tilde{\mathbf{I}} \cdot \operatorname{grad} T \quad , \quad 1.33.$$

gdzie:  $\mathbf{J}_q$  oznacza przepływ ciepła (wielkość wektorowa),

$\tilde{\mathbf{I}}$  oznacza operator transformujący wektor  $\operatorname{grad} T$  na wektor przepływu ciepła nazywany współczynnikiem przewodnictwa cieplnego.



$grad T$  jest iloczynem zewnętrznym nabli i temperatury; Stanowi on "siłę sprawczą" wywołującą wektor przepływu ciepła,

Zgodnie z zasadami rachunku tensorowego iloczyn tensora  $\tilde{\mathbf{I}}$  i wektora  $grad T$  został zapisany ze znakiem " $\cdot$ ", gdyż jego wynik ma być wielkością wektorową  $\mathbf{J}_q$ .

Uwaga: W układach izotropowych  $\tilde{\mathbf{I}}$  ma właściwości skalarą.

Po powyższych informacjach możemy już zapisać równania bilansu wielkości wektorowej:

w postaci lokalnej -

$$\frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t} = -Div \tilde{\mathbf{J}}_b - \mathbf{b} div \mathbf{v}_b - \mathbf{v}_b \cdot Grad \mathbf{b} + \sigma_b \quad 1.34.$$

oraz w postaci substancjalnej -

$$\frac{d\mathbf{b}}{dt} = -Div \tilde{\mathbf{J}}_b - \mathbf{b} div \mathbf{v}_b + \sigma_b \quad 1.35.$$

(Źródło wielkości wektorowej jest również wektorem, stąd zapis  $\sigma_b$ ).

Ostatnie równania są równaniami wektorowymi. Każde z nich daje się więc rozpiszać na równania definiujące poszczególne składowe wektora  $\mathbf{b}$ , np.  $db_x/dt$ ,  $db_y/dt$ ,  $db_z/dt$ , a każda z nich jest wyznaczona przez odpowiednie składowe wektorowych składników prawych stron tych równań.

### 1.3.3.3. Równanie bilansu masy

Bilans masy (w układach ciągłych) sformułujemy na podstawie już wyprowadzonego ogólnego równania bilansu wielkości skalarnej, np. w postaci substancjalnej (1.32). Sformułujemy takie równanie dla określonego składnika  $i$  w układzie wieloskładnikowym:

Za wartość wielkości skalarnej w jednostce objętości układu ( $a$  w 1.32) podstawimy gęstość (cząstkową) składnika w układzie, tzn.  $\rho_i$ , (równą ilorazowi masy składnika i objętości). Odpowiednikiem szybkości ruchu dyfuzyjnego jest szybkość względna ruchu składnika  $i$  w układzie  $\mathbf{v}_i$ . Bardzo wygodną szybkością odniesienia jest szybkość lokalnego środka ciężkości  $\mathbf{v}$ . Jest ona odpowiednikiem szybkości konwekcji  $\mathbf{v}_a$ . Zgodnie z tym:

$$\mathbf{J}_i = \rho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad 1.36.$$

**Uwaga:** Jednostką przepływu składnika jest:  $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Warto zwrócić uwagę na następujące związki:

$$\mathbf{v}\rho = \sum_i \rho_i \mathbf{v}_i \quad , \quad \text{gdzie} \quad \rho = \sum_i \rho_i \quad . \quad 1.37.$$

Zgodnie z 1.32 równanie bilansu masy składnika  $i$  ma postać:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = -\text{div } \mathbf{J}_i - \rho_i \text{div } \mathbf{v}_i + \sigma_i \quad . \quad 1.38$$

Źródłem masy składnika w układzie wieloskładnikowym mogą być jedynie reakcje chemiczne. Ilość składnika może się bowiem zmienić przez uczestnictwo w " $l$ " reakcjach chemicznych, przebiegających z szybkością  $\bar{I}_l$  (odnoszoną do jednostki objętości układu), przy czym w każdej reakcji bierze udział  $\nu_{il}$  moli składnika;  $\nu_{il}$  oznacza termodynamiczny współczynnik stechiometryczny składnika  $i$  w reakcji  $l$ ).

Postać źródła składnika wynika bezpośrednio z dobrze znanej definicji zmiany liczby

postępu reakcji: 
$$d\xi = dn_i \frac{1}{\nu_i} \quad , \quad 1.39.$$

gdzie:  $n_i$  oznacza liczbę moli składnika w danym momencie?

$\nu_i$  - termodynamiczny współczynnik stechiometryczny, (dodatni dla produktów, ujemny dla substratów),

$\xi$  - liczbę postępu reakcji ( albo - postęp reakcji).

Wystarczy dokonać następujących działań:

a) pomnożyć ostatnie równanie przez masę molową składnika  $M_i$  otrzymując:

$$dm_i = \nu_i M_i d\xi \quad , \quad 1.40.$$

gdzie:  $m_i = n_i M_i$  jest liczbą kilogramów składnika,

b) otrzymaną postać 1.40 podzielić przez objętość całkowitą  $V$  otrzymując:

$$d\rho_i = \nu_i M_i d\bar{\xi} \quad , \quad 1.41.$$

gdzie:  $\rho_i$  jest gęstością cząstkową składnika ( $\rho_i = m_i / V$ ),

$d\bar{\xi}$  dotyczy jednostki objętości układu.

Zmiany  $d\rho_i$  oraz  $d\bar{\xi}$  odbywają się w przedziale czasu  $dt$ . Stąd:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \nu_i M_i \frac{d\bar{\xi}_i}{dt} \quad . \quad 1.42.$$

Jak wiadomo, zmiana liczby postępu reakcji w czasie reprezentuje szybkość reakcji (w mol s<sup>-1</sup>m<sup>-3</sup>). Stąd wyrażenie  $d\bar{\xi}/dt$  reprezentuje szybkość reakcji odnosząc się do jednostki objętości. Po uwzględnieniu możliwości uczestnictwa danego składnika  $i$  w  $l$  reakcjach, otrzymujemy następującą postać, stanowiącą jednocześnie definicję źródła składnika:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \sum_l \nu_{il} M_i \bar{I}_l \equiv \sigma_{\rho} \quad , \quad 1.43.$$

gdzie  $\bar{I}_l$  oznacza szybkość "właściwą" reakcji  $l$ -tej, tzn.  $d\bar{\xi}_l/dt$ .

Po podstawieniu powyższej wielkości źródła do 1.38 otrzymujemy następującą postać równania bilansu masy składnika  $i$ :

$$\frac{d\rho_i}{dt} = -\text{div } \mathbf{J}_i - \rho_i \text{div } \mathbf{v} + \sum_l \nu_{il} M_i \bar{J}_l \quad . \quad 1.44.$$

Ostatnie równanie można przekształcić do postaci, w której masa składnika jest wyrażona przez ułamek masowy tego składnika  $y_i$ . Mianowicie,

według definicji: 
$$y_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad 1.45.$$

i wobec tego: 
$$\frac{d\rho_i}{dt} = y_i \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{dy_i}{dt} \quad . \quad 1.46.$$

Po podstawieniu ostatniego wyrażenia do 1.44 otrzymujemy równanie bilansu:

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{1}{\rho} \left[ -\text{div } \mathbf{J}_i - \rho_i \text{div } \mathbf{v} + \sum_l \nu_{il} M_i \bar{J}_l - y_i \frac{d\rho}{dt} \right] \quad . \quad 1.47.$$

Zastanówmy się obecnie, jaka jest postać globalnego równania bilansu, tzn. równania dla wszystkich składników (obecnych w jednostce objętości układu):

W tym celu określimy wpierw sumę wszystkich przepływów dyfuzyjnych, tzn.  $\sum_i \mathbf{J}_i$ :

Zgodnie z 1.36:

$$\sum_i \mathbf{J}_i = \sum_i \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) = \sum_i \rho_i \mathbf{v}_i - \sum_i \rho_i \mathbf{v} = 0 \quad . \quad 1.48.$$

W globalnym (sumarycznym) równaniu bilansu masy nie występuje zatem wyrażenie  $-\text{div} \sum_i \mathbf{J}_i$ . Nie istnieje również wyraz źródłowy, gdyż obowiązuje prawo zachowania masy.

Stąd, **globalne równanie bilansu masy układu wieloskładnikowego** można przedstawić jako:

a) w postaci bilansu substancjalnego ( wg 1.32)

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \text{div} \mathbf{v} \quad , \quad 1.49.$$

b) w postaci bilansu lokalnego (wg 1.30)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \text{div} \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \text{grad} \rho \quad . \quad 1.50.$$

Identyczne jest równanie bilansu dla układu jednoskładnikowego, przy czym  $\rho$  reprezentuje w nim gęstość składnika. Równania ostatnie noszą nazwę **równań ciągłości**.

Wracając do 1.47 zauważymy, że po podstawieniu 1.49 otrzymujemy ostatecznie:

$$\frac{dy_i}{dt} = -\bar{v} \text{div} \mathbf{J}_i + \bar{v} \sum_l \nu_{il} M_i \bar{I}_l \quad , \quad \text{gdziej: } \frac{1}{\rho} = \bar{v} \quad . \quad 1.51.$$

Zmiana masy składnika może być zatem spowodowana przez przepływ dyfuzyjny oraz powstawanie (albo zanik) w reakcjach chemicznych.

#### 1.3.3.4. Tensor ciśnienia

Poznanie tensora ciśnienia jest niezbędne dla sformułowania równania bilansu pędu. Sens fizyczny tej wielkości można poznać na podstawie następującym rozważania;

W ośrodku znajdującym się w równowadze dynamicznej, tzn. w ośrodku płynnym (gazowym albo ciekłym) nieodkształconym istnieje ustalona, równowagowa struktura wewnątrzcząsteczkowa. W ośrodku, na który działa siła zewnętrzna i powoduje jego odkształcenie, struktura wewnętrzna jest naruszona. Występują w nim wewnętrzne naprężenia. Przejawiają się one jako siły działające w ośrodku, których wielkość jest zależna od miejsca, czasu i położenia przestrzennego. Efekt działania siły zewnętrznej na ośrodek płynny można zatem opisać za pomocą wielkości o charakterze tensora, transformującej siłę zewnętrzną na siły wewnętrznych naprężeń. (Wg charakterystyki i sensu fizycznego wielkości tensorowych,

przedstawionych na s.22.) Stąd, mówimy o istnieniu wielkości tensorowej nazywanej tensorem naprężenia albo równej jej, lecz przeciwnej co do znaku, nazywanej **tensorem ciśnienia**.

Tensor ciśnienia jest zatem operatorem transformującym wektor pędu na wektor przepływu pędu. Jego właściwości przejawiają się w dobrze znanych wielkościach, jakimi są ciśnienie hydrostatyczne i lepkość.

Tensor ciśnienia jest przedstawiany za pomocą następującej macierzy:

$$\tilde{\Pi} = \begin{vmatrix} \Pi_{xx} & \Pi_{xy} & \Pi_{xz} \\ \Pi_{yx} & \Pi_{yy} & \Pi_{yz} \\ \Pi_{zx} & \Pi_{zy} & \Pi_{zz} \end{vmatrix} . \quad 1.52.$$

Poszczególne składowe są miarą przenoszenia odpowiednich składowych wektora pędu na składowe wektora przepływu pędu.

Zauważmy, że w układach ciągłych, dla których rozpatrujemy wielkości odnoszące się do jednostki objętości, pęd jest wyrażany jako iloczyn gęstości (masowej)  $\rho$  i szybkości  $\mathbf{v}$ , tzn.  $\rho \mathbf{v}$ .

Tensor ciśnienia, podobnie jak każdy inny tensor II rzędu, można rozłożyć na poszczególne człony. W opisie interesujących nas układów wybierzemy rozkład na dwa człony. Pierwszym jest tensor  $\tilde{U}_p$  z wyrazami diagonalnymi  $\Pi_{ii}$  i nediagonalnymi równymi zero. Drugim - jest tensor  $\tilde{\pi}$ , utworzony z wyrazów nediagonalnych  $\Pi_{ij}$  i z zerowymi wartościami wyrazów diagonalnych.

Tensor ciśnienia przedstawiamy zatem jako sumę:

$$\tilde{\Pi} = \tilde{U}_p + \tilde{\pi} . \quad 1.53.$$

Poszczególne człony mają ściśle określony sens fizyczny. Pierwszy człon reprezentuje stanu układu. Jest zatem wielkością równowagową. Gdy układ płynny (ciekły lub gazowy) znajduje się w stanie równowagi, nie istnieją siły naprężeń stycznych; nie istnieją więc składowe nediagonalne tensora ciśnienia, a pozostają jedynie składowe diagonalne. Tensor ciśnienia sprowadza się wtedy tylko do pierwszego czlonu. Jak wiadomo, wyrazy diagonalne  $\Pi_{ii}$  reprezentują przenoszenie składowych wektora pędu przez płaszczyzny prostopadłe do tego samego kierunku. Wyrażają zatem ciśnienie wywierane w kierunku  $i$ .

Wobec tego układy płynne w równowadze są ośrodkami izotropowymi i wyrazy diagonalne tensora ciśnienia są identyczne co do wartości, tzn.

$$p = \Pi_{xx} = \Pi_{yy} = \Pi_{zz} \quad . \quad 1.54.$$

Wobec powyższego:

$$\tilde{U}_p = \frac{1}{3} \sum \Pi_{ii} = p \delta \quad , \quad 1.55.$$

gdzie  $\delta$  jest deltą Kronekera (tensor jednostkowy):

$$\delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad . \quad 1.56.$$

Ostatnie równania wyrażają znane prawo Pascala o izotropowości ciśnienia w równowagowych układach płynnych.

Gdy układ płynny nie znajduje się w równowadze, tzn. jest poddany działaniu sił zewnętrznych, ciśnienie definiowane, jak zawsze, przez siły prostopadłe do jednostki powierzchni, jest równe:

$$p = \frac{1}{3} (\Pi_{xx} + \Pi_{yy} + \Pi_{zz}) \quad . \quad 1.57.$$

Drugi człon tensora ciśnienia, istniejący w układach nierównowagowych, zależy od szybkości zmian stanu układu, a dokładnie od gradientów tej szybkości. Decydują one o lepkości. Z tego względu drugi człon tensora ciśnienia nosi nazwę **tensora lepkości**, albo lepkościowego tensora ciśnienia.

W naszych rozważaniach będą rozpatrywane jedynie takie układy płynne, w których cząsteczki oddziałują ze sobą siłami o symetrii kulistej. Tensor ciśnienia jest wtedy tensorem symetrycznym, co oznacza, że składowe niediagonalne są sobie równe, czyli  $\Pi_{ij} = \Pi_{ji}$ .

### 1.3.3.5. Równanie bilansu pędu

Równanie bilansu pędu (liniowego) należy do podstawowych zależności niezbędnych do zdefiniowania równania bilansu energii kinetycznej, a następnie entropii. Dla jego ustalenia posłużymy się ogólnym równaniem bilansu wielkości wektorowych przedstawionym w p. 1.3.3.2., np. w postaci substancjalnej wyrażonym przez 1.35.

Jak wiadomo, pęd jako iloczyn szybkości i masy jest dla jednostki objętości równy iloczynowi gęstości  $\rho$  i szybkości lokalnego środka ciężkości  $\mathbf{v}$ . Stąd, odpowiednikiem wektora  $\mathbf{b}$  w 1.35 jest iloczyn  $\rho \mathbf{v}$ . Tensorowi  $\tilde{\mathbf{J}}_b$  odpowiada całkowity tensor ciśnienia  $\tilde{\Pi}$ , a źródło  $\sigma_b$  jest równe iloczynowi gęstości i siły działającej na jednostkę masy, czyli  $\rho \mathbf{F}$ . W dal-

szym tekście będziemy uwzględniali jedynie siły grawitacyjne:  $\mathbf{F} = -g$ , gdzie  $g$  jest przyspieszeniem ziemskim oraz elektrostatyczne  $\mathbf{F} = -\bar{e}_i \text{grad } \Psi$ , gdzie  $\bar{e}_i$  oznacza ładunek właściwy składnika  $i$ , natomiast  $\Psi$  - potencjał elektrostatyczny. (Minusy w równaniach sił wynikają z reguły znakowania przepływów.)

Zgodnie z powyższym, równanie bilansu pędu w postaci substancjalnej ma postać:

$$\frac{d\rho \mathbf{v}}{dt} = -\rho \mathbf{v} \text{div } \mathbf{v} - \text{Div } \tilde{\Pi} + \rho \mathbf{F} \quad . \quad 1.58.$$

Otrzymane równanie dotyczy ciągłych układów jednoskładnikowych. W przypadku układów wieloskładnikowych najczęściej przyjmuje ono analogiczną postać, w której jedynie wyraz źródłowy jest rozbijany na sumę złożoną z udziałów wnoszonych przez działanie sił zewnętrznych na każdy składnik, tzn. iloczyn  $\rho \mathbf{F}$  jest zastępowany przez  $\sum_i \rho_i \mathbf{F}_i$ . Postępowanie takie może być w pewnych przypadkach zbyt dużym uproszczeniem; Należałoby dokonywać rozbicia pędu całkowitego na poszczególne składowe i konsekwentnie uwzględniać złożony charakter całkowitego tensora ciśnienia [10].

Równanie 1.58 można doprowadzić do postaci prezentującej czasową zmianę pędu (która występuje w równaniach bilansu energii kinetycznej).

W tym celu lewą stronę równania 1.58 rozwija się do postaci:

$$\frac{d(\rho \mathbf{v})}{dt} = \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \mathbf{v} \frac{d\rho}{dt} \quad , \quad 1.59.$$

w której z kolei  $d\rho/dt$  można zastąpić prawą stroną 1.49. Podstawienie tak zmienionego równania 1.59 do 1.58 prowadzi do wyrażenia:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\text{Div } \tilde{\Pi} + \rho \mathbf{F} \quad . \quad 1.60.$$

Zgodnie z równaniem 1.53 całkowity tensor ciśnienia można rozbić na część ciśnieniową  $\tilde{U}_p$  i lepkościową  $\tilde{\pi}$  otrzymując:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\text{Div } \tilde{U}_p - \text{Div } \tilde{\pi} + \rho \mathbf{F} \quad . \quad 1.61.$$

Wartość liczbowa tensora ciśnienia jest w płynnych układach izotropowych równa ciśnieniu hydrostatycznemu  $p$  (dokładnie jest równa iloczynowi  $p \delta$ ). Zatem zachowując wektorowy sens iloczynu  $\text{Div } \tilde{U}_p$  możemy go przedstawić jako gradient ciśnienia, tzn.  $\text{grad } p$ .

Dokonyamy zatem podstawienia  $\text{Div } \tilde{U}_p = \text{grad } p$ , otrzymując ostatecznie:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\text{grad } p - \text{Div } \tilde{\boldsymbol{\pi}} + \rho \mathbf{F} \quad . \quad 1.62.$$

Należałoby dokonywać rozbicia pędu całkowitego na poszczególne składowe i konsekwentnie uwzględniać złożony charakter całkowitego tensora ciśnienia [10].

Równanie 1.58 można doprowadzić do postaci prezentującej czasową zmianę pędu (która występuje w równaniach bilansu energii kinetycznej).

W tym celu lewą stronę równania 1.58 rozwija się do postaci:

$$\frac{d(\rho \mathbf{v})}{dt} = \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \mathbf{v} \frac{d\rho}{dt} \quad , \quad 1.59.$$

w której z kolei  $d\rho/dt$  można zastąpić prawą stroną 1.49. Podstawienie tak zmienionego równania 1.59 do 1.58 prowadzi do wyrażenia:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\text{Div } \tilde{\boldsymbol{\Pi}} + \rho \mathbf{F} \quad . \quad 1.60.$$

Zgodnie z równaniem 1.53 całkowity tensor ciśnienia można rozbić na część ciśnieniową  $\tilde{U}_p$  i lepkościową  $\tilde{\boldsymbol{\pi}}$  otrzymując:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\text{Div } \tilde{U}_p - \text{Div } \tilde{\boldsymbol{\pi}} + \rho \mathbf{F} \quad . \quad 1.61.$$

Wartość liczbowa tensora ciśnienia jest w płynnych układach izotropowych równa ciśnieniu hydrostatycznemu  $p$  (dokładnie jest równa iloczynowi  $p \delta$ ). Zatem zachowując wektorowy sens iloczynu  $\text{Div } \tilde{U}_p$  możemy go przedstawić jako gradient ciśnienia, tzn.  $\text{grad } p$ .

Dokonamy zatem podstawienia  $\text{Div } \tilde{U}_p = \text{grad } p$ , otrzymując ostatecznie:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\text{grad } p - \text{Div } \tilde{\boldsymbol{\pi}} + \rho \mathbf{F} \quad . \quad 1.62.$$

#### 1.4. BILANS ENTROPII

Ogólne równanie bilansu entropii można sformułować wzorując się na już poznanych równaniach bilansu wielkości skalarnych 1.26, 1.30 i 1.32. Stąd, równanie bilansu entropii (dla jednostki objętości) w ujęciu lokalnym winno mieć postać analogiczną do 1.26, tzn.

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{J}_{\rho s} + \sigma_{\rho s} \quad , \quad 1.63.$$

gdzie:  $s$  oznacza entropię jednostki masy,  $\rho$  - gęstość,  $\mathbf{J}_{\rho s}$  - przepływ entropii,



$\sigma_{\rho s}$  - źródło entropii, iloczyn  $\rho s$  - entropia jednostki objętości układu.

Szczegółowe rozwinięcie poszczególnych składników prawej strony powyższego równania jest zadaniem dosyć żmudnym. Z tego względu zostało przedstawione w Uzupełnieniach. Wyczerpujące wyprowadzenia można znaleźć w monografiach Baranowskiego i Gumińskiego [10,11]. W tym miejscu zostanie przedstawiony jedynie tok postępowania, który prowadzi do ustalenia szczegółowej postaci równania bilansu entropii.

Zależnością wyjściową jest podane już równanie zmian czasowych entropii oparte na równaniu Gibbsa :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{1}{T} p \frac{d\bar{v}}{dt} - \frac{1}{T} \sum_i \bar{\mu}_i \frac{dy_i}{dt} \quad . \quad 1.64.$$

(Oznaczenia są identyczne z użytymi w 1.12 i 1.15).

Równanie powyższe definiuje zmianę substancjalną entropii jednostki masy układu. Uzyskanie bilansu entropii jednostki objętości ( $\rho\sigma$ ) wymaga dokonania szeregu bardzo istotnych podstawień i przekształceń.

Przede wszystkim należy wprowadzić równania bilansu substancjalnego następujących wielkości:  $dy_i/dt$ ; oraz  $du/dt$ . Pierwszy z nich jest substancjalnym bilansem masy wyrażonym przez równanie 1.57. Wyprowadzenie drugiego, tzn. równania substancjalnego bilansu energii wewnętrznej jednostki masy (tzn. energii właściwej) jest zadaniem dosyć złożonym. Z tego względu ograniczymy się do uproszczonego toku wyprowadzenia, odsyłając zainteresowanego czytelnika do monografii Baranowskiego [10].

#### 1.4.1. BILANS ENERGII WEWNĘTRZNEJ

Jak wiadomo, energia wewnętrzna jest, podobnie jak energia potencjalna i kinetyczna składową energii całkowitej. Źródło energii całkowitej można zatem przedstawić jako następującą sumę:

$$\sigma_{en.calk.} = \sigma_{en.pot.} + \sigma_{en.kinet.} + \sigma_{en.wewn.} \quad . \quad 1.65.$$

Zgodnie z prawem zachowania energii, energia całkowita nie ulega zmianom (czasowym) i jej źródło jest równe zeru, wobec czego źródło energii wewnętrznej:

$$\sigma_{en.wewn.} = -\sigma_{en.pot.} - \sigma_{en.kinet.} \quad 1.66.$$

jest złożone z udziału wnoszonego przez energię potencjalną i kinetyczną. Pierwszym etapem wyprowadzenia bilansu energii wewnętrznej jest zatem zdefiniowanie zmian czasowych energii potencjalnej i kinetycznej.

Ustalenie bilansu energii potencjalnej jest stosunkowo proste; wystarczy bowiem pomnożyć potencjalną energię właściwą  $\varphi$  przez bilans masy  $d\rho_i/dt$ , otrzymując  $\varphi_i(d\rho_i/dt)$ . Tę zmianę czasową należy doprowadzić do bilansu substancjalnego  $d(\varphi_i\rho_i)/dt$ , a następnie lokalnego  $\partial(\varphi_i\rho_i)/\partial t$ . Po wykonaniu odpowiednich operacji stwierdzimy, że **źródłem energii potencjalnej są udziały wnoszone przez działanie sił zewnętrznych  $F_i$  na poszczególne składniki**:  $-\sum_i \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_i$  (gdzie  $\mathbf{v}_i$  oznacza szybkość przepływu składnika  $i$ ).

Bardziej złożone jest natomiast wyprowadzenie bilansu energii kinetycznej; Energia kinetyczna jednostki objętości układu ( $\varepsilon$ ) jest równa połowie iloczynu gęstości i kwadratu szybkości lokalnego środka ciężkości (szybkości konwekcji):

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \quad . \quad 1.67.$$

Wobec tego zmiana czasowa  $\varepsilon$  składa się z dwóch wyrażen:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 \frac{d\rho}{dt} + \mathbf{v}\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad . \quad 1.68.$$

Pierwsze wyrażenie jest iloczynem substancjalnego bilansu masy  $\frac{d\rho}{dt}$  (równanie 1.49) i ilorazu  $\varepsilon/\rho$ , równego  $1/2 \mathbf{v}^2$  (co wynika z 1.67). W drugim wyrażeniu występuje iloczyn szybkości konwekcji i zmiany czasowej pędu, równej  $\rho d\mathbf{v}/dt$ . Zmiana ta była już przedstawiona przez 1.60. W przypadku układu wieloskładnikowego ma ona postać:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = - \text{Div} \tilde{\Pi} + \sum \rho_i \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.69.$$

Wobec tego 1.68 przyjmuje postać:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon \text{div} \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \text{Div} \tilde{\Pi} + \mathbf{v} \cdot \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.70.$$

Po zastosowaniu operatora czasowego Lagrange'a (1.31) można otrzymać równanie bilansu lokalnego o postaci:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \text{grad } \varepsilon - \varepsilon \text{div } \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \text{Div } \tilde{\Pi} + \mathbf{v} \cdot \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.71.$$

Dwa pierwsze wyrazy prawej strony tworzą dywergencję iloczynu:

$$\mathbf{v} \cdot \text{grad } \varepsilon + \varepsilon \text{div } \mathbf{v} = \text{div } (\varepsilon \mathbf{v}) \quad , \quad 1.72.$$

zatem 1.71. sprowadza się do:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\text{div } (\varepsilon \mathbf{v}) - \mathbf{v} \cdot \text{Div } \tilde{\Pi} + \mathbf{v} \cdot \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.73.$$

Z kolei wyrażenie  $\mathbf{v} \cdot \text{Div } \tilde{\Pi}$  zastąpimy różnicą  $\text{div } (\mathbf{v} \cdot \tilde{\Pi}) - \tilde{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}$ , gdyż według zasad rachunku tensorowego:

$$\text{div } (\mathbf{v} \cdot \tilde{\Pi}) = \mathbf{v} \cdot \text{Div } \tilde{\Pi} + \tilde{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v} \quad . \quad 1.74.$$

Uwaga: znak podwójnego mnożenia " : " pomiędzy tensorem  $\tilde{\Pi}$  a  $\text{Grad } \mathbf{v}$ , ( $\text{Grad } \mathbf{v}$  jest również tensorem) oznacza tzw. podwójne wewnętrzne mnożenie, w wyniku którego nowo powstała wielkość ma właściwości skalarą.

Otrzymaliśmy w ten sposób następujące równanie na **lokalny bilans energii kinetycznej**:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\text{div}(\varepsilon \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \tilde{\Pi}) + \tilde{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.75.$$

Zgodnie z ogólną postacią równań bilansu lokalnego wyrażenie pod dywergencją stanowi całkowity przepływ energii kinetycznej, natomiast pozostałe wyrazy reprezentują jej źródło. Wyrażenie  $\tilde{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}$  reprezentuje dyssypację energii kinetycznej spowodowaną zmianą pędu pod wpływem całkowitego tensora ciśnienia. Drugie wyrażenie  $\mathbf{v} \cdot \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i$  reprezentuje skutek działania sił zewnętrznych.

Uwaga: Równanie definiujące energię wewnętrzną (1.67.) jest prawidłowe jedynie dla układów jednoskładnikowych. W przypadku układów wieloskładnikowych z możliwą dyfuzją składników, energia kinetyczna winna być przedstawiona jako suma udziałów wnoszonych przez indywidualne składniki poruszające się z indywidualnymi szybkościami, tzn. przez  $\varepsilon' = 1/2 \sum_i \rho_i \mathbf{v}_i^2$ . W większości przypadków różnica jest jednak niewielka, co oznacza, że udział przepływów dyfuzyjnych jest znacznie niższy od konwekcyjnego.

Kolejnym zadaniem jest sformułowanie równania **bilansu energii wewnętrznej**.

Równanie to napiszemy bezpośrednio wg ogólnej postaci równań bilansu lokalnego złożonego z ujemnej dywergencji całkowitego przepływu oraz źródła. Jak wiemy, źródło jest ujemną sumą (1.66) poznanych już udziałów wnoszonych przez energię kinetyczną (wg 1.75) i potencjalną ( $-\sum_i \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_i$ ), tzn.

$$\sigma_{u\rho} = -\tilde{\Pi} : Grad \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i + \sum_i \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.76.$$

Zauważmy, że dwa ostatnie wyrazy prawej strony można zastąpić sumą iloczynów (wewnętrznych) przepływów dyfuzyjnych składników oraz działających na nie sił, tzn.  $\sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i$ , co wynika bezpośrednio z definicji przepływu dyfuzyjnego:  $\mathbf{J}_i = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v})$ .

Otrzymujemy zatem:

$$\sigma_{u\rho} = -\tilde{\Pi} : Grad \mathbf{v} + \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.77.$$

Znając źródło, można przedstawić lokalne równanie bilansu energii wewnętrznej w postaci:

$$\frac{\partial(u\rho)}{\partial t} = -div \mathbf{J}'_q - \tilde{\Pi} : Grad \mathbf{v} + \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.78.$$

Całkowity tensor ciśnienia (wg 1.53) składa się z części lepkościowej, reprezentowanej przez tensor lepkości  $\tilde{\pi}$  oraz z ciśnieniowej. Z tego względu iloczyn:  $\tilde{\Pi} : Grad \mathbf{v}$  (jest to wielkość skalarna) można przedstawić jako:

$$\tilde{\Pi} : Grad \mathbf{v} = \tilde{\pi} : Grad \mathbf{v} + p div \mathbf{v} \quad . \quad 1.79.$$

Wobec powyższego 1.78 przyjmuje postać:

$$\frac{\partial u\rho}{\partial t} = -div \mathbf{J}'_q - \tilde{\pi} : Grad \mathbf{v} - p div \mathbf{v} + \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.80.$$

Ostatnie równanie należy obecnie doprowadzić do postaci substancjalnej i wyszczególnić z niej bilans wewnętrznej energii właściwej ( $du/dt$ ). W tym celu zauważmy, że:

$$\frac{\partial u\rho}{\partial t} = \rho \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad , \quad 1.81.$$

zatem 1.80 można przedstawić jako:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\bar{v} u \frac{\partial \rho}{\partial t} - \bar{v} \operatorname{div} \mathbf{J}'_q - \bar{v} p \operatorname{div} \mathbf{v} - \bar{v} \tilde{\pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \bar{v} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad , \quad 1.82.$$

gdzie:  $\bar{v} = \frac{1}{\rho}$  oznacza objętość właściwą.

Operator czasowy Lagrange'a (1.31) pozwala z kolei przekształcić ostatnie równanie do postaci zmiany substancjalnej:

$$\frac{du}{dt} = \mathbf{v} \operatorname{grad} u - \bar{v} u \frac{\partial \rho}{\partial t} - \bar{v} \operatorname{div} \mathbf{J}'_q - \bar{v} p \operatorname{div} \mathbf{v} - \bar{v} \tilde{\pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \bar{v} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.83.$$

Ostateczną formę równania bilansu substancjalnego można otrzymać po wykonaniu następujących podstawień:

a) Wektor przepływu energii wewnętrznej przedstawiamy, jako sumę członu konwekcyjnego i członu dyfuzyjnego:

$$\mathbf{J}'_q = \rho u \mathbf{v} + \mathbf{J}_q \quad 1.84.$$

z czego wynika, że

$$\bar{v} \operatorname{div} \mathbf{J}'_q = \bar{v} \operatorname{div} \mathbf{J}_q + \bar{v} (\rho u \operatorname{div} \mathbf{v} + \rho \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} u + u \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \rho) \quad . \quad 1.85.$$

b) Wg lokalnego równania bilansu masy (1.50) drugie wyrażenie prawej strony równania 1.83 przyjmuje postać:

$$\bar{v} u \frac{\partial \rho}{\partial t} = \bar{v} (-\rho u \operatorname{div} \mathbf{v} - u \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \rho) \quad . \quad 1.86.$$

c) Wg równania substancjalnego bilansu masy (1.49):

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = \rho \frac{d\bar{v}}{dt} \quad , \quad 1.87.$$

zatem: 
$$\bar{v} p \operatorname{div} \mathbf{v} = \bar{v} p \rho \frac{d\bar{v}}{dt} = p \frac{d\bar{v}}{dt} \quad . \quad 1.88.$$

Po podstawieniu 1.85, 1.86 oraz 1.88 do 1.83 otrzymujemy ostatecznie:

$$\frac{du}{dt} = -\bar{v} \operatorname{div} \mathbf{J}_q - p \frac{d\bar{v}}{dt} - \bar{v} \tilde{\pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \bar{v} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad , \quad 1.89.$$

gdzie: poza oznaczeniami jak w 1.62 -1.64 występują:

$\mathbf{J}_q$  - całkowity przepływ ciepła,

$p$  - ciśnienie,

$\tilde{\pi}$  tensor lepkości (lepkościowa część tensora ciśnienia),

$\mathbf{F}_i$  - siła zewnętrzna działająca na jednostkę masy składnika  $i$  (jest to zatem siła "właściwa")

oraz  $\mathbf{J}_i$  - przepływ składnika  $i$  pod wpływem siły  $\mathbf{F}_i$ .

### 1.4.2. BILANS ENTROPII W UKŁADACH CIĄGLYCH

W celu sformułowania lokalnego bilansu entropii dla jednostki objętości układu, (bardziej szczegółowe wyprowadzenie zostało zamieszczone w Uzupełnieniach) wystarczy obecnie podać 1.64 następującym działaniom:

a) pomnożyć równanie przez gęstość  $\rho$  i powstały iloczyn  $\rho \frac{ds}{dt}$  zastąpić wyrażeniem:

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{d(\rho s)}{dt} - s \frac{d\rho}{dt} \quad , \quad 1.90.$$

w którym występuje zmiana czasowa entropii jednostki objętości ( $\rho s$ ),

b) w celu wprowadzenia lokalnego bilansu entropii zastosować operator czasowy Lagrange'a,

c/ za wyrażenie  $\frac{d\rho}{dt}$  podstawić równanie substancjalnego bilansu masy 1.49,

d) za wyrażenie  $\frac{dy_i}{dt}$  podstawić równanie bilansu masy wyrażanej stężeniami 1.51,

e) za wyrażenie  $\frac{du}{dt}$  podstawić równanie bilansu energii wewnętrznej 1.89,

f) wprowadzić niżej podane podstawienia:

- molowy potencjał chemiczny składnika w układzie

$$\mu_i = M_i \bar{\mu}_i \quad , \quad 1.91.$$

- wyrażenia tensorowe (wynikające z definicji dywergencji iloczynu)

$$\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_q = \operatorname{div} \left( \frac{1}{T} \mathbf{J}_q \right) - \mathbf{J}_q \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} \quad , \quad 1.92.$$

$$\frac{\bar{\mu}_i}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_i = \operatorname{div} \left( \frac{\bar{\mu}_i}{T} \mathbf{J}_i \right) - \mathbf{J}_i \cdot \operatorname{grad} \frac{\bar{\mu}_i}{T} \quad , \quad 1.93.$$

$$\operatorname{grad} \frac{1}{T} = - \frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T \quad . \quad 1.94.$$

Przekształcenia należy prowadzić tak, aby wszystkie wyrazy występujące pod dywergencją połączyć w jedno wyrażenie, które utworzy wektor przepływu entropii  $\mathbf{J}'_{\rho s}$ . Pozostałe wyrazy, zgodnie z ogólną postacią równań lokalnego bilansu wielkości skalarnych, będą stanowiły **źródło entropii (jednostki objętości)**.

Postać końcowa równania lokalnego bilansu entropii jest przedstawiona następującym wyrażeniem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = & -\operatorname{div} \mathbf{J}_{\rho s} - \frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \tilde{\boldsymbol{\pi}} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i + \\ & - \sum_i \mathbf{J}_i \operatorname{grad} \frac{\bar{\mu}_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_l \sum_i \mu_{il} v_{il} \bar{I}_l \end{aligned} \quad 1.95.$$

Czwarty i piąty wyraz prawej strony równania można połączyć przez wyłączenie  $\sum_i \mathbf{J}_i$  poza nawias, otrzymując równanie:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = & -\operatorname{div} \mathbf{J}_{\rho s} - \frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \tilde{\boldsymbol{\pi}} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \\ & + \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \left[ \frac{\mathbf{F}_i}{T} - \operatorname{grad} \frac{\bar{\mu}_i}{T} \right] - \frac{1}{T} \sum_l \sum_i \mu_{il} v_{il} \bar{I}_l \end{aligned} \quad 1.96.$$

Jak już stwierdziliśmy, ostatnie cztery wyrazy reprezentują źródło entropii. W każdym z nich występuje wyrażenie noszące nazwę **bodźców** lub **sił termodynamicznych**. Są one bowiem rzeczywistymi przyczynami zaistnienia odpowiadających im przepływów.

Bodźce powyższe są zwykle reprezentowane przez następujące symbole literowe:

$$\mathbf{X}_q = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} T \quad , \quad 1.97a.$$

$$\mathbf{X}_i = -\operatorname{grad} \frac{\bar{\mu}_i}{T} + \frac{\mathbf{F}_i}{T} \quad , \quad 1.97b.$$

$$A_l = -\sum_i \mu_{il} v_{il} \quad . \quad 1.97c.$$

Pierwsze dwa bodźce mają charakter wektorów. Stąd, często stosowana nazwa "siła termodynamiczna" jest w pełni naturalna. Trzeci bodziec, jakim jest powinowactwo chemiczne  $l$ -tej reakcji, ma jednak charakter wielkości skalarnej. W przypadku układów nieciągłych przyczyny przebiegu procesów nierównowagowych wykazują zawsze właściwości wielkości skalarnej. Z tych względów stosowanie ogólnej nazwy "bodziec termodynamiczny" wydaje się bardziej uzasadnione od nazwy "siły termodynamiczne".

Zastosowanie przedstawionych symboli bodźców termodynamicznych pozwala na przedstawienie wyrazów stanowiących źródło entropii, tzn. całkowitego źródła entropii w jednostce objętości układu w następującej postaci:

$$\sigma_{ps} = \frac{1}{T} \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i + \frac{1}{T} \sum_l A_l \bar{I}_l - \frac{1}{T} \tilde{\pi} : \text{Grad } \mathbf{v} \quad . \quad 1.98.$$

**Uwaga:** W pierwszym i drugim składniku prawej strony występują wewnętrzne iloczyny sił i przepływów wskazujące, że w ich wyniku powstają wielkości skalarne. Wielkością skalarną jest również iloczyn powinowactwa i szybkości reakcji oraz podwójny, wewnętrzny iloczyn tensora lepkości i  $\text{Grad } \mathbf{v}$ .

Zwróćmy obecnie uwagę, że pierwszy wyraz bodźca przepływu dyfuzyjnego (1.97b) jest gradientem funkcji złożonej z odwrotności temperatury i potencjału chemicznego składnika  $i$ . Można go zatem rozpisać na następującą sumę:

$$\text{grad } \frac{\bar{\mu}_i}{T} = -\frac{\bar{\mu}_i}{T^2} \text{grad } T + \frac{1}{T} \text{grad } \bar{\mu}_i \quad . \quad 1.99.$$

Z kolei potencjał chemiczny można rozbić na składową zależną od temperatury oraz część izotermiczną:

$$\text{grad } \bar{\mu}_i = \left( \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial T} \right) \text{grad } T + \left( \text{grad } \bar{\mu}_i \right)_T = s_i \text{grad } T + \left( \text{grad } \bar{\mu}_i \right)_T \quad , \quad 1.100.$$

gdzie  $s_i$  oznacza cząstkową właściwą entropię składnika  $i$ .

Wobec powyższego podstawiając 1.100 do 1.99 otrzymujemy:

$$\text{grad } \frac{\bar{\mu}_i}{T} = \left( \frac{\bar{\mu}_i}{T} - s_i \right) \left( -\frac{1}{T} \text{grad } T \right) + \frac{1}{T} \left( \text{grad } \bar{\mu}_i \right)_T \quad . \quad 1.101.$$

W ostatnim wyrażeniu występuje wyraz zdefiniowany jako bodziec przepływu ciepła  $\mathbf{X}_q$  (def.1.97a). Zatem, po uwzględnieniu 1.101 bodziec dyfuzyjnego przepływu składnika  $i$  (wg 1.97b) można przedstawić następująco:

$$\mathbf{X}_i = \frac{-\bar{\mu}_i + T s_i}{T} \mathbf{X}_q + \left[ -\frac{1}{T} \left( \text{grad } \bar{\mu}_i \right)_T + \mathbf{F}_i \right] \quad . \quad 1.102.$$

Pierwsza składowa zawiera bodziec przepływu ciepła, zatem może być włączona do pierwszego wyrazu w równaniu na źródło entropii (1.98). Wywoła to oczywiście zmianę dotychczasowego przepływu ciepła  $\mathbf{J}_q$  na tzw. "zredukowany przepływ ciepła"  $\mathbf{J}_q^*$ . Nowy przepływ ciepła został bowiem rozszerzony o wyrażenia:  $\sum_i \mathbf{J}_i \bar{\mu}_i$  oraz  $T \sum_i \mathbf{J}_i s_i$ .

Po powyższych zmianach źródło entropii 1.86 otrzymuje następującą postać

$$\sigma_{ps} = \frac{1}{T} \mathbf{J}_q^* \cdot \mathbf{X}_q + \frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i + \frac{1}{T} \sum_l A_l \bar{I}_l - \frac{1}{T} \tilde{\pi} : \text{Grad } \mathbf{v} \quad , \quad 1.103.$$



w której zastosowano podstawienie definiujące "nowy" bodziec przepływu dyfuzyjnego składnika  $i$  jako sumę ujemnego, izotermicznego potencjału chemicznego składnika w układzie oraz siły zewnętrznej (ewentualnie sił) działającej na ten składnik. Bodziec ten jest zdefiniowany następującym równaniem:

$$\mathbf{X}'_i = -(\text{grad } \bar{\mu}_i)_T + \mathbf{F}_i \quad . \quad 1.104.$$

Źródło entropii składa się zatem z następujących udziałów:

1.  $\frac{1}{T} J \cdot \mathbf{X}_q$  - wywołany przepływem ciepła zredukowanego pod wpływem bodźca proporcjonalnego do  $\text{grad } T$ ,
2.  $\frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i^* \cdot \mathbf{X}'_i$  - wywołany dyfuzją składników pod wpływem izotermicznych gradientów potencjałów chemicznych poszczególnych składników oraz działających na nie sił zewnętrznych,
3.  $\frac{1}{T} \sum A_l \bar{I}_l$  - wywołany reakcjami chemicznymi biegnącymi pod wpływem niezerowych wartości powinowactw chemicznych tych reakcji,
4.  $-\frac{1}{T} \tilde{\pi} : \text{Grad } \mathbf{v}$  - wywołany rozpraszaniem energii kinetycznej przez lepkość ośrodków płynnych; (bodźcem jest gradient szybkości konwekcji).

Każdy z udziałów jest iloczynem bodźca i wywołanego jego działaniem przepływu. Jest zatem iloczynem wielkości o charakterze termodynamicznym (bodziec) oraz kinetycznym (przepływ).

### 1.4.3. BILANS ENTROPII W UKŁADACH NIECIĄGLYCH

Układy nieciągłe są złożone co najmniej z dwóch jednorodnych podukładów. Stąd, w równaniach bilansu nie występują wyrazy uwzględniające niejednorodność przestrzenną. Nie występuje w nich również konwekcja, a czasowe pochodne lokalne są identyczne z pochodnymi substancjalnymi.

Równanie bilansu, np. wielkości ekstensywnej  $A$ , ma prostą postać:

$$\frac{dA}{dt} = \left( \frac{dA}{dt} \right)_e + \sum_A \quad . \quad 1.105.$$

Pierwszy człon prawej strony reprezentuje zmianę czasową wielkości  $A$  wywołana wymianą z otoczeniem, drugi - reprezentuje źródło wielkości  $A$ .

Zgodnie z powyższym równania bilansu masy i energii można formułować tylko dla jednego podukładu (gdyż dla drugiego są one identyczne, lecz z przeciwnym znakiem). Równania te można przedstawić następująco:

$$\frac{dm_i}{dt} = \left(\frac{dm_i}{dt}\right)_e + \left(\frac{dm_i}{dt}\right)_i + \sum_l \nu_{il} M_i I_l \quad 1.106.$$

$$\frac{dU}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_e + \left(\frac{dQ}{dt}\right)_i - p \frac{dV}{dt} + \Psi \sum_i \bar{e}_i \frac{dm_i}{dt} \quad 1.107.$$

gdzie poszczególne symbole mają identyczne znaczenie jak w przypadku układów ciągłych, Dotyczą jednak nie jednostek objętości lecz całego podukładu:

$\left(\frac{dm_i}{dt}\right)_e$  - reprezentuje wymianę składnika  $i$  z otoczeniem,

$\left(\frac{dm_i}{dt}\right)_i$  - reprezentuje wymianę składnika  $i$  z drugim podukładem,

$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_e$  oraz  $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_i$  reprezentują wymianę ciepła z otoczeniem i podukładem,

$m_i$  - oznacza masę składnika  $i$  ( w podukładzie),

$\bar{e}_i$  - ładunek właściwy składnika (jednostki masy),

$\nu_{il}$  - współczynnik stechiometryczny składnika w reakcji  $l$  ,

$M_i$  - masa molowa składnika,

$I_l$  - szybkość reakcji  $l$  w danym podukładzie,

$U$  - energia wewnętrzna;

$Q$  - energia wymieniona na sposób ciepła,

$p$  - ciśnienie,

$V$  - objętość,

$\Psi$  - potencjał elektryczny.

Trzeci składnik prawej strony równania 1.107 reprezentuje pracę objętościową, a czwarty pracę prądu elektrycznego. Przytoczone równania są słuszne przy założeniu, że jedyną siłą zewnętrzną jest siła pola elektrycznego.

Równania 1.106 i 1.107 są niezbędne do sformułowania równania bilansu entropii, przy czym, podobnie jak w przypadku układów ciągłych, podstawą jest równanie Gibbsa dla zmian czasowych w poszczególnych podukładach. Równanie takie, np. dla podukładu  $\alpha$  ma postać:

$$T^\alpha \frac{dS^\alpha}{dt} = \frac{dU^\alpha}{dt} + p^\alpha \frac{dV^\alpha}{dt} - \sum_i \bar{\mu}_i^\alpha \frac{dm_i^\alpha}{dt} \quad , \quad 1.108.$$

gdzie  $\bar{\mu}_i$  oznacza potencjał chemiczny jednostki masy składnika (właściwy).

W układzie nieciągłym wymiana masy, ciepła i entropii odbywa się nie tylko z otoczeniem, ale i pomiędzy obydwo ma podukładami. Stąd, globalne wyrazy reprezentujące wymianę z otoczeniem trzeba rozpisać na dwie części - jedną opisującą wymianę pomiędzy podukładami  $(dA/dt)_i$  oraz drugą opisującą wymianę z otoczeniem  $(dA/dt)_e$ . Dotyczy to oczywiście zarówno masy jak i energii wymienionej na sposób ciepła.

Równania bilansu np. masy składnika  $i$  dla podukładu  $\alpha$  mają zatem następującą postać:

$$\frac{dm_i^\alpha}{dt} = \left( \frac{dm_i^\alpha}{dt} \right)_e + \left( \frac{dm_i^\alpha}{dt} \right)_i + \sum_l \nu_{il}^\alpha M_l I_l^\alpha \quad . \quad 1.109.$$

Zakłada się, że odgraniczenie pomiędzy obydwo ma podukładami jest całkowicie bierne względem masy i ciepła, tzn. nie występuje w nim adsorpcja lub absorpcja, a entropia całego układu jest sumą entropii obydwu podukładów.

Wyraz reprezentujący źródło entropii składa się zatem z udziałów związanych z wymianą ciepła i ładunku pomiędzy podukładami oraz z udziałów wynikających z uczestnictwa składników w reakcjach chemicznych, w każdym z podukładów. Jest on przedstawiony równaniem 1.110, w którym źródło entropii jest oznaczone symbolem  $\sum_s$  w celu odróżnienia od układów ciągłych:

$$\sum_s = -\frac{dQ^\beta}{dt} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_i \frac{dm_i}{dt} \left( \frac{\Delta\bar{\mu}_i}{T} \right) - \sum_i \frac{dm_i}{dt} \Delta\left(\frac{\Psi\bar{e}_i}{T}\right) + \sum_l \frac{A_l^\alpha I_l^\alpha}{T^\alpha} + \sum_l \frac{A_l^\beta I_l^\beta}{T^\beta} \quad 1.110.$$

Po wprowadzeniu oznaczeń:

$$\text{a) } -\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = X_q \quad , \quad \text{b) } -\Delta\left(\frac{\bar{\mu}_i + \Psi\bar{e}_i}{T}\right) = X_i \quad ,$$

1.111.

$$\text{c) } \left(\frac{dQ}{dt}\right)_i = J_q \quad , \quad \text{d) } \left(\frac{dm_i}{dt}\right)_i = J_i \quad ,$$

źródło entropii przyjmuje postać:

$$\sum_S = J_q X_q + \sum_i J_i X_i + \sum_l \frac{A_l^\alpha I_l^\alpha}{T^\alpha} + \sum_l \frac{A_l^\beta I_l^\beta}{T^\beta} \quad . \quad 1.112.$$

W ostatnim równaniu  $X_q$  oraz  $X_i$  oznaczają bodźce termodynamiczne wymiany ciepła i składników pomiędzy podukładami, natomiast  $J_q$  oraz  $J_i$  oznaczają przepływy ciepła i masy poszczególnych składników.

Na produkcję entropii w układach nieciągłych składają się zatem cztery udziały:

1. udział związany z wymianą ciepła pod wpływem różnicy temperatur  $J_q X_q$ .
2. udział związany z wymianą składników pod wpływem różnicy potencjałów elektrochemicznych tych składników  $\sum J_i X_i$  (przyjeliśmy, że jedyną siłą zewnętrzną jest siła pola elektrycznego, a suma  $\bar{\mu}_i + \Psi \bar{e}_i$  jest właściwym potencjałem elektrochemicznym składnika).
3. i 4. udziały związane z przebiegiem reakcji chemicznych w podukładach  $\alpha$  i  $\beta$ .

Uwaga: Szybkości reakcji  $I_l^\alpha$  oraz  $I_l^\beta$  odnoszą się do całych podukładów, a nie do jednostek objętości, jak w układach ciągłych.

W porównaniu z układami ciągłymi brak jest udziału związanego z rozpraszaniem energii wywołanym przez lepkość. Nie występuje więc tensor ciśnienia  $\tilde{\pi}$  i gradient szybkości  $Grad \mathbf{v}$ .

Warto zwrócić uwagę na to, że w przypadku układów nieciągłych zamiast wielkości właściwych można posługiwać się wielkościami molowymi, pamiętając, że:  $dm_i = M_i dn_i$ ; oraz  $\underline{\mu}_i = \bar{\mu}_i M_i$  ( $n_i$ ,  $M_i$  oraz  $\mu_i$  oznaczają odpowiednio: liczbę moli składnika, jego masę molową oraz molowy potencjał chemiczny).

## 1.5. RÓWNANIA FENOMENOLOGICZNE

### 1.5.1. OGÓLNA POSTAĆ ŹRÓDŁA ENTROPII

W ostatnim rozdziale przedstawiony był tok wyprowadzenia równań na źródło entropii za pomocą równań bilansu masy, pędu i energii wewnętrznej. Źródło to, zarówno dla układów ciągłych jak i nieciągłych, jest reprezentowane przez sumę iloczynów bodźców i wywołanych nimi przepływów. Warto poznać również wyprowadzenie ogólnej postaci źródła entropii, po-

mocne w ścisłym sprecyzowaniu równań definiujących poszczególne przepływy, tzw. równań fenomenologicznych [13,14 ];

Oznaczmy entropię jednostki objętości układu ciągłego literą  $S$ . Entropia jako funkcja stanu zależy od aktualnych wartości parametrów stanu  $A_i$  (gdzie  $i = 1, 2, \dots, n$ ), tzn.:

$$S = S(A_1, A_2, A_3, \dots, A_n) \quad . \quad 1.113.$$

Oznaczmy wartość entropii w stanie równowagi przez  $S^o$ . Możemy wtedy zapisać, że:

$$S^o = S^o(A_1^o, A_2^o, A_3^o, \dots, A_n^o) \quad 1.114.$$

gdzie  $A_i^o$  oznaczają wartości odpowiednich parametrów w stanie równowagi.

Różnica  $S - S^o$ , którą oznaczmy jako  $\sigma^*$  jest zatem (w danym momencie) funkcją odchylenia parametrów stanu od ich wartości równowagowych, czyli:

$$S - S^o \equiv \sigma^* = \sigma^*(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n) \quad , \quad 1.115.$$

gdzie  $\alpha_i$  oznaczają odchylenia poszczególnych parametrów.

Zależność funkcjonalną zmian entropii wraz ze zmianą parametrów układu można przedstawić za pomocą szeregu Taylora dla funkcji wielu zmiennych.

Zgodnie z nim:

$$S - S^o = \sum_i^n \left( \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \right)^o \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_k^n \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i \partial \alpha_k} \right)^o \alpha_i \alpha_k + \dots \quad 1.116.$$

gdzie:  $\alpha_i, \dots, \alpha_k$  oznaczają wymienione wyżej odchylenia parametrów, natomiast

$i$  oraz  $k$  numerują odchylenia, przy czym liczby odchylenia zmieniają się od 1 do  $n$ .

Kolejne wyrazy szeregu Taylora zostały pominięte, co jest słuszne przy założeniu, że odchylenia są niewielkie. Oznacza to, że dalsze wnioski dotyczą tylko układów niezbyt odległych od stanu równowagi. Zastrzeżenie to jest zgodne z już poznanymi ograniczeniami liniowej termodynamiki nierównowagowej.

Jak wiemy, entropia układów nierównowagowych podczas ich rozwoju rośnie wraz z przebiegiem czasu do wartości maksymalnej osiągananej w stanie równowagi. Oznacza to, że w stanie równowagi:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \right)^o = 0 \quad . \quad 1.117.$$

Wobec tego 1.116 przyjmuje postać:

$$S - S^o = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_k^n \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i \partial \alpha_k} \right)^o \alpha_i \alpha_k \quad , \quad 1.118.$$

albo: 
$$\sigma^* = S - S^o = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_k^n q_{ik} \alpha_i \alpha_k \quad , \quad 1.119.$$

gdzie: 
$$q_{ik} = \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i \partial \alpha_k} \right)^o \quad . \quad 1.120.$$

Interesująca nas zmiana czasowa przyrostu entropii jest po prostu różniczką  $\sigma^*$  po czasie; Jest więc źródłem entropii  $\sigma$ . Wobec tego źródło entropii wyznaczmy przez różniczkowanie równania 1.119.

Zauważmy, że wyrazy  $q_{ik}$  jako dotyczące równowagi są wielkościami stałymi, zatem  $\sigma$  jest tylko funkcją parametrów  $\alpha_i$  oraz  $\alpha_k$ . Wobec tego zgodnie z zasadą różniczkowania iloczynu otrzymujemy:

$$\sigma = \frac{\partial \sigma^*}{\partial t} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_k^n q_{ik} \left[ \alpha_k \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \alpha_i \frac{\partial \alpha_k}{\partial t} \right] \quad . \quad 1.121.$$

Ponieważ jednak  $i$  oraz  $k$  przybierają te same wartości od 1 do  $n$ , więc ostatnie równanie sprowadza się do wyrażenia:

$$\sigma = -\sum_i^n \sum_k^n q_{ik} \alpha_k \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \quad . \quad 1.122.$$

Wróćmy obecnie do wyrażenia na  $\sigma^*$  (1.119) i rozpiszmy je na sumę po  $k$ . Otrzymamy wtedy:

$$\sigma^* = -\frac{1}{2} \left( \sum_i \alpha_i \alpha_i q_{ii} + \alpha_1 \alpha_{21} (q_{12} + q_{21}) + \alpha_1 \alpha_3 (q_{13} + q_{31}) + \dots + \alpha_1 \alpha_n (q_{1n} + q_{n1}) \right) \quad . \quad 1.123.$$

Jednakże ponieważ pochodne mieszane  $q_{ik}$  oraz  $q_{ki}$  są sobie równe, więc

$$\sigma^* = -\frac{1}{2} \left( \sum_i \alpha_i^2 q_{ii} + \sum_{k \neq i} 2 \alpha_i \alpha_k q_{ik} \right) \quad . \quad 1.124.$$

Możemy obecnie przedstawić pochodną ostatniego wyrażenia po  $\alpha_i$ , mianowicie:

$$\left( \frac{\partial \sigma^*}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha_{j \neq i}} = -\frac{1}{2} \left( 2 \sum_i \alpha_i q_{ii} + 2 \sum_{k \neq i} \alpha_k q_{ik} \right) \quad , \quad 1.125.$$

gdzie  $j$  należy do przedziału  $i$  od 1 do  $n$ ,

równą ostatecznie:

$$\left( \frac{\partial \sigma^*}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha_{j \neq i}} = - \sum_{k=1}^n \alpha_k q_{ik} \quad . \quad 1.126.$$

Otrzymana pochodna ma ściśle określony sens fizyczny. Reprezentuje ona zmianę entropii wywołaną różną od zera wartością odchylenia danego parametru od wartości równowagowej. Ma zatem sens bodźca termodynamicznego - jest bowiem przyczyną nieodwracalnej zmiany układu w kierunku równowagi. Wielkość tę oznaczmy przez  $X_i$ , otrzymując:

$$X_i = - \sum_{k=1}^n \alpha_k q_{ik} \quad . \quad 1.127.$$

Podstawienie tej wielkości do 1.122 prowadzi do wyrażenia na źródło entropii o postaci:

$$\sigma = \sum_i X_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad . \quad 1.128.$$

Po wprowadzeniu kolejnego oznaczenia, które ma sens przepływu wielkości  $i$ :

$$J_i = \frac{d\alpha_i}{dt} \quad 1.129.$$

otrzymamy znaną już postać źródła entropii jako sumy iloczynów przepływów i bodźców:

$$\sigma = \sum_i X_i J_i \quad . \quad 1.130.$$

Wielkości:  $X_i$  oraz  $J_i$  oznaczają tzw. uogólnione bodźce i przepływy, nie uwzględniające ich charakteru tensorowego.

### 1.5.2. WSPÓLZALEŻNOŚĆ PRZEPLÝWÓW I BODŻCÓW

Według definicji (1.127) bodziec termodynamiczny  $\mathbf{X}_i$  wywołujący przepływ  $\mathbf{J}_i$  jest złożony z sumy udziałów wnoszonych przez odchylenie parametru  $A_i$  oraz pozostałych parametrów  $A_{k \neq i}$  od wartości równowagowej. Można zatem zauważyć, że przepływ  $\mathbf{J}_i$  jest wielkością sumaryczną utworzoną z udziałów wywoływanych przez wszystkie odchylenia.

Każdy przepływ  $\mathbf{J}_i$  jako funkcja wszystkich odchyleń jest tym samym funkcją wszystkich bodźców, tzn.

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_i(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_i, \dots, \mathbf{X}_n) \quad . \quad 1.131.$$

W rozwinięciu szczegółowym  $\mathbf{J}_i$  winien występować wyraz reprezentujący bezpośrednio oddziaływanie  $\alpha_i$  na przepływ wielkości  $i$  (współczynnik  $q_{ii}$ ) oraz dalsze składniki reprezentujące oddziaływania odchylenia  $\alpha_k$  z przepływem "i" (współczynnik  $q_{ik}$ ). Ponieważ przy

zastosowaniu twierdzenia Taylora założyliśmy, że wszystkie odchylenia są niewielkie, więc uzasadnione jest kolejne założenie, że każdy człon przepływu  $\mathbf{J}_i$  może być reprezentowany tylko przez pierwszy - liniowy składnik zależności funkcyjnej przepływu od danego bodźca, a wyrazy wyższych rzędów można pominąć.

Wobec powyższego równania przepływu poszczególnych wielkości przedstawimy jako układ równań liniowych, nazywanych **fenomenologicznymi równaniami przepływów** o postaci:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= L_{11}\mathbf{X}_1 + L_{12}\mathbf{X}_2 + \dots + L_{1n}\mathbf{X}_n \\ \mathbf{J}_2 &= L_{21}\mathbf{X}_1 + L_{22}\mathbf{X}_2 + \dots + L_{2n}\mathbf{X}_n \\ &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \mathbf{J}_n &= L_{n1}\mathbf{X}_1 + L_{n2}\mathbf{X}_2 + \dots + L_{nn}\mathbf{X}_n \end{aligned} \quad 1.132.$$

gdzie:  $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2, \dots, \mathbf{J}_n$  oznaczają przepływy,

$\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_n$  - bodźce termodynamiczne,

$L_{ii}$  oraz  $L_{ik}$  - **fenomenologiczne współczynniki przepływu**.

Cały zespół powyższych równań można zastąpić jednym równaniem tensorowym:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \mathbf{J}_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{J}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdot & \cdot & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdot & \cdot & L_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdot & \cdot & L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_1 \\ \mathbf{X}_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{X}_n \end{pmatrix} \quad 1.133.$$

Jak widać, współczynniki fenomenologiczne tworzą n-wymiarową macierz kwadratową:

$$\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdot & \cdot & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdot & \cdot & L_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdot & \cdot & L_{nn} \end{pmatrix} \quad 1.134.$$



Wyrazy diagonalne  $L_{ii}$  reprezentują bezpośredni wpływ bodźca  $\mathbf{X}_i$  na kreowanie przepływu wielkości  $i$ . Reprezentują zatem **procesy proste**. Wyrazy nediagonalne  $L_{ik}$  reprezentują natomiast **procesy krzyżowe**, gdyż odzwierciedlają wpływ bodźca  $X_k$  na kreowanie przepływu wielkości  $i$ .

Analogicznie do powyższych równań przepływu, które zapiszemy ogólnie jako:

$$\mathbf{J}_i = \sum_k^n L_{ik} \mathbf{X}_k \quad 1.135.$$

definiuje się tzw. **fenomenologiczne równania bodźców** (sił), o ogólnej postaci:

$$\mathbf{X}_i = \sum_k^n R_{ik} \mathbf{J}_k \quad 1.136.$$

Współczynniki  $R_{ik}$  są nazywane **fenomenologicznymi współczynnikami oporu**.

Wzajemna relacja pomiędzy obydwooma rodzajami współczynników fenomenologicznych jest następująca:

$R_{ik} = \frac{A_{ik}}{L}$ , gdzie  $A_{ik}$  oznacza odpowiednie dopełnienie algebraiczne macierzy współczynni-

ków  $L_{ik}$ , natomiast  $L$  oznacza jej wyznacznik  $|L_{ik}|$ .

Nazwy współczynników fenomenologicznych przepływu i oporu wprowadzono z powodu analogii do równania Ohma; Np. według 1.136. przy założeniu, że:  $k = i$  oraz  $R_{ik} = 0$  otrzymujemy:  $\mathbf{X}_i = R_{ii} \mathbf{J}_i$ , wobec czego  $\mathbf{X}_i$  jest odpowiednikiem napięcia,  $\mathbf{J}_i$  - natężenia prądu elektrycznego  $I$ , natomiast  $R_{ii}$  - oporu. Podobnie, przekształcone równanie Ohma o postaci  $I = (1/R)U$  jest analogiczne do równania 1.135. przy założeniu, że  $k = i$  oraz  $L_{ik} = 0$ ; Współczynnik  $L_{ii} = 1/R_{ii}$  jest obecnie odpowiednikiem przewodnictwa ( $U$  oznacza napięcie).

Z powyższego wynika, że równanie Ohma oraz inne liniowe równania, takie jak prawo Fouriera, Newtona, Ficka mają charakter przybliżony i reprezentują ściśle jedynie takie układy, w których oddziaływania wzajemne nie występują lub mogą być pominięte.

### 1.5.3. WŁAŚCIWOŚCI WSPÓŁCZYNNIKÓW FENOMENOLOGICZNYCH

#### 1.5.3.1. Współczynniki fenomenologiczne jako funkcje lokalnych parametrów stanu

Z uwagi na założoną liniowość równań fenomenologicznych współczynniki przepływu nie mogą zależeć od bodźców, natomiast współczynniki oporu nie mogą zależeć od przepływów. Oznacza to, że:

$$\frac{\partial L_{ik}}{\partial \mathbf{X}_k} = 0 \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial R_{ik}}{\partial \mathbf{J}_k} = 0 \quad . \quad 1.137.$$

Współczynniki  $L_{ik}$  oraz  $R_{ik}$  reprezentują właściwości układu i są funkcjami lokalnych wartości parametrów stanu, co oznacza, że ich wartości liczbowe są funkcjami parametrów, czyli:

$$L_{ik} = L_{ik}(T, p, y_i) \quad 1.138.$$

oraz 
$$R_{ik} = R_{ik}(T, p, y_i) \quad , \quad 1.139.$$

gdzie:  $T, p, y_i$  oznaczają odpowiednio temperaturę, ciśnienie oraz stężenie składnika  $i$  (w ułamkach wagowych).

Ścisła liniowość równań fenomenologicznych wymaga jednak, aby wartości współczynników nie zależały od zmian parametrów. Zatem pochodne współczynników po zmianach parametrów winne być równe zeru, tzn.

$$\frac{\partial L_{ik}}{\partial T} = \frac{\partial L_{ik}}{\partial p} = \frac{\partial L_{ik}}{\partial y_i} = 0 \quad . \quad 1.140.$$

W układach izotropowych współczynniki fenomenologiczne są wielkościami skalar-nymi. Ustalenie zależności współczynników od lokalnych wartości poszczególnych parametrów układu jest zwykle zadaniem złożonym z uwagi na czasochłonność pomiarów i wymaganą dokładność oznaczeń. Zależności takie były jednak wyznaczane wielokrotnie, a ich zmiany, np. wraz z położeniem w układzie, są ściśle związane ze strukturą układu.

#### 1.5.3.2. Relacje przemienności Onsagera

W poprzedzającym tekście wykazano, że w nieodwracalnej zmianie układu uczestniczą efekty proste oraz efekty krzyżowe reprezentowane w układzie równań fenomenologicznych odpowiednio przez wyrazy ze współczynnikami diagonalnymi i niediagonalnymi.

Znaczny postęp termodynamiki nierównowagowej datuje się od upowszechnienia się prawidłowości wyprowadzonej przez Onsagera (1931) stwierdzającej, że odpowiadające sobie nediagonalne współczynniki fenomenologiczne są równe, tzn.

$$L_{ik} = L_{ki} \quad . \quad 1.141.$$

Ostatnia równość nosi nazwę relacji przemienności Onsagera.

Z relacji powyższej wynika, że macierz współczynników fenomenologicznych (1.134) jest macierzą symetryczną o postaci:

$$\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & L_{1n} \\ L_{12} & L_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & L_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ L_{1n} & L_{2n} & \cdot & \cdot & \cdot & L_{nn} \end{pmatrix} \quad . \quad 1.142.$$

Liczba niezależnych wartości współczynników w takiej macierzy nie wynosi  $n^2$ , lecz jest zredukowana do  $(n^2 + n)/2$ . Oznacza to istotną redukcję doświadczeń niezbędnych do wyznaczenia wszystkich współczynników. Np. w przypadku układu z trzema wielkościami, tzn. dla  $n=3$  liczba niezależnych oznaczeń wynosi nie 9, lecz 6, a już w przypadku, gdy  $n=5$ , liczba takich oznaczeń spada z 25 do 15.

Jak już wiemy, efekty krzyżowe  $L_{ik}\mathbf{X}_k$  oraz  $L_{ki}\mathbf{X}_i$  reprezentują zawsze oddziaływania wzajemne pomiędzy wielkościami znakowanymi indeksami  $i$  oraz  $k$ . Ich sens fizyczny rozpatrzmy za pomocą następującego rozumowania.

Niech np. wielkość  $k$  oznacza temperaturę, natomiast  $i$  - składnik układu. Bodziec termodynamiczny  $\mathbf{X}_k$ , którym jest ujemny gradient temperatury (1.197a), wywołuje część przepływu składnika ( $\mathbf{J}_i$ ), równą  $L_{ik}\mathbf{X}_k$ . Jednocześnie bodziec związany ze składnikiem, tzn. izotermiczny gradient potencjału chemicznego tego składnika wywołuje część całkowitego przepływu ciepła ( $\mathbf{J}_q$ ), równą  $L_{ki}\mathbf{X}_i$ .

Efekty takie występują w układzie wieloskładnikowym, w którym wywołujemy stałą różnicę temperatury. Pojawia się w nim tzw. termodyfuzja (efekt Soreta) - proces związany z przepływem ciepła i prowadzący do powstania zróżnicowania stężeń. Jeśli natomiast, w tym samym układzie, wywołamy stałą różnicę stężeń, to skutkiem powstałego jednocześnie przepływu ciepła jest powstanie różnicy temperatur (tzw. efekt Dufoura).

Równie znane jest występowanie efektów krzyżowych w układzie nieciągłym złożonym z dwóch przewodników metalicznych połączonych spoinami, czyli w tzw. termoparze. Polegają one na wzajemnym oddziaływaniu pomiędzy przepływem ciepła i przepływem prądu elektrycznego. W termoparze powstaje siła elektromotoryczna (wytwarza się różnica potencjałów na spoinach), gdy poszczególne spoiny umieścimy w różnych temperaturach. Oznacza to, że przepływ ciepła pod wpływem  $\Delta T$  wywołuje powstawanie  $\Delta\Phi$  (tzw. efekt Seebecka). Można też zaobserwować efekt odwrotny; gdy wywołamy przepływ prądu przez przyłożenie zewnętrznej różnicy potencjałów do spoin, to spowoduje to powstanie różnicy temperatur między spoinami (efekt Peltiera). Między obydwoema efektami istnieje ścisła zależność. Jej przejawem jest właśnie równość współczynników niediagonalnych  $L_{qI}$  oraz  $L_{Iq}$  układu równań fenomenologicznych reprezentujących przepływy w układzie:

$$\mathbf{J}_q = L_{qq}\Delta T + L_{qI}\Delta\Phi \quad 1.143.$$

$$\mathbf{I} = L_{Iq}\Delta T + L_{II}\Delta\Phi$$

gdzie:  $\Delta T$  oraz  $\Delta\Phi$  oznaczają bodźce termodynamiczne związane z temperaturą i z potencjałem elektrycznym.

Istnienie efektów krzyżowych jest regułą, a słuszność relacji Onsagera była wielokrotnie potwierdzona doświadczalnie. Relacje te można udowodnić za pomocą rozważań statystycznych [np.16].

### 1.5.3.3. Ograniczenia efektów krzyżowych - wzajemna relacja między współczynnikami fenomenologicznymi

Jak już wiemy, efekty krzyżowe istnieją niejako obok efektów prostych "produkujących" entropię. W przytoczonym wyżej układzie z termodyfuzją procesem wywołującym nieodwracalną zmianę układu jest przepływ ciepła. Powoduje on jednocześnie powstanie różnicy stężeń składników jako efekt krzyżowy, wprowadzając uporządkowanie w rozkładzie składników w pierwotnie jednorodnym układzie. Zatem efekt ten obniża entropię. Z tego względu taki efekt krzyżowy musi być wyraźnie ograniczony co do swojej wielkości. Wpływ efektów krzyżowych obniżających entropię układu nie może bowiem przewyższać wzrostu entropii, jaki wywołują efekty proste.

Ograniczenie wielkości efektów krzyżowych poznamy poprzez następujące rozważanie: źródło entropii w układach nierównowagowych jest zawsze dodatnie i maleje do zera w stanie równowagi.

Stąd, zgodnie z II. zasadą termodynamiki:

$$\sigma = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i \geq 0 \quad . \quad 1.144.$$

Podstawiając za przepływy  $\mathbf{J}_i$  ich równania fenomenologiczne (wg 1.135) otrzymujemy:

$$\sigma = \sum_i^n \sum_k^n L_{ik} \mathbf{X}_k \mathbf{X}_i \geq 0 \quad , \quad 1.145.$$

albo w zapisie tensorowym:

$$\left| \begin{array}{cccc} \mathbf{X}_1 & \mathbf{X}_2 & \dots & \mathbf{X}_n \end{array} \right| \left| \begin{array}{cccc} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ L_{12} & L_{22} & \dots & L_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ L_{1n} & L_{2n} & \dots & L_{nn} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \mathbf{X}_1 \\ \mathbf{X}_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{X}_n \end{array} \right| \geq 0 \quad . \quad 1.146.$$

**Uwaga:** Macierz współczynników została napisana jako symetryczna, zgodnie z relacjami przemienności Onsagera.

Warunkiem słuszności równania 1.146 jest nieujemna macierz współczynników fenomenologicznych. Jest to spełnione wówczas, gdy wszystkie współczynniki diagonalne oraz wszystkie minory główne macierzy są nieujemne, tzn.

$$L_{ii} \geq 0 \quad 1.147.$$

oraz 
$$L_{ii} L_{kk} - L_{ik}^2 \geq 0 \quad . \quad 1.148.$$

Fenomenologiczne współczynniki oporu  $R_{ii}$  oraz  $R_{ik}$  wykazują analogiczne właściwości, jak wyżej przedstawione współczynniki przepływu. (Sens fizyczny tych współczynników został omówiony w p. 3.1.8.)

#### 1.5.3.4. Transformacja bodźców i przepływów - niezmienniczość źródła entropii

W równaniach na źródło entropii występują ściśle zdefiniowane bodźce, np. bodźce przepływu składników, zdefiniowane równaniem 1.97b. Tak zdefiniowane bodźce można było jednak rozbić na dwa składniki (1.99), z których jeden został włączony do bodźca przepływu ciepła. W efekcie otrzymaliśmy równanie na źródło entropii z "nowymi" parami bodźców i

przepływów (1.103). Dokonaliśmy tym samym przekształcenia równania na źródło entropii z 1.98 na 1.103. Postępowanie takie jest zgodne z następującą relacją:

$$\sigma = \sum_i^n \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i = \sum_i^n \mathbf{J}'_i \cdot \mathbf{X}'_i \quad 1.149.$$

wyrażającą tzw. **warunek niezmienniczości źródła entropii**.

Źródło entropii danego procesu może być zatem przedstawiane za pomocą dosyć dowolnie zdefiniowanych bodźców i odpowiadających im przepływów. O wyborze decydują najczęściej możliwości pomiarowe. Każda zmiana w jednym zestawie bodźców i przepływów musi jednak spowodować odpowiednią zmianę w nowym zestawie, tak by wartość źródła entropii była zachowana. W wyborze nowych definicji należy utrzymać niezależność przepływów, gdyż tylko wtedy są zachowane relacje przemienności Onsagera i macierz współczynników fenomenologicznych pozostaje symetryczna. Przykłady transformacji bodźców i przepływów można spotkać w dalszym tekście w trakcie opisu konkretnych układów nierównowagowych.

#### 1.5.4. ZASADA SYMETRII CURIE

Do tej pory poznaliśmy przykłady efektów krzyżowych pomiędzy wielkościami o charakterze wektorów. Powstaje jednak pytanie, czy podobne efekty mogą powstawać między wielkościami o dowolnym charakterze? Wydaje się oczywiste, że wielkość wektorowa może wywołać inną wielkość wektorową. Podobnie, np. wzrost wielkości skalarnej może wywoływać zmianę innej wielkości skalarnej. Sprzęganie się wielkości o tym samym charakterze tensorowym jest więc zrozumiałe.

Inaczej jest w przypadku zmian dwóch wielkości o różnym charakterze tensorowym, np. skalarnej i wektorowej. Wzrost stężenia składnika wywołany jego powstawaniem w reakcji chemicznej (zarówno stężenia jak i powinowactwo chemiczne reakcji są wielkościami skalarными) nie może spowodować jego ruchu w określonym kierunku, tzn. nie może wywołać (wektora) przepływu. Byłoby to możliwe jedynie w układzie anizotropowym. Omawiany wyżej problem powstawania efektów krzyżowych został przedstawiony w tzw. **zasadzie symetrii Curie**: W ośrodkach izotropowych mogą się ze sobą sprzęgać tylko takie wielkości, które wykazują taki sam charakter tensorowy.

Efekty krzyżowe mogą występować również wtedy, gdy rzędy tensorowe dwóch wielkości ( bodźca i przepływu) różnią się o dwa. Jest zatem możliwe sprzęganie się, np. tensora

drugiego rzędu z wielkością skalarną (tensor zerowego rzędu). Prawidłowość ta jest zrozumiała, gdyż jak wiemy, np. całkowity tensor ciśnienia w płynnych ośrodkach izotropowych jest w istocie złożony z części tensorowej (lepkości) oraz skalarnej, tj. ciśnienia.

## 1.6. STANY STACJONARNE

### 1.6.1. DEFINICJE

Układ nierównowagowy znajduje się w tzw. stanie stacjonarnym, gdy przebiegające w nim procesy charakteryzują się stałą produkcją entropii. Oznacza to, że źródło entropii jest niezależne od czasu, czyli:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0 \quad 1.149.$$

i jednocześnie:

$$\frac{\partial \mathbf{X}_i}{\partial t} = 0 \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial \mathbf{J}_i}{\partial t} = 0 \quad . \quad 1.150.$$

Układ zamknięty zmienia się zawsze od stanu początkowego do stanu równowagi, w którym zanikają wszystkie bodźce termodynamiczne, czyli jednocześnie źródło entropii jest równe zero. Stąd, stan równowagi można uznać za specyficzny stan stacjonarny (gdyż  $\sigma = 0 = \text{const}$ ), nazywany stanem stacjonarnym zerowego rzędu.

W układach otwartych, typowych dla układów nieodwracalnych, najprostszy stan stacjonarny uzyskujemy wtedy, gdy jeden bodziec termodynamiczny jest utrzymywany na stałym poziomie. Charakterystyczne właściwości takiego układu nierównowagowego można przedstawić następująco;

Jeśli stan stacjonarny został wywołany przez utrzymywanie stałej wartości bodźca  $\mathbf{X}_i$ , to:

$$\mathbf{X}_i \neq 0 \quad , \quad \mathbf{J}_i \neq 0 \quad , \quad \frac{\partial \mathbf{X}_i}{\partial t} = 0 \quad , \quad \sigma > 0 \quad , \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0 \quad , \quad 1.151.$$

i jednocześnie:

$$\mathbf{X}_{j \neq i} \neq 0 \quad , \quad \text{lecz wszystkie} \quad \mathbf{J}_{j \neq i} = 0 \quad . \quad 1.152.$$

Uzasadnienie ostatnich dwóch właściwości zostanie przedstawione w następnym punkcie.

W układach, w których jest utrzymywana stała wartość dwóch, trzech albo większej liczby bodźców termodynamicznych utrzymują się stany stacjonarne nazywane odpowiednio stanami stacjonarnymi drugiego, trzeciego i wyższych rzędów.

Warto zwrócić uwagę na istotne, choć oczywiste zastrzeżenie co do budowy układów nierównowagowych w stanach stacjonarnych. Na podstawie ogólnego równania bilansu entropii (dla jednostki objętości) w układach ciągłych ( równanie podane już jako 1.63.):

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\operatorname{div}\mathbf{J}_{\rho s} + \sigma_{\rho s} \quad , \quad 1.153.$$

po uwzględnieniu warunku stacjonarności procesu:  $\partial\sigma/\partial t = 0$ , stwierdzamy, że:

$$\operatorname{div}\mathbf{J}_s = \sigma_s \quad . \quad 1.154.$$

Ponieważ  $\sigma_s$  jest wielkością stałą i dodatnią, zatem dywergencja przepływu entropii jest również dodatnia. Jest to możliwe tylko wtedy gdy zachodzi stała wymiana entropii z otoczeniem. W przeciwnym przypadku  $\operatorname{div}\mathbf{J}_s$  i tym samym również  $\sigma_s$  stanie się równa zero, i układ osiągnie stan równowagi termodynamicznej. Stacjonarny układ nierównowagowy musi zatem być układem otwartym.

## 1.6.2. PRODUKCJA ENTROPII W STANIE STACJONARNYM

### 1.6.2.1. Minimalna produkcja entropii w stanie stacjonarnym I rzędu

Właściwości stanu stacjonarnego podane w równaniach 1.150 i 1.151 wiążą się ściśle z wielkością produkcji entropii, czyli ze źródłem entropii. Produkcję tę poznamy wpieryw na przykładzie prostego układu ciągłego, w którym istnieją dwie niezależne wielkości 1 oraz 2. Istnieją zatem dwa niezależne bodźce  $\mathbf{X}_1$  oraz  $\mathbf{X}_2$  i dwa odpowiadające im przepływy  $\mathbf{J}_1$  oraz  $\mathbf{J}_2$ . Wobec tego można sformułować dwa równania fenomenologiczne:

$$\mathbf{J}_1 = L_{11}\mathbf{X}_1 + L_{12}\mathbf{X}_2 \quad 1.155.$$

$$\mathbf{J}_2 = L_{12}\mathbf{X}_1 + L_{22}\mathbf{X}_2$$

(W równaniach zostały uwzględnione relacje przemienności Onsagera.)

Źródło entropii jest sumą iloczynów bodźców i przepływów, tzn.

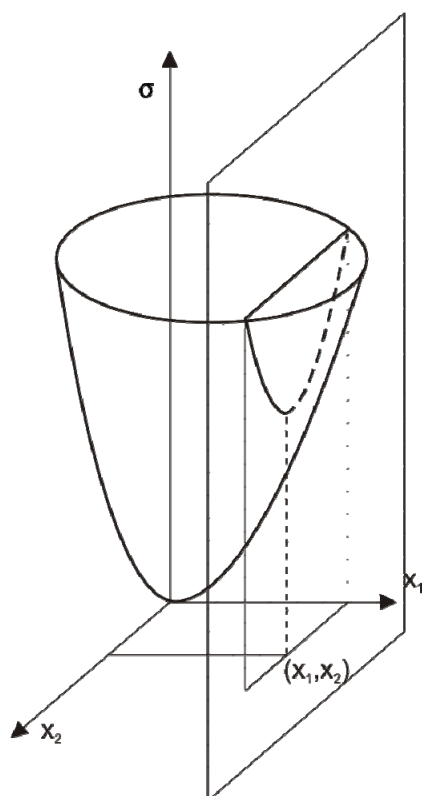
$$\sigma = \mathbf{J}_1\mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2\mathbf{X}_2 > 0 \quad . \quad 1.156.$$



Po podstawieniu przepływów 1.155 przyjmuje ono postać:

$$\sigma = L_{11}\mathbf{X}_1^2 + 2L_{12}\mathbf{X}_1\mathbf{X}_2 + L_{22}\mathbf{X}_2^2 \quad . \quad 1.157.$$

Ostatnie wyrażenie prezentuje dodatnią, trójwymiarową parabolę ze zmiennymi niezależnymi  $\mathbf{X}_1$  oraz  $\mathbf{X}_2$ . Wykres takiej paraboli został przedstawiony na rys.1.2.



Rys. 1.2.  
Entropia układu z dwoma bodźcami termodynamicznymi.

Niech układ osiągnie stan stacjonarny w wyniku utrzymywania stałej wartości bodźca  $\mathbf{X}_1$ . W układzie ustali się wtedy samorzutnie ściśle określone, niejednorodne pole drugiej wielkości a równanie na źródło entropii (1.157) sprowadza się do zwykłej paraboli stanowiącej zależność  $\sigma$  od  $\mathbf{X}_2$ . Wykresem tej krzywej jest ślad przecięcia powierzchni  $\sigma = \sigma(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2)$  płaszczyzną przechodzącą przez  $\mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_{1_{stacjon.}}$ . Jest nim dodatnia parabola, co wynika z faktu, że fenomenologiczne współczynniki diagonalne są dodatnie. W jej minimum pierwsza pochodna po  $\mathbf{X}_2$  jest równa zero;

Zatem:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{X}_2} = 2L_{22}\mathbf{X}_2 + 2L_{12}\mathbf{X}_{1_{stacjon.}} = 0 \quad . \quad 1.158.$$

Uwzględnienie równania przepływu  $\mathbf{J}_2$  (z 1.155) prowadzi więc do stwierdzenia, że

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{X}_2} = 2\mathbf{J}_2 = 0 \quad \text{czyli} \quad \mathbf{J}_2 = 0 \quad . \quad 1.159.$$

W stanie stacjonarnym przepływ wielkości nie sprzężonej z bodźcem utrzymywanym na stałym poziomie  $\mathbf{J}_2$  jest zatem równy zeru, pomimo niezerowej wartości bodźca  $\mathbf{X}_2$ .

Wyżej opisany przypadek stanu stacjonarnego występuje, np. w wspomnianym już układzie dwuskładnikowym z termodyfuzją. Bodźcem wywołującym stan stacjonarny jest  $\mathbf{X}_q$  reprezentujący niejednorodność pola temperatury. Jeśli w stanie początkowym układ był jednorodną mieszaniną obydwu składników, to zmiana entropii od momentu utworzenia pola temperatury do ustalenia się stanu stacjonarnego jest reprezentowana przez lewą część wykresu:  $\sigma = \sigma(\mathbf{X}_2)$  na Rys.1.2. ( $\mathbf{X}_q$  jest bodźcem przepływu ciepła i odpowiada bodźcowi  $\mathbf{X}_1$ , natomiast bodziec  $\mathbf{X}_2$  reprezentuje obecnie bodziec dyfuzyjnego przepływu składnika 2-giego.) Początkowy spadek źródła entropii jest oczywisty, gdyż przepływ ciepła (produkujący entropię) wywołuje jednocześnie powstawanie niejednorodnego pola stężeń ( $\mathbf{X}_2$  rośnie), co jest jednoznaczne z przebiegiem niesamorzutnego procesu obniżającego źródło entropii.

W miarę wzrostu  $\mathbf{X}_2$  pojawia się jednak odwrotny efekt. Jest nim samorzutne, dyfuzyjne wyrównywanie stężenia z dodatnią produkcją entropii. Spadek entropii jest zatem wstrzymywany i źródło entropii osiąga stałą wartość minimalną  $\sigma_{stacjon}$ . Obok początkowego, "wymuszonego" przepływu składnika pojawił się (jednocześnie) przeciwnie skierowany samorzutny przepływ tego składnika, a w stanie stacjonarnym doszło do ich całkowitej kompensacji. Z tego względu sumaryczny przepływ składnika 2 zanika, tzn.  $\mathbf{J}_2 = 0$ .

Podobnie można uzasadnić rozwój czasowy układu od stanu początkowego z wysoką wartością  $\mathbf{X}_2$ . Całkowitą zmianę entropii reprezentuje teraz prawa część paraboli na Rys.1.2. Widać więc, że niezależnie od początkowej wartości  $\mathbf{X}_2$  w stanie stacjonarnym ustala się określona stała wartość bodźca  $\mathbf{X}_{2stacjon}$ . Wartość  $\mathbf{X}_{2stacjon}$  jest proporcjonalna do wartości bodźca  $\mathbf{X}_q$  wywołującego stan stacjonarny. Zależy poza tym od współczynników fenomenologicznych ( $L_{11}$  oraz  $L_{1q}$ ). Może ona być obliczona wg relacji wynikającej bezpośrednio z właściwości trójmianu kwadratowego 1.157. Mianowicie:

$$\mathbf{X}_2 = -\frac{L_{1q}}{L_{11}} \mathbf{X}_q \quad . \quad 1.160.$$

### 1.6.2.2. Stany stacjonarne wyższego rzędu

Rozpatrzmy obecnie układ ciągły, w którym występuje  $n$  niezależnych wielkości, takich jak np. temperatura, stężenia składników, potencjał elektryczny itp. Równania fenomenologiczne przepływu poszczególnych wielkości w takim układzie tworzą zatem  $n$  równań o ogólnej postaci:

$$\mathbf{J}_i = L_{ii} \mathbf{X}_i + \sum_{j \neq i}^n L_{ij} \mathbf{X}_j \quad . \quad 1.161.$$

Podstawienie powyższego równania do wyrażenia na źródło entropii ( 1.130) prowadzi do stwierdzenia, że:

$$\sigma = \sum_i^n L_{ii} \mathbf{X}_i^2 + 2 \sum_{j \neq i}^n L_{ij} \mathbf{X}_i \mathbf{X}_j > 0 \quad . \quad 1.162.$$

Niech stan stacjonarny w rozpatrywanym układzie jest wywołany przez ustalenie (stałych wartości) bodźców termodynamicznych związanych z  $k$  wielkościami, np.:  $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3, \dots, \mathbf{X}_k$ . Jak wiadomo, źródło entropii osiąga minimum, w którym pochodna źródła po bodźcu, np.  $\mathbf{X}_\lambda$  nie utrzymywanym na stałym poziomie, winna być równa zero. Wobec tego:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{X}_\lambda} = 2L_{\lambda\lambda} \mathbf{X}_\lambda + 2 \sum_{j \neq \lambda}^n L_{\lambda j} \mathbf{X}_j = 2\mathbf{J}_\lambda = 0 \quad , \quad 1.163.$$

przy czym:  $k+1 < \lambda < n$  .

Z ostatniego równania wynika ogólna prawidłowość, że w stanie stacjonarnym  $k$ -tego rzędu wszystkie przepływy, nie sprzężone z bodźcami utrzymywanymi na stałym poziomie, (tzn.  $J_\lambda$  ) zanikają. Jednocześnie produkcja entropii osiąga minimum.

Istotą stanu stacjonarnego jest zatem utrzymywanie stałej niejednorodnej struktury układu. Likwidacja stanu stacjonarnego przez wyzerowanie wywołujących go bodźców spowoduje samorzutny rozwój układu do stanu równowagi. Układ oddaje wtedy zmagazynowaną w nim energię otoczeniu.

### 1.6.3. STABILNOŚĆ STANU STACJONARNEGO

Jak wynika z ostatniego rozdziału, stan stacjonarny układu nierównowagowego wykazuje pewne analogie ze stanem równowagi.

Kryterium istnienia stanu równowagi jest zerowa produkcja entropii ( $\sigma = 0$ ). W przypadku stanu stacjonarnego kryterium takim jest natomiast stała (w czasie) produkcja entropii, tzn. zerowa wartość pierwszej pochodnej źródła entropii po czasie:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0 \quad . \quad 1.164.$$

Kolejna analogia obydwu stanów dotyczy ich stabilności [14,17]:

Wyobraźmy sobie układ w stanie stacjonarnym, w którym bodźce  $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_q$  są utrzymywane na stałym poziomie:  $\mathbf{X}_1^o, \mathbf{X}_2^o, \dots, \mathbf{X}_q^o$ , a pozostałe bodźce uzyskały również stałe wartości:  $\mathbf{X}_{q+1}^o, \mathbf{X}_{q+2}^o, \dots, \mathbf{X}_f^o$ . Zakładamy, że stan nierównowagowy układu może być opisany liniowymi równaniami fenomenologicznymi z niezależnymi współczynnikami fenomenologicznymi.

Dokonajmy teraz określonej, nieznaczącej zmiany (perturbacji) jednego z bodźców nie utrzymywanych na stałym poziomie, np.  $\mathbf{X}_l$  o wielkość  $\partial \mathbf{X}_l$  (gdzie:  $q < l < f$ ). Wywoła to zmianę dotychczasowej wartości przepływu  $\mathbf{J}_l^o$  do nowej wartości  $\mathbf{J}_l$ , równej:

$$\mathbf{J}_l = \mathbf{J}_l^o + L_{ll} \partial \mathbf{X}_l \quad . \quad 1.165.$$

Jak pamiętamy, w stanie stacjonarnym:

$$\mathbf{J}_l^o = \sum_n^f L_{ln} \mathbf{X}_n^o = 0 \quad , \quad 1.166.$$

wobec czego przepływ (1.165) wywołany perturbacją jest równy:

$$\mathbf{J}_l = L_{ll} \partial \mathbf{X}_l \quad . \quad 1.167.$$

Współczynnik diagonalny zapoczątkowanego procesu jest dodatni ( $L_{ll} > 0$ ), zatem pomnożenie ostatniego równania przez wartość perturbacji  $\partial \mathbf{X}_l$  prowadzi również do wartości dodatniej, czyli:

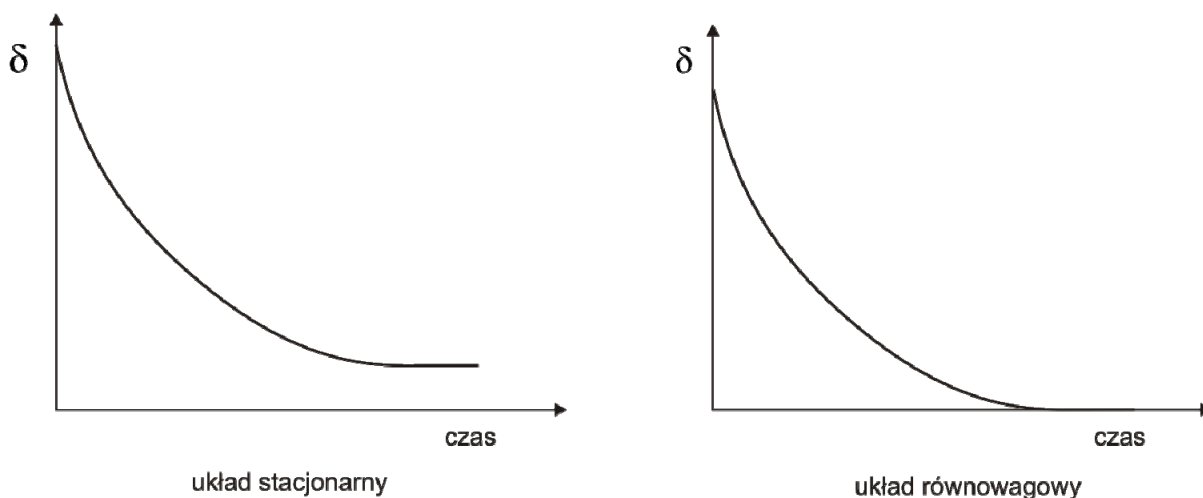
$$\mathbf{J}_l \partial \mathbf{X}_l = L_{ll} (\partial \mathbf{X}_l)^2 > 0 \quad . \quad 1.168.$$

Iloczyn przepływu  $\mathbf{J}_l$  oraz  $\partial \mathbf{X}_l$  jest zatem dodatnim źródłem entropii, wywołanym "zadziałaniem" tego bodźca. Widzimy przy tym, że przepływ  $\mathbf{J}_l$  wywołany perturbacją ma taki sam znak, co sama perturbacja. Zatem samorzutny proces spowodowany dodatnią perturbacją (np. dodaniem składnika  $l$ ), polega na powstaniu dodatniego przepływu tej wielkości, co oznacza jej wpływ poza układ. Odwrotna sytuacja powstaje przy zastosowaniu ujemnej

perturbacji. Tak więc, niezależnie znaku perturbacji układ wytrącony ze stanu stacjonarnego wraca samorzutnie do stanu pierwotnego.

Stan stacjonarny jest zatem stanem stabilnym, samoregenerującym się. Powyższa cecha jest analogiczna do reguły Le Chateliera - Browna, opisującej zachowanie się układów w stanach równowagi.

Zachowanie się układu stacjonarnego i równowagowego poddanych perturbacji zostało przedstawione schematycznie na rys. 1.3.



Rys. 1.3. Przebieg zmian wartości źródła entropii układów poddanych perturbacji.

Należy podkreślić, że przedstawiona właściwość dotyczy tylko układów niezbyt odległych od stanu równowagi. W układach dalekich od równowagi zakłócenie układu może doprowadzić go do zupełnie nowego stanu stacjonarnego, albo spowodować trwały "rozwój czasowy". Właściwości takich układów są opisywane obecnie przez zaawansowane teorie stanów dalekich od równowagi [6-9].

## 2. PROCESY TRANSPORTU W UKŁADACH CIĄGŁYCH BEZ REAKCJI CHEMICZNYCH

### 2.1. WPROWADZENIE

Rozpatrzmy obecnie procesy nierównowagowe w układach ciągłych bez reakcji chemicznych, w których można zaniedbać przepływy lepkościowe. W równaniach prezentujących

źródło entropii (1.103):  $\sigma = \frac{1}{T} \sum_i^n \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$  będą zatem wyszczególnione tylko udziały wywołane przepływami dyfuzyjnymi poszczególnych składników  $\mathbf{J}_i$  oraz przepływem ciepła zredukowanego  $\mathbf{J}_q$ . Zatem:

$$\sigma = \frac{1}{T} ( \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{X}'_1 + \mathbf{J}_2 \cdot \mathbf{X}'_2 + \dots + \mathbf{J}_n \cdot \mathbf{X}'_n ) \quad , \quad 2.1.$$

gdzie:  $n$  oznacza liczbę składników,

$\mathbf{X}'_i$  bodziec przepływu dyfuzyjnego składnika "i",

$\mathbf{X}_q$  bodziec przepływu ciepła.

Równanie 2.1 można przedstawić w bardziej zwartej formie jako:

$$\sigma = \frac{1}{T} ( \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_i^n \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i ) \quad . \quad 2.2.$$

Przepływy zachodzące w układzie tworzą natomiast układ równań fenomenologicznych złożony z przepływu ciepła:

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \mathbf{X}_q + \sum_i^n L_{qi} \mathbf{X}'_i \quad , \quad 2.3.$$

oraz  $n-1$  równań przepływów poszczególnych składników

$$\mathbf{J}_i = L_{iq} \mathbf{X}_q + \sum_i^n L_{ii} \mathbf{X}'_i \quad . \quad 2.4.$$

Powyższe równania składają się z przepływów prostych - ciepła i poszczególnych składników pod wpływem bodźców z nimi związanych oraz z przepływów krzyżowych wynikających ze sprzęgania się bodźców - cieplnego z dyfuzyjnymi.

Przyjęto następujące nazewnictwo:

- a) Przepływ ciepła wywołany związany z nim bodźcem  $\mathbf{X}_q$  nazywa się przewodzeniem ciepła.

- b) Przepływ ciepła wywołany sprzężonymi bodźcami przepływów dyfuzyjnych  $\mathbf{X}_i$ ,  
gdzie  $i=1,2,\dots,n-1$ , jest nazywany efektem Dufoura.
- c) Przepływ składnika "i" wywołany związanym z nim bodźcem  $\mathbf{X}_i$  jest nazywany dyfuzją.
- d) Przepływ składnika "i" wywołany sprzężonymi bodźcami  $\mathbf{X}'_{j \neq i}$  jest nazywany często dyfuzją sprzężoną.
- e) Przepływ składnika "i" wywołany sprzężonym bodźcem  $\mathbf{X}_q$  jest tzw. termodyfuzją.

## 2.2. PROCESY TRANSPORTU W CIĄGŁYCH UKŁADACH IZOTERMICZNYCH

W układzie jednorodnym cząsteczki podlegają nieuporządkowanym ruchom termicznym. Natomiast w układzie niejednorodnym, w którym istnieje określony gradient ich potencjału chemicznego, ruchy cząsteczek w kierunku malejącego potencjału przeważają nad ruchami w innych kierunkach. Z tego względu cząsteczki przemieszczają się do miejsc o mniejszym potencjale; przebiega tzw. proces dyfuzji prowadzący do wyrównywania potencjału chemicznego. Samorzutność dyfuzji wynika z dodatniej produkcji entropii podczas wyrównywania początkowej niejednorodności rozmieszczenia składników.

Zgodnie z już poznaną (1.104.) definicją bodźców przepływów dyfuzyjnych:

$$\mathbf{X}'_j = -(\text{grad } \bar{\mu}_j)_T + \mathbf{F}_j \quad , \quad 2.5.$$

przy czym izotermiczny gradient właściwego potencjału chemicznego składnika "j" (jest on funkcją ciśnienia i stężeń) można przedstawić jako sumę udziału ciśnieniowego i niezależnych udziałów stężeniowych, tzn.

$$(\text{grad } \bar{\mu}_j)_T = \left( \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial p} \right)_{T, n_i} \text{grad } p + \sum_{k=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial y_k} \right)_{T, p, y_{j \neq k}} \text{grad } y_k \quad 2.6.$$

gdzie:  $y_k$  oznacza stężenie składnika "k" w ułamkach masowych.

Ostatnie wyrażenie wynika z tego, że potencjał chemiczny składnika w roztworze wieloskładnikowym jest funkcją temperatury, ciśnienia i  $(n-1)$  niezależnych ułamków masowych składników. ( Przy  $n$  niezależnych składnikach istnieje jedynie  $(n-1)$  niezależnych stężeń,

gdyż wszystkie stężenia są związane równaniem:  $\sum_{i=1}^n y_i = 1$  .)

Zauważmy, że pochodna cząstkowa:

$$\left( \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \bar{V}_j \quad 2.7.$$

jest parcjalną objętością właściwą składnika  $j$ . (Wynika to bezpośrednio z właściwości entalpii swobodnej układu, według której różniczka cząstkowa entalpii swobodnej po ciśnieniu, przy stałej temperaturze, jest równa objętości układu.)

Zauważmy dalej, że:

$$\frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial y_k} = \frac{RT}{M_j} \frac{\partial \ln a_j}{\partial y_k}, \quad 2.8.$$

gdzież: 
$$\bar{\mu}_j = \bar{\mu}_j^o + \frac{RT}{M_j} \ln a_j \quad 2.9.$$

gdzie  $a_j$  oznacza aktywność składnika  $j$ .

Wobec powyższego 2.6 przybiera postać:

$$(\text{grad } \bar{\mu}_j)_T = \bar{V}_j \text{grad } p + \frac{RT}{M_j} \sum_{k=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \ln a_j}{\partial y_k} \right)_{T,p,y_{j \neq k}} \text{grad } y_k \quad 2.10.$$

Podstawiając 2.10 do 2.5 otrzymamy wyrażenie definiujące wartość bodźca przepływu dyfuzyjnego składnika " $j$ ". Jest ono sumą udziałów wywoływanych przez gradient ciśnienia, siłę zewnętrzną  $\mathbf{F}_j$  (ew. kilka sił) oraz niejednorodność pola stężeń.

Mianowicie:

$$\mathbf{X}'_j = -\bar{V}_j \text{grad } p - \frac{RT}{M_j} \sum_{k=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \ln a_j}{\partial y_k} \right)_{T,p,y_{j \neq k}} \text{grad } y_k + \mathbf{F}_j \quad 2.11.$$

Jak wiadomo, przepływy dyfuzyjne mają miejsce jedynie w układach wieloskładnikowych. Poza tym, gdy układem odniesienia ruchu składników jest ruch środka masy układu, suma przepływów dyfuzyjnych wszystkich składników równa się zeru, tzn.

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i = 0 \quad 2.12.$$

gdzie  $i = 1, 2, \dots, n$  numeruje składniki układu.

Sumę tę możemy rozbić na dwie części składowe:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i + \mathbf{J}_n = 0, \quad 2.13.$$

wobec czego przepływ  $n$ -tego składnika można zastąpić wyrażeniem:

$$\mathbf{J}_n = -\sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i \quad 2.14.$$

Źródło entropii (wg 2.2, przy  $\mathbf{X}_q = 0$ ) w rozpatrywanym układzie ma więc postać:



$$\sigma = \frac{1}{T} \left( \sum_{i=1}^{n-1} J_i \mathbf{X}'_i + J_n \mathbf{X}'_n \right) \quad , \quad 2.15.$$

a po uwzględnieniu 2.14:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} J_i (\mathbf{X}'_i - \mathbf{X}'_n) \quad . \quad 2.16.$$

Z ostatniego równania widzimy, że różnice  $\mathbf{X}'_i - \mathbf{X}'_n$ , można traktować jako nowe bodźce termodynamiczne przepływów dyfuzyjnych poszczególnych składników  $i$  (przy  $i=1,2,..n$ ).

### 2.2.1. DYFUZJA W UKŁADACH DWUSKŁADNIKOWYCH

Zgodnie z już poznaną postacią bodźca przepływów dyfuzyjnych  $\mathbf{X}'_i - \mathbf{X}'_n$ , równanie fenomenologiczne przepływu, np. składnika 1 w układzie dwuskładnikowym ma postać:

$$J_1 = L_{11} (\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_2) \quad 2.17.$$

(przy czym  $\mathbf{J}_2 = -\mathbf{J}_1$ ). Bodziec termodynamiczny tego przepływu (wg 2.11), w którym wrócimy jednak do zapisu jak w 2.6, można wyrazić równaniem:

$$\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_2 = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \text{grad } p + \mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 - \left( \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial y_1} \right) \text{grad } y_1 + \left( \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial y_2} \right) \text{grad } y_2 \quad . \quad 2.18.$$

Zauważmy, że:

$$y_1 + y_2 = 1 \quad , \quad \text{grad } y_2 = -\text{grad } y_1 \quad , \quad \text{oraz} \quad dy_2 = -dy_1 \quad , \quad 2.19.$$

wobec czego sumę ostatnich dwóch wyrazów równania 2.18 przekształcimy do postaci:

$$-\left( \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial y_1} - \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial y_1} \right) \text{grad } y_1 \quad . \quad 2.20.$$

Wyrażenie to można przekształcić dalej w następujący sposób.

Jak wiadomo, potencjały chemiczne wszystkich składników roztworu (w stałej temperaturze i ciśnieniu) są związane równaniem Gibbsa - Duhema o ogólnej postaci:

$$\sum_i^n y_i d\bar{\mu}_i = 0 \quad . \quad 2.21.$$

W przypadku rozpatrywanego układu równanie to można je zapisać jako:

$$y_1 \left( \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial y_1} \right) dy_1 + y_2 \left( \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial y_2} \right) dy_2 = 0 \quad . \quad 2.22.$$

Po zastąpieniu  $y_2$  w  $dy_2$  przez  $1 - y_1$  otrzymamy:

$$\frac{y_1}{y_2} \left( \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial y_1} \right) = - \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial y_1} \quad . \quad 2.23.$$

Wobec powyższego wyrażenie 2.20 możemy przedstawić jako:

$$- \left( 1 + \frac{y_1}{y_2} \right) \left( \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial y_1} \right) \text{grad } y_1 = - \frac{1}{y_2} \left( \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial y_1} \right) \text{grad } y_1 \quad , \quad 2.24.$$

a po podstawieniu pochodnej potencjału chemicznego po ułamku masowym (według 2.8) przyjmie ono postać:

$$- \frac{1}{y_2} \frac{RT}{M_1} \frac{\partial \ln a_1}{\partial y_1} \text{grad } y_1 \quad . \quad 2.25.$$

Zwróćmy obecnie uwagę na to, że rozbiecie aktywności składnika 1 na iloczyn stężenia  $y_1$  i współczynnika aktywności  $f_1$ , oraz zastąpienie  $\partial \ln y_1$  przez iloraz  $\partial y_1 / y_1$  pozwala na przedstawienie pochodnej logarytmu aktywności składnika po ułamku masowym ( $y_i = \rho_i / \rho$ ) w postaci:

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial y_1} = \frac{1}{y_1} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) \quad . \quad 2.26.$$

Podstawiając ostatnie wyrażenie do 2.25 można stwierdzić ostatecznie, że suma dwóch ostatnich wyrazów w 2.18. daje się przedstawić jako:

$$- \frac{RT}{M_1 y_1 y_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) \text{grad } y_1 \quad . \quad 2.27.$$

Wobec powyższego bodziec przepływów dyfuzyjnych jest następującą sumą trzech składowych:

$$\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_2 = (V_2 - V_1) \text{grad } p + (\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2) - \frac{RT}{M_1 y_1 y_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) \text{grad } y_1 \quad . \quad 2.28.$$

Podstawienie powyższego wyrażenia do 2.17 pozwala na przedstawienie przepływu dyfuzyjnego za pomocą następującej zależności:

$$\mathbf{J}_1 = L_{11} \left[ (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \text{grad } p + \mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 - \frac{RT}{M_1 y_1 y_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) \text{grad } y_1 \right] \quad . \quad 2.29.$$

Zgodnie z tym równaniem przepływ dyfuzyjny może się składać z tzw. dyfuzji ciśnieniowej pod wpływem  $\text{grad } p$ , dyfuzji pod wpływem sił zewnętrznych  $\mathbf{F}_1$  i  $\mathbf{F}_2$  oraz dyfuzji stężeniowej pod wpływem  $\text{grad } y_1$ .

## 2.2.2. CHARAKTERYSTYKA PODSTAWOWYCH TYPÓW DYFUZJI

### 2.2.2.1. Dyfuzja ciśnieniowa

Bodźcem takiej dyfuzji jest gradient ciśnienia. W układach ciągłych gradient ciśnienia występuje, np. w ziemskim polu grawitacyjnym, w którym  $\mathbf{F}_1 = \mathbf{F}_2 = \mathbf{F}_i = -\mathbf{g}$  ( $\mathbf{g}$  oznacza przyspieszenie ziemskie). Jeśli układ znajdujący się w polu grawitacyjnym osiągnie stan równowagi mechanicznej (brak przyspieszenia, tzn.  $dv/dt = 0$ ), to przepływy dyfuzyjne składników stają się równe zero. Układ osiągnie stan stacjonarny charakteryzujący się powstaniem określonego gradientu ciśnienia i określonych stężeń składników. Wobec tego równanie 2.29. (przy  $\mathbf{J}_1 = 0$ ,  $L_{11} > 0$  oraz  $\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 = 0$ ) pozwala na przedstawienie następującej zależności pomiędzy ustaloną niejednorodnością stężenia składnika (np.  $grad y_1$ ) oraz gradientem ciśnienia, który tę niejednorodność spowodował:

$$grad y_1 = \frac{M_1 y_1 y_2 (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}{RT \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right)} grad p \quad . \quad 2.30.$$

Jeśli składnik 1 ma mniejszą właściwą objętość cząstkową  $\bar{V}_1$  niż składnik 2 to znaki  $grad y_1$  i  $grad p$  są zgodne. Oznacza to, że w obszarze o wyższym ciśnieniu (bliżej powierzchni ziemi, a w polu grawitacyjnym wytwarzanym w wirówce bliżej obwodu zewnętrznego) znajduje się wyższe stężenie tego właśnie składnika. Natomiast składnik 2 o wyższym  $\bar{V}_2$ , czyli o mniejszej gęstości) gromadzi się w wyższych strefach układu.

W przypadku układów, w których przy znanym  $grad p$  udaje się "zarejestrować" zróżnicowanie stężenia składnika, można posłużyć się równaniem 2.30 do oznaczenia masy molarnej składnika. Możliwość taką wykorzystuje się przy zastosowaniu ultrawirówki. Należy jednak znać objętości właściwe składników. Takie oznaczanie "jakościowe" składnika jest znacznie uproszczone w przypadku badania roztworu silnie rozcieńczonego. Wtedy bowiem wyraz aktywnościowy  $\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1}$  jest praktycznie równy zero.

### 2.2.2.2. Dyfuzja i ruchliwość składnika w układzie bez sił zewnętrznych i bez gradientu ciśnienia

W wybranym układzie równanie 2.29 wyrażające przepływ dyfuzyjny składnika upraszcza się do postaci:

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11} \frac{RT}{M_1 y_1 y_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) \text{grad } y_1 \quad . \quad 2.31.$$

Ostatnie równanie można doprowadzić do postaci tzw. I prawa Ficka:

$$\mathbf{J}_{i,(mol)} = -D_i \text{grad } c_i \quad , \quad 2.32.$$

gdzie:  $\mathbf{J}_{i,(mol)}$  oznacza przepływ molowy ( mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>),

$c_i$  - stężenie molowe,

natomiast współczynnik proporcjonalności pomiędzy ujemnym gradientem stężenia i przepływem (molowym) składnika  $D_i$  jest nazywany **współczynnikiem dyfuzji składnika w danym układzie**.

Zauważmy, że stężenie w ułamkach wagowych  $y_i$  można przekształcić do wyrażenia:

$y_i = c_i M_i \rho^{-1}$ , zatem  $\text{grad } y_i = M_i \rho^{-1} \text{grad } c_i$ . Poza tym przez podzielenie 2.31 przez masę molową otrzymuje się wyrażenie definiujące przepływ molowy. Mianowicie:

$$\mathbf{J}_{1,(mol)} = -L_{11} \frac{RT}{M_1 y_1 y_2 \rho} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) \text{grad } c_1 \quad . \quad 2.33.$$

Porównanie tego równania z 2.32 wskazuje, że współczynnik dyfuzji  $D_1$  jest równy:

$$D_1 = L_{11} \frac{RT}{M_1 y_1 y_2 \rho} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) = D_{1,d} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) \quad . \quad 2.34.$$

Wobec tego przepływ dyfuzyjny składnika w kg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (wg. 2.31) można przedstawić jako:

$$\mathbf{J}_1 = -D_1 \rho \text{grad } y_1 \quad . \quad 2.35.$$

**Uwaga:**  $[D_i] = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ;  $[\rho] = \text{kg m}^{-3}$ ;  $[\text{grad } y_i] = \text{m}^{-1}$ .

Powróćmy obecnie do przepływów poszczególnych składników w izotermicznych, doskonałych układach (roztworach) wieloskładnikowych, bez gradientu ciśnienia i sił zewnętrznych, i bez uwzględniania sprzęgania się składników. Ujęcie takie prowadzi do równań dyfuzji stężeniowej, odpowiadających klasycznym postaciom I-go prawa Ficka.

Za bodziec przepływów wybieramy ujemny izotermiczny gradient molowego potencjału chemicznego składnika (analogicznie do 2.5). Wiedząc, że  $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln c_i$ , można go przedstawić jako:

$$-(grad \mu_i)_T = -RT grad \ln c_i = -\frac{1}{c_i} RT grad c_i \quad . \quad 2.36.$$

Przepływ dyfuzyjny składnika  $i$  ma zatem postać (analogiczną do 2.31), tzn.:

$$\mathbf{J}_{i,(mol)} = -L_{ii} \frac{RT}{c_i} grad c_i = -D_{i, id.} grad c_i \quad . \quad 2.37.$$

Uwaga: współczynnik  $L_{ii}$  ma obecnie wymiar:  $mol^2 J^{-1} m^{-1} s^{-1}$ .

Według klasycznego ujęcia fenomenologicznego (nie uwzględniającego sprzężeń pomiędzy składnikami, przepływ składnika przedstawia się jako iloczyn bodźca - jest nim ujemny gradient potencjału chemicznego, stężenia oraz wielkości  $u_i$  charakterystycznej dla danego składnika (w rozpatrywanym układzie), nazywanej **ruchliwością**. Reprezentuje ona przepływ składnika w danym układzie przy jednostkowym stężeniu i jednostkowym gradiencie potencjału chemicznego.

(Można sugerować stosowanie nazwy: ruchliwość dyfuzyjna  $u_i$  dla odróżnienia od podobnie definiowanej ruchliwości jonów elektrolitu w polu elektrycznym  $U_i$ , którą należałoby nazywać ruchliwością elektryczną.)

Wobec powyższego przepływ składnika jest przedstawiany równaniem:

$$\mathbf{J}_{i,(mol)} = -u_i c_i (grad \mu_i)_T \quad . \quad 2.38.$$

Po podstawieniu wyrażenia reprezentującego gradient potencjału chemicznego, np. wg 2.36 przepływ  $\mathbf{J}_i$  przyjmuje prostą postać:

$$\mathbf{J}_{i,(mol)} = -u_i RT grad c_i \quad . \quad 2.39.$$

Porównując z kolei ostatnie równanie z już podanym równaniem Ficka (2.37) można sformułować wyrażenie reprezentujące współzależność ruchliwości i współczynnika dyfuzji składnika w danym układzie:

$$D_{i, id.} = u_i RT \quad , \quad 2.40.$$

przy czym  $u_i = L_{11} / c_i$  .

Jednostką stałej gazowej jest  $J K^{-1} mol^{-1}$ , temperatury  $K$  a współczynnika dyfuzji:  $m^2 s^{-1}$ , zatem wg 2.40 jednostką ruchliwości dyfuzyjnej  $u_i$  jest  $m^2 s^{-1} J^{-1} mol$  .

Równanie 2.40 jest nazywane **relacją Nernsta - Einsteina**.

Warto zauważyć, że w układzie charakteryzującym się niejednorodnością stężenia składnika tylko w jednym kierunku, np.  $x$   $\text{grad } c_i$  redukuje się do pochodnej stężenia po tym kierunku i r.2.39 sprowadza się do klasycznej postaci równania I-go prawa Ficka:

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad . \quad 2.41.$$

### 2.2.2.3. Przepływ składnika pod wpływem pola elektrycznego - migracja jonów

W przypadku składników posiadających ładunki elektryczne znacznie częściej niż z ruchliwością składnika  $u_i$  spotykamy się z tzw. ruchliwością elektryczną  $U_i$ . Reprezentuje ona mobilność takiego składnika w polu o jednostkowym gradiencie potencjału elektrycznego i jednostkowym stężeniu. Jest zatem wielkością charakteryzującą zdolność danego składnika (np. jonu, cząstki koloidalnej, cząsteczki polielektrolitu) do przenoszenia ładunku elektrycznego, czyli do tzw. migracji.

Bodziec termodynamiczny migracji jest ujemnym gradientem izotermicznego potencjału elektrochemicznego, co wynika bezpośrednio z już poznanej ogólnej postaci bodźca przepływów dyfuzyjnych (2.5) po przyjęciu, że  $\mathbf{F}_i = -z_i F \text{ grad } \Psi$  i zastosowaniu molowego potencjału chemicznego. Mianowicie:

$$\mathbf{X}'_i = -(\text{grad } \tilde{\mu}_i)_T = -(\text{grad } \mu_i)_T - z_i F \text{ grad } \Psi \quad 2.42.$$

gdzie:  $\tilde{\mu}_i$  oznacza molowy potencjał elektrochemiczny składnika,  $\mu_i$  - molowy potencjał chemiczny,  $z_i$  - wartościowość, oraz  $\Psi$  - potencjał elektryczny.

W układzie izotermiczno izobarycznym, jednorodnym względem aktywności składników, bodziec przepływu migracyjnego przyjmuje postać:

$$\mathbf{X}'_{i \text{ migr.}} = -z_i F \text{ grad } \Psi \quad . \quad 2.43.$$

Przepływ migracyjny, a ściślej przepływ dyfuzyjny pod wpływem pola elektrycznego możemy obecnie zapisać w postaci równania analogicznego do 2.38, mianowicie:

$$\mathbf{J}_{i \text{ migr.}} = -u_i c_i z_i F \text{ grad } \Psi \quad . \quad 2.44.$$

Równanie 2.44 można również zapisać formalnie jako:

$$\mathbf{J}_{i \text{ migr.}} = -U_i c_i \text{ grad } \Psi \quad , \quad 2.45.$$

gdzie:

$$U_i = u_i z_i F \quad 2.46.$$

nosi nazwę **ruchliwości elektrycznej składnika**. Jest ona liczbowo równa przepływowi składnika posiadającego ładunek  $z_i F$  w polu o jednostkowym gradiencie potencjału elektrycznego i jednostkowym stężeniu.

Jednostką ruchliwości elektrycznej jest:  $m^2 V^{-1} s^{-1}$ . Wobec powyższego, równanie 2.40 można przedstawić w postaci wiążącej ruchliwość elektryczną ze współczynnikiem dyfuzji składnika jonowego (tzw. **relacja Nernsta - Einsteina**) jako:

$$\frac{D_i}{RT} = \frac{U_i}{z_i F} \quad . \quad 2.47.$$

### 2.2.3. DYFUZJA W CIĄGŁYCH IZOTERMICZNYCH UKŁADACH WIELOSKŁADNIKOWYCH

Ograniczymy się do układów bez sił zewnętrznych i bez gradientu ciśnienia, złożonych ze składników niejonowych.

Ogólne równanie przepływu dyfuzyjnego składnika niejonowego  $i$  w takich układach ( przy bodźcach jak w 2.5 i 2.6) ma postać:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j^{n-1} L_{ij} (\mathbf{X}'_j - \mathbf{X}'_n) \quad , \quad 2.48.$$

w której:

$$\mathbf{X}'_j = -(\text{grad } \bar{\mu}_j)_{T,p} \quad 2.49.$$

oraz :

$$(\text{grad } \bar{\mu}_j)_{T,p} = \sum_k^{n-1} \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial y_k} \text{grad } y_k \quad , \quad 2.50.$$

przy czym  $y_k$  oznaczają ułamki masowe.

Po podstawieniu równania 2.50 i 2.49 do 2.48 otrzymujemy:

$$\mathbf{J}_i = - \sum_j^{n-1} \sum_k^{n-1} L_{ij} \left( \frac{\partial (\bar{\mu}_j - \bar{\mu}_n)}{\partial y_k} \right) \text{grad } y_k \quad . \quad 2.51.$$

Wyrażenie:  $\sum_k^{n-1} L_{ij} \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial (\bar{\mu}_j - \bar{\mu}_n)}{\partial y_k} \right)$  jest nazywane uogólnionym współczynnikiem dyfuzji

oznaczanym przez  $D_{ik}$ .

Wobec tego równanie 2.51 sprowadza się do tzw. **uogólnionego równania dyfuzji Ficka** o postaci:

$$\mathbf{J}_i = - \sum_k^{n-1} D_{ik} \rho \text{grad } y_k \quad . \quad 2.52.$$

Z ostatniego równania wynika interesujący wniosek. Ponieważ przepływ dyfuzyjny każdego składnika zależy od gradientów stężeń wszystkich składników obecnych w układzie, zatem przepływ określonego składnika może zachodzić nawet w przypadku, gdy jego stężenie jest w całym układzie jednakowe, byle tylko stężenia innych składników były zróżnicowane.

### 2.3. PROCESY PRZEWODZENIA CIEPŁA W UKŁADACH CIĄGŁYCH

W ciągłych układach nieizotermicznych obserwuje się przede wszystkim przewodnictwo cieplne niwelujące niejednorodność pola temperatury. Istnieją w nich również efekty sprzężone, polegające na sprzęganiu się przepływu ciepła z przepływami dyfuzyjnymi składników. Efekty takie, w układach będących roztworami elektrolitów, wywołują powstawanie potencjału termodyfuzyjnego, a w metalach i półprzewodnikach - zjawisk termoelektrycznych.

#### 2.3.1. UKŁADY ZAWIERAJĄCE CZĄSTECZKI OBOJĘTNE

W układach jednoskładnikowych sytuacja jest wyjątkowo prosta. Istnieje w nich bowiem tylko bodziec przepływu ciepła  $\mathbf{X}_q$  wywołujący przepływ ciepła:

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \mathbf{X}_q \quad . \quad 2.53.$$

Bodziec przepływu ciepła (1.97a) jest definiowany jako:

$$\mathbf{X}_q = -\frac{\text{grad } T}{T} \quad . \quad 2.54.$$

Stąd przepływ ciepła:

$$\mathbf{J}_q = -L_{qq} \frac{1}{T} \text{ grad } T = -\lambda_o \text{ grad } T \quad 2.55.$$

gdzie:  $\lambda_o$  jest współczynnikiem przewodnictwa cieplnego.

Ostatni wzór ma postać równania Fouriera na przewodnictwo cieplne. Współczynnik  $\lambda_o$  jest wielkością skalarną w układach izotropowych, natomiast w anizotropowych ma charakter tensora (a dokładniej - tensora drugiego rzędu).

W układach dwuskładnikowych, obok przepływu ciepła występują dyfuzyjne przepływy składników. Odpowiednie równania fenomenologiczne są następujące:

a) Przepływ dyfuzyjny, np. składnika 1

$$\mathbf{J}_1 = L_{11}(\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_2) + L_{1q} \mathbf{X}_q \quad . \quad 2.56.$$



(Wystarczy napisać tylko to jedno równanie, gdyż jak wiemy, przy zewnętrznym układzie odniesienia przepływu składników, jedynie przepływ jednego ze składników jest wielkością niezależną i  $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2$ ).

b) Przepływ ciepła:

$$\mathbf{J}_q = L_{q1}(\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_2) + L_{qq}\mathbf{X}_q \quad . \quad 2.57.$$

Poszczególne symbole w równaniach 2.56 i 2.57 oznaczają:

$\mathbf{X}'_1$  oraz  $\mathbf{X}'_2$  - bodźce termodynamiczne przepływu dyfuzyjnego składników 1 i 2,

$\mathbf{X}_q$  - bodziec przepływu ciepła,

$L_{ij}$  - współczynniki fenomenologiczne.

(Wg relacji przemienności Onsagera  $L_{1q} = L_{q1}$ .)

Wprowadzimy obecnie następujące podstawienie:

$$L_{1q} = L_{11}Q_1^* \quad , \quad 2.58.$$

w którym  $Q_1^*$  nosi nazwę właściwego ciepła przenoszenia składnika 1.

Wobec tego równania 2.56 i 2.57 przybierają postać:

$$\mathbf{J}_1 = L_{11} \left[ (\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_2) + Q_1^* \mathbf{X}_q \right] \quad 2.59.$$

oraz 
$$\mathbf{J}_q = L_{11}Q_1^*(\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_2) + L_{qq}\mathbf{X}_q \quad . \quad 2.60.$$

Uzasadnienie nazwy współczynnika  $Q_1^*$ :

Przy założeniu, że układ jest jednorodny względem temperatury, ( $\mathbf{X}_q = 0$ ) równania 2.59 i 2.60 sprowadzają się do:

$$\mathbf{J}_1 = L_{11}(\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_2) \quad . \quad 2.62.$$

Z kolei po podstawieniu równania 2.61 do 2.62 otrzymujemy:

$$(\mathbf{J}_q)_{X_q=0} = \mathbf{J}_1 Q_1^* \quad . \quad 2.63.$$

Z ostatniego równania wynika, że: **właściwe ciepło przenoszenia składnika** jest przepływem ciepła (tzn. energii wewnętrznej) wywoływany przez jednostkowy przepływ dyfuzyjny składnika, w układzie izotermicznym, tzn. bez udziału bodźca przepływu ciepła ( $Q_1^* = \mathbf{J}_q$  przy  $\mathbf{J}_1 = 1$ , oraz  $\mathbf{X}_q = 0$ ).

Wielkość  $(\mathbf{J}_q)_{X_q=0}$  (według równania 2.63) reprezentuje zatem przepływ ciepła wywoływany sprzężaniem się przepływu dyfuzyjnego z przepływem ciepła. Jest on nazywany **efek-**

**tem Dufoura.** (W układzie zawierającym wodór i azot efekt ten prowadzi do ustalenia się kilkustopniowej różnicy temperatur. W układach ciekłych efekt jest ~1000 mniejszy, dlatego nie został dotąd zaobserwowany.)

Jak wykażemy niżej, przeciwstawnym zjawiskiem krzyżowym jest tzw. **efekt Soreta** nazywany również **termodyfuzją**. Reprezentuje on bowiem przepływ składnika wywołany jedynie gradientem temperatury. Poniżej zostaną przedstawione zależności ilościowe opisujące obydwie efekty:

W tym celu należy sformułować wpierw wyrażenia reprezentujące bodźce:

a) przepływ ciepła (wg 2.54)

$$\mathbf{X}_q = -\frac{1}{T} \text{ grad } T \quad \text{oraz} \quad 2.64.$$

b) przepływ dyfuzyjny (wg 2.28 przy założeniu, że układ jest izobaryczny i nie działają siły zewnętrzne):

$$\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_2 = -\frac{RT}{M_1 y_1 y_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) \text{ grad } y_1 \quad . \quad 2.65.$$

Po podstawieniu 2.64 i 2.65 do 2.59 i 2.60 otrzymujemy:

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{RTL_{11}}{M_1 y_1 y_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) \text{ grad } y_1 - \frac{L_{11} Q_1^*}{T} \text{ grad } T \quad 2.66.$$

oraz

$$\mathbf{J}_q = -\frac{Q_1^* RT L_{11}}{M_1 y_1 y_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) \text{ grad } y_1 - \frac{L_{qq}}{T} \text{ grad } T \quad . \quad 2.67.$$

Ostatnie dwa równania uzyskują bardzo prostą formę po wprowadzeniu następujących oznaczeń:

a)  $\frac{L_{qq}}{T} = \lambda_o$  nazywane **współczynnikiem przewodnictwa cieplnego** analogicznie do

2.57 i 2.62,

b)  $\frac{RT L_{11}}{M_1 y_1 y_2} \frac{1}{\rho} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln y_1} \right) = D_1$ , - **współczynnik dyfuzji składnika 1** (wg 2.34),

c)  $\frac{L_{11} Q_1^*}{T y_1 y_2} = D_1^*$ , nazywany współczynnikiem **termodyfuzji**.

Zatem ostateczna postać równań przepływu składników i ciepła jest następująca:

$$\mathbf{J}_1 = -D_1 \rho \text{grad } y_1 - D_1^* y_1 y_2 \text{ grad } T \quad 2.68.$$

efekt Soreta

oraz 
$$\mathbf{J}_q = -D_1 \rho Q_1^* \text{grad } y_1 - \lambda_o \text{grad } T \quad 2.69.$$

efekt Dufoura

Drugi składnik równania 2.68 reprezentuje efekt krzyżowy, nazywany termodyfuzją, natomiast pierwszy składnik równania 2.69 reprezentuje efekt Dufoura:

Wobec powyższego:

$$\text{efekt Soreta} \quad \equiv \quad -D_1^* y_1 y_2 \text{ grad } T \quad 2.70.$$

oraz 
$$\text{efekt Dufoura} \quad \equiv \quad -D_1 \rho Q_1^* \text{grad } y_1 \quad 2.71.$$

Termodyfuzję można zdefiniować w podobny sposób jak ciepło przenoszenia. Zakładając, że układ jest jednorodny względem stężeń, czyli  $\text{grad } y_1 = 0$ , równania 2.66 i 2.67 sprowadzają się do:

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{11} Q_1^*}{T} \text{grad } T \quad 2.72.$$

oraz 
$$\mathbf{J}_q = -\frac{L_{qq}}{T} \text{grad } T \quad 2.73.$$

Podstawienie równania 2.73 do 2.72 prowadzi do wyrażenia:

$$\mathbf{J}_1 = \frac{L_{11}}{L_{qq}} Q_1^* \mathbf{J}_q \quad 2.74.$$

przy  $\text{grad } y_1 = 0$ .

Definiuje ono termodyfuzję jako przepływ dyfuzyjny składnika wywołany jedynie jednostkowym przepływem ciepła ( $\mathbf{J}_1 = Q_1^* L_{11} / L_{qq}$  przy  $\mathbf{J}_q = 1$ ).

Rozpatrzmy obecnie specyficzny stan układu, jaki powstaje przy ustalonym gradiencie temperatury i dojściu układu do stanu stacjonarnego. Jak wiadomo, w stanie stacjonarnym wszystkie przepływy sprzężone, tzn. nie skoniugowane z bodźcem wywołującym stan stacjonarny, są równe zero. W rozpatrywanym układzie zerową wartość przyjmuje zatem przepływ składnika 1, tzn.:  $J_1 = 0$ .

Stąd, wg 2.68:

$$D_1 \rho \text{grad } y_1 = -D_1^* y_1 y_2 \text{ grad } T \quad 2.75.$$

oraz 
$$\text{grad} \ln y_1 = -\frac{D_1^*}{D_1 \rho} y_2 \text{ grad } T \quad 2.76.$$

albo 
$$\frac{D_1^*}{D_1} = -\frac{\rho \text{ grad} \ln y_1}{y_2 \text{ grad } T} = S_1^T \quad 2.77.$$

Ostatnie równanie definiuje tzw. **współczynnik Soreta**.

Równanie 2.76 wyraża (maksymalny) gradient ułamka masowego składnika, jaki ustali się w układzie nieizotermicznym przy ustalonym gradiencie temperatury.

Wartość ustalającego się gradientu stężenia reprezentuje więc charakterystyczną, niejednorodną pod względem stężeń, strukturę układu stacjonarnego. Istnieje ona tak długo, jak długo będzie utrzymywana stała wartość  $\text{grad } T$ . Po wyrównaniu temperatury układ ulegnie samorzutnej zmianie polegającej na wyrównaniu stężenia.

### 2.3.2. UKŁADY ZAWIERAJĄCE ROZTWORY ELEKTROLITÓW

Obiektem rozważań będzie obecnie trójskładnikowy układ izotermiczno izobaryczny, złożony z elektrolitu binarnego i rozpuszczalnika. Zakłada się, że na układ działa jedynie pole elektrostatyczne. Poszczególne składniki układu są oznaczane jako: 1 - kation; 2 - anion; 0 - rozpuszczalnik. Jako szybkość odniesienia ruchu jonów przyjmuję się średnią szybkość ruchu rozpuszczalnika. (Przy tak wybranej szybkości odniesienia  $\mathbf{J}_0 = 0$ ).

Celem jest określenie wielkości poszczególnych współczynników fenomenologicznych i poznanie relacji wiążącej gradient stężeń i gradient potencjału elektrycznego. Zakładamy przy tym, że sprzężenia pomiędzy jonami i rozpuszczalnikiem można pominąć.

Równania fenomenologiczne przepływu jonów mogą być zatem przedstawione jako:

$$\mathbf{J}_1 = L_{11}(\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_0) + L_{12}(\mathbf{X}'_2 - \mathbf{X}'_0) \quad 2.78.$$

oraz 
$$\mathbf{J}_2 = L_{12}(\mathbf{X}'_1 - \mathbf{X}'_0) + L_{22}(\mathbf{X}'_2 - \mathbf{X}'_0) \quad 2.79.$$

W równaniach uwzględniono relację Onsagera o równości współczynników niediagonalnych.

Bodźce termodynamiczne przepływu dyfuzyjnego jonów (wg 2.28) przy uwzględnieniu sił pola elektrycznego:  $\mathbf{F}_i = -\bar{e}_i \text{ grad } \Psi$ , gdzie  $\Psi$  oznacza potencjał pola, mają postać (uwaga:  $\mathbf{F}_0 = 0$ , gdyż  $\bar{e}_0 = 0$  oraz  $\text{grad } p = 0$ ):

$$(\mathbf{X}'_i - \mathbf{X}'_0) = -\frac{RT}{M_i y_i y_o} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln y_i} \right) \text{ grad } y_i - \bar{e}_i \text{ grad } \Psi \quad , \quad 2.80.$$

gdzie:  $i = 1, 2$  numeruje składniki jonowe.

Jeśli zależność współczynnika aktywności  $f_i$  od stężenia można pominąć (co jest słuszne w roztworach rozcieńczonych), to 2.80 upraszcza się do:

$$(\mathbf{X}'_i - \mathbf{X}'_o) = -\frac{RT}{M_i y_i y_o} \text{grad } y_i - \bar{e}_i \text{grad } \Psi \quad . \quad 2.81.$$

Po wprowadzeniu współczynnika dyfuzji (dla mieszanin idealnych) wg 2.34:

$$D_{i_{id.}} = \frac{RT}{M_i y_i y_o \rho} L_{ii} \quad , \quad 2.82.$$

otrzymujemy następujące równanie określające przepływ składnika  $i$ :

$$\mathbf{J}_i = -L_{ii} \left( \rho \frac{D_{i_{id.}}}{L_{ii}} \text{grad } y_i + \bar{e}_i \text{grad } \psi \right) - L_{ij} \left( \rho \frac{D_{j_{id.}}}{L_{jj}} \text{grad } y_j + \bar{e}_j \text{grad } \psi \right) \quad . \quad 2.83.$$

Z ostatniego równania wynika, że przepływ jonów w roztworze jest złożony z części wywołanej przez gradienty stężeń oraz z części wywołanych przez gradient potencjału elektrycznego. Poszczególne udziały w całkowitym strumieniu danego jonu noszą nazwę strumienia dyfuzyjnego i migracyjnego. Obydwa są wywoływane odpowiednio, stężeniową i potencjałową składową bodźca przepływu.

Zatem:

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_{dyf.} + \mathbf{J}_{migr.} \quad . \quad 2.84.$$

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że w roztworach o rozcieńczeniu nieskończenie wielkim oraz przy  $L_{ij} = 0$  przepływ składnika zależy tylko od jego ładunku oraz gradientu jego stężenia i potencjału elektrycznego (prawo niezależnej wędrówki jonów).

Doświadczalne wyznaczanie współczynnika dyfuzji jonów  $D_i$  w roztworze wymagałoby również wyznaczenia prądu migracyjnego  $\mathbf{I}_{migr.}$ . Można jednak tego uniknąć wyznaczając  $D_i$  w pomiarze tzw. samodyfuzji.

**Samodyfuzja** charakteryzuje zdolność składnika do przemieszczania się w roztworze jednorodnym, w którym wzajemne sprzężenie się składników może być pominięte. Samodyfuzja charakteryzuje więc ruchliwość składnika w warunkach, gdy nie ma różnicy stężeń, a siłą napędową ruchu jonów jest tylko energia ruchów kinetycznych. Przemieszczanie się jonów w takich warunkach można obserwować, gdy pewną liczbę rozpatrywanych jonów zastąpimy ich izotopem promieniotwórczym wprowadzonym tak, że powstanie określony gradient stężenia tego izotopu. Przyjmujemy przy tym, że jon i jego izotop mają identyczne właściwości, przynajmniej w obserwowanych ruchach dyfuzyjnych.

Wobec powyższego, przepływ izotopu składnika "i" wywołany przez gradient jego stężenia można przedstawić równaniem:

$$\mathbf{J}_i^* = -D_i^* \rho \text{ grad } y_i^* \quad , \quad 2.85.$$

gdzie  $D_i^*$  oznacza współczynnik samodyfuzji.

Na podstawie oznaczeń zmian stężenia izotopu w układzie oraz pomiaru przepływu można zatem obliczyć współczynnik dyfuzji izotopu danego jonu, identyczny z współczynnikiem samodyfuzji jonów  $i$  w układzie.

W układach wybranych do pomiaru współczynników samodyfuzji  $\text{grad } \Psi = 0$ , zatem (zgodnie z 2.82 i 2.83) przepływy poszczególnych jonów można przedstawić równaniami:

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{RT}{M_1 y_1 y_o} L_{11} \text{ grad } y_1 \quad , \quad 2.86.$$

oraz

$$\mathbf{J}_2 = -\frac{RT}{M_2 y_2 y_o} L_{22} \text{ grad } y_2 \quad . \quad 2.87.$$

Wobec powyższego, z porównania 2.82 i 2.85, przy podanym już zastrzeżeniu o identycznych właściwościach transportowych izotopów wynika, że

$$L_{11} = \frac{M_1 y_1 y_o}{RT} \rho D_1^* \quad \text{oraz} \quad L_{22} = \frac{M_2 y_2 y_o}{RT} \rho D_2^* \quad . \quad 2.88.$$

Wartości obydwu diagonalnych współczynników fenomenologicznych można zatem obliczyć, znając wartości współczynników samodyfuzji obydwu jonów.

Niezbędne jest jeszcze ustalenie równania pozwalającego na obliczenie współczynników krzyżowych, a właściwie tylko jednego, np.  $L_{12}$ , gdyż  $L_{12} = L_{21}$ . W tym celu zauważmy, że strumień ładunku elektrycznego utworzony z udziałów wnoszonych przez obydwaj jony:

$$\mathbf{I} = \bar{e}_1 \mathbf{J}_1 + \bar{e}_2 \mathbf{J}_2 \quad 2.89.$$

jest równy iloczynowi właściwego przewodnictwa elektrycznego roztworu  $\kappa$  i gradientu potencjału elektrycznego  $\text{grad } \Psi$ . Zatem:

$$\mathbf{I} = -\kappa \text{ grad } \Psi \quad . \quad 2.90.$$

Z 2.89 i 2.90 wynika, że:

$$\kappa = -\frac{\bar{e}_1 \mathbf{J}_1 + \bar{e}_2 \mathbf{J}_2}{\text{grad } \Psi} \quad . \quad 2.91.$$

Jak wiadomo, przewodnictwo właściwe roztworu jest właściwością roztworu jednorodnego względem stężeń, ( w którym  $\text{grad } y_i = 0$  ). Stąd według 2.84:

$$\mathbf{J}_{1_{migr.}} = \mathbf{J}_1 \quad \text{oraz} \quad \mathbf{J}_{2_{migr.}} = \mathbf{J}_2 \quad , \quad 2.92.$$

gdyż przepływy jonów odbywają się jedynie pod wpływem  $grad \Psi$ .

Wobec powyższego, wg 2.83 przepływ obydwu jonów można przedstawić równaniami:

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11}\bar{e}_1 grad \Psi - L_{12}\bar{e}_2 grad \Psi \quad 2.93.$$

$$\text{oraz} \quad \mathbf{J}_2 = -L_{12}\bar{e}_1 grad \Psi - L_{22}\bar{e}_2 grad \Psi \quad . \quad 2.94.$$

Stąd, wg. 2.91:

$$\kappa = \bar{e}_1^2 L_{11} + 2\bar{e}_1\bar{e}_2 L_{12} + \bar{e}_2^2 L_{22} \quad . \quad 2.95.$$

Po podstawieniu współczynników diagonalnych, wg 2.88 i odpowiednich przekształceniach można otrzymać następujące wyrażenie:

$$L_{12} = \frac{1}{2\bar{e}_1\bar{e}_2} \left( \kappa - D_1^* \rho \bar{e}_1^2 \frac{M_1 y_1 y_o}{RT} - D_2^* \rho \bar{e}_2^2 \frac{M_2 y_1 y_o}{RT} \right) \quad . \quad 2.96.$$

Otrzymaliśmy zatem równanie pozwalające na obliczanie trzeciego, niediagonalnego współczynnika fenomenologicznego, który reprezentuje oddziaływania pomiędzy przepływami obydwu rodzajów jonów.

Problematyka procesów i właściwości transportowych w roztworach elektrolitów jest bardzo obszerna. Zwłaszcza istotne jest poznanie wzajemnych relacji pomiędzy współczynnikami fenomenologicznymi a takimi właściwościami jak molowe przewodnictwo jonowe, liczby przenoszenia, współczynniki dyfuzji w jak najszerszym zakresie stężeń [18-20]. Interesujące jest porównanie opisu termodynamicznego, za pomocą współczynników fenomenologicznych z klasyczną teorią przewodnictwa elektrolitów mocnych i jej rozszerzeniami [21], np. wyjaśnienie efektów elektroforetycznego i relaksacyjnego, tworzenia asocjatów jonowych, solwatacji i kompleksów solwatacyjnych [18].

Na zakończenie warto przytoczyć wniosek Millera [19], że interpretacja właściwości współczynników fenomenologicznych, zwłaszcza współczynników krzyżowych, pozwala na bardziej wnikliwą interpretację stanu i właściwości transportowych jonów w roztworach niż opisy oparte jedynie na analizie klasycznych wielkości eksperymentalnych.

### 2.3.3. POTENCJAŁ DYFUZYJNY W ROZTWORZE ELEKTROLITU

Jak wiadomo, dyfuzja polega na indywidualnych ruchach kinetycznych pojedynczych składników zgodnie z kierunkiem (lokalnego) wektora:  $-grad c_i$ . W przypadku elektrolitu

mocnego dyfuzja polega na przemieszczaniu się poszczególnych jonów (dysocjacja jest bowiem całkowita). Kationy i aniony elektrolitu charakteryzują się jednak różnymi ruchliwościami, co stwarza tendencje do wyprzedzania jonów "wolniejszych" przez "szybsze". Pomimo tego, w makroskopowo rozróżnialnych elementach objętości, nie dochodzi do separacji tych jonów. Podlegają one bowiem silnym oddziaływaniom elektrostatycznym, które wywołują istnienie lokalnych gradientów potencjału elektrycznego, nie pozwalającego na zbytne oddalanie się kationów i anionów. Jony szybsze są wstrzymywane, a wolniejsze przyspieszane tak, że dyfuzyjny strumień elektrolitu składa się ze stechiometrycznej liczby anionów i kationów, a w poszczególnych elementach objętości roztworu jest zachowany warunek elektroobojętności. Wymienione gradienty potencjału, warunkujące "stechiometryczną" dyfuzję elektrolitu noszą nazwę potencjału dyfuzyjnego elektrolitu.

Ustalimy obecnie wielkość tego potencjału w zależności od wywołującego go bodźca dyfuzji elektrolitu, tzn. od gradientu stężenia jonów w roztworze.

W tym celu zdefiniujemy wpieryw **liczby przenoszenia** (elektryczne) kationów i anionów w danym roztworze. Zgodnie z definicją, liczba przenoszenia jonu reprezentuje wielkość prądu elektrycznego (zatem również ładunku) przeniesionego przez dany rodzaj jonów, w stosunku do wartości prądu przeniesionego przez wszystkie jony obecne w roztworze. Jeżeli zatem prąd całkowity przedstawimy równaniem 2.89, to liczby przenoszenia są wyrażane przez:

$$t_1 = \frac{\bar{e}_1 \mathbf{J}_1}{I} \quad \text{oraz} \quad t_2 = \frac{\bar{e}_2 \mathbf{J}_2}{I} \quad , \quad 2.97.$$

przy czym:  $t_1 + t_2 = 1$  . 2.98.

Podstawiając równania 2.93 i 2.94 oraz 2.90 do 2.97 otrzymujemy:

$$t_1 = \frac{\bar{e}_1^2 L_{11} + \bar{e}_1 \bar{e}_2 L_{12}}{\kappa} \quad 2.99.$$

oraz  $t_2 = \frac{\bar{e}_2^2 L_{22} + \bar{e}_1 \bar{e}_2 L_{12}}{\kappa}$  . 2.100.

Jak już stwierdziliśmy dyfuzja elektrolitu odbywa się z zachowaniem elektroobojętności, co oznacza, że wartości bezwzględne ładunków przenoszone (w jednostce czasu) przez jony dodatnie i ujemne są sobie równe, a suma przeniesionych ładunków jest równa zero. Oznacza to, że również:

$$\mathbf{I} = \bar{e}_1 \mathbf{J}_1 + \bar{e}_2 \mathbf{J}_2 = 0 \quad . \quad 2.101.$$



Stąd, po podstawieniu przepływów molowych  $\mathbf{J}_1$  oraz  $\mathbf{J}_2$ , w których bodźce termodynamiczne zostaną wyrażone równaniami 2.80 bez wyrazów aktywnościowych i po pewnym uporządkowaniu otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$-\kappa \text{grad } \Psi = RT \left\{ \left( \frac{\bar{e}_1 L_{11}}{M_1 y_1 y_o} + \frac{\bar{e}_1 L_{12}}{M_1 y_1 y_o} \right) \text{grad } y_1 + \left( \frac{\bar{e}_2 L_{22}}{M_2 y_2 y_o} + \frac{\bar{e}_2 L_{12}}{M_2 y_2 y_o} \right) \text{grad } y_2 \right\} . \quad 2.102.$$

Dalszy tok wyprowadzenia wyrażenia definiującego  $\text{grad } \Psi$  polega na przekształceniach tego równania. W tym celu zauważmy, że

a) do każdego ze składników prawej strony równania 2.102 można wprowadzić rozszerzenie  $\bar{e}_i / \bar{e}_i$ , uzyskując w mianownikach iloczyny  $M_i \bar{e}_i$  równe ładunkom molowym danego jonu. Ładunki te przedstawia się zwykle jako iloczyny wartościowości jonu i ładunku F (stała Faradaya), tzn.  $z_i F$ ,

b) wielkości  $y_1$  oraz  $y_2$  są ułamekami masowymi jonów tego samego elektrolitu i stąd spełniają warunek elektroobojętności. Można zatem napisać:

$$e_1 \text{grad } y_1 = -e_2 \text{grad } y_2 \quad \text{oraz} \quad y_1 e_1 = -y_2 e_2 \quad . \quad 2.103.$$

Wynika stąd, że:

$$\text{grad } y_2 = -\frac{z_1}{z_2} \text{grad } y_1 = \frac{y_2}{y_1} \text{grad } y_1 \quad . \quad 2.104.$$

Po wprowadzeniu ładunków molowych  $z_1 F$  i  $z_2 F$  oraz zastąpieniu  $\text{grad } y_2$  przez wyrażenie 2.104 stwierdzamy, że:

$$-\kappa \text{grad } \psi = \frac{RT}{y_1 y_o} \left( \frac{e_1^2 L_{11}}{z_1 F} + \frac{e_1 e_2 L_{12}}{z_1 F} + \frac{e_2^2 L_{22}}{z_2 F} + \frac{e_1 e_2 L_{12}}{z_2 F} \right) \text{grad } y_1 \quad . \quad 2.105.$$

Podzielenie ostatniego równania przez  $\kappa$  i uwzględnienie definicji liczb przenoszenia (według 2.99 i 2.100) prowadzi do poszukiwanej relacji:

$$\text{grad } \psi = -\frac{RT}{y_1 y_o F} \left( \frac{t_1}{z_1} + \frac{t_2}{z_2} \right) \text{grad } y_1 \quad . \quad 2.106.$$

Wiąże ona lokalny gradient stężenia z lokalnym gradientem potencjału elektrycznego, tzn. z potencjałem dyfuzyjnym elektrolitu.

Równanie 2.106 zastosowane do elektrolitu binarnego ( $z_1 = -z_2$ ), ma postać:

$$\text{grad } \psi = -\frac{RT}{z_1 y_1 y_o F} (t_1 - t_2) \text{grad } y_1 \quad . \quad 2.107.$$

Według otrzymanych relacji potencjał dyfuzyjny powstaje jedynie w przypadku dyfuzji jonów różniących się liczbami przenoszenia, tzn. różniących się ruchliwościami (a wg relacji Nernsta - Einsteina – również współczynnikami dyfuzji).

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na to, że gdy zbudujemy układ, w którym jony dodatnie i ujemne (szybsze i wolniejsze) "ustawią się", np. po obydwu stronach powierzchni granicznej, to utworzy się tam pewnego rodzaju naładowany kondensator o potencjale proporcjonalnym do różnicy stężeń i wartości liczb przenoszenia jonów. Sytuacja taka powstaje na styku dwóch roztworów elektrolitu różniących się stężeniem, poprzez którą przebiega proces dyfuzji. (Obydwa graniczące ze sobą roztwory stanowią wtedy układ nieciągły.) Na granicy faz powstaje wtedy dyfuzyjny potencjał międzyfazowy, w przypadku granicy dwóch faz ciekłych, nazywany zwykle potencjałem dyfuzyjnym. (Opis takich układów został zamieszczony w rozdziale 3.1.1.)

### 3. PROCESY TRANSPORTU W UKŁADACH NIECIĄGŁYCH

Omawianie układów nieciągłych będzie ograniczone do najprostszych układów, złożonych z dwóch jednorodnych faz, oddzielonych granicą nieciągłości. Granicę taką mogą stanowić: porowata przegroda, membrana, kapilara, nawet mały otwór. Winna ona umożliwiać wymianę energii i masy. Podukłady są więc względem siebie otwarte. Obie fazy układów nieciągłych są jednorodne (zapewnia się to przez bardzo dobre mieszanie), co oznacza, że nie istnieją w nich gradienty wielkości intensywne: temperatury, ciśnienia i stężeń składników. Jeśli jednak wartości tych parametrów w obydwu podukładach są różne, to na styku podukładów występują skokowe, nieciągłe różnice wartości tych parametrów. Istnieją tam zatem bodźce dla nieodwracalnych, samorzutnych procesów przenoszenia energii i masy. Z uwagi na zasadniczą różnicę pomiędzy tymi wielkościami a ich odpowiednikami w układach ciągłych, tensorowy charakter wielkości nie będzie zaznaczany. Poza tym w definicjach bodźców i przepływów zamiast wielkości odnoszonych do jednostki masy, czyli właściwych (potencjały chemiczne, elektrochemiczne, przepływy), będą stosowane wielkości molowe.

#### 3.1. UKŁADY IZOTERMICZNE

##### 3.1.1. DYFUZYJNY POTENCJAŁ MIĘDZYFAZOWY

Rozpatrzmy układ złożony z dwóch jednorodnych faz ciekłych, jakimi są roztwory tego samego mocnego elektrolitu binarnego o różnym stężeniu. Układ jest poza tym izotermiczny i izobaryczny. Granicę nieciągłości stanowi porowata membrana, w której na skutek dyfuzji elektrolitu pomiędzy podukładami ustali się określona różnica potencjału.

Źródło entropii procesów dyfuzji w układach nieciągłych (według 1.112) składa się z udziałów wnoszonych przez dyfuzje poszczególnych składników, tzn.

$$\Sigma_D = \sum_i^n J_i X_i \quad , \quad 3.1.$$

gdzie:  $i = 1, 2, \dots, n$  numeruje składniki, natomiast

$J_i$  oraz  $X_i$  oznaczają przepływy i bodźce ( w jednostkach molowych).

Bodziec termodynamiczny dyfuzji poszczególnych składników (wg 1.111b) można przedstawić jako:

$$X_i = -\Delta\left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T}\right) = -\frac{\Delta\tilde{\mu}_i}{T} + \frac{\tilde{\mu}_i}{T^2} \Delta T \quad , \quad 3.2$$

gdzie:  $\tilde{\mu}_i$  oznacza molowy potencjał elektrochemiczny.

Po uwzględnieniu zastrzeżenia o izotermiczności układu i rozbiciu potencjału elektrochemicznego na sumę potencjału chemicznego  $\mu_i$  i części elektrochemicznej  $z_i F \Delta \Psi$  wyrażenie definiujące bodziec  $X_i$  przyjmuje postać:

$$X_i = -\frac{1}{T}(\Delta\mu_i + z_i F \Delta\psi) \quad . \quad 3.3.$$

Równanie fenomenologiczne przepływu składnika  $i$  równe sumie liniowych udziałów pochodzących od poszczególnych bodźców ma postać:

$$J_i = \sum_k^n L_{ik} X_k \quad , \quad 3.4.$$

gdzie:  $k = 1, 2, i, \dots, n$  numeruje składniki.

Po podstawieniu 3.3 do 3.4 można stwierdzić, że:

$$J_i = -\sum_k^n L_{ik} \frac{1}{T}(\Delta\mu_k + z_k F \Delta\psi) \quad . \quad 3.5.$$

Równania fenomenologiczne dla poszczególnych składników: kationu (1), anionu (2) i wody (3) tworzą następujący układ:

$$J_1 = -\frac{1}{T} \left[ L_{11}(\Delta\mu_1 + z_1 F \Delta\psi) + L_{12}(\Delta\mu_2 + z_2 F \Delta\psi) + L_{13} \Delta\mu_3 \right] \quad , \quad 3.6.$$

$$J_2 = -\frac{1}{T} \left[ L_{12}(\Delta\mu_1 + z_1 F \Delta\psi) + L_{22}(\Delta\mu_2 + z_2 F \Delta\psi) + L_{23} \Delta\mu_3 \right] \quad , \quad 3.7.$$

$$J_3 = -\frac{1}{T} \left[ L_{13}(\Delta\mu_1 + z_1 F \Delta\psi) + L_{23}(\Delta\mu_2 + z_2 F \Delta\psi) + L_{33} \Delta\mu_3 \right] \quad . \quad 3.8.$$

Jak wiadomo, istotą przepływu dyfuzyjnego elektrolitu jest zachowywanie warunku elektroobojętności. Oznacza to, że sumaryczny przepływ ładunków jonów dodatnich i ujemnych (tzn. natężenie prądu elektrycznego) jest równe zero. Zatem analogicznie do warunku 2.100:

$$I = z_1 F J_1 + z_2 F J_2 = 0 \quad . \quad 3.9.$$

Podstawienie 3.6 i 3.7 do powyższego warunku i uporządkowanie wyrazów prowadzi do następującego wyrażenia wiążącego różnicę potencjałów po obydwu stronach membrany z różnicami potencjałów chemicznych:

$$F^2 (z_1^2 L_{11} + 2z_1 z_2 L_{12} + z_2^2 L_{22}) \Delta\psi = -F \left[ (z_1 L_{11} + z_2 L_{12}) \Delta\mu_1 + (z_1 L_{12} + z_2 L_{22}) \Delta\mu_2 + (z_1 L_{13} + z_2 L_{23}) \Delta\mu_3 \right] \quad . \quad 3.10.$$

Równanie powyższe przyjmuje prostą postać po wprowadzeniu liczb przenoszenia (elektrycznych) zdefiniowanych jako:

$$t_1 = \frac{z_1 F J_1}{I} \quad , \quad t_2 = \frac{z_2 F J_2}{I} \quad , \quad t_3 = \frac{J_3}{I} \quad . \quad 3.11.$$

Uwaga: Liczby  $t_1$  oraz  $t_2$  są bezwymiarowe, natomiast  $t_3$  jest wyrażane w mol A<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

Pierwsze dwie liczby reprezentują już poznane liczby przenoszenia jonów, trzecia zaś jest masową liczbą przenoszenia wody w trakcie przepływu prądu elektrycznego. Jest zatem miarą strumienia wody przenoszonej przez migrujące aniony i kationy. Przenoszenie jonów i wody odbywa się w membranie odgraniczającej obydwie roztwory zewnętrzne, stąd wyżej przedstawione liczby przenoszenia są w istocie liczbami przenoszenia w membranie. Stanowią zatem wielkości służące do charakterystyki membrany w danym układzie, np. do oznaczania selektywności jonowej membrany.

Pamiętamy, że liczby przenoszenia charakteryzują właściwości składników w układach izotermiczno - izobarycznych, jednorodnych względem stężeń. W takich układach:  $\Delta\mu_1 = 0$ ,  $\Delta\mu_2 = 0$  oraz  $\Delta\mu_3 = 0$ . Stąd, podstawienie przepływów składników (3.6, 3.7, 3.8), z uwzględnieniem powyższych warunków, pozwala na przedstawienie zdefiniowanych wyżej liczb przenoszenia za pomocą następujących wyrażeń:

$$t_1 = \frac{L_{11}z_1^2 + L_{12}z_2z_1}{L_{11}z_1^2 + 2L_{12}z_1z_2 + L_{22}z_2^2} \quad , \quad 3.12a.$$

$$t_2 = \frac{L_{22}z_2^2 + L_{12}z_2z_1}{L_{11}z_1^2 + 2L_{12}z_1z_2 + L_{22}z_2^2} \quad , \quad 3.12b.$$

$$t_3 = \frac{1}{F} \frac{L_{13}z_1 + L_{23}z_2}{L_{11}z_1^2 + 2L_{12}z_1z_2 + L_{22}z_2^2} \quad . \quad 3.12c.$$

Z kolei podstawienie tych wyrażeń do równania 3.10 ( i proste przekształcenie) prowadzi do równania:

$$\Delta\psi = -\frac{1}{F} \left( \frac{t_1}{z_1} \Delta\mu_1 + \frac{t_2}{z_2} \Delta\mu_2 + t_3 F \Delta\mu_3 \right) \quad . \quad 3.13.$$

Ostatnie równanie, definiujące potencjał dyfuzyjny na granicy podziału układu nieciągłego, można również przedstawić w następującej postaci:

$$\Delta\psi = -RT \sum_1^3 t_i^* \ln \frac{(a_i)_{II}}{(a_i)_I} \quad , \quad 3.14.$$

gdzie  $t_i^*$  oznacza tzw. **molowe liczby przenoszenia składnika** 1, 2 albo 3, zdefiniowane jako:

$$t_1^* = \frac{t_1}{z_1 F} \quad , \quad t_2^* = \frac{t_2}{z_2 F} \quad , \quad t_3^* = t_3 \quad , \quad 3.15.$$

natomiast:

$RT \ln \frac{(a_i)_{II}}{(a_i)_I}$  jest różnicą potencjału chemicznego składnika (przy identycznej temperaturze i ciśnieniu).

Molowe liczby przenoszenia reprezentują zatem liczbę moli składnika przeniesioną przez 1 mol ładunków elektrycznych i są wyrażane w takich samych jednostkach ( $\text{mol A}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Warto dodać, że o ile  $t_1 + t_2 = 1$ , to na ogół  $t_1^* + t_2^* \neq 1$ .

Równania wyrażające międzyfazowy potencjał dyfuzyjny  $\Delta\psi$  noszą nazwę wzorów Scatcharda. W mniej dokładnych pracach rutynowych są stosowane uproszczone wzory, nie uwzględniające przenoszenia wody, o postaci:

$$\Delta\psi = -RT \sum_i t_i^{app} \ln \frac{(a_i)_{II}}{(a_i)_I} \quad , \quad 3.16.$$

w których  $i$  reprezentuje tylko aniony oraz kationy, natomiast  $t_i^{app}$  oznaczają tzw. pozorne liczby przenoszenia.

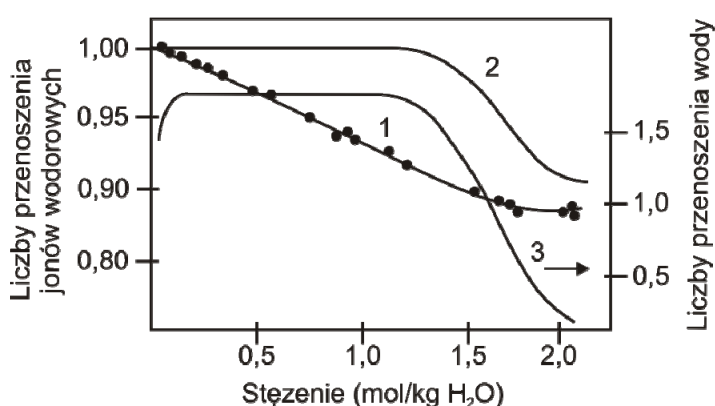
Pozorne liczby przenoszenia różnią się zasadniczo od liczb zdefiniowanych wzorami 3.12 i 3.15 nazywanych liczbami rzeczywistymi. Tylko bowiem rzeczywiste liczby przenoszenia są wielkościami, uwarunkowanymi ściśle "wyselekcjonowanymi" procesami czystej migracji jonów, wzajemnym sprzężaniem się kationów, anionów i wody, a także jonów i wody ze "szkieletem" membrany. Świadczy o tym obecność diagonalnych i niediagonalnych współczynników fenomenologicznych w definiujących je wzorach. Wyprzedzając dyskusję umieszczoną w rozdziale 3.1.8 należy już w tym miejscu wskazać, że efekty sprzężania się składników z membraną mają swoje odzwierciedlenie w wartościach współczynników diagonalnych  $L_{11}$  i  $L_{22}$ .

Pozorne liczby przenoszenia są wielkościami sumarycznymi, złożonymi z liczb rzeczywistych i udziału wnoszonego przez sprzężanie się jonów z wodą. Wzajemna relacja obydwu liczb w przypadku elektrolitów 1:1 jest następująca:  $t_i^{app} = t_i - 0.018 c_i t_w$  [22],

natomiast w przypadku elektrolitów 1:2 -  $t_+^{app} = t_+ - 0.036 c_i t_w$  [23].

Liczbę  $t_i^{app}$  wyznacza się bezpośrednio na podstawie pomiarów różnicy potencjałów ogniwa stężeniowego z membraną, z dwiema elektrodami odwracalnymi względem anionu elektrolitu (po odjęciu potencjału międzyfazowego). Liczbę przenoszenia wody należy jednak wyznaczyć w oddzielnym eksperymencie, na podstawie pomiaru elektroosmotycznego przenoszenia wody.

Różnice pomiędzy obydwoimi rodzajami liczb przenoszenia są dobrze widoczne na Rys.3.1., który przedstawia liczby przenoszenia jonów wodorowych w membranie jonowej z grupami sulfonowymi [23].



Rys. 3.1. Zmiany liczb przenoszenia w membranie NAFION-120 w roztworach H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ([23]):

- 1 - pozorne liczby przenoszenia jonów wodorowych (wg 3.16.).
2. - rzeczywiste liczby przenoszenia jonów wodorowych (wg 3.14.),
- 3 - liczby przenoszenia wody.

### 3.1.2. EFEKTY ELEKTROKINETYCZNE

Efektami elektrokinetycznymi nazywa się procesy występujące w izotermicznych, dwufazowych układach membranowych z roztworami tego samego elektrolitu o jednakowych aktywnościach.

W zależności od budowy wybranego układu mogą w nim występować różnice ciśnień i różnice potencjałów elektrycznych. Bódcze termodynamiczne procesów transportu, jakie mogą przebiegać przez granicę podukładów (procesy dyfuzyjne), zostały już przedstawione przez równanie 3.2. Zgodnie z nim równania fenomenologiczne przepływu składników mają postać:

$$J_i = -\sum_1^n L_{ik} \frac{1}{T} \Delta \tilde{\mu}_k \quad , \quad 3.17.$$

gdzie:  $L_{ik}$  oznaczają współczynniki fenomenologiczne w równaniu przepływu składnika  $i$

(Pozostałe symbole - jak w już poznanych równaniach.)

Potencjał elektrochemiczny jest sumą potencjału chemicznego oraz składowej elektrycznej, natomiast potencjał chemiczny składa się z części standardowej (będącej funkcją

temperatury i ciśnienia) i aktywnościowej ( $RT \ln a_i$ ). Przy jednakowej temperaturze i aktywności składnika w obydwu podukładach, różnica potencjału chemicznego składnika jest zatem tylko funkcją ciśnienia w obydwu układach, o postaci:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,p_{II}}^0 - \mu_{i,p_I}^0 = V_i(p_{II} - p_I) = V_i\Delta p \quad , \quad 3.18.$$

gdzie:  $p_I$  oraz  $p_{II}$  oznaczają ciśnienia w obydwu podukładach,

$V_i$  - parcjalaną objętość molową, uznaną za stałą w przedziale od  $p_I$  do  $p_{II}$ .

Wobec powyższego różnicę potencjału elektrochemicznego można przedstawić jako:

$$\Delta\tilde{\mu}_i = V_i\Delta p + z_i F \Delta\psi \quad , \quad 3.19.$$

a bodziec dyfuzyjnego przepływu składnika jako:

$$X_i = -\frac{V_i}{T}\Delta p - \frac{z_i F}{T}\Delta\psi \quad . \quad 3.20.$$

Zgodnie z zasadą niezmienniczości źródła entropii dokonamy obecnie następujących przekształceń:

$$\Sigma_D = \sum_i J_i X_i = -\sum_i J_i \left( \frac{V_i}{T}\Delta p + \frac{z_i F}{T}\Delta\psi \right) = -J_V \frac{\Delta p}{T} - I \frac{\Delta\psi}{T} \quad , \quad 3.21.$$

przy czym zostały wprowadzone dwie nowe wielkości reprezentujące przepływy:

a) Przepływ objętości:

$$J_V = \sum_i J_i V_i \quad . \quad 3.22.$$

Jest on przepływem całkowitej objętości roztworu przez membranę, gdyż składa się z objętości przenoszonych przez strumienie poszczególnych składników.

b) Przepływ ładunków elektrycznych, czyli natężenie prądu przeniesionego przez strumienie wszystkich składników:

$$I = \sum_i J_i z_i F \quad . \quad 3.23.$$

Jednocześnie została dokonana zmiana pierwotnych bodźców na nowe:  $\Delta p/T$  oraz  $\Delta\psi/T$ .

Wobec tego równania fenomenologiczne nowych przepływów możemy przedstawić jako:

$$J_V = L_{VV} \left( -\frac{\Delta p}{T} \right) + L_{V\psi} \left( -\frac{\Delta\psi}{T} \right) \quad , \quad 3.24.$$

oraz

$$I = L_{\psi V} \left( -\frac{\Delta p}{T} \right) + L_{\psi\psi} \left( -\frac{\Delta\psi}{T} \right) \quad . \quad 3.25.$$

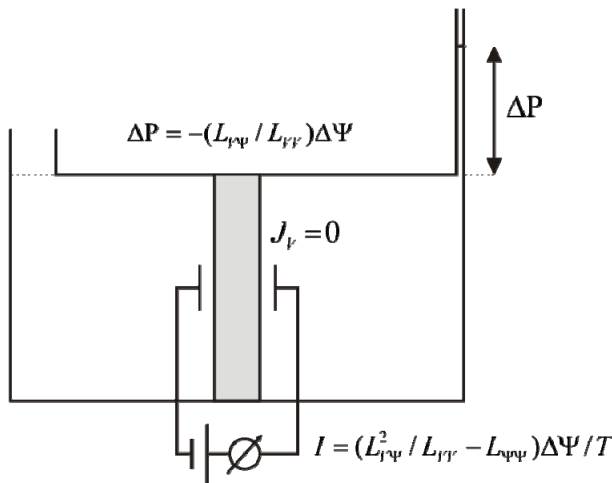


Procesy, w których uczestniczą efekty krzyżowe ze współczynnikami  $L_{V\psi}$  oraz  $L_{\psi V}$ , reprezentują w nich tzw. efekty elektrokinetyczne na granicy podukładów. Dyskusja efektów elektrokinetycznych zostanie przeprowadzona na przykładzie tzw. układów membranowych, w których granicę nieciągłości stanowi membrana porowata.

### 3.1.2.1. Ciśnienie elektroosmotyczne

Ciśnienie elektroosmotyczne jest efektem występującym w stanie stacjonarnym omawianego układu, wywołanym przez ustalenie stałej różnicy potencjałów  $\Delta\psi$ . Bezpośrednim następstwem tego zjawiska jest przepływ prądu elektrycznego o natężeniu  $I$ . Zgodnie z właściwościami stanów stacjonarnych, przepływ nie skoniugowany z ustalonym bodźcem, a jest nim przepływ objętości  $J_V$ , staje się (w stanie stacjonarnym) równy zero, pomimo tego, że ustala się określona wartość drugiego, sprzężonego bodźca, tzn. różnicy ciśnień  $\Delta p$ .

Układ pomiarowy pozwalający na obserwację ciśnienia elektroosmotycznego jest przedstawiony na Rys.3.2.



Rys. 3.2. Schemat układu dla pomiaru ciśnienia elektroosmotycznego.

Stan układu charakteryzują:

przyłożona, stała wartość  $\Delta\psi$  i spowodowany tym prąd  $I \neq 0$ , oraz ustalona samorzutnie  $\Delta p \neq 0$ , lecz skoniugowany z nią  $J_V = 0$ .

Zależność pomiędzy bodźcem wywołującym stan stacjonarny a bodźcem ustalającym się z chwilą dojścia układu do tego stanu wynika bezpośrednio z równania 3.24.

Mianowicie:

$$L_{VV} \frac{\Delta p}{T} + L_{V\psi} \frac{\Delta\psi}{T} = 0 \quad . \quad 3.26.$$

Stąd

$$\left( \frac{\Delta p}{\Delta \psi} \right)_{J_V=0} = - \frac{L_{V\psi}}{L_{VV}} \quad 3.27.$$

Równanie 3.27 definiuje tzw. **ciśnienie elektroosmotyczne**; jest ono równe (liczbowo) różnicy ciśnień pomiędzy podukładami, jaka ustala się po przyłożeniu jednostkowej różnicy potencjału.

### 3.1.2.2. Potencjał przepływu

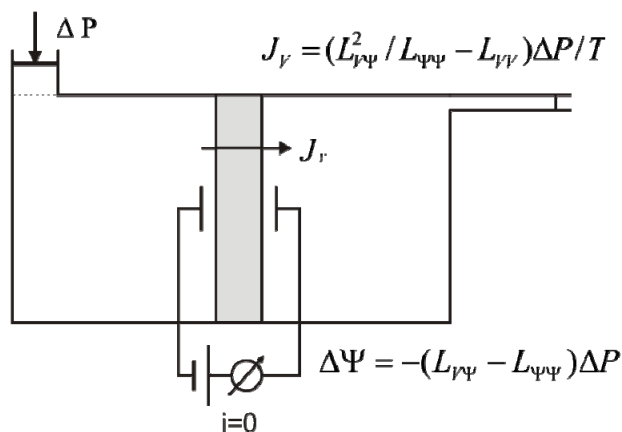
Potencjał przepływu jest drugim efektem elektrokinetycznym, występującym w stanie stacjonarnym wywołanym przez ustalenie stałej różnicy ciśnień. Tak wywołany stan stacjonarny charakteryzuje się brakiem przepływu nie skoniugowanego z  $\Delta p$ , czyli brakiem prądu elektrycznego, pomimo samorzutnego ustalenia się różnicy potencjałów elektrycznych  $\Delta \psi$ .

Stan układu charakteryzują zatem:

przyłożona stała wartość  $\Delta p$  i stąd  $J_V \neq 0$ , oraz

ustalona samorzutnie  $\Delta \psi \neq 0$ , lecz skoniugowany z nią  $I = 0$ .

Układ pomiarowy do obserwacji potencjału przepływu jest przedstawiony na Rys.3.3.



Rys. 3.3. Schemat układu dla pomiaru potencjału przepływu.

Współzależność obydwu bodźców wynika z 3.25 przyrównanego do zera. Mianowicie:

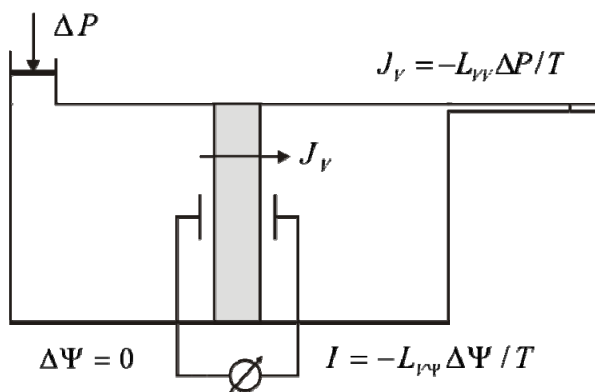
$$\left( \frac{\Delta \psi}{\Delta p} \right)_{I=0} = - \frac{L_{\psi V}}{L_{\psi\psi}} \quad 3.28.$$

Równanie 3.28 definiuje **potencjał przepływu** jako wielkość równą (liczbowo) różnicy potencjałów, powstającej w stanie stacjonarnym pod wpływem jednostkowej różnicy ciśnień.

### 3.1.2.3. Prąd przepływu

Prąd przepływu jest zjawiskiem elektrokinetycznym obserwowanym w układzie po ustaleniu określonej różnicy ciśnień  $\Delta p \neq 0$  i jednoczesnym utrzymywaniu zerowej różnicy potencjałów elektrycznych  $\Delta \psi = 0$  (przez zwarcie elektrod). Przez membranę przebiegają wtedy obydwa przepływy - objętości i prądu elektrycznego. Dla ilościowego opisu zjawiska należy wykonać pomiar prądu elektrycznego  $I$  oraz szybkości zmiany objętości jednego z podukładów, tzn. przepływu objętości  $J_V$ .

Układ pomiarowy prądu przepływu jest przedstawiony na Rys.3.4.



Rys. 3.4. Schemat układu dla pomiaru prądu przepływu.

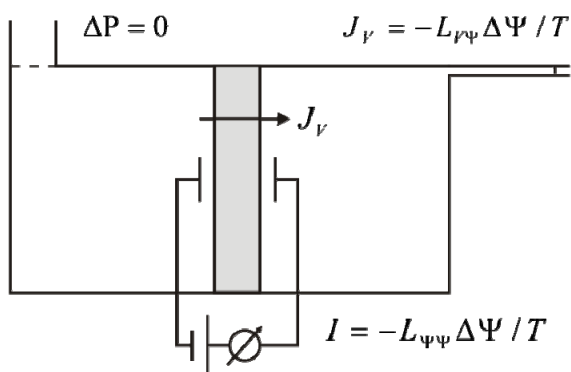
Współzależność obserwowanych wielkości wynika z podzielenia równania 3.25 przez 3.24 z uwzględnieniem warunku  $\Delta \psi = 0$ ; Mianowicie:

$$\left( \frac{I}{J_V} \right)_{\Delta \psi = 0} = \frac{L_{V\Psi}}{L_{\Psi V}} \quad . \quad 3.29.$$

Ostatnie równanie definiuje tzw. **prąd przepływu**. Jego wartość jest równa (liczbowo) natężeniu prądu płynącego przez granicę podukładów (membranę) pod wpływem jednostkowego przepływu objętości, przy braku różnicy potencjałów.

### 3.1.2.4. Elektroosmoza

Elektroosmoza jest kolejnym zjawiskiem elektrokinetycznym, obserwowanym przy ustalonej różnicy potencjału elektrycznego  $\Delta \psi \neq 0$  i jednoczesnym utrzymywaniu jednakowego ciśnienia w obydwu podukładach  $\Delta p = 0$ . Wielkościami wymagającymi pomiaru są przepływ objętości  $J_V$  oraz prąd elektryczny  $I$ . Układ pomiarowy pozwalający na pomiar elektroosmozy jest przedstawiony na Rys.3.5.



Rys. 3.5. Schemat układu dla pomiaru elektroosmozy.

Równanie definiujące elektroosmozę otrzymamy przez podzielenie równania 3.24 przez 3.25 z uwzględnieniem warunku  $\Delta p = 0$ ; Mianowicie:

$$\left( \frac{J_V}{I} \right)_{\Delta p=0} = \frac{L_{V\psi}}{L_{\psi\psi}} \quad . \quad 3.30.$$

**Elektroosmoza** jest zatem definiowana jako przepływ objętości wywoływany przez jednostkowy prąd elektryczny przy braku różnicy ciśnień.

Łatwo można zauważyć, że porównanie 3.27 i 3.29 prowadzi do równości:

$$\left( \frac{\Delta p}{\Delta \Psi} \right)_{J_V=0} = - \left( \frac{I}{J_V} \right)_{\Delta \Psi=0} \quad , \quad 3.31.$$

natomiast z porównania 3.28. i 3.30. wynika, że:

$$\left( \frac{\Delta \Psi}{\Delta p} \right)_{I=0} = \left( \frac{J_V}{I} \right)_{\Delta p=0} \quad . \quad 3.32.$$

Ostatnie dwa równania noszą nazwę **równań Saxena**.

Poznaliśmy wyżej cztery efekty elektrokinetyczne pozwalające na obliczenie współczynników fenomenologicznych. Przeprowadzenie wszystkich czterech eksperymentów pozwala przy tym na niezależne obliczenie nie tylko współczynników prostych  $L_{V\psi}$  i  $L_{\psi\psi}$  lecz również obydwu współczynników krzyżowych  $L_{V\psi}$  i  $L_{\psi V}$ . Zgodnie z relacją przemienności Onsagera wartości tych ostatnich winne być identyczne. Można zatem eksperymentalnie potwierdzić słuszność tej relacji.

Na zakończenie warto podkreślić, że wielkość efektów elektrokinetycznych i wywodzące się z nich współczynniki fenomenologiczne charakteryzują dany układ i są kształtowane przez mechanizm procesów przepływu przez daną membranę. Są więc wykorzystywane do charakterystyki membrany na granicy zastosowanych roztworów (niekoniecznie ciekłych). Zarówno sam porowaty "szkielet" membrany, jak i jej charakter chemiczny oraz nasycenie jej

roztworem o składzie zależnym od stężeń roztworów zewnętrznych decydują bowiem o stanie dróg przepływu jonów i rozpuszczalnika.

Przedstawione współczynniki fenomenologiczne mają jednak charakter wielkości globalnych, uśrednionych. Interpretacja procesów na poziomie molekularnym winna być zatem bardzo ostrożna [24,25].

Procesy elektrokinetyczne mają istotne znaczenie praktyczne. W każdym urządzeniu czy instalacji oraz w otoczeniu naturalnym o strukturze układu nieciągłego należy z góry przewidywać możliwość przebiegu omawianych procesów. Mogą one w znacznym stopniu zmienić oczekiwaną funkcję czy działanie zbudowanego układu albo wywołać nie przewidywane następstwa.

### 3.1.3. OSMOZA I CIŚNIENIE OSMOTYCZNE

#### 3.1.3.1. Ciśnienie osmotyczne roztworu

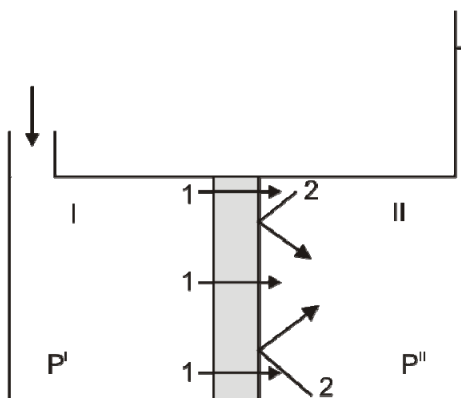
Rozważymy prosty układ nieciągły utworzony z czystego rozpuszczalnika i roztworu, rozdzielonych membraną idealnie selektywną, tzw. półprzepuszczalną. Układ (jako całość) znajduje się pod stałym ciśnieniem (zwykle atmosferycznym) i w stałej temperaturze. Zastosowana membrana wstrzymuje całkowicie przepływ cząsteczek substancji rozpuszczonej (składnik 2), natomiast dla cząsteczek rozpuszczalnika jest idealnie przepuszczalna.

Od chwili utworzenia układu jego „rozwój czasowy” jest zgodny z ogólnym kryterium:  $\Delta G_{(T,p)} \leq 0$  sprowadzającym się do:  $\Delta \mu_{i(T,p)} \leq 0$ . Przebiega w nim zatem dyfuzja rozpuszczalnika do roztworu, tzn. do podukładu z mniejszym potencjałem chemicznym rozpuszczalnika. (Substancja rozpuszczona nie może wyrównać swego potencjału chemicznego gdyż jest wstrzymywana przez selektywną membranę.)

Proces przepływu rozpuszczalnika do roztworu jest nazywany **osmozą**. Będzie on zachodził do chwili wyrównania się potencjału chemicznego rozpuszczalnika w obydwu podukładach. Jeśli podukład zawierający roztwór jest zamknięty to prowadzi to do wzrostu panującego w nim ciśnienia. (Zauważmy, że w efekcie wzrostu ciśnienia rośnie potencjał chemiczny rozpuszczalnika w roztworze.) Maksymalna, równowagowa różnica ciśnień jest nazywana **ciśnieniem osmotycznym roztworu** danej substancji.

Układ membranowy w stanie równowagi osmotycznej został przedstawiony na Rys.

3.6.



Rys. 3.6. Schemat układu membranowego w równowadze osmotycznej.

Wartość ciśnienia osmotycznego roztworu można ustalić na podstawie, znanego w termodynamice klasycznej, prawa równowagi w wieloskładnikowym układzie dwufazowym:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (\text{zał. } T, p \text{ const.}) \quad 3.33.$$

gdzie prawa i lewa strona reprezentuje potencjał chemiczny składnika  $i$  w odpowiedniej fazie. (I - oznacza podukład z czystym rozpuszczalnikiem, natomiast II oznacza roztwór.)

Zgodnie z tym prawem proces przenikania rozpuszczalnika będzie trwał tak długo, aż wzrastające ciśnienie w roztworze nie podwyższy wartości potencjału chemicznego rozpuszczalnika w roztworze do wartości tego potencjału w czystym rozpuszczalniku. (Wzrost stężenia rozpuszczalnika w roztworze jest nieznaczny i może być pominięty).

Potencjał chemiczny wody w "czystej wodzie" jest równy jej potencjałowi standardowemu; czyli:

$$\mu_1^I = \mu_{1(T,p^I)}^{oI} \quad , \quad 3.34.$$

natomiast potencjał chemiczny wody w roztworze jest sumą potencjału standardowego i funkcji mieszania:

$$\mu_1^{II} = \mu_{1(T,p^{II})}^{oII} + RT \ln a_1^{II} \quad , \quad 3.35.$$

gdzie:  $\mu_{1(T,p^I)}^{oI}$  oznacza potencjał standardowy wody w podukładzie I, w którym jest ciśnienie  $p^I$ ,

$\mu_{1(T,p^{II})}^{oII}$  oznacza potencjał standardowy wody w podukładzie II, w którym jest ciśnienie  $p^{II}$ ,

$a_1^{II}$  oznacza aktywność wody w podukładzie II.

Jak wiadomo, potencjał standardowy jest w układach izotermicznych tylko funkcją ciśnienia, wobec czego:

$$\mu_{1(T,p^II)}^{oII} = \mu_{1(T,p^I)}^{oII} + V_1^o(p^II - p^I) \quad , \quad 3.36.$$

gdzie:  $V_1^o = \left( \frac{\partial \mu_1^o}{\partial p} \right)$  oznacza wartość (średnią w przedziale ciśnień od  $p^I$  do  $p^{II}$ ) parcjalej objętości molowej wody.

Po podstawieniu 3.34 i 3.36 do 3.33 otrzymujemy:

$$\mu_{1(T,p^I)}^{oI} = \mu_{1(T,p^I)}^{oII} + V_1^o(p^II - p^I) + RT \ln a_1^{II} \quad , \quad 3.37.$$

a po uporządkowaniu:

$$p^II - p^I = \Pi = -\frac{RT}{V_1^o} \ln a_1^{II} \quad , \quad 3.38.$$

gdyż:  $\mu_{1(T,p^I)}^{oI}$  jest identyczne z  $\mu_{1(T,p^I)}^{oII}$ .

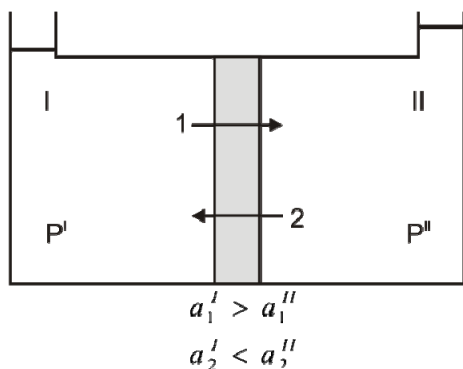
Otrzymaliśmy zatem wzór pozwalający na obliczanie **ciśnienia osmotycznego roztworu** o danym stężeniu (dokładnie – aktywności rozpuszczalnika). Określa ono wartość ciśnienia, jaka ustaliłaby się w roztworze oddzielonym idealnie selektywną membraną od czystej wody. W przypadku idealnych roztworów rozcieńczonych współczynniki aktywności można przyjąć za równe 1 i równanie 3.38 sprowadza się do tzw. wzoru Ostwalda:  $\Pi = RTc_2$ , co wynika z następujących zależności:

$$a_1 = x_1 = 1 - x_2 \quad (x_1 \text{ i } x_2 \text{ oznaczają stężenia w ułamkach molowych}) ; \ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 ; \\ x_2 \approx n_2 / n_1 ; V_1^o n_1 = V ; n_2 / V = c_2 .$$

Warto podkreślić, że ciśnienie osmotyczne roztworów rozcieńczonych, podobnie jak obniżenie temperatury krzepnięcia czy podwyższenie temperatury wrzenia takich roztworów (dokładnie rozpuszczalnika w danym roztworze) należą do tzw. właściwości spokrewnionych. Wszystkie bowiem są prostymi funkcjami liczby moli substancji rozpuszczonej.

### 3.1.3.2. Ciśnienie osmotyczne w układzie z membraną nieidealnie selektywną

Obecnie rozważymy przypadek izotermicznego układu dwuskładnikowego bez sił zewnętrznych, w którym roztwory tej samej substancji niejonowej wykazują różne aktywności, a rozdzielająca je membrana nie jest idealnie selektywną dla żadnego ze składników. Schemat układu został przedstawiony na Rys.3.7.



Rys.3.7. Schemat ilustrujący równowagę "osmotyczną" w układzie z membraną nieidealnie selektywną

Pomiędzy podukładami będą zachodziły dyfuzyjne przepływy obydwu składników. Bodźce tych przepływów ( $X_i = -1/T \Delta\mu_i$ ) można przedstawić jako:

$$X_i = -\frac{V_i}{T} \Delta p - R \Delta \ln a_i \quad 3.39.$$

(oznaczenia literowe - jak w poprzedzającym tekście.).

Wobec powyższego równania fenomenologiczne przepływy składników mają postać:

$$J_1 = -L_{11} \left( \frac{V_1}{T} \Delta p + R \Delta \ln a_1 \right) - L_{12} \left( \frac{V_2}{T} \Delta p + R \Delta \ln a_2 \right) \quad 3.40.$$

oraz

$$J_2 = -L_{21} \left( \frac{V_1}{T} \Delta p + R \Delta \ln a_1 \right) - L_{22} \left( \frac{V_2}{T} \Delta p + R \Delta \ln a_2 \right) \quad 3.41.$$

przy czym  $L_{12} = L_{21}$ .

W przeciwieństwie do układu z membraną idealnie selektywną, gdzie ustala się stan równowagi, obecnie przepływy składników będą prowadzić do ciągłych zmian aktywności obydwu składników. W określonym momencie czasu, aktualnej różnicy aktywności będzie jednak odpowiadała określona różnica ciśnień wyrównująca potencjały chemiczne składników. Oznacza to, że jeśli udałoby się wstrzymać przepływ objętości (jak w 2.22) przez membranę, to suma objętości „przeniesionej” przez obydwie składniki byłaby równa zeru.

Zatem:

$$J_V = V_1 J_1 + V_2 J_2 = 0 \quad 3.42.$$

Po podstawieniu równań fenomenologicznych 3.40 i 3.41 można otrzymać następujące wyrażenie:

$$\left( L_{11} V_1^2 + 2L_{12} V_1 V_2 + L_{22} V_2^2 \right) \frac{\Delta p}{T} = -R(L_{11} V_1 + L_{12} V_2) \Delta \ln a_1 - R(L_{12} V_1 + L_{22} V_2) \Delta \ln a_2 \quad 3.43.$$

Równanie to można przekształcić do postaci:



$$\Delta p = -RT \left( \frac{L_{11}V_1 + L_{12}V_2}{L_{VV}} \Delta \ln a_1 + \frac{L_{12}V_1 + L_{22}V_2}{L_{VV}} \Delta \ln a_2 \right) \quad , \quad 3.44.$$

w której  $L_{VV}$  zastępuje czynnik w nawiasach po lewej stronie równania 3.43.

Zanim doprowadzimy 3.44 do postaci końcowej, ustalimy wpieryw sens fizyczny współczynnika  $L_{VV}$ :

W tym celu założmy, że obydwie roztwory mają jednakowe stężenia, co oznacza że:

$\Delta \ln a_1 = \Delta \ln a_2 = 0$ . W takim przypadku przepływ objętościowy można przedstawić równa-

$$\text{niem:} \quad J_V = (L_{11}V_1^2 + 2L_{12}V_1V_2 + L_{22}V_2^2) \frac{\Delta p}{T} \quad . \quad 3.45.$$

$$\text{Zatem:} \quad J_V = L_{VV} \frac{\Delta p}{T} \quad . \quad 3.46.$$

Ostatnie równanie definiuje przepływ objętości (jedynie) pod wpływem przyłożonej różnicy ciśnień po obydwu stronach granicy podukładów, tzn. membrany. Membrana winna być całkowicie nieselektywna zarówno wobec substancji rozpuszczonej, jak i rozpuszczalnika, gdyż tylko wtedy (zakładane)  $\Delta \ln a_i = 0$ . Równanie to stosuje się oczywiście bez zastrzeżeń w przypadku "ciśnieniowego" wymuszania **przepływu czystego rozpuszczalnika**, najczęściej wody. Z tego względu współczynnik  $L_{VV}$  z równania 3.46. jest nazywany współczynnikiem **transportu hydrodynamicznego**. Współczynnik ten jest podstawową wielkością służącą do charakterystyki właściwości transportowych membran.

Do oceny właściwości selektywnych membrany nieidealnej są stosowane tzw. **mechaniczne liczby przenoszenia** składnika  $\tau_i$ . Liczby te są definiowane dla układu z jednakowymi roztworami po obydwu stronach membrany.

Mianowicie (analogicznie jak w przypadku elektrycznych liczb przenoszenia):

$$\text{ponieważ} \quad V_1J_1 + V_2J_2 = J_V \quad , \quad 3.47.$$

zatem mechaniczne liczby przenoszenia składników 1 i 2 są zdefiniowane jako:

$$\tau_1 = \frac{V_1J_1}{J_V} \quad \text{oraz} \quad \tau_2 = \frac{V_2J_2}{J_V} \quad , \quad 3.48.$$

$$\text{przy czym:} \quad \tau_1 + \tau_2 = 1 \quad . \quad 3.49.$$

Po podstawieniu równań fenomenologicznych 3.40 i 3.41, zredukowanych jednak tylko do wyrazów zawierających  $\Delta p$  (założyliśmy, że membrana rozdziela roztwory o jedna-

kowych stężeniach), oraz równania 3.46 do definicji mechanicznych liczb przenoszenia (3.48) stwierdzamy, że:

$$\tau_1 = \frac{L_{11}V_1^2 + L_{12}V_1V_2}{L_{VV}} \quad \text{oraz} \quad \tau_2 = \frac{L_{22}V_2^2 + L_{12}V_1V_2}{L_{VV}} \quad . \quad 3.50.$$

Mechaniczne liczby przenoszenia są zatem prostymi funkcjami współczynników fenomenologicznych – prostych i krzyżowego.

Po podstawieniu wyżej przedstawionych mechanicznych liczb przenoszenia do zależności 3.45 otrzymamy równanie prezentujące współzależność różnicy ciśnień i aktywności składników w podukładach odgraniczonych membraną nieidealnie selektywną. Równanie to ma prostą postać:

$$\Delta p = -RT \left( \frac{\tau_1}{V_1} \Delta \ln a_1 + \frac{\tau_2}{V_2} \Delta \ln a_2 \right) \quad 3.51.$$

albo w zapisie ogólnym:

$$\Delta p = -RT \sum_i \frac{\tau_i}{V_i} \Delta \ln a_i \quad . \quad 3.52.$$

Ostatnie równanie wyraża **ciśnienie osmotyczne układu membranowego z membraną nieidealnie selektywną**. Niedoskonałość względem przepływu składników reprezentują w nim mechaniczne liczby przenoszenia  $\tau_1$  i  $\tau_2$  [17].

Łatwo można zauważyć, że w przypadku membrany idealnie selektywnej, dla której np.  $\tau_1 = 1$ , a  $\tau_2 = 0$ , o wartości  $\Delta p$  decyduje tylko różnica aktywności, a gdy dodatkowo jeden z podukładów jest czystym składnikiem, ostatnie równanie sprowadza się do równania 3.38., definiującego ciśnienie osmotyczne roztworu.

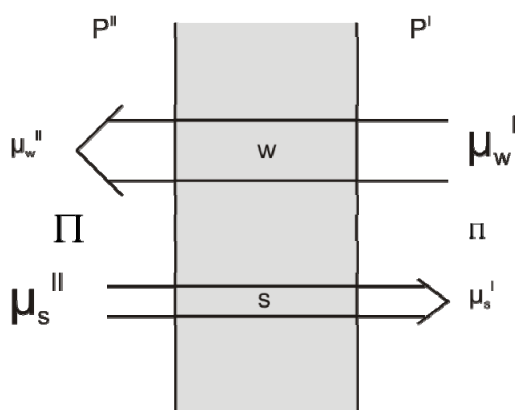
### 3.1.4. PROCESY DYFUZYJNE W UKŁADZIE MEMBRANOWYM PRZY SPRZĘGANIU SIĘ SKŁADNIKÓW

Rozpatrzmy obecnie procesy przepływu w nieciągłym układzie złożonym z dwóch roztworów tego samego składnika o różnych aktywnościach, bez reakcji chemicznych i bez zewnętrznego pola elektrycznego. Granicą nieciągłości niech będzie membrana. Składnik rozpuszczony będzie oznaczony symbolem  $s$ , natomiast rozpuszczalnik (najczęściej jest nim woda) - symbolem  $w$ .

Jak wynika z poprzedniego paragrafu, w wybranym układzie przebiega osmotyczny przepływ rozpuszczalnika  $J_v$  od podukładu rozcieńczonego do bardziej stężonego. Jednocześnie zachodzi również dyfuzyjny przepływ substancji rozpuszczonej od roztworu bardziej stężonego do rozcieńczonego, czyli w kierunku odwrotnym.

Warto zaznaczyć, że w praktycznie stosowanych układach używa się zwykle silnie rozcieńczonych roztworów, w których stężenie substancji rozpuszczonej  $c_s$  jest wielokrotnie mniejsze od stężenia rozpuszczalnika, np. wody  $c_w$ . Strumień substancji rozpuszczonej jest wtedy tak mały, że przepływ samego rozpuszczalnika przez granicę podukładów jest często utożsamiany z przepływem objętości  $J_V$ , który jest też nazywany strumieniem osmotycznym. Można przewidywać, że na skutek sprzężeń pomiędzy rozpuszczalnikiem i substancją rozpuszczoną silny strumień rozpuszczalnika niewątpliwie pociąga ze sobą pewne ilości substancji rozpuszczonej. Dyfuzyjny przepływ tej substancji jest więc modyfikowany, zwykle zmniejszany, przez przeciwnie skierowany strumień rozpuszczalnika. Stąd sumaryczny przepływ substancji rozpuszczonej różni się od przepływu, jaki wynikałby jedynie z różnicy stężeń i jest nazywany **dyfuzją sprzężoną**. Można zatem przewidywać również modyfikację czysto dyfuzyjnego strumienia rozpuszczalnika przez silny strumień substancji rozpuszczonej.

Budowę i procesy przepływu w omawianym układzie można przedstawić za pomocą schematu zamieszczonego na Rys.3.8.



Rys. 3.8. Schemat układu membranowego z roztworami różniącymi się aktywnościami składników.

Bodźce termodynamiczne przepływów dyfuzyjnych przez granicę podukładów, np. przez membranę, są funkcją różnicy potencjałów chemicznych poszczególnych substancji w obydwu podukładach, zgodnie z równaniem: (Uwaga: siły zewnętrzne  $F_i = 0$  oraz  $\Delta T = 0$ .)

$$X_i = -\frac{\Delta\mu_i}{T} \quad . \quad 3.53.$$

Należy obecnie sformułować  $\Delta\mu_i$  dla rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej za pomocą wielkości eksperymentalnych. Jak wiadomo, potencjał chemiczny składnika jest sumą części standardowej  $\mu_i^o$  oraz funkcji mieszania  $\mu_i^c$ . Stąd, różnica potencjałów chemicznych jest sumą dwóch składowych:

$$\Delta\mu_i = \Delta\mu_i^o + \Delta\mu_i^c \quad . \quad 3.54.$$

W określonej temperaturze potencjał standardowy jest tylko funkcją ciśnienia, zatem w izotermicznym układzie membranowym:

$$\Delta\mu_i^o = V_i \Delta p \quad , \quad 3.55.$$

gdzie:  $V_i$  oznacza molową objętość parcjalaną składnika, natomiast

$\Delta p$  - różnicę ciśnień panujących w podukładach.

Wobec powyższego:

$$\Delta\mu_i = V_i \Delta p + \Delta\mu_i^c \quad . \quad 3.56.$$

Sformułujemy obecnie różnicę potencjałów chemicznych wody  $\Delta\mu_w^c$  (w obydwu podukładach):

Według 3.38 część stężeniowa potencjału chemicznego wody występuje w równaniu definiującym ciśnienie osmotyczne roztworu:

$$\Pi = -\frac{RT}{V_w} \ln a_w = -\frac{1}{V_w} \mu_w^c \quad . \quad 3.57.$$

Zatem, różnica ciśnień osmotycznych roztworów w obydwu podukładach jest równa:

$$\Delta\Pi = -\frac{1}{V_w} \Delta\mu_w^c \quad 3.58.$$

i potrzebna wielkość  $\Delta\mu_w^c$  może być przedstawiona jako:

$$\Delta\mu_w^c = -V_w \Delta\Pi \quad . \quad 3.59.$$

Po podstawieniu ostatniej relacji do 3.56 stwierdzamy, że potencjał chemiczny rozpuszczalnika:

$$\Delta\mu_w = V_w (\Delta p - \Delta\Pi) \quad . \quad 3.60.$$

W analogiczny sposób można ustalić wielkość różnicy potencjałów chemicznych substancji rozpuszczonej;

Mianowicie zgodnie z 3.56:

$$\Delta\mu_s = V_s \Delta p + \Delta\mu_s^c \quad . \quad 3.61.$$

Należy obecnie rozwinąć wyraz  $\Delta\mu_s^c$ . W tym celu wykorzystuje się równanie Gibbsa - Duhema o ogólnej postaci:

$$\sum_i^n n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{zał. } T, p \text{ const.}), \quad 3.62.$$

gdzie  $n_i$  oznacza liczbę moli składnika  $i$ .

Zgodnie z nim:  $n_s d\mu_s = -n_w d\mu_w$  skąd wynika, że:  $d\mu_w = -\frac{n_s}{n_w} d\mu_s$ ,

i konsekwentnie 
$$\Delta\mu_s^c = -\frac{n_w}{n_s} \Delta\mu_w^c \quad . \quad 3.63.$$

Po podstawieniu  $\Delta\mu_w^c$  z 3.59 można stwierdzić, że:

$$\Delta\mu_s^c = \Delta\Pi \frac{n_w V_w}{n_s} \quad . \quad 3.64.$$

Ostatnie równanie przedstawia się ostatecznej formie jako:

$$\Delta\mu_s^c = \Delta\Pi \frac{1}{\bar{c}_s} \quad , \quad 3.65.$$

gdzie: 
$$\bar{c}_s = \frac{n_s}{n_w V_w} \quad 3.66.$$

jest nazywane **stężeniem średnim**. Określa ono formalnie liczbę moli substancji rozpuszczonej w jednostkowej objętości rozpuszczalnika. Jego wartość liczbową reprezentuje stężenie pojawiające się na styku roztworów o stężeniach:  $c_s^I$  oraz  $c_s^{II}$ . Stężenie to odpowiada najlepiej średniej logarytmicznej z obydwu stężeń.

Zgodnie z tym: 
$$\bar{c}_s = \frac{c_s^{II} - c_s^I}{\Delta \ln c_s} \quad . \quad 3.67.$$

Na podstawie 3.61 i 3.65 różnica potencjałów chemicznych substancji rozpuszczonej w obydwu roztworach może być przedstawiona jako:

$$\Delta\mu_s = V_s \Delta p + \frac{\Delta\Pi}{\bar{c}_s} \quad . \quad 3.68.$$

Po sformułowaniu bodźców można napisać wyrażenie na źródło entropii w procesach dyfuzyjnych zachodzących w wybranym układzie.

Mianowicie: 
$$\Sigma_D = J_s \frac{\Delta\mu_s}{T} + J_w \frac{\Delta\mu_w}{T} \quad , \quad 3.69.$$

gdzie dla uniknięcia znaków minus obecne symbole  $\underline{\Delta}$  nie reprezentują przyrostów, lecz różnice, np.  $\mu_s^I - \mu_s^{II}$ .

Po podstawieniu 3.68 i 3.60 otrzymujemy:

$$\Sigma_D = J_s \left( V_s \underline{\Delta} p + \frac{\underline{\Delta}\Pi}{\bar{c}_s} \right) \frac{1}{T} + J_w V_w (\underline{\Delta} p - \underline{\Delta}\Pi) \frac{1}{T} \quad , \quad 3.70.$$

a po uporządkowaniu:

$$\Sigma_D = (J_s V_s + J_w V_w) \frac{\underline{\Delta} p}{T} + \left( \frac{J_s}{\bar{c}_s} - J_w V_w \right) \frac{\underline{\Delta}\Pi}{T} \quad . \quad 3.71.$$

Dokonałiśmy zatem transformacji źródła entropii, wprowadzając nowe przepływy:

a) tzw. przepływ objętości  $J_s V_s + J_w V_w = J_V$ ,

b) dyfuzyjny przepływ substancji rozpuszczonej  $\frac{J_s}{\bar{c}_s} - J_w V_w = J_D$ ,

oraz odpowiadające im nowe bodźce:  $\underline{\Delta p} / T$  i  $\underline{\Delta \Pi} / T$ .

Znając pary bodźców i przepływów można sformułować równania fenomenologiczne dla nowych przepływów; Mianowicie:

$$J_V = L_p \underline{\Delta p} + L_{pD} \underline{\Delta \Pi} \quad 3.72.$$

oraz  $J_D = L_{Dp} \underline{\Delta p} + L_D \underline{\Delta \Pi}$  , 3.73.

gdzie:  $L_{pD} = L_{Dp}$ , a odwrotności temperatury zostały włączone do współczynników fenomenologicznych.

Dodatkowego wyjaśnienia wymaga sens fizyczny przepływu "dyfuzyjnego"  $J_D$ . W tym celu dokonamy szeregu przekształceń:

$$J_D = \frac{J_s}{\bar{c}_s} - J_w V_w \approx \frac{J_s}{\bar{c}_s} - \frac{J_w}{c_w} = \frac{c_s v_s}{\bar{c}_s} - \frac{c_w v_w}{c_w} = v_s - v_w \quad , \quad 3.74.$$

gdzie:  $c_s$  oznacza stężenie substancji w przepływającym roztworze,

$v_s$  - szybkość przepływu substancji,

$v_w$  - szybkość przepływu wody.

Zauważmy, że  $\bar{c}_s \approx c_s$ . Przyjęto również, że  $V_w \approx 1/c_w$  (co jest słuszne w przypadku roztworów rozcieńczonych).

Według powyższego  $J_D \approx v_s - v_w$  reprezentuje szybkość przepływu substancji rozpuszczonej względem szybkości przepływu rozpuszczalnika.

Określimy obecnie sens fizyczny współczynników fenomenologicznych równań 3.72 i 3.73.

a) Jeśli stężenie składników w obydwu podukładach byłoby identyczne, tzn.  $\underline{\Delta \Pi} = 0$ ,

to z 3.72 wynika, że:  $L_p = \left( \frac{J_V}{\underline{\Delta p}} \right)_{\underline{\Delta \Pi}=0}$  . 3.75.

Współczynnik ten jest zatem **odpowiednikiem współczynnika transportu hydrodynamicznego** jednorodnego roztworu. (Wzajemna relacja pomiędzy obydwoma współczynnikami:  $L_{VV} = T L_p$ , wynika z porównania równań 3.75 oraz 3.46)

Z 3.73 wynika natomiast, że:

$$L_{Dp} = \left( \frac{J_D}{\Delta p} \right)_{\Delta \Pi = 0} \quad . \quad 3.76.$$

Powyższy współczynnik krzyżowy jest nazywany **współczynnikiem ultrafiltracji**. Określa on przepływ substancji rozpuszczonej wyłącznie pod wpływem jednostkowej różnicy ciśnień. Jest liczbowo równy przepływowi dyfuzyjnemu składnika pod wpływem jednostkowej różnicy ciśnień w przypadku jednorodnego roztworu.

b) Jeśli byłoby utrzymywane stałe ciśnienie w obydwu podukładach, (przy  $\Delta p = 0$ ), to

wg 3.73:

$$L_D = \left( \frac{J_D}{\Delta \Pi} \right)_{\Delta p = 0} \quad . \quad 3.77.$$

Współczynnik  $L_D$  jest nazywany **współczynnikiem ruchliwości dyfuzyjnej**. Reprezentuje on przepływ dyfuzyjny składnika rozpuszczonego tylko pod wpływem różnicy stężeń o takich wartościach, że różnica ciśnień osmotycznych obydwu roztworów:  $\Delta \Pi = 1$ , (czyli  $\Delta \mu_s^c c_s = 1$ ).

Jednocześnie z 3.72 otrzymujemy, że:

$$L_{pD} = \left( \frac{J_V}{\Delta \Pi} \right)_{\Delta p = 0} \quad . \quad 3.78.$$

Ostatnie równanie definiuje tzw. **współczynnik przepływu osmotycznego**. Reprezentuje on drugi efekt krzyżowy i jest równy przepływowi objętości, jaki przebiegałby przez granicę dwóch roztworów o takich stężeniach, że ich  $\Delta \Pi = 1$ , przy jednakowych ciśnieniach.

Można zauważyć, że wg relacji Onsagera o równości współczynników krzyżowych

( $L_{pD} = L_{Dp}$ ):

$$\left( \frac{J_V}{\Delta \Pi} \right)_{\Delta p} = \left( \frac{J_D}{\Delta p} \right)_{\Delta \Pi} \quad . \quad 3.79.$$

Wyżej otrzymane równania pozwalają na obliczanie wszystkich współczynników fenomenologicznych na podstawie pomiarów wykonanych w czterech prostych układach membranowych. Według relacji 3.79 istnieje również możliwość niezależnego obliczenia każdego ze współczynników krzyżowych na podstawie osobnego zestawu doświadczeń i doświadczalnego sprawdzenia słuszności relacji Onsagera. Znajomość poznanych współczynników pozwala na jednoznaczny, ilościowy opis wszystkich procesów przepływu zachodzących w omawianych układach.

### 3.1.4.1. Współczynniki odbicia $i$ i przenikalności

W zastosowaniach praktycznych do opisu wyżej omawianych układów membranowych stosuje się często zestaw innych wielkości, łatwych do eksperymentalnego wyznaczenia, mianowicie: wyżej zdefiniowany współczynnik  $L_p$ , tzw. współczynnik odbicia  $\sigma$  oraz tzw. współczynnik przenikalności  $\omega$ .

#### a). Współczynnik odbicia $\sigma$

Z 3.7 wynika, że jeśli zostanie zatrzymanym przepływ objętości, tzn.  $J_v = 0$ , to:

$$(\Delta p)_{J_v} = -\frac{L_{pD}}{L_p} \Delta \Pi \quad . \quad 3.80.$$

Oznacza to, że w układzie ustala się stan równowagi dynamicznej charakteryzujący się określoną różnicą ciśnień, zależną od różnicy ciśnień osmotycznych obydwu roztworów. Różnica ciśnień zależy zatem od różnicy stężeń (wyrażanej przez  $\Delta \Pi$ ) przy określonym stężeniu średnim.

Ujemny iloraz współczynników fenomenologicznych występujący w 3.80 jest liczbowo równy wspomnianemu już współczynnikowi odbicia  $\sigma$ , zatem:

$$\sigma = -\frac{L_{pD}}{L_p} \quad , \quad 3.81.$$

a 3.80 można zapisać w postaci:

$$(\Delta p)_{J_v} = \sigma \Delta \Pi \quad . \quad 3.82.$$

Według 3.82 współczynnik odbicia charakteryzuje selektywność membrany. Wskazuje bowiem, na ile realna różnica ciśnień  $\Delta p$ , jaka ustali się po obydwu stronach membrany przy zatrzymanym przepływie objętości, różni się od wartości teoretycznej  $\Delta \Pi$ , jaka ustaliłaby się, gdyby membrana była idealnie selektywna (półprzepuszczalna). Współczynnik odbicia takiej membrany byłby równy jedności, gdyż tylko wtedy  $\Delta p = \Delta \Pi$ . Substancja rozpuszczona byłaby w tym przypadku całkowicie "odbijana" od membrany.

Z powyższego wynika jednocześnie, że wartość liczbowa współczynnika odbicia ma górne ograniczenie, tzn.  $\sigma \leq 1$ .



Współczynnik odbicia możemy również zdefiniować w oparciu o 3.72 i 3.73 dla sytuacji, gdy ustanowimy zerową wartość  $\Delta\Pi$ . Podzielenie 3.73 przez 3.72, gdy  $\Delta\Pi = 0$  prowadzi do wyrażenia:

$$\left( \frac{J_D}{J_V} \right)_{\Delta\Pi=0} = \frac{L_{pD}}{L_p}, \quad 3.83.$$

skąd, wobec 3.81:

$$\sigma = - \left( \frac{J_D}{J_V} \right)_{\Delta\Pi=0}. \quad 3.84.$$

Według powyższego współczynnik odbicia jest liczbowo równy przepływowi składnika rozpuszczonego pod wpływem jednostkowego przepływu objętości jednorodnego roztworu przez membranę. Reprezentuje zatem przepływ cząsteczek substancji rozpuszczonej przez membranę pod wpływem strumienia roztworu. Wskazuje w jakim stopniu cząsteczki substancji rozpuszczonej są wstrzymywane przez oddziaływania z membraną.

Jak już wspomniano,  $\sigma = 1$  w procesie przepływu roztworu pod wpływem  $\Delta p$  oznacza całkowite wstrzymanie przepływu substancji rozpuszczonej. Wniosek ten wynika z następujących przekształceń:

Dla  $\sigma = 1$ , wg. 3.84,  $J_D = -J_V$ , tzn.

$$\frac{J_s}{\bar{c}_s} - J_w V_w = -J_s V_s - J_w V_w \quad \text{skąd} \quad \frac{J_s}{\bar{c}_s} = -J_s V_s. \quad 3.85.$$

Wartość  $1/\bar{c}_s$  jest równa  $V_s$  i ostatnie równanie sprowadza się do:  $J_s = -J_s$ , co jest możliwe jedynie wtedy, gdy  $J_s = 0$ .

Interpretacja zjawisk przepływu osmotycznego i dyfuzji sprzężonej substancji rozpuszczonej:

1. Gdy  $\sigma = 1$  membrana jest idealnie selektywna, a przepływ osmotyczny (pływie sam rozpuszczalnik) jest nazywany osmozą normalną.

2. Gdy  $0 < \sigma < 1$  membrana wykazuje obniżoną selektywność. Substancja rozpuszczona przenika w pewnym stopniu przez membranę. Przepływ objętości (osmoza) jest zmniejszony przez przeciwnie skierowany przepływ substancji rozpuszczonej (pamiętamy, że  $J_V = J_s V_s + J_w V_w$ ), gdyż  $J_s$  ma w tej sytuacji przeciwny znak do znaku  $J_w$ . Osmoza jest zatem anomalna, dodatnia.

3. Gdy  $\sigma < 0$  membrana wykazuje specyficzną selektywność w stosunku do substancji rozpuszczonej, doprowadzającą do zmiany znaku  $\Delta\Pi$ . Oznacza to, że  $J_D > J_V$ . Strumień składnika jest więc tak intensywny, że przenosi rozpuszczalnik tzn. cofa przepływ osmotyczny. Osmoza jest więc anomalna i ujemna.

### B. Współczynnik przenikalności $\omega$

W celu wprowadzenia współczynnika  $\omega$  :

1) Dodajemy  $J_D$  i  $J_V$  (wg ich definicji) :

$$J_D + J_V = \frac{J_s}{\bar{c}_s} - J_w V_w + J_w V_w + J_s V_s = \frac{J_s}{\bar{c}_s} (1 + \bar{c}_s V_s) \approx \frac{J_s}{\bar{c}_s} \quad , \quad 3.86.$$

gdyż w rozcieńczonych roztworach  $n_w \gg n_s$  i wg 3.66  $V_s \bar{c}_s = \frac{n_s V_s}{n_w V_w} \ll 1$ .

2) Do otrzymanego wyrażenia podstawiamy obecnie  $J_D$  i  $J_V$ , wg 3.72 i 3.73 otrzymując:

$$\frac{J_s}{\bar{c}_s} = L_p \underline{\Delta p} + L_{pD} \underline{\Delta \Pi} + L_{Dp} \underline{\Delta p} + L_D \underline{\Delta \Pi} \quad . \quad 3.87.$$

Za  $\underline{\Delta p}$  podstawiamy obecnie  $(J_V - L_{pD} \underline{\Delta \Pi}) / L_p$  wynikające z 3.72 i po uporządkowaniu otrzymujemy równanie definiujące przepływ składnika rozpuszczonego:

$$J_s = J_V (1 - \sigma) \bar{c}_s + \bar{c}_s \left( \frac{L_p L_D - L_{pD}^2}{L_p} \right) \underline{\Delta \Pi} \quad . \quad 3.88.$$

Wyrażenie występujące w drugim składniku prawej strony ostatniego równania:

$$\omega = \bar{c}_s \left( \frac{L_p L_D - L_{pD}^2}{L_p} \right) \quad 3.89.$$

jest współczynnikiem przenikalności substancji rozpuszczonej przez daną membranę.

Zauważmy, że zgodnie z właściwością współczynników fenomenologicznych (1.148)

licznik:  $L_p L_D - L_{pD}^2 \geq 0$ , zatem również przenikalność  $\omega \geq 0$ .

Podstawienie  $\omega$  do 3.88. prowadzi do wyrażenia:

$$J_s = J_V (1 - \sigma) \bar{c}_s + \omega \underline{\Delta \Pi} \quad . \quad 3.90.$$

Na jego podstawie można sformułować następującą definicję współczynnika  $\omega$  :

$$\omega = \left( \frac{J_s}{\underline{\Delta \Pi}} \right)_{J_V=0} \quad . \quad 3.91.$$

Wynika stąd, że współczynnik przenikalności  $\omega$  jest liczbowo równy przepływowi substancji rozpuszczonej przez membranę, gdy stężenia roztworów różnią się tak, że ich  $\underline{\Delta\Pi} = 1$ , przy zerowym (zatrzymanym) przepływie osmotycznym.

Współczynnik  $\omega$  jest więc kolejną miarą selektywności membrany (w danym układzie). W układzie, w którym membrana wykazuje idealną selektywność  $\omega = 0$  i jednocześnie  $\sigma = 1$ , z czego wynika, że  $J_s = 0$ .

Na zakończenie dyskusji procesów przepływów dyfuzyjnych przy oddziaływaniach pomiędzy składnikami można stwierdzić, że procesy te można opisać układem następujących równań:

1) Równanie definiujące przepływ objętości, które po podstawieniu współczynnika odbicia (wg 3.82) do 3.72 przyjmuje postać:

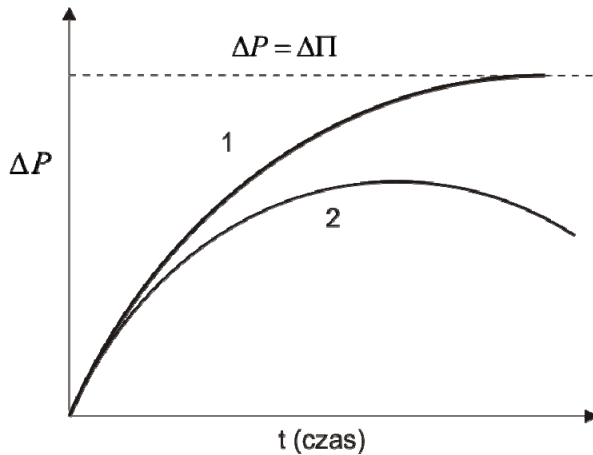
$$J_V = L_p(\underline{\Delta p} - \sigma \underline{\Delta\Pi}) \quad . \quad 3.92.$$

Prezentuje ono przepływ objętości jako sumę: udziału konwekcyjnego pod wpływem różnicy ciśnień ( $L_p \Delta p$ ) oraz dyfuzyjnego wywołanego różnicą stężeń ( $L_p \sigma \Delta\Pi$ ).

2) Równanie 3.90 definiujące przepływ składnika rozpuszczonego.

Układ równań 3.90 i 3.92 nosi nazwę równań Kedem i Katchalsky'ego [26]. W celu ich praktycznego wykorzystania należy wyznaczyć doświadczalnie wartości współczynników  $L_p$ ,  $\sigma$  oraz  $\omega$ . Zespół tych współczynników, podobnie jak wcześniej zdefiniowane  $L_p$ ,  $L_D$  oraz  $L_{pD}$  (albo równy mu  $L_{Dp}$ ), jest podstawą do pełnej charakterystyki ilościowej procesów przebiegających przez granicę nieciągłości układu. Zależą one od właściwości tej granicy, składu podukładów oraz nałożonych na układ warunków zewnętrznych. Zestawy takich współczynników stanowią jednocześnie charakterystykę "funkcjonowania" membrany w wybranym układzie.

Zachowanie się wyżej omawianych układów membranowych można zilustrować za pomocą Rys.3.9. przedstawiającego różnicę ciśnień powstającą w układzie zamkniętym po skontaktowaniu obydwu roztworów przez membranę.



Rys. 3.9. Zależność różnicy ciśnień w roztworach rozdzielonych membraną od czasu. Krzywe: 1 -w przypadku membrany idealnie selektywnej, 2 -w przypadku membrany nieidealnie selektywnej.

Jak można zauważyć:

1. Układ z membraną idealnie selektywną osiąga stan równowagi termodynamicznej, w której:  $\Delta p = \Delta \Pi$  oraz  $\sigma = 1$ , a zatem  $J_v = 0$ ,  $\tau_1 = 1$  oraz  $\tau_s = 0$ ,  $\omega = 0$  i  $J_s = 0$ .
2. W przypadku układu z membraną nieidealną, układ nie osiąga stanu równowagi, gdyż zawsze:  $\Delta p < \Delta \Pi$ , a zatem  $\sigma \neq 1$ ,  $\omega \neq 0$ ,  $J_s \neq 0$ , i  $J_v \neq 0$ .
3. Jedynie w przypadku gdy w podukładach są utrzymywane stałe stężenia (układ byłby otwarty) można osiągnąć stan stacjonarny, w którym  $\Delta p$  osiągnąłby swoją maksymalną wartość, zdefiniowaną wzorem 3.52. (Wartość tę można wyznaczyć za pomocą równania 3.92)

### 3.1.5. WSPÓŁCZYNNIK PODZIAŁU W STANIE STACJONARNYM

Rozpatrzmy obecnie stan stacjonarny układu nieciągłego z dwoma roztworami tego samego składnika. Układ winien więc być otwarty względem otoczenia dla zapewnienia ciągłego przepływu składników. Niech będzie poza tym izobaryczny, izotermiczny i bez zewnętrznej różnicy potencjałów. Granicą nieciągłości niech będzie membrana.

Współczynnik podziału układu stacjonarnego jest definiowany tak, jak dla układów równowagowych (prawo podziału Nernsta), jako stosunek aktywności składnika w obydwu podukładach, tzn.:

$$K_i = \frac{a_i''}{a_i'} \quad . \quad 3.93.$$

Wielkość ta winna być zależna zarówno od aktywności roztworów, jak i od właściwości membrany, tzn. winna być uzależniona od współczynników fenomenologicznych procesów przebiegających przez daną membranę.

Równania fenomenologiczne przepływu składników (np. 1 i 2) są analogiczne do już poznanych równań 3.40 i 3.41. Różnicę potencjałów standardowych składników przedstawimy jednak obecnie jako  $\Delta\mu_i^o$ , otrzymując:

$$J_1 = -\frac{L_{11}}{T}(\Delta\mu_1^o + RT\Delta \ln a_1) - \frac{L_{12}}{T}(\Delta\mu_2^o + RT\Delta \ln a_2) \quad 3.94.$$

oraz

$$J_2 = -\frac{L_{21}}{T}(\Delta\mu_1^o + RT\Delta \ln a_1) - \frac{L_{22}}{T}(\Delta\mu_2^o + RT\Delta \ln a_2) \quad 3.95.$$

Jeśli stan stacjonarny układu zostanie wywołany przez ustalenie stałej różnicy potencjałów chemicznych składnika "1" (tzn.  $\Delta\mu_1 = const.$ ), to przepływ składnika "2", jako nie sprzężony z bodźcem  $X_1$ , staje się równy zero (wg właściwości stanów stacjonarnych).

Wobec powyższego według 3.95 (przy  $L_{21} = L_{12}$ ):

$$\Delta\mu_1^o + RT\Delta \ln a_1 = -\frac{L_{22}}{L_{12}}(\Delta\mu_2^o + RT\Delta \ln a_2) \quad 3.96.$$

i po podstawieniu tego wyrażenia do 3.94 otrzymamy:

$$J_1 = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{12}T} \left( \Delta\mu_2^o + RT \ln \frac{a_2^{II}}{a_2^I} \right) \quad 3.97.$$

gdzie za  $\Delta \ln a_2$  podstawiliśmy logarytm z ilorazu aktywności.

Z ostatniego równania można wyodrębnić iloraz aktywności  $a_2^{II}/a_2^I$  i podstawić do definicji współczynnika podziału 3.93 otrzymując:

$$K_2 = \exp \left[ -\frac{1}{RT} \left( \Delta\mu_2^o - J_1 \frac{L_{12}T}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2} \right) \right] \quad 3.98.$$

Zauważmy, że gdyby układ znajdował się w stanie równowagi, tzn. również przepływ  $J_1$  byłby równy zero, to ostatnie równanie sprowadzi się do prawa podziału Nernsta:

$$K_2^o = \exp \left( -\frac{1}{RT} \Delta\mu_2^o \right) = \frac{a_{2rown.}^{II}}{a_{2rown.}^I} \quad 3.99.$$

W otwartych układach membranowych współczynnik podziału różni się jednak istotnie od wartości równowagowej, jest bowiem iloczynem wyrazu równowagowego oraz kinetycznego:

$$K_2 = K_2^o \exp \left( \frac{J_1}{R} \frac{L_{12}}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2} \right) \quad 3.100.$$

O jego wartości współdecyduje wielkość przepływu  $J_1$  oraz współczynniki fenomenologiczne zależne od oddziaływań wzajemnych pomiędzy przepływającymi składnikami oraz pomiędzy składnikami i membraną. Współczynnik podziału układu nieciągłego charakteryzuje zatem selektywność membrany w stacjonarnym układzie nierównowagowym.

Warto zauważyć, że wartość  $K_2$  (wg równania 3.100.) pozwala na obliczenie aktywności składnika w roztworze przepływającym przez membranę, jeśli znana jest aktywność tego składnika w roztworze "wejściowym".

### 3.1.6. WSPÓLCZYNNIK SELEKTYWNOŚCI ROZDZIELANIA SKŁADNIKÓW W UKŁADZIE MEMBRANOWYM

Zagadnienie podziału składnika w podukładach wiąże się ściśle z zastosowaniem membran do rozdzielania składników mieszaniny. Podstawową wielkością charakteryzującą taki proces jest tzw. **współczynnik selektywności**. W przypadku układu, w którym interesują nas składniki, np.  $j$  oraz  $k$  jest on definiowany za pomocą następującego równania [27]:

$$\lambda_{kj} = \frac{J_k / \Delta c_k^o}{J_j / \Delta c_j^o} \quad , \quad 3.101.$$

gdzie:  $J_k$  oraz  $J_j$  reprezentują dyfuzyjne przepływy składnika  $k$  oraz  $j$ , natomiast

$\Delta c_k^o$  oraz  $\Delta c_j^o$  - różnice stężeń tych składników w obydwu podukładach.

Tak zdefiniowany współczynnik dotyczy tylko układów izotermiczno izobarycznych bez sił zewnętrznych.

W przypadku idealnym, gdy brak sprzężeń i ponadto układ jest bardzo rozcieńczony, a zatem przepływy mogą być opisane prostym prawem Ficka, współczynnik selektywności przyjmuje postać:

$$\lambda_{kj} = \frac{D_k k_k}{D_j k_j} \quad , \quad 3.102.$$

gdzie  $k_k$  oraz  $k_j$  reprezentują współczynniki podziału odpowiednich składników pomiędzy fazę zewnętrzną i membranę.

Postać tego równania staje się zrozumiała po właściwym sformułowaniu I prawa Ficka. W swej bezpośredniej postaci prawo to definiuje przepływ składnika  $i$  w membranie jako:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad 3.103.$$

i po scałkowaniu ma postać:

$$J_i = D_i (c_i^I - c_i^{II}) / l \quad , \quad 3.104.$$

gdzie  $D_i$  oznacza współczynnik dyfuzji składnika  $i$ , (uznany za stały w danym zakresie stężeń),  $c_i^I$  oraz  $c_i^{II}$  - stężenia  $i$  przy powierzchniach (wewnętrznych) membrany, dla  $x=0$ , oraz  $x=l$   $l$  - grubość membrany.

W przypadku dyfuzji przez membranę znamy zwykle jedynie stężenie składnika w roztworach zewnętrznych:  $c_i^{0I}$  oraz  $c_i^{0II}$ . Stężenie składnika we wnętrzu membrany możemy jednak obliczyć pośrednio po doświadczalnym oznaczeniu współczynnika podziału  $k_i$ , definowanego jako stosunek stężeń składnika w graniczących ze sobą fazach, tzn. w roztworze zewnętrznym  $c_i^0$  i w membranie  $c_i$ :

$$k_i = \frac{c_i^I}{c_i^{0I}} = \frac{c_i^{II}}{c_i^{0II}} \quad . \quad 3.105.$$

Wobec powyższego 3.104 przybiera postać:

$$J_i = \frac{D_i k_i (c_i^{0I} - c_i^{0II})}{l} = D_i k_i \frac{\Delta c_i^0}{l} \quad . \quad 3.106.$$

Podstawienie otrzymanej postaci prawa Ficka do 3.101 prowadzi do podanej już uproszczonej formy współczynnika selektywności (3.102). Można zauważyć, że w takim przypadku współczynnik selektywności nie zależy od grubości membrany i jej powierzchni, ani nawet od stężeń zewnętrznych. Jest tylko funkcją wielkości o charakterze kinetycznym, tzn. współczynników dyfuzji obydwu składników (uznaliśmy je za stałe w całym zakresie stężeń) oraz wielkości o charakterze równowagowym, jakimi są współczynniki podziału.

W ujęciu ścisłym, gdy sprzężenia ruchu składników są istotne, sformułowanie współczynnika selektywności winno być dokonane zgodnie z zasadami termodynamiki nierównowagowej. I w tym przypadku, z uwagi na złożoność problemu, muszą być wprowadzone pewne uproszczenia, zwłaszcza w przypadku układów wieloskładnikowych. Mianowicie uznaje się za istotne jedynie sprzężenia pomiędzy interesującymi nas składnikami  $k$  oraz  $j$ . Przepływy rozpatrywanych składników można zatem przedstawić jako:

$$J_j = L_{jj} \Delta \mu_j + L_{jk} \Delta \mu_k \quad 3.107.$$

oraz

$$J_k = L_{jk} \Delta \mu_j + L_{kk} \Delta \mu_k \quad , \quad 3.108.$$

gdzie:  $\Delta \mu_j$  oraz  $\Delta \mu_k$  oznaczają różnice potencjałów chemicznych składników  $j$  oraz  $k$ .

Jak wiadomo, w wybranym układzie (T i p const.;  $\Delta\psi=0$ ; zał., że  $a_j = c_j$ ):

$$\underline{\Delta\mu}_j = \frac{RT}{\bar{c}_j} \underline{\Delta c}_j \quad , \quad 3.109.$$

gdzie:  $\bar{c}_j$  oznacza logarytmiczne stężenie średnie, zdefiniowane przez wyrażenie:

$$\frac{\underline{\Delta c}_j^0}{\underline{\Delta \ln c}_j^0} = \bar{c}_j \quad . \quad 3.110.$$

Wobec powyższego 3.107 i 3.108 sprowadzają się do:

$$J_j = L_{jj} \frac{RT}{\bar{c}_j^0} \underline{\Delta c}_j^0 + L_{jk} \frac{RT}{\bar{c}_k^0} \underline{\Delta c}_k^0 \quad 3.111.$$

oraz

$$J_k = L_{jk} \frac{RT}{\bar{c}_j^0} \underline{\Delta c}_j^0 + L_{kk} \frac{RT}{\bar{c}_k^0} \underline{\Delta c}_k^0 \quad . \quad 3.112.$$

Otrzymane równania przepływów można obecnie podstawić do definicji współczynnika selektywności (3.101) otrzymując postać końcową:

$$\lambda_{kj} = \frac{L_{kk} / c_k^0 + (L_{jk} / c_j^0) (\underline{\Delta c}_j^0 / \underline{\Delta c}_k^0)}{L_{jj} / c_k^0 + (L_{jk} / c_k^0) (\underline{\Delta c}_k^0 / \underline{\Delta c}_j^0)} \quad . \quad 3.113.$$

Wg równania 3.113, współczynnik selektywności jest również funkcją stężeń obydwu składników. Zauważmy, że gdy wzajemne sprzęgania pomiędzy składnikami są nieistotne, tzn.

$L_{kj} \approx 0$ , równanie 3.113 sprowadza się do 3.102 (gdyż przy tym założeniu, wg 3.106 i 3.112:

$$\frac{L_{ii}}{c_k^0} = \frac{D_i}{RTl} k_k \quad ).$$

### 3.1.7. PROCESY PRZEPŁYWU W IZOTERMICZNYM UKŁADZIE

#### TRÓJSKŁADNIKOWYM

Obiektem rozważań obecnego rozdziału jest układ izotermiczny złożony z dwóch roztworów mocnego elektrolitu binarnego odgraniczonych membraną. (Pierwsze zastosowanie liniowej termodynamiki nierównowagowej do tego typu układów zostało przedstawione przez Stavermanna [17] oraz Michaeli i Kedem [28].)

Oznaczmy liczbę kationów i anionów w cząsteczce elektrolitu odpowiednio przez  $\nu_1$  oraz  $\nu_2$ , natomiast składniki układu: kationy - cyfrą 1, aniony - cyfrą 2, oraz wodę - cyfrą 3.

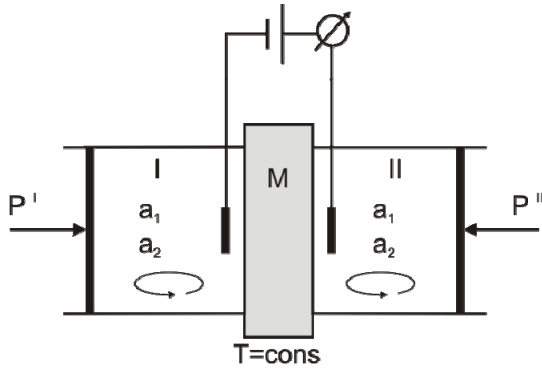
W układzie może zachodzić dyfuzja składników pod wpływem bodźców:



$$X_i = -\Delta\left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T}\right), \quad 3.114.$$

gdzie:  $\tilde{\mu}_i$  oznacza molowy potencjał elektrochemiczny składnika  $i$ , w przypadku wody równy jej potencjałowi chemicznemu.

Stąd bezpośrednimi przyczynami procesów mogą być (początek rozdz. 3.1.2., s.75) różnice ciśnień, aktywności oraz potencjałów elektrycznych pomiędzy podukładami. Rozpatrywany układ można więc przedstawić za pomocą następującego schematu (Rys. 3.10.):



Rys. 3.10. Schemat układu membranowego z możliwością zmiany, względnie pomiaru różnicy ciśnień, aktywności składników i potencjałów elektrycznych (z elektrodami odwracalnymi względem anionu).

Ze względów praktycznych bodźce zdefiniujemy do różnicy odpowiednich potencjałów:  $\tilde{\mu}_i^I - \tilde{\mu}_i^{II}$ , likwidując tym samym znak "minus", natomiast odwrotność temperatury włącza się do odpowiednich współczynników fenomenologicznych.

Po tych zmianach bodźce przepływów mają prostą postać:

$$X_i = \underline{\Delta}\tilde{\mu}_i, \quad 3.115.$$

gdzie:  $\underline{\Delta}$  oznacza różnicę (a nie przyrost, tak jak na s.100).

Stąd równania fenomenologiczne przepływu poszczególnych składników tworzą następujący układ:

$$J_1 = L_{11}^+ \underline{\Delta}\tilde{\mu}_1 + L_{12}^+ \underline{\Delta}\tilde{\mu}_2 + L_{13}^+ \underline{\Delta}\mu_3 \quad 3.116a.$$

$$J_2 = L_{12}^+ \underline{\Delta}\tilde{\mu}_1 + L_{22}^+ \underline{\Delta}\tilde{\mu}_2 + L_{23}^+ \underline{\Delta}\mu_3 \quad 3.116b.$$

$$J_3 = L_{13}^+ \underline{\Delta}\tilde{\mu}_1 + L_{23}^+ \underline{\Delta}\tilde{\mu}_2 + L_{33}^+ \underline{\Delta}\mu_3 \quad 3.116c.$$

W równaniach powyższych uwzględniono relacje przemienności Onsagera.

**Uwaga:** Współczynniki nediagonalne  $L_{ik}^+$  są równe iloczynom współczynników  $L_{ik}$  występujących w równaniach 3.4, 3.5, 3.17 i odwrotności temperatury. Ich jednostką jest zatem  $\text{mol}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Układ równań 3.116. można przedstawić za pomocą równania macierzowego:

$$|J_i| = |L_{ik}^+ \Delta \tilde{\mu}_i| \quad , \quad 3.117.$$

gdzie:  $|J_i|$  oznacza wektor kolumnowy przepływów składników 1, 2 oraz 3,

$|\Delta \tilde{\mu}_i|$  oznacza wektor kolumnowy bodźców,

$|L_{ik}^+|$  oznacza tensor (drugiego rzędu) współczynników fenomenologicznych, przy czym  $i$  numeruje kolumny, natomiast  $k$  wiersze.

W praktyce laboratoryjnej, zamiast przepływów wszystkich składników, wykonuje się pomiary przepływu jednego z jonów, np. kationu  $J_1$ , przepływu objętości  $J_V$  oraz natężenia prądu elektrycznego  $I$ . Takie, "praktyczne" przepływy ( $J_1$ ,  $J_V$  oraz  $I$ ) będą w dalszym tekście oznaczane ogólnie jako  $J_\alpha$ . Przepływy te są definiowane następująco:

$$J_1 = J_1 \quad , \quad 3.118a.$$

$$J_V = V_s \frac{J_1}{V_1} + V_3 J_3 \quad , \quad 3.118b.$$

$$I = F(z_1 J_1 + z_2 J_2) \quad , \quad 3.118c.$$

gdzie:  $V_s$  oraz  $V_3$  oznaczają parcjalne objętości molowe elektrolitu i wody.

(Pozostałe oznaczenia - jak dotąd).

Do nowych przepływów należy dobrać odpowiadające im "nowe" bodźce. W tym celu zapiszemy wyżej zdefiniowane przepływy  $J_\alpha$  (3.116 a - c) za pomocą równania macierzowego:

$$\begin{pmatrix} J_1 \\ J_V \\ I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \frac{V_s}{V_1} & 0 & V_3 \\ z_1 F & z_2 F & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{pmatrix} \quad , \quad 3.119.$$

albo:  $|J_\alpha| = \Gamma |J_i| \quad , \quad 3.120.$

przy czym:

$$\Gamma = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \frac{V_s}{V_1} & 0 & V_3 \\ z_1 F & z_2 F & 0 \end{pmatrix} \quad . \quad 3.121.$$

Tensor „nowych” współczynników fenomenologicznych jest zatem operatorem transponującym przepływy  $J_i$  na  $J_\alpha$ , natomiast  $|J_\alpha|$  oraz  $|J_i|$  oznaczają wektory kolumnowe przepływów, odpowiednio nowych i pierwotnych.

Relację pomiędzy nowymi bodźcami i "starymi" reprezentuje następujące równanie macierzowe:

$$|X_\alpha| = \Gamma^{-1T} |\underline{\Delta\tilde{\mu}}_i| \quad , \quad 3.122.$$

gdzie:  $\Gamma^{-1T}$  jest odwrotną i transponowaną macierzą  $\Gamma$ .

Wyznaczanie macierzy  $\Gamma^{-1T}$  wymaga obliczenia wyznacznika macierzy  $\Gamma$  oraz jej dopełnień algebraicznych  $A_{ij}$  a następnie macierzy odwrotnej  $\Gamma^{-1}$  i jej transponowania.

Równanie 3.122 z wpisaną macierzą  $\Gamma^{-1T}$  oraz macierzami bodźców ma następującą postać:

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_V \\ X_I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{z_1}{z_2} & -\frac{V_s}{z_2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{V_3} \\ 0 & \frac{1}{z_2 F} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \underline{\Delta\tilde{\mu}}_1 \\ \underline{\Delta\tilde{\mu}}_2 \\ \underline{\Delta\tilde{\mu}}_3 \end{pmatrix} \quad . \quad 3.123.$$

Wynika stąd, że:

$$X_1 = \underline{\Delta\tilde{\mu}}_1 - \frac{z_1}{z_2} \underline{\Delta\tilde{\mu}}_2 - \frac{V_s}{z_2 V_3} \underline{\Delta\tilde{\mu}}_3 \quad , \quad 3.124a.$$

$$X_V = \frac{1}{V_w} \underline{\Delta\mu}_3 \quad , \quad 3.124b.$$

$$X_I = \frac{1}{z_2 F} \underline{\Delta\tilde{\mu}}_2 \quad . \quad 3.124c.$$

Następnie, po dokonaniu podstawienia zmian potencjałów elektrochemicznych kationów i anionów oraz potencjału chemicznego wody, w sposób podobny do zastosowanego w p. 3.1.4, uzyskamy następujące równania:

$$X_1 \approx \underline{\Delta\Pi}(1 + \bar{c}_s V_s) / v_1 \bar{c}_s = \frac{\underline{\Delta\Pi}}{v_1 \bar{c}_s} \quad , \quad 3.125a.$$

$$X_V = \underline{\Delta p} - \underline{\Delta\Pi} \quad , \quad 3.125b.$$

$$X_I = \frac{1}{z_2 F} \underline{\Delta\tilde{\mu}}_2 = E \quad , \quad 3.125c.$$

gdzie:  $\underline{\Delta\Pi}$  oraz  $\underline{\Delta p}$  oznaczają, jak dotąd, różnice ciśnień osmotycznych i hydrostatycznych,

$\bar{c}_s$  - średnie stężenie z obydwu roztworów, zdefiniowane jako  $\frac{\Delta\Pi}{\Delta\mu_s} = -\frac{\Delta\mu_3}{V_3\Delta\mu_s}$ ,

$E$  - różnicę potencjałów wykazywaną przez elektrody odwracalne względem anionów.

Po ustaleniu wyżej podanych "praktycznych" bodźców można już sformułować równania fenomenologiczne przepływów  $J_\alpha$ . Tworzą one następujący układ równań:

$$J_1 = L_{\Pi\Pi} \frac{\Delta\Pi}{v_1\bar{c}_s} + L_{p\Pi}(\Delta p - \Delta\Pi) + L_{\Pi E} E, \quad 3.126a.$$

$$J_V = L_{p\Pi} \frac{\Delta\Pi}{v_1\bar{c}_s} + L_{VV}(\Delta p - \Delta\Pi) + L_{pE} E, \quad 3.126b.$$

$$I = L_{\Pi E} \frac{\Delta\Pi}{v_1\bar{c}_s} + L_{pE}(\Delta p - \Delta\Pi) + L_{EE} E, \quad 3.126c.$$

w których zostały wpisane współczynniki fenomenologiczne  $L_{\alpha\beta}$  odpowiadające nowym bodźcom  $X_\alpha$ .

W celu obliczenia wartości sześciu wyżej wprowadzonych współczynników należy przeprowadzić sześć niezależnych eksperymentów, np. takich, które pozwolą na oznaczenie: przewodnictwa elektrycznego, liczby przenoszenia kationu, liczby przenoszenia wody, przepływu elektroosmotycznego objętości, przepływu osmotycznego oraz przepływu objętości i jonów wodorowych pod wpływem różnicy ciśnień. Należy zastrzec, że obliczone wartości dotyczą wybranego układu membranowego przy zastosowanych wartościach (średnich) stężeń. Pełną charakterystykę układu można uzyskać dopiero na podstawie ustalenia zmian obliczonych współczynników wraz ze zmianą tych stężeń.

Równania 3.126 można przedstawić w zapisie macierzowym jako:

$$|J_\alpha| = |L_{\alpha\beta}| |X_\alpha| \quad 3.127.$$

Stanowią one podstawę do pełnego opisu ilościowego procesów transportu przez membranę. Do interpretacji mechanizmów przepływów w membranach służą jednak lepiej współczynniki "pierwotnych" równań fenomenologicznych, tzn.  $L_{ik}^+$ , występujące w równaniach 3.116. Wartości tych współczynników oblicza się na podstawie następującego równania macierzowego:

$$|L_{ik}^+| = \Gamma^{-1} |L_{\alpha\beta}| \Gamma^{-1T}, \quad 3.128.$$

gdzie wszystkie symbole mają swoje poprzednie znaczenie.

W powyższych rozważaniach membrana była traktowana jako granica nieciągłości, w której istnieją jedynie liniowe zmiany stosowanych bodźców, tzn. zmian stężeń, ciśnień i potencjału elektrycznego równe różnicom tych wielkości w roztworach zewnętrznych [29,30,34,35]. W rzeczywistości przebieg takich zmian bywa bardzo złożony i membranę należałoby rozpatrywać jako całość złożoną z poszczególnych warstw, z których dwie zewnętrzne graniczą z jednej strony z roztworami zewnętrznymi i parametry intensywne przy prawej powierzchni kolejnej warstwy można uznać za równe parametrom przy lewej powierzchni następnej warstwy. Szczegółowy tok postępowania można prześledzić w publikacjach źródłowych, których celem jest analiza struktury i właściwości membrany [31,32].

Do tej pory były omawiane najczęściej układy nieciągłe ze wskazaniem na istotne właściwości procesów przepływów i charakterystyczne struktury istniejące w stanach stacjonarnych. Stwierdziliśmy, że fenomenologiczne współczynniki przepływu są wielkościami charakterystycznymi dla zjawisk przebiegających przez granicę nieciągłości podukładów, jaką najczęściej stanowi porowata membrana. Są więc wykorzystywane również do ilościowej charakterystyki procesów zachodzących w samej membranie.

Interpretację mechanizmów transportów w układach membranowych można również oprzeć na analizie wartości liczbowych i współzależności pomiędzy współczynnikami oporu  $R_{ik}$ . Wzajemną relację pomiędzy obydwoma zestawami współczynników reprezentuje następujące równanie macierzowe:

$$R_{ik}^+ = \frac{A_{ik}}{L} \quad , \quad 3.129.$$

gdzie:  $A_{ik}$  oznacza odpowiednie dopełnienie algebraiczne macierzy współczynników  $L_{ik}$ ,  
natomiast  $L$  - jej wyznacznik  $|L_{ik}^+|$ .

W przypadku omawianego wyżej układu odpowiednie rozwiązania są dosyć złożone i szczegółowe ich przedstawianie nie byłoby celowe. Wynik transformacji współczynników fenomenologicznych równań przepływu we współczynniki równań bodźców przedstawimy tylko na przykładzie prostego układu dwóch równań przepływów:

$$J_V = L_{VV} \Delta p + L_{V\Psi} \Delta \Psi \quad 3.130a.$$

oraz 
$$I = L_{I\psi} \Delta p + L_{I\Psi} \Delta \Psi \quad . \quad 3.130b.$$

Równania te można przekształcić do następujących równań bodźców:

$$\underline{\Delta p} = R_{VV} J_V + R_{V\psi} I \quad 3.131a.$$

oraz 
$$\underline{\Delta \Psi} = R_{\psi V} J_V + R_{\psi\psi} I \quad 3.131b.$$

Występujące w nich współczynniki oporu  $R_{ik}$ , obliczone według równania 3.129, są następującymi funkcjami współczynników równań przepływu:

$$R_{VV} = \frac{L_{\psi\psi}}{L_{VV} L_{\psi\psi} - L_{V\psi}^2} \quad , \quad 3.132.$$

$$R_{\psi\psi} = \frac{L_{VV}}{L_{VV} L_{\psi\psi} - L_{V\psi}^2} \quad , \quad 3.133.$$

$$R_{V\psi} = R_{\psi V} = \frac{L_{V\psi}}{L_{VV} L_{\psi\psi} - L_{V\psi}^2} \quad . \quad 3.134.$$

Łatwo można zauważyć, że wymiar współczynników oporu jest odwrotnością wymiaru współczynników przepływu.

### 3.1.8. SPRZEŻENIA W TRANSPORCIE SKŁADNIKÓW ROZTWORÓW

#### ZEWNETRZNYCH Z MEMBRANĄ

Pomiędzy membraną i składnikami roztworów zewnętrznych istnieją zwykle określone oddziaływania (fizyczne i/albo chemiczne) decydujące o selektywności membrany względem danego składnika. Można mówić wprost o sprzężeniach występujących pomiędzy membraną a przepływającymi składnikami. Sprzężenia się przepływających składników są, jak wiemy, reprezentowane w równaniach fenomenologicznych przez współczynniki krzyżowe, tzn. nie-diagonalne. Z tego względu istnienie oddziaływań pomiędzy nieruchomą membraną a przepływającymi składnikami winno być odzwierciedlone w wartościach współczynników diagonalnych.

Przed przedstawieniem pewnych informacji na ten temat warto zwrócić uwagę na sens fizyczny współczynników fenomenologicznych.

Współczynniki diagonalne  $L_{ii}$ , względnie  $R_{ii}$  mają szczególne znaczenie i są proste w interpretacji fizycznej. Jeśli bowiem współczynniki niediagonalne są równe zero, co oznacza, że rozpatrywany przepływ albo bodziec nie zależy od sił sprzężonych, to otrzymane równanie fenomenologiczne jest analogiczne do znanych liniowych równań, takich jak I prawo Ficka, prawo Ohma, Fouriera itp. (Problematykę tę omawialiśmy już częściowo w rozdziale 1.5.2.). Współczynniki diagonalne są wtedy bardzo prostymi funkcjami, np. współczynników dyfuzji,

przewodnictwa elektrycznego, cieplnego itp., w zastosowanych membranach i mogą służyć do obliczeń tych wielkości [17,24,27-29].

Jeśli jednak oddziaływania pomiędzy przepływającymi składnikami są istotne, to wartości liczbowe współczynników nediagonalnych są miarą sprzężeń pomiędzy przepływami, np.  $J_i$  oraz  $J_j$ . Oznacza to, że bodziec ( $X_i$ ) sprzężony ze składnikiem  $i$  wnosi wkład do przepływu składnika  $j$ .

W celu sprecyzowania sensu liczbowych wartości współczynników oporu rozpatrzmy np. równanie fenomenologiczne dla bodźca  $X_i$ :

$$X_i = R_{i1}J_1 + R_{i2}J_2 + \dots + R_{ii}J_i + \dots + R_{ij}J_j + \dots + R_{in}J_n \quad . \quad 3.136.$$

Jak można zauważyć:

**Współczynnik diagonalny**  $R_{ii}$  jest liczbowo równy bodźcowi działającemu na 1 mol składnika  $i$ , niezbędnemu do wywołania jednostkowego przepływu  $J_i$ , gdy pozostałe składniki są unieruchomione ( $J_{j \neq i} = 0$ ).

**Współczynnik nediagonalny**  $R_{ij}$  jest liczbowo równy bodźcowi działającemu na 1 mol składnika  $i$  przy jednostkowym przepływie składnika  $j$ , gdy zarówno składnik  $i$ , jak i pozostałe składniki są unieruchomione ( $J_{i \neq j} = 0$ ).

Jak już wiadomo, współczynniki diagonalne są zawsze dodatnie, podczas gdy nediagonalne mogą być zarówno dodatnie jak i ujemne. Przy  $R_{ij} < 0$  wzajemne oddziaływanie obydwu składników polega na "pociąganiu" jednego przez drugi. Natomiast gdy  $R_{ij} > 0$ , przepływ jednego składnika wstrzymuje albo wywołuje przeciwnie skierowany przepływ drugiego składnika.

W równaniach bodźców wg 3.136. występują współczynniki reprezentujące sprzężenia pomiędzy "ruchomymi" składnikami roztworów zewnętrznych. Brak w nich wielkości reprezentujących „jawnie” oczywiste oddziaływania ruchomych składników z nieruchomą membraną. Należy zwrócić uwagę na to, że membrana jest w takim ujęciu uznana za układ odniesienia ruchu pozostałych składników.

W celu sprecyzowania wielkości reprezentujących również oddziaływania z membraną należy traktować membranę jako dodatkowy składnik układu. Jest oczywiste, że pomiędzy wszystkimi składnikami tego układu (włączając membranę) istnieją oddziaływania, które

można interpretować jako tarcie w czasie przemieszczania się ruchomych składników pomiędzy sobą oraz każdego z nich z membraną. Oznacza to, że o wartości współczynnika diagonalnego  $R_{ii}$  decydują nie tylko oddziaływania pomiędzy składnikiem  $i$  a pozostałymi składnikami ruchomymi, lecz również pomiędzy nim a membraną.

Podstawą do sformułowania wyrażen pozwalających na obliczanie współczynników charakteryzujących oddziaływania składników z membraną (szczególnie istotnych w przypadku membran jonoselektywnych) jest stwierdzenie, że bodziec termodynamiczny działający na 1 mol danego składnika jest równoważony przez sumę sił oddziaływania pomiędzy tą ilością składnika i wszystkimi innymi składnikami w jego otoczeniu, tzn.

$$X_i = -\sum_{i \neq k}^m F_{ik} \quad \text{dla } k=1, 2, \dots, n, m \quad 3.137.$$

gdzie:  $m$  oznacza membranę, natomiast  $F_{ik}$  - siłę oddziaływań wzajemnych  $i$  oraz  $k$ .

Każdą siłę oddziaływań można wyrazić jako iloczyn współczynnika tarcia  $f_{ik}$  i różnicy szybkości obydwu składników (np.:  $v_i$  oraz  $v_k$ ). Zatem:

$$F_{ik} = -f_{ik}(v_i - v_k) = -f_{ik} \left( \frac{J_i}{c_i} - \frac{J_k}{c_k} \right) \quad , \quad 3.138.$$

W równaniu tym szybkości składników zastąpiono ilorazem przepływu i stężenia, gdyż:  $J_i = v_i c_i$ .

Z uwagi na to, że membrana jest układem odniesienia ruchu składników:

$$F_{im} = -f_{im}v_i = -f_{im} \frac{J_i}{c_i} \quad . \quad 3.139.$$

Według 3.138. współczynnik tarcia (molowy)  $f_{ik}$  jest liczbowo równy sile działającej na mol składnika  $i$ , wynikającej z oddziaływań pomiędzy nim i składnikiem  $k$  (o stężeniu  $c_k$ ) przy jednostkowej szybkości względnej. Ponieważ stężenia obydwu składników w membranie są zwykle różne, a obowiązuje równowaga wzajemnych oddziaływań, więc:

$$c_i f_{ik} = c_k f_{ki} \quad . \quad 3.140.$$

Powyższy wzór pozwala na wzajemne przeliczanie współczynników tarcia  $f_{ik}$  na  $f_{ki}$ .

Podstawienie 3.138 oraz 3.139 do 3.137 prowadzi do wyrażenia prezentującego bodźce termodynamiczne za pomocą współczynników tarcia i stężeń. Mianowicie:



$$X_i = J_i \frac{\sum_{k \neq i}^m f_{ik}}{c_i} - \sum_{k \neq i}^n J_k \frac{f_{ik}}{c_k} \quad . \quad 3.141.$$

Porównanie tego wyrażenia z fenomenologicznym równaniem bodźców 3.136 prowadzi do wniosku, że:

$$R_{ii} = \sum_{k \neq i}^m \frac{f_{ik}}{c_i} \quad , \quad \text{przy } k=1, 2, n, m, \quad 3.142.$$

oraz

$$R_{ik} = -\frac{f_{ik}}{c_k} \quad , \quad \text{przy } i \neq k; \quad i, k = 1, 2, \dots, n \quad . \quad 3.143.$$

Z ostatniego równania, znając współczynniki  $R_{ik}$  oraz stężenia  $c_k$ , można obliczyć poszczególne współczynniki tarcia pomiędzy "ruchomymi" składnikami w membranie  $f_{ik}$ .

Współczynniki reprezentujące oddziaływania tych składników z membraną  $f_{im}$  oblicza się następnie na podstawie 3.142 przekształconego do następującej postaci:

$$f_{im} = R_{ii}c_i - \sum_{k \neq i}^n f_{ik} \quad , \quad 3.144.$$

gdzie  $i, k = 1, 2, \dots, n$  natomiast  $m$  oznacza membranę.

Współczynniki fenomenologiczne  $R_{im}$  obliczymy z kolei przez podzielenie współczynnika tarcia  $f_{im}$  przez stężenia danego składnika w membranie (wg 3.143).

Omawiane sprzęgania się przepływów składników z membraną są szczególnie istotne w przypadku stosowania membran o zdecydowanym charakterze polarnym albo membran jonoselektywnych. „Szkieletem” tych ostatnich membran jest struktura przestrzenna utworzona np. z łańcuchów polimerowych zawierających grupy jonowe, np. sulfonowe  $-SO_3^-$ . W roztworze wewnętrznym znajdują się natomiast oddysocjowane kationy. Wobec tego jony ujemne przepływające przez membranę spotykają się ze zdecydowanie innym oddziaływaniem niż jony dodatnie; są one elektrostatycznie odpychane przez związane jony sulfonowe. Można zatem przewidywać, że wartości liczbowe współczynników  $R_{1m}$  oraz  $R_{2m}$  winny odzwierciedlać znany efekt selektywności membran względem przepływu elektrolitu oraz selektywności względem wielkości i ładunku jonów tego samego rodzaju. O efekcie oddziaływań z membraną może decydować jeszcze cały szereg innych czynników, wśród których należy wymienić średnice dróg przepływu w membranie (średnice jej porów) oraz siłę jonową roztworów [30,33].

Na podstawie powyższych rozważań staje się zrozumiałe wielokrotnie podkreślane stwierdzenie, że współczynniki fenomenologiczne w układach membranowych, zwłaszcza współczynniki diagonalne, charakteryzują właściwości całego układu membranowego a ich wartości liczbowe mogą służyć do charakterystyki oddziaływań składników pomiędzy sobą i z membraną.

### 3.2. NIECIĄGŁE UKŁADY NIEIZOTERMICZNE

Charakterystyka rozpatrywanych układów:

- są zamknięte względem otoczenia;
- podukładami są roztwory tych samych składników o różnych aktywnościach;
- składniki (układ zawiera  $n$  składników) nie uczestniczą w reakcjach chemicznych; granicę nieciągłości stanowi membrana pozwalająca na wymianę masy i energii;
- nie występuje zewnętrzna różnica potencjałów.

Temperaturę w podukładzie I oznaczmy jako  $T$ , natomiast w podukładzie II jako  $T + \Delta T$ .

Zakładamy przy tym, że  $\Delta T$  jest niewielkie, zatem iloczyn:  $T(T + \Delta T) \cong T^2$ .

Pomiędzy podukładami zachodzą dyfuzyjne przepływy składników  $J_i$  oraz przepływ energii w postaci ciepła  $J_q$ . Stąd źródło entropii składa się z udziału wnoszonego przez przepływ ciepła oraz przez wszystkie przepływy dyfuzyjne (wg 1.112):

$$\Sigma_s = J_q X_q + \sum_k^n J_k X_k \quad . \quad 3.145.$$

Natomiast bodźce termodynamiczne i przepływy (wg 1.111) są przedstawiane następująco:

- bodziec przepływu ciepła -

$$X_q = -\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta T}{T^2} \quad , \quad 3.146.$$

- bodźce przepływu składników -

$$X_k = -\Delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = -\frac{\Delta\mu_k}{T} + \frac{\mu_k}{T^2}\Delta T \quad , \quad 3.147.$$

gdzie:  $k = 1, 2, 3, \dots, n.$ ,

Równania fenomenologiczne przepływów obejmują (analogicznie do 2.3 i 2.4):

a)  $n$  równań przepływu składników o postaci ogólnej:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k + L_{iq} X_q \quad 3.148.$$

b) równanie przepływu ciepła:

$$J_q = \sum_{k=1}^n L_{kq} X_k + L_{qq} X_q \quad 3.149.$$

(Niediagonalne współczynniki fenomenologiczne spełniają relację Onsagera.)

Do 3.148 wprowadza się obecnie rozszerzenie, otrzymując:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k + \frac{\sum L_{ik}}{\sum L_{ik}} L_{iq} X_q \quad 3.150.$$

W drugim składniku prawej strony ostatniego równania występuje wyrażenie, które ma określony sens fizyczny. Reprezentuje ono tzw. **energię przenoszenia składnika  $k$**  i jest oznaczane symbolem  $U_k^*$ . Mianowicie dla składnika  $i$ :

$$\frac{L_{iq}}{\sum_k L_{ik}} = U_i^* \quad 3.151.$$

Sens fizyczny energii przenoszenia można ustalić za pomocą następującego rozważania:

Założmy, że

a) różnica temperatur pomiędzy podukładami została sprowadzona do zera, czyli

$\Delta T = 0$ , a zatem również  $X_q = 0$ , oraz

b/ potencjały chemiczne wszystkich składników z wyjątkiem składnika  $k$  są również jednakowe, czyli  $X_{k \neq i} = 0$ .

Jedynym bodźcem jest obecnie  $X_i$  (przy czym  $i \neq k$ ).

Wobec powyższego, z 3.149 wynika, że:

$$J_q = L_{iq} X_i \quad 3.152.$$

oraz wg definicji energii przenoszenia (3.152):

$$L_{iq} = U_i^* L_{ii} \quad 3.153.$$

Po podstawieniu tej wielkości do 3.152 otrzymujemy:

$$J_q = U_i^* L_{ii} X_i = U_i^* J_i \quad 3.154.$$

gdź wobec poczynionych założeń  $L_{ii} X_i = J_i$ .

Według ostatniego równania energia przenoszenia danego składnika  $U_i^*$  jest energią wewnętrzną przenoszoną przez jednostkowy przepływ dyfuzyjny tego składnika. Jest zatem

analogiem właściwego ciepła przenoszenia stosowanego dla opisu efektów krzyżowych w nieizotermicznych układach ciągłych (rozdział 2.3.).

Po wprowadzeniu energii przenoszenia do 3.150 otrzymujemy:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} (X_k + U_k^* X_q) \quad . \quad 3.155.$$

Z kolei podstawienie bodźców (3.146 i 3.147) prowadzi do postaci:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \left( -\frac{1}{T} \Delta\mu_k + \frac{U_k^* + \mu_k}{T^2} \Delta T \right) \quad . \quad 3.156.$$

Pozostaje obecnie podstawić wielkość  $\Delta\mu_k$ ;

Jak wiadomo, potencjał chemiczny jest funkcją  $T, p$  i aktywności poszczególnych składników. Przyjmując, że roztwory w podukładach są doskonałe albo idealne, zamiast aktywności można stosować stężenia w ułamkach molowych  $x_i$ . Wobec tego różniczka potencjału chemicznego składnika ma postać:

$$d\mu_k = \left( \frac{\partial\mu_k}{\partial T} \right)_{p, x_i} dT + \left( \frac{\partial\mu_k}{\partial p} \right)_{T, x_i} dp + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial\mu_k}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_{j \neq i}} dx_i \quad . \quad 3.157.$$

Po podstawieniu parcjalej entropii molowej składnika  $S_k$  oraz parcjalej objętości molowej tego składnika  $V_k$  i scałkowaniu w granicach zmian odpowiednich parametrów w wybranym układzie stwierdzamy, że:

$$\Delta\mu_k = V_k \Delta p - S_k \Delta T + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial\mu_k}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_{j \neq i}} \Delta x_i \quad . \quad 3.158.$$

Po podstawieniu powyższego wyrażenia do równania 3.156 otrzymujemy:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \left[ \frac{S_k}{T} \Delta T - \frac{V_k}{T} \Delta p - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial\mu_k}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_{j \neq i}} \Delta x_i + \frac{U_k^* + \mu_k}{T^2} \Delta T \right] \quad . \quad 3.159.$$

Pierwszy i ostatni wyraz wewnątrz nawiasu kwadratowego można połączyć w jeden ze wspólnym mianownikiem  $T$ , uzyskując:

$$\frac{T S_k + \mu_k + U_k^*}{T^2} \Delta T = \frac{U_k^* + h_k}{T^2} \Delta T \quad , \quad 3.160.$$

gdzie:  $h_k = \mu_k + T S_k$  oznacza parcjalej entalpię molową składnika  $k$ .

Wobec powyższego przepływ składnika 3.159 otrzymuje ostateczną postać:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \left[ -\frac{V_k}{T} \Delta p - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} \right)_{T,p,x_{j \neq i}} \Delta x_i + \frac{U_k^* + h_k}{T^2} \Delta T \right] \quad 3.161.$$

Równanie powyższe ma bardzo złożoną strukturę. Jak wykazemy poniżej, w przypadkach specyficznych jest ono jednak znacznie uproszczone.

Interesujące wyniki badań nieizotermicznych układów membranowych można znaleźć w pracach Lorimera [36] oraz Tasaki [37].

### 3.2.1. UKŁADY NIEIZOTERMICZNE W STANIE STACJONARNYM

Rozpatrzmy obecnie przypadek szczególny, gdy układ znajduje się w stanie stacjonarnym utrzymywanym przez stałą różnicę temperatur [36,37].

Zgodnie z właściwościami stanu stacjonarnego, przepływy niesprężone z ustalonym bodźcem są równe zeru. W rozpatrywanym układzie są to zatem wszystkie przepływy dyfuzyjne (p. 1.6.2.2.).

#### 3.2.1.1. Nieizotermiczny układ dwuskładnikowy

W takim układzie  $J_1$  oraz  $J_2$  są równe zeru. Stąd, według 3.161:

$$\begin{aligned} L_{11} \left[ -\frac{V_1}{T} \Delta p - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} \Delta x_1 + \frac{U_1^* + h_1}{T^2} \Delta T \right] + \\ + L_{12} \left[ -\frac{V_2}{T} \Delta p - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,p,x_1} \Delta x_2 + \frac{U_2^* + h_2}{T^2} \Delta T \right] = 0 \end{aligned} \quad 3.162.$$

Analogiczne wyrażenie, różniące się jedynie współczynnikami fenomenologicznymi, otrzymamy przyrównując do zera  $J_2$ . Wobec tego obydwa nawiasy kwadratowe równania 3.162. są równe zeru.

Oznacza to, że

$$-\frac{V_1}{T} \Delta p - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} \Delta x_1 + \frac{U_1^* + h_1}{T^2} \Delta T = 0 \quad 3.163a.$$

oraz

$$-\frac{V_2}{T} \Delta p - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,p,x_1} \Delta x_2 + \frac{U_2^* + h_2}{T^2} \Delta T = 0 \quad 3.163b.$$

Ponieważ układ jest dwuskładnikowy, potencjał chemiczny składnika 2 oraz jego stężenie można zastąpić odpowiednimi funkcjami odnoszącymi się do składnika 1 .

W tym celu wykorzystamy równania Gibbsa – Duhema o postaci:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{stałe: } T \text{ oraz } p), \quad 3.164.$$

gdzie:  $n_1$  oraz  $n_2$  oznaczają liczby moli składników.

Równanie to można przedstawić jako:

$$n_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + n_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{x_2} dx_2 = 0 \quad . \quad 3.165.$$

Wobec powyższego można stwierdzić, że:

$$\left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{x_1} \Delta x_2 = - \frac{n_1}{n_2} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} \Delta x_1 \quad . \quad 3.166.$$

(Analogiczne przekształcenia stosowaliśmy w przypadku dyskusji układów ciągłych, równania 2.21-2.23.)

Obecnie, po uwzględnieniu relacji:  $\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{x_2}$  układ równań 3.163 uzyskuje postać:

$$V_1 \Delta p + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} \Delta x_1 - \frac{U_1^* + h_1}{T} \Delta T = 0 \quad 3.167a.$$

oraz

$$V_2 \Delta p - \frac{x_1}{x_2} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} \Delta x_1 - \frac{U_2^* + h_2}{T} \Delta T = 0 \quad 3.167b.$$

Za pomocą powyższego układu równań można wyprowadzić równania na współzależności pomiędzy  $\Delta T$  wywołującym stan stacjonarny a ustalającymi się w nim wartościami  $\Delta x_1$  lub  $\Delta p$  :

Mianowicie:

**a) Rozwiązując** układ równań 3.167 względem  $x_1$  (po wyeliminowaniu  $\Delta p$ ), otrzymamy:

$$\left( V_2 + V_1 \frac{x_1}{x_2} \right) \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} \Delta x_1 = \frac{(U_1^* + h_1)V_2 - (U_2^* + h_2)V_1}{T} \Delta T \quad . \quad 3.168.$$

Zauważmy, że :  $V_2 + V_1 \frac{x_1}{x_2} = \frac{V}{x_2}$  , gdyż objętość całkowita  $V = V_1 x_1 + V_2 x_2$  .

$$\text{Stąd: } \Delta x_1 = x_2 \frac{(U_1^* + h_1)V_2 - (U_2^* + h_2)V_1}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p,x_2}} \Delta T \quad . \quad 3.169.$$

Równanie powyższe opisuje zjawisko tzw. **efuzji termicznej**. Wartość liczbowa tego efektu jest równa różnicy stężeń, jaka ustala się w stanie stacjonarnym układu wywołanym jednostkową różnicą temperatur.

Zjawisko to jest analogiem termodyfuzji występującej w układach ciągłych (s. 76), a równanie 3.169. pozwala na obliczenie różnicy stężeń składnika jaka ustali się w stanie stacjonarnym układu, wywołanym ustaleniem określonej różnicy temperatur.

b) Eliminując z układu równań 3.167. wyraz  $\Delta x_1$  otrzymujemy natomiast równanie wyrażające współzależność  $\Delta T$  i  $\Delta p$ :

$$\Delta p = \frac{(U_1^* + h_1)x_1 + (U_2^* + h_2)x_2}{VT} \Delta T \quad . \quad 3.170.$$

Równanie powyższe opisuje tzw. **ciśnienie termomolekularne**. Wartość liczbowa tego efektu jest równa różnicy ciśnień, jaka ustali się w omawianym stanie stacjonarnym przy jednostkowej różnicy temperatur.

c) W przypadku gdy membrana jest idealnie selektywna wobec składnika 2, tzn. wstrzymuje go całkowicie, (zatem  $L_{12}$  jest równe zero) wg 3.167a. stan stacjonarny jest charakteryzowany przez równanie:

$$V_1 \Delta p + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p,x_2} \Delta x_1 - \frac{U_1^* + h_1}{T} \Delta T = 0 \quad . \quad 3.171.$$

Gdy ponad to wybrany układ (w stanie stacjonarnym) jest tak zbudowany, że idealnie selektywna membrana jest ruchoma, tzn. nie może dojść do ustalenia się różnicy ciśnień  $\Delta p$ , równanie 3.171 sprowadza się do postaci:

$$\Delta x_1 = \frac{U_1^* + h_1}{T \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p,x_2}} \Delta T \quad . \quad 3.172.$$

Na podstawie powyższego równania można obliczać tzw. **temperaturę osmotyczną** jako różnicę temperatur, która wywoła jednostkową różnicę stężeń.

## 3.2.1.2. Nieizotermiczny układ jednoskładnikowy

W rozpatrywanym układzie  $x_1 = 1$ , wobec czego równanie 3.171, charakteryzujące stan stacjonarny wywołany stałą różnicą temperatury, sprowadza się do postaci:

$$\Delta p = -\frac{U_1^* - h_1}{V T} \Delta T \quad \text{gdzie } V = V_1 \quad . \quad 3.173.$$

W układzie ustala się tzw. **ciśnienie termomolekularne**. Wielkość ta jest różnicą ciśnień między podukładami w stanie stacjonarnym jednoskładnikowego układu, wywołanym utrzymywaniem stałej różnicy temperatur. W takim stanie przepływ składnika jest równy zero (jako nie skoniugowany z bodźcem wywołującym stan stacjonarny), a układ wykazuje stałą różnicę ciśnień dzięki przepływowi ciepła.

Równania fenomenologiczne w rozpatrywanym układzie mają postać (wg 3.148. i 3.149.):

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{1q} X_q \quad 3.174.$$

oraz

$$J_q = L_{1q} X_1 + L_{qq} X_q \quad , \quad 3.175.$$

a po podstawieniu bodźców ( $X_q$  wg 3.146 oraz  $X_1$  wg 3.147 i 3.158.): .

$$J_1 = L_{11} \left( -\frac{V_1}{T} \Delta p + \frac{U_1^* + h_1}{T^2} \Delta T \right) \quad , \quad 3.176.$$

(postać ta wynika bezpośrednio z 3.161).

oraz

$$J_q = L_{1q} \left( -\frac{V_1}{T} \Delta p + \frac{h_1}{T^2} \Delta T \right) + \frac{L_{qq}}{T^2} \Delta T \quad . \quad 3.177.$$

W ostatnich równaniach tych uwzględniono już wprowadzone wielkości energii przenoszenia składnika (3.151)  $\frac{L_{1q}}{L_{11}} = U_1^*$  oraz parcjalej entalpii molowej składnika (jak w 3.160).

Jeśli założymy dodatkowo, że  $\Delta T = 0$ , to z powyższych równań otrzymujemy:

$$J_1 = -L_{11} \frac{V_1}{T} \Delta p \quad , \quad 3.178.$$

oraz

$$J_q = -L_{1q} \frac{V_1}{T} \Delta p = J_1 \frac{L_{1q}}{L_{11}} \quad . \quad 3.179.$$

Po zastąpieniu  $L_{1q}$  iloczynem:  $U_1^* L_{11}$  (wg. 3.151) otrzymujemy:

$$J_q = U_1^* J_1 \quad . \quad 3.180.$$



Równanie powyższe wyraża tzw. **efekt termomechaniczny**. Określa on przepływ energii wywołany przepływem składnika pod wpływem różnicy ciśnień (gdyż wg 3.178  $\Delta P$  decyduje o wielkości przepływu składnika).

Wyżej przedstawione efekty, tzn. ciśnienie termomolekularne oraz efekt termomechaniczny, stanowią kolejny przykład efektów krzyżowych spowodowanych sprzężaniem się przepływu energii i masy.

## 4. UKŁADY NIECIĄGŁE Z REAKCJĄ CHEMICZNĄ

### 4.1. WPROWADZENIE

Reakcja chemiczna jest procesem polegającym na przekształceniu (z reguły nie kompletnym) substratów w produkty. Jest przy tym procesem nieukierunkowanym przestrzennie, a w czasie jej przebiegu powstaje jednakowy w każdym miejscu układu nadmiar (albo niedomiar) określonych reagentów. Nie dochodzi do powstawania zróżnicowania stężeń, ani temperatury w przypadku reakcji z efektem cieplnym. W środowisku izotropowym reakcja nie stwarza zatem bodźców do pojawienia się przepływów. Stwierdzenie to jest zgodne z regułą Curie (1.5.4.), zgodnie z którą w ośrodku izotropowym różne od zera powinowactwo chemiczne reakcji (wielkość skalarna) nie może sprzęgać się z przepływami czyli z wielkościami wektorowymi. Przebieg reakcji, np.  $A \rightarrow B$ , nie wywołuje w układzie izotropowym zróżnicowania stężeń czyli separacji składników. Efekt taki można obserwować jedynie w układach dalekich od równowagi oraz w układach, w których w mechanizmie reakcji uczestniczą etapy autokatalityczne; W stanach stacjonarnych takich układów obserwuje się oscylacje (w czasie i w przestrzeni) stężeń autokatalizatorów.

Najprostszy przykład stanowią procesy niekoniecznie chemiczne, ale i wiele procesów ekologicznych, nazywanych często procesami z udziałem „ofiary i drapieżcy”. Ich mechanizm został przedstawiony za pomocą modelu opracowanego teoretycznie przez Lotkę (1910-1920);

W przypadku prostego procesu sumarycznego zapisanego sumarycznie jako:



uproszczony model jego mechanizmu przedstawia się jako sekwencję etapów:



gdzie: A i B oznaczają substrat i produkt,

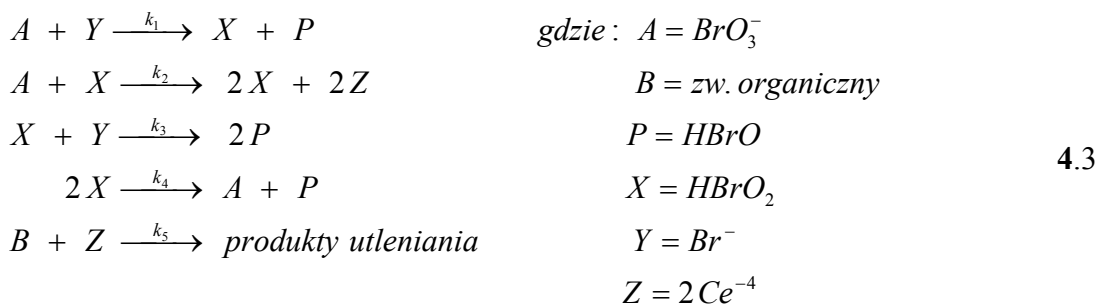
X i Y - autokatalizatory, (w procesach ekologicznych X oznacza ofiarę a Y drapieżcę),

$k_1, k_2, k_3$  - stałe szybkości poszczególnych etapów.

W stanie stacjonarnym zapewnionym przez utrzymywanie stałych stężeń substratu i produktu zmiany czasowe stężeń autokatalizatorów mają postać oscylacyjnych równań różniczkowych:

$$\frac{dC_x}{dt} = k_1 C_A C_X - k_2 C_X C_Y \quad \text{oraz} \quad \frac{dC_Y}{dt} = k_2 C_X C_Y - k_3 C_Y \quad 4.2.$$

Szerzej znany przykład takich procesów chemicznych stanowią tzw. reakcje Bielousowa-Żabotyńskiego (1950 -1970). Jedną a z nich stanowią procesy zachodzące w wyniku zmieszania kwasu malonowego z siarczanem ceru i bromianem potasu, przy wystarczającym nadmiarze bromianu. Szczegółowy mechanizm zachodzących reakcji jest jeszcze ciągle przedmiotem dyskusji (reakcja składa się co najmniej z ok. 20 etapów elementarnych). Sumaryczny, lecz uproszczony przebieg takich reakcji został wyjaśniony za pomocą modelu nazwanego OREGONATOREM o postaci:



Należy wspomnieć, że jony  $\text{Ce}^{-4}$  redukujące się w ostatnim etapie są odtwarzane w, nie wyszczególnionym, etapie pośrednim w wyniku utleniania przez  $\text{BrO}^{-3}$ . W stanie stacjonarnym oscylacjom podlegają składniki  $X$ ,  $Y$  i  $Z$ .

Oscylacje czasowe i przestrzenne, będące przejawem istnienia struktur czasowo-przestrzennych, są typową cechą stanów stacjonarnych wielu złożonych układów chemicznych z etapami autokatalitycznymi. Najprostsze struktury przestrzenne są charakterystyczne dla liniowych stanów stacjonarnych układów niezbyt odległych od równowagi (np. w zjawisku termodyfuzji, elektroosmozy i innych).

W przypadku prostych reakcji chemicznych w układach nieciągłych, zwykle membranowych, sytuacja jest zdecydowanie odmienna, np. w jednorodnym układzie jednofazowym odgraniczonym od otoczenia za pośrednictwem membrany. W trakcie przebiegu reakcji chemicznej dochodzi do wzrostu stężenia jednych składników i spadku innych. Gdy stężenie, np. jednego ze składników staje się wyższe od stężenia zewnętrznego, to na granicy układ / otoczenie wytwarza się różnica stężeń, czyli bodziec dla przepływu tego składnika. Jeśli granicą układu jest membrana przepuszczalna, to będzie zachodził przepływ składnika do otoczenia. Pojawi się zatem wielkość wektorowa, pozornie wbrew zakazowi Curie. Zwróćmy jednak uwagę na to, że istnienie przepuszczalnej (selektywnej) granicy pomiędzy układem a otocze-

niem tworzy nową niejednorodną całość. Jest ona globalnie układem anizotropowym, którego reguła Curie nie dotyczy.

Granica układu, tzn. membrana, winna spełniać szereg warunków, np. nie może być jednakowo przepuszczalna dla wszystkich składników. W takim przypadku dosyć szybko utworzyłyby się układ jednorodny po obydwu stronach membrany i obecność membrany nie miałaby znaczenia, a jej usunięcie nie wywoływałoby żadnej zmiany.

Sprzężanie się reakcji chemicznej z przepływami będzie zatem występowało w każdym układzie anizotropowym oraz w układzie niejednorodnym z membraną stwarzającą niejednakowe przestrzenne opory dla reagentów lub ciepła, albo w układzie wykazującym zróżnicowane powinowactwo chemiczne, czy wreszcie w układzie wykazującym niejednakowe rozłożenie katalizatora lub niejednakową aktywność katalityczną.

## 4.2. SPRZĘŻENIA POMIĘDZY REAKCJAMI CHEMICZNYMI

Źródłem entropii w układach z reakcjami chemicznymi jest suma iloczynów bodźców i szybkości reakcji (bodźcem jest natomiast iloraz powinowactwa chemicznego i odwrotności temperatury), tzn.

$$\sigma = \sum_j^k \frac{1}{T} A_j I_j \geq 0 \quad , \quad 4.4.$$

gdzie:  $j = 1, 2, \dots, k$ , numeruje reakcje,  $I_j$  oznacza szybkość reakcji  $j$ ,

$A_j$  - powinowactwo chemiczne tej reakcji równe:  $A_j = -\sum_i v_{ij} \mu_i$ ,

$v_{ij}$  - współczynnik stechiometryczny składnika  $i$  w reakcji  $j$ ,

$\mu_i$  - potencjał chemiczny składnika  $i$ .

W przypadku, gdy w układzie przebiega jedynie jedna reakcja:

$$\sigma = \frac{1}{T} A_1 I_1 > 0 \quad . \quad 4.5.$$

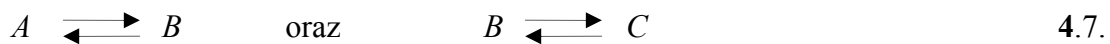
Oznacza to, że znaki powinowactwa chemicznego i szybkości reakcji są identyczne i reakcja biegnie zgodnie z jej powinowactwem. Jednakże w przypadku, gdy możliwe jest zachodzenie wielu reakcji chemicznych, może się zdarzyć, że reakcje  $j = 1, 2, \dots, l$  mają dodatnią produkcję entropii, lecz w pozostałych  $k = l+1, l+2, \dots$  entropia maleje. Sytuacja taka jest możliwa, jeśli łączna produkcja entropii przewyższa jej spadek [11], tzn.

$$\left| \sum_j^r \frac{1}{T} A_j I_j \right| < \left| \sum_k^l \frac{1}{T} A_k I_k \right| \quad . \quad 4.6.$$

Możliwość zaistnienia takiego przypadku zależy od stosunku liczby reakcji elementarnych do liczby liniowo niezależnych równań kinetycznych. Przebieg reakcji z ujemnym źródłem entropii, czyli biegnących "kosztem" reakcji samorzutnych, jest możliwy, gdy liczba reakcji elementarnych jest większa od liczby liniowo niezależnych równań kinetycznych. W przypadku, gdy liczba reakcji elementarnych jest mniejsza, reakcje wymuszone wbrew swemu powinowactwu nie mogą zachodzić.

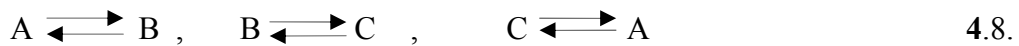
Wniosek powyższy można zilustrować przykładami:

a) Gdy istnieją dwie reakcje elementarne:



to istnieją również dwa niezależne równania kinetyczne. W takim układzie wystąpienie wzajemnego sprzężenia się reakcji i wymuszenie przebiegu reakcji, np. 2, wbrew jej powinowactwu oznaczałoby, że reakcja pierwsza powodowałaby przebieg reakcji drugiej w odwrotnym kierunku, co jest niemożliwe.

b) Gdy istnieją trzy reakcje typu:



to istnieją tylko dwa niezależne równania kinetyczne, gdyż zawsze równanie dla trzeciej reakcji jest sumą dwóch pierwszych. Stąd może wystąpić sprzężenie się reakcji polegające na tym, że np. przebieg (prosty) reakcji 1 i 2 może wymuszać przebieg reakcji 3 w kierunku odwrotnym, tzn. wbrew jej powinowactwu.

### 4.3. RÓWNANIA FENOMENOLOGICZNE REAKCJI CHEMICZNYCH

Zasady liniowej termodynamiki nierównowagowej wymagają, aby równania fenomenologiczne były liniowymi funkcjami bodźców. Poznaliśmy już takie równania w przypadkach bodźców "niechemicznych". Okazało się przy tym, że są one słuszne nawet przy dosyć wysokich bodźcach (p.1.3.2.).

W przypadku reakcji chemicznych liniowe równanie fenomenologiczne winno mieć postać:

$$I_j = \sum_k^r L_{jk} \frac{A_k}{T} \quad , \quad 4.9.$$

gdzie:  $I_j$  oznacza szybkość zmiany stężenia składnika  $j$  uczestniczącego w  $r$  reakcjach,

$A_k$  - powinowactwo chemiczne reakcji  $k$ ,  $L_{jk}$  - współczynniki fenomenologiczne.

Wobec powyższego źródło entropii, równe sumie iloczynów szybkości reakcji i bodźców, ma postać:

$$\sigma = \sum_j^r \sum_k^r L_{jk} \frac{A_k}{T} \frac{A_j}{T} \geq 0 \quad . \quad 4.10.$$

Istotne jest określenie zakresu słuszności liniowych równań fenomenologicznych wyrażających szybkość reakcji;

Współzależność szybkości reakcji i jej powinowactwa ustalimy na przykładzie reakcji powstawania jodowodoru:



Szybkość tej reakcji jest wypadkową szybkości procesu biegnącego w prawo i w lewo, tzn.

$$v = v_1 - v_2 = k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} - k_2 c_{\text{HI}}^2 \quad , \quad 4.12.$$

a po przekształceniu:

$$v = k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} \left( 1 - \frac{k_2 c_{\text{HI}}^2}{k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}} \right) = v_1 \left( 1 - \frac{\bar{K}}{K} \right) \quad . \quad 4.13.$$

W równaniu tym stosunek stałych szybkości  $k_1$  do  $k_2$  został zastąpiony przez stałą równowagi  $K$ , natomiast  $\bar{K}$  oznacza wyrażenie analogiczne do stałej równowagi, reprezentujące reakcję w danym momencie (nazywane ilorazem reakcji). Nie zawiera ono aktywności równowagowych, lecz aktywności aktualne w danym momencie reakcji.

Zauważmy, że powinowactwo chemiczne reakcji przebiegającej w warunkach izotermiczno izobarycznych jest wyrażane wzorem:

$$A = -\Delta G = -\Delta G^\circ - RT \ln \bar{K} = RT \ln \frac{K}{\bar{K}} \quad , \quad 4.14.$$

gdzie:  $\Delta G$  oznacza entalpię swobodną reakcji, natomiast

$\Delta G^\circ$  - standardową entalpię swobodną reakcji (równą  $-RT \ln K$ ).

Wobec tego:

$$\frac{K}{\bar{K}} = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad 4.15.$$

i równanie 4.13 uzyskuje postać:

$$v = v_1 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \right] \quad 4.16.$$

Szybkość nawet tak prostej reakcji nie jest więc liniową funkcją jej powinowactwa.

Jak wiadomo, funkcję eksponencjalną  $e^x$  można przedstawić w postaci szeregu potęgowego:

$$e^x = 1 + \frac{1}{1!}x + \frac{1}{2!}x^2 + \dots + \frac{1}{n!}x^n, \quad 4.17.$$

przy czym dla małych wartości  $x$  można ograniczyć się do dwóch pierwszych wyrazów. Stąd, przy małych  $A$  wartość  $A/RT \ll 1$  i równanie 4.14 przyjmuje postać liniową:

$$v = v_1 \frac{A}{RT} \quad 4.18.$$

Szybkość reakcji w prawo,  $v_1$  jest funkcją czasu; Można zatem zapisać jej aktualną wartość jako sumę:

$$v_1 = v_{1,0} + \Delta v_1 \quad 4.19.$$

gdzie:  $v_{1,0}$  oznacza wartość szybkości procesu biegnącego w prawo w stanie równowagi.

W przypadku gdy reakcja (odwracalna) biegnie w niedaleki oddaleniu od równowagi (tzn. przy niewielkich wartościach jej powinowactwa chemicznego) to wyraz:  $\Delta v_1$  jest bardzo mały i można przyjąć, że:

$$v = v_{1,0} \frac{A}{RT} \quad 4.20.$$

Zatem równanie kinetyczne szybkości reakcji (odwracalnej) o bardzo małym powinowactwie odpowiada liniowemu równaniu fenomenologicznemu o postaci:

$$J = L \frac{A}{R}, \quad 4.21.$$

gdzie:  $L = \frac{v_{1,0}}{R}$  jest współczynnikiem liniowego równania fenomenologicznego.

Szybkości reakcji można więc przedstawiać liniowymi równaniami fenomenologicznymi tylko w układach bliskich równowadze.

Warto w tym miejscu zauważyć, że jeśli pewne procesy chemiczne w naturalnych układach biologicznych przebiegają pod wpływem bardzo małych powinowactw chemicznych,

to zastosowanie do ich opisu założeń liniowej termodynamiki nierównowagowej jest uzasadnione.

#### 4.4. STAN STACJONARNY UKŁADU Z REAKCJĄ CHEMICZNĄ

Rozpatrzmy obecnie proces chemiczny w fazie jednorodnej, polegający na wieloetapowym przejściu substratu  $S$  poprzez kolejne połączenia  $N_1, N_2, \dots, N_n$  w produkt  $P$ .

Stan stacjonarny układu z reakcją chemiczną przejawia się tym, że liczba moli składników jest niezmienna w czasie. Taki stan układu można uzyskać jedynie pod warunkiem, że układ jest otwarty i substrat jest stale dostarczany, natomiast produkt jest odprowadzany do otoczenia. Układ jest zatem odgraniczony od otoczenia np. za pomocą membrany przepuszczalnej dla substratu i produktu.

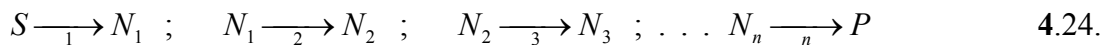
Oznaczmy szybkości wymiany substratu i produktu z otoczeniem przez:

$$\frac{d_e n_s}{dt} \quad \text{oraz} \quad \frac{d_e n_p}{dt} \quad . \quad 4.22.$$

Procesy zachodzące w takim układzie można przedstawić następująco:

$$\text{I. Transport substratu } S : \quad S_{\text{otocz.}} \rightarrow S_{\text{ukl.}} \quad 4.23.$$

II. Reakcje chemiczne:



gdzie  $N_j$  oznaczają kolejne produkty pośrednie.

$$\text{III. Transport produktu } P: \quad P_{\text{uklad}} \rightarrow P_{\text{otocz.}} \quad . \quad 4.25.$$

Szybkości zmian liczb moli poszczególnych składników przedstawimy jako:

$$1. \text{ dla substratu: } \quad \frac{dn_s}{dt} = \frac{d_e n_s}{dt} - I_1 \quad , \quad 4.26.$$

2. dla połączeń pośrednich:

$$\frac{dn_{N_1}}{dt} = I_1 - I_2 \quad , \quad \frac{dn_{N_2}}{dt} = I_2 - I_3 \quad , \quad \dots \quad , \quad \frac{dn_{N_n}}{dt} = I_{n-1} - I_n \quad , \quad 4.27.$$

$$3. \text{ dla produktu: } \quad \frac{dn_p}{dt} = I_n - \frac{d_e n_p}{dt} \quad , \quad 4.28.$$

gdzie  $I_j$  oznaczają szybkości reakcji pośrednich.



W stanie stacjonarnym liczby moli nie ulegają zmianie, zatem wyżej przedstawione równania (4.21-4.24) na zmiany liczby moli składników w czasie są równe zero, tzn.

$$\frac{d_e n_S}{dt} - I_1 = 0 \quad , \quad I_1 - I_2 = 0 \quad , \quad \dots \quad , \quad I_n - \frac{d_e n_P}{dt} = 0 \quad . \quad 4.29.$$

Wobec powyższego wszystkie szybkości reakcji pośrednich są sobie równe i jednocześnie są równe szybkości wprowadzania i wyprowadzania substratu i produktu, tzn.

$$\frac{d_e n_S}{dt} = I_1 = I_2 = \dots = I_n = \frac{d_e n_P}{dt} = I \quad 4.30.$$

Bodźce poszczególnych procesów można przedstawić następująco:

1. dla transportu

a) substratu do układu (proces I): 
$$-\frac{1}{T} \Delta \mu_S = \frac{1}{T} (\mu_{S_{otocz.}} - \mu_{S_{układ}})$$

b) produktu z układu (proces III): 
$$-\frac{1}{T} \Delta \mu_P = \frac{1}{T} (\mu_{P_{układ}} - \mu_{P_{otocz.}})$$

2. dla reakcji (procesy II): 
$$\frac{1}{T} A_i \quad \text{gdzie } i = 1, 2, \dots, n.$$

Różnice potencjałów chemicznych procesów transportu można zapisać formalnie tak jak powinowactwa reakcji przejścia z jednej strony granicy układu na drugą ze współczynnikami stechiometrycznymi równymi odpowiednio -1 oraz 1. Wobec tego źródło entropii wszystkich procesów zachodzących w stanie stacjonarnym układu można przedstawić jako:

$$\sigma = \left( \frac{A_S}{T} + \sum_i^n \frac{A_i}{T} + \frac{A_P}{T} \right) I = \frac{A}{T} I \quad , \quad 4.31.$$

gdzie:  $A$  jest "powinowactwem" sumarycznym wszystkich procesów w układzie, przedstawionych prostym zapisem:



Formalne powinowactwo takiego procesu możemy konsekwentnie przedstawić jako:

$$A = RT \ln K \frac{a_S}{a_P} \quad , \quad 4.33.$$

gdzie:  $K$  oznacza formalną "stałą równowagi" procesu 4.30, natomiast  $a_S$  oraz  $a_P$  reprezentują aktywności substratu i produktu w otoczeniu układu.

Ostatnie równania wskazują, że bodziec stacjonarnego procesu 4.30 zależy od aktywności substratów i produktów w otoczeniu układu, natomiast szybkość procesu jest równa szybkości wprowadzania substratu i wyprowadzania produktu.

#### 4.4.1. WARUNEK ISTNIENIA STANU STACJONARNEGO W UKŁADZIE Z REAKCJĄ CHEMICZNĄ

W punkcie 4.4 zostały omówione procesy w układzie z reakcją chemiczną, przy czym z góry założono, że stan stacjonarny był utrzymywany przez wprowadzanie substratu i odprowadzanie produktu. Obecnie przekonamy się, że istnienie granic układu przepuszczalnych dla reagentów, czyli otwarty charakter układu jest warunkiem koniecznym istnienia stanu stacjonarnego.

Jak wiadomo, powinowactwo chemiczne reakcji jest funkcją temperatury, ciśnienia i stężeń (dokładnie – aktywności) poszczególnych składników. Wykazuje ono cechy funkcji stanu, wobec czego jego różniczka po czasie, przy stałej temperaturze i ciśnieniu ma postać:

$$\frac{dA}{dt} = \sum_i^n \left( \frac{\partial A}{\partial c_i} \right)_{c_{j \neq i}} \frac{dc_i}{dt} \quad . \quad 4.34.$$

Zmiana stężenia składników może się dokonywać w wyniku reakcji oraz przez wymianę z otoczeniem. Zatem:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{d_e c_i}{dt} + \nu_i I \quad , \quad 4.35.$$

gdzie:  $\nu_i$  oznacza termodynamiczny współczynnik stechiometryczny,  $I$  - szybkość reakcji, natomiast indeks  $e$  wskazuje na zmianę liczby moli  $i$  spowodowaną przepływem przez granicę układu.

Pojawienie się drugiego składnika równania 4.35 wynika bezpośrednio z definicji szybkości reakcji:

$$I = \frac{1}{\nu_i} \frac{d_r c_i}{dt} \quad . \quad 4.36.$$

Po podstawieniu równania 4.35 do 4.34 otrzymujemy:

$$\frac{dA}{dt} = \sum_i^n \left( \frac{\partial A}{\partial c_i} \right)_{c_{j \neq i}} \left( \frac{d_e c_i}{dt} + \nu_i I \right) \quad . \quad 4.37.$$

Łatwo można zauważyć, że warunkiem istnienia stanu stacjonarnego, w którym  $dA/dt = 0$

jest:

$$\frac{d_e c_i}{dt} = -\nu_i I \quad . \quad 4.38.$$

Układ musi być zatem otwarty, a wymiana reagentów z otoczeniem winna polegać na wpływie substratów i wypływie produktów.

### 3.1.8. SPRZĘGANIE SIĘ REAKCJI CHEMICZNEJ ZE SKŁADNIKIEM NIE UCZESTNICZĄCYM ·W REAKCJI

Jak już wiemy, sprzężenie się reakcji chemicznej z przepływami jest możliwe jedynie przy otwartych granicach układu w stanie stacjonarnym. Jeden z pierwszych przykładów takiej sytuacji podał Prigogine [39]. Dotyczy on otwartego, trójskładnikowego układu izotermiczno izobarycznego, złożonego z substratu  $S$ , produktu  $P$  oraz składnika  $Z$  nie uczestniczącego w reakcji. Układ w stanie początkowym może być jednorodny i izotropowy. Przebiegającą w nim reakcję przedstawmy jako:



Zarówno substrat jak i produkt muszą mieć możliwość przekraczania granicy pomiędzy układem a otoczeniem. Niech trzeci składnik  $Z$  nie uczestniczący w reakcji ma również możliwość przekraczania granicy układu.

Podobnie jak w poprzednio omawianym przykładzie, źródło entropii zapiszemy jako sumę wyrazów wywoływanych przez przepływy składników  $S$ ,  $P$  i  $Z$  oraz wyrazu wywoływanego reakcją chemiczną. Otrzymujemy zatem:

$$\sigma = \frac{1}{T} \left[ (\mu_{S_{otocz.}} - \mu_{S_{uklad}}) \frac{d_e n_s}{dt} + (\mu_{P_{otocz.}} - \mu_{P_{uklad}}) \frac{d_e n_p}{dt} + (\mu_{Z_{otocz.}} - \mu_{Z_{uklad}}) \frac{d_e n_z}{dt} \right] + \frac{A}{T} I \quad 4.40.$$

gdzie:  $\mu_i$  oznaczają potencjały chemiczne składników  $S$ ,  $P$  i  $Z$ ,

$A$  oraz  $I$  - powinowactwo i szybkość reakcji.

Dla uproszczenia zapisu oznaczymy różnice potencjałów chemicznych jako:  $X_S$ ,  $X_P$  oraz  $X_Z$ , natomiast przepływy jako:  $J_S$ ,  $J_P$  oraz  $J_Z$ . Ostatnie równanie przyjmuje wtedy następującą postać:

$$\sigma = \frac{1}{T} (X_S J_S + X_P J_P + X_Z J_Z + A I) \quad 4.41.$$

Możemy obecnie przedstawić równania fenomenologiczne bez wyrazów reprezentujących sprzężenia pomiędzy reakcją i przepływami.

**a/** W przypadku gdy można pominąć sprzężenia pomiędzy przepływem substratu  $J_S$  i bodźcami  $X_P$  oraz  $X_Z$ , a istotne jest jedynie sprzężenie między przepływem  $J_Z$  oraz  $X_S$ . Układ równań fenomenologicznych ma wtedy postać:

$$J_S = L_{SS} \frac{X_S}{T} + 0 + L_{SZ} \frac{X_Z}{T} , \quad 4.42.$$

$$J_P = 0 + L_{PP} \frac{X_P}{T} + 0 , \quad 4.43.$$

$$J_Z = L_{SZ} \frac{X_S}{T} + 0 + L_{ZZ} \frac{X_Z}{T} , \quad 4.44.$$

$$I = L \frac{A}{T} , \quad 4.45.$$

gdzie:  $L$  oznacza współczynnik w równaniu szybkości reakcji.

W stanie stacjonarnym liczby moli składników w układzie są stałe, tzn.

$$\frac{dn_S}{dt} = \frac{d_e n_S}{dt} - I = 0 \quad ; \quad \frac{dn_P}{dt} = I_n + \frac{d_e n_P}{dt} = 0 \quad ; \quad \frac{dn_Z}{dt} = \frac{d_e n_Z}{dt} = 0 \quad 4.46.$$

co prowadzi do stwierdzenia, że:

$$J_S - I = 0 , \quad 4.47a.$$

$$J_P + I = 0 , \quad 4.47b.$$

oraz

$$J_Z = 0 . \quad 4.47c.$$

Z powyższego wynika, że pierwsze trzy równania fenomenologiczne 4.42, 4.43 oraz 4.44 tworzą następujący układ równań:

$$I = L_{SS} \frac{X_S}{T} + L_{SZ} \frac{X_Z}{T} , \quad 4.48a.$$

$$0 = L_{SZ} \frac{X_S}{T} + L_{ZZ} \frac{X_Z}{T} , \quad 4.48b.$$

$$I = -L_{PP} \frac{X_P}{T} . \quad 4.48c.$$

Rozwiązanie tego układu prowadzi do następujących zależności bodźców od szybkości reakcji:

$$X_S = \frac{T L_{ZZ}}{L_{SS} L_{ZZ} - L_{SZ}^2} I , \quad 4.49.$$

$$X_Z = \frac{T L_{SZ}}{L_{SS} L_{ZZ} - L_{SZ}^2} I , \quad 4.50.$$

$$X_P = -\frac{T}{L_{PP}} I . \quad 4.51.$$

Wynika stąd, że szybkość reakcji  $I$  decyduje nie tylko o wielkości różnic potencjałów chemicznych reagentów, ale również składnika  $Z$ , nie uczestniczącego w reakcji. Reakcja w stanie stacjonarnym (biegnąca ze stałą szybkością  $I$ ) wymusza zatem istnienie określonej różnicy potencjału chemicznego "obcego" składnika. Zjawisko to zostało nazwane **sprężeniem stacjonarnym** składnika nie będącego reagentem z reakcją.

Zwróćmy uwagę, że np. w równaniu 4.45 znaki  $X_S$  oraz  $I$  są zgodne (gdyż  $L_{ZZ} \geq 0$  oraz  $L_{SS}L_{ZZ} - L_{SZ}^2 \geq 0$ ), co oznacza, że reakcja biegnie od substratu do produktu, zgodnie z różnicą potencjału chemicznego substratu  $S$ .

**b/** Sytuacja jest jednak inna, gdy istotne jest również sprzężenie się przepływów  $S$  i  $P$  oraz  $P$  i  $Z$ . W takim przypadku równania fenomenologiczne 4.38 - 4.41 są bardziej rozbudowane. Mianowicie:

$$J_S = L_{SS} \frac{X_S}{T} + L_{SZ} \frac{X_Z}{T} + L_{SP} \frac{X_P}{T} \quad , \quad 4.52.$$

$$J_Z = L_{ZS} \frac{X_S}{T} + L_{ZZ} \frac{X_Z}{T} + L_{ZP} \frac{X_P}{T} \quad , \quad 4.53.$$

$$J_P = L_{PS} \frac{X_S}{T} + L_{PZ} \frac{X_Z}{T} + L_{PP} \frac{X_P}{T} \quad , \quad 4.54.$$

$$I = L \frac{A}{T} \quad . \quad 4.55.$$

W stanie stacjonarnym wszystkie wartości  $dn_i/dt$  są równe zero, z czego wynikają takie same wnioski, jak te wyrażone przez układ równań 4.43. Zatem w równaniach 4.48-4.50 podstawimy odpowiednio:  $J_S = I$ ,  $J_Z = 0$  oraz  $J_P = -I$ .

Po rozwiązaniu otrzymanych trzech równań względem  $X_S$  (z uwzględnieniem relacji Onsagera) otrzymujemy:

$$X_S = \frac{T}{D} (L_{ZZ}L_{PP} - L_{SZ}L_{ZP} - L_{ZP}^2 + L_{SP}L_{ZZ}) I \quad 4.56.$$

gdzie  $D$  oznacza wyznacznik macierzy:

$$D = \begin{vmatrix} L_{SS} & L_{SZ} & L_{SP} \\ L_{SZ} & L_{ZZ} & L_{ZP} \\ L_{SP} & L_{ZP} & L_{PP} \end{vmatrix} \quad . \quad 4.57.$$

Jak wiadomo, wyznacznik macierzy współczynników fenomenologicznych jest nieujemny, wobec czego o znaku  $X_S$  decyduje znak wyrażenia w nawiasie równania 4.52. Jeśli

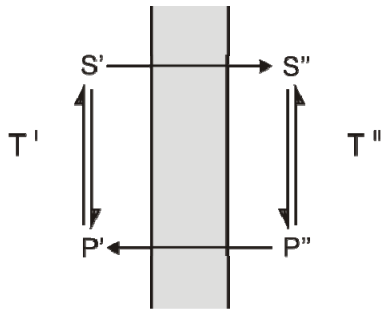
$I > 0$ , czyli reakcja biegnie od substratu do produktu, a wyrażenie to ma znak ujemny, to również  $X_S$  jest ujemne. W takim przypadku  $\mu_{S_{otocz.}} < \mu_{S_{uklad}}$  co wskazuje, że substrat jest "wsysany" z otoczenia do wnętrza wbrew jego potencjałowi chemicznemu. Występuje więc przepływ niezgodny, który jest zaliczany do tzw. **transportów aktywnych**.

Bardzo przekonujący przypadek sprzężenia stacjonarnej reakcji chemicznej z transportem, możliwym dzięki globalnej anizotropii układu, przedstawili również B. Baranowski i J. Popielawski [40].

#### 4.5. SPRZĘŻENIA STACJONARNE WZGLĘDEM PRZEPŁYWU CIEPŁA

Problem dotyczy układu nieciągłego, w którym granicę nieciągłości stanowi membrana umożliwiająca przepływ reagentów. W obydwu podukładach zachodzi ta sama reakcja chemiczna lecz panuje w nich różna temperatura:  $T^I$  oraz  $T^{II}$ , przy czym  $T^{II} > T^I$ .

Układ i zachodzące w nim procesy zostały przedstawione schematycznie na Rys. 4.1.



Rys. 4.1. Schemat nieizotermicznego układu membranowego z tą samą reakcją chemiczną w obydwu podukładach.

Jak wiadomo stałe szybkości reakcji są funkcjami temperatury, czyli (przy tych samych stężeniach) szybkość reakcji w podukładzie *I* jest niższa niż szybkość w podukładzie *II*. Wobec tego stężenie produktu w tym podukładzie  $c_p^{II}$  wzrasta szybciej niż stężenie produktu w podukładzie pierwszym  $c_p^I$ . Wytworzona różnica stężeń wywoła zatem zwiększony przepływ produktu z podukładu *II* do *I*. Wobec stałości stałej równowagi reakcji (każdy podukład znajduje się w stałej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem), zwiększenie stężenia *P* powoduje przesunięcie równowagi w kierunku substratu. Z kolei zwiększone stężenie substratu wywoła większy przepływ substratu do podukładu *II*. Istnienie różnych temperatur w podukładach wywołuje więc zamknięty cykl reakcji i przepływu substratów i produktów przez membranę:



W stanie stacjonarnym przepływy i szybkości reakcji w gałęziach cyklu są identyczne.

Przedstawiony stacjonarny cykl przemian utrzymuje się tak długo, jak długo jest utrzymywana stała różnica temperatur. W takim stanie stężenia reagentów w podukładach są stałe, a ich wartość zależy od szybkości procesów w obydwu temperaturach oraz od właściwości membrany.

W podsumowaniu należy podkreślić, że stan stacjonarny omawianego układu utrzymuje się dzięki globalnej anizotropii układu. Zachodzące w nim procesy można by więc rozpatrywać przyjmując istnienie sprzęgania się przepływów masy oraz reakcji chemicznych.

Wartości stężeń i przepływy w analogicznych układach można obliczać również na podstawie praw kinetyki procesów złożonych lub termodynamiki "sieciowej" [41,42]. Problematyka ta wykracza jednak poza ramy obecnego opracowania.

## 5. SPECYFICZNE TRANSPORTY MEMBRANOWE

### 5.1. TRANSPORT NOŚNIKOWY W UKŁADACH MEMBRANOWYCH

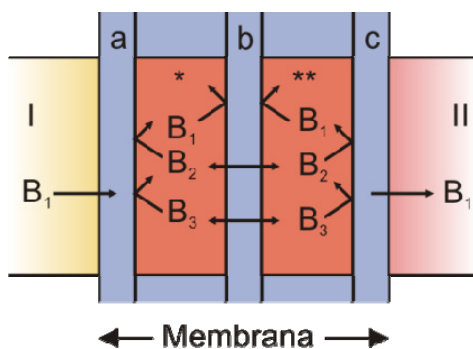
Rozpatrzmy obecnie tzw. transport nośnikowy, obserwowany zarówno w membranach naturalnych, jak i w sztucznych układach membranowych.

**Uwaga:** Zasadniczą część membran naturalnych stanowi (zaledwie) podwójna warstwa lipidów z obecnymi w niej oraz przenikającymi ją makrocząsteczkami białek. Są one zatem zasadniczo różne od membran sztucznych i z tego względu noszą zwykle nazwę błon naturalnych.

Budowa układu membranowego:

Membrana jako granica nieciągłości rozdziela roztwór (zasilający) zawierający składnik, który będzie przenoszony przez membranę od roztworu (odbierającego) po drugiej stronie membrany. Membrana jest dla tego składnika nieprzenikliwa. Do membrany wprowadza się jednak tzw. przenośnik, który nie może przenikać jej powierzchni; jest w niej uwięziony. Cały układ jest izotermiczny i izobaryczny.

Procesy transportu i funkcję takiego układu membranowego w przenoszeniu składnika można zobrazować za pomocą modelu przedstawionego na Rys. 5.1. [43].



Rys. 5.1. Model układu membranowego z przenośnikowym transportem składnika  $B_1$ .

Membrana została przedstawiona jako szeregowy układ warstw złożony z części "a", reprezentującej lewą warstwę powierzchniową membrany, części "b" reprezentującej centrum, z części "c" reprezentującej prawą warstwę powierzchniową membrany oraz z dwóch homogenicznych roztworów wewnętrznych, oznaczonych przez \* oraz \*\* rozdzielonych częścią centralną "b". W obydwu znajdują się składniki  $B_2$  i  $B_3$ . Zewnętrzne (roztwory) podukłady ciekłe oznaczone odpowiednio przez I oraz II zawierają tylko składnik  $B_1$ , który może bez



przeszkód przenikać warstwy powierzchniowe "a" oraz "c" do roztworów wewnętrznych \* oraz \*\*, lecz nie może przenikać części centralnej "b". (Bez obecności przenośnika nie mógłby zatem przenikać przez membranę do podukładu II.) Natomiast składniki  $B_2$  i  $B_3$  mogą przenikać swobodnie część centralną "b", lecz warstwy powierzchniowe membrany (części "a" i "c") są dla nich nieprzepuszczalne.

Składniki roztworu wewnętrznego membrany ( w części \* oraz \*\*) są tak dobrane, że uczestniczą w szybkiej reakcji odwracalnej:



Składnik  $B_1$  po wniknięciu do roztworu wewnętrznego \* reaguje ze składnikiem  $B_2$  tworząc  $B_3$ . Ten zaś w miarę wzrostu swego potencjału chemicznego (rośnie jego stężenie) przenika przez część "b" do roztworu \*\*. Tutaj, zgodnie z regułą przekory, dochodzi do cofania się reakcji, co prowadzi do tworzenia się składników  $B_1$  i  $B_2$ . Zwiększające się stężenie składnika  $B_1$  wywołuje jego dyfuzję do roztworu zewnętrznego II (założyliśmy, że część "c" jest dla  $B_1$  całkowicie przepuszczalna). W efekcie takiego następstwa procesów można mówić o transporcie składnika  $B_1$  z podukładu I do podukładu II. Jednocześnie wzrastające stężenie składnika  $B_2$  w roztworze wewnętrznym \*\* powoduje powrót tego składnika do roztworu \*.

Składnik  $B_2$  spełnia zatem rolę nośnika, inaczej przenośnika składnika  $B_1$  przez membranę.

**Uwaga:** Dla uproszczenia zapisów w dalszym tekście składniki  $B_1$ ,  $B_2$  oraz  $B_3$  będą oznaczane jako 1, 2 i 3.

Źródło entropii procesów zachodzących w wyżej przedstawionym układzie membranowym można przedstawić równaniem:

$$\sigma = \frac{1}{T} \left( {}^a J_1 \Delta \mu_1 + {}^c J_1 \Delta \mu_1 + \sum_{i=2}^3 {}^b J_i {}^b \Delta \mu_i + I_r^* A^* + I_r^{**} A^{**} \right) \quad , \quad 5.2.$$

w którym indeksy górne wskazują części membrany (  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ) oraz roztwory wewnętrzne (\*, \*\*); Pozostałe oznaczenia - jak dotąd.

Jak wiadomo, w stanie stacjonarnym liczba moli składnika (  $n_i$  ) jest stała, czyli:

$$\frac{dn_i^*}{dt} = 0 \quad \text{oraz} \quad \frac{dn_i^{**}}{dt} = 0 \quad (i=1, 2, 3) \quad 5.3.$$

skąd wynika, że:



ta wynika bezpośrednio z równania 5.8. Mianowicie jeśli  $c_1^I \neq 0$ , natomiast  $c_1^{II} = 0$ , to równanie to sprowadza się do postaci:

$$J_1 = \frac{P\bar{c}_2 c_1^I}{K + c_1^I} \quad . \quad 5.9.$$

Przepływ  $J_1$  jest zatem początkowo proporcjonalny do stężenia składnika 1, lecz przy wyższych stężeniach, gdy  $c_1^I \gg K$ , osiąga wartość graniczną uwarunkowaną stężeniem nośnika  $\bar{c}_2$  i przenikalnością membrany.

Ostatnie równanie ma postać analogiczną do podstawowego równania kinetyki procesów enzymatycznych (równanie Michaelisa - Menten) o postaci:

$$V = \frac{V_{\max} S}{K_M + S} \quad , \quad 5.10.$$

w którym:  $V$  oznacza szybkość reakcji,  $V_{\max}$  - szybkość maksymalną,

$K_M$  - stałą Michaelisa,  $S$  - stężenie substratu.

Z porównania ostatnich wzorów wynika, że  $V$  jest odpowiednikiem  $J_1$ ,  $V_{\max} = P\bar{c}_E$ , natomiast  $K_M$  jest analogiem stałej tworzenia składnika 3.

Wyżej opisany transport nośnikowy występuje w wielu układach biologicznych. Jednym z bardziej istotnych przykładów jest transport cukrów w czerwonych ciałkach krwi (erytrocytach). Stwierdzono mianowicie, że przepływy cukrów przez błony erytrocytów są wielokrotnie wyższe od przenikania związków podobnych co do wielkości, a nawet co do charakteru chemicznego, które przepływają jedynie na drodze zwykłej dyfuzji. Jest to bowiem transport "ułatwiony" przez odpowiednie nośniki.

Najbardziej charakterystyczne cechy transportu nośnikowego:

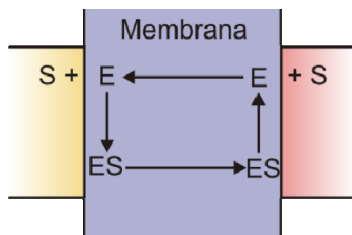
1. Transport, np. cukrów przez błony erytrocytów (do wnętrza) odbywa się jedynie wówczas gdy zewnętrzne stężenie jest wyższe, co jest zgodne z dyfuzyjnym charakterem transportu.

2. Obserwuje się bardzo wyraźną selektywność względem struktury przenoszonego składnika, gdyż przenośnik tworzy odpowiedni kompleks jedynie z „odpowiadającym mu”, również przestrzennie składnikiem; Np. wnikanie cukrów prostych do wnętrza erytrocytów bardzo silnie zależy od ich budowy. I tak wnikanie D-glukozy jest około 7-krotnie niższe od przepływu D-galaktozy, a wnikanie L-glukozy jest ponad tysiąc razy wyższe.

3. Zależności przepływów od stężenia składnika wykazują kształt krzywych nasyceniowych.

4. Istnieją inhibitory reakcji składnika z nośnikiem, których obecność całkowicie wstrzymuje transport składnika. W przypadku transportu cukrów w erytrocytach skutecznym inhibitorem jest florentyna.

Wyżej przedstawiony mechanizm transportu nośnikowego można przedstawić za pomocą prostego modelu (Rys. 5.2.).



Rys. 5.2. Model transportu nośnikowego:  
S - przenoszony składnik (substrat), E - cząsteczka nośnika, ES - cząsteczka kompleksu nośnika z składnikiem.

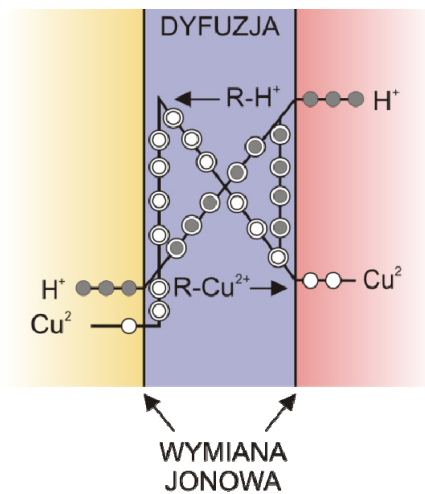
W wspomnianych wyżej błonach erytrocytów rolę przenośnika pełnią makrocząsteczki określonych enzymów. Można jednak sądzić, że w bardzo cienkich błonach komórkowych (podwójna warstwa lipidowa) mamy do czynienia nie z dyfuzją kompleksu ES, lecz raczej z przenoszeniem na skutek przekształceń konformacyjnych cząsteczki enzymu, w wyniku których substrat, związany po stronie zewnętrznej, znajdzie się po wewnętrznej stronie błony.

Najbardziej typowe układy sztuczne z transportem nośnikowym są tworzone z zastosowaniem tzw. **membran ciekłych** [44,45]. Membrana taka jest zwykle cienką warstwą cieczy, np. apolarnej, zawierającej rozpuszczoną substancję pełniącą rolę nośnika, rozdzielającą dwie ciekłe, polarne (np. wodne) fazy zewnętrzne. Dla zapewnienia stabilności membranę ciekłą formuje się przez umieszczenie cieczy polarnej w porowatej warstwie "nośnej". (Jest nią zwykle polimerowa albo nieorganiczna membrana porowata.) Fazy ciekłe winny być wzajemnie nierozpuszczalne. Również przenośnik nie powinien rozpuszczać się w fazach zewnętrznych. (Formowane są również tzw. ciekłe membrany emulsyjne, w których faza właściwej membrany jest warstewką cieczy odgraniczającą kropelki emulsji stanowiące roztwór "odbierający" od roztworu zewnętrznego.)

Warto przedstawić podobne układy z transportem nośnikowym, w których membrana zawierająca odpowiedni nośnik stanowi granicę pomiędzy roztworem interesującego nas składnika i roztworem innego składnika, konkurującego w tworzeniu kompleksu z cząsteczkami nośnika po drugiej stronie membrany. W układach takich jest możliwy transport „niezgodny” pierwszego składnika, tzn. biegnący do roztworu o wyższym potencjale chemicznym

tego składnika. Do transportu niezgodnego dochodzi na skutek przeciwnie skierowanych, dyfuzyjnych przepływów kompleksów nośnika z wymieniającymi się składnikami przy czym stężenie składnika konkurującego winno być wielokrotnie wyższe. Z tego względu takie przenoszenie składnika nazywa się zwykle **transportem sprzężonym** albo **przeciwtransportem**.

Mechanizm procesów transportu sprzężonego można przybliżyć na przykładzie "działania" układu zastosowanego do odzyskiwania kationów miedzi (II) z mieszaniny innych składników [44]. Schemat procesów został przedstawiony na Rys.5.3.



Rys. 5.3. Transport sprzężony kationów miedzi (II) z zastosowaniem membrany ciekłej.

Na rysunku zaznaczono schematycznie poziom stężeń odpowiednich kompleksów nośnika z jonami miedzi oraz z jonami wodorowymi. Wynika stąd, że bodźcami transportu obydwu kompleksów są przeciwnie skierowane różnice stężeń kompleksów w membranie. Transport sprzężony polega zatem na przeciwnie skierowanych dyfuzyjnych przepływach kompleksów nośnika z interesującym nas składnikiem ( $R-Cu^{+2}$ ) i z jonem konkurującym ( $R-H^+$ ), które tworzą się w reakcjach wzajemnej wymiany. Mechanizm takich procesów jest nazywany **dyfuzją wymienną**. Przy zwykle stosowanych bardzo dużych różnicach stężeń drugiego składnika (np.  $H^+$  przy kilkujednostkowej różnicy pH pomiędzy roztworem odbierającym, a roztworem zasilającym, zawierającym interesujący nas składnik, sięgającej kilka jednostek) istnieją warunki, przy których wysoki bodziec transportu jednego kompleksu wymusza przepływ drugiego w przeciwnym kierunku. Tam uwolniony składnik dyfunduje do roztworu odbierającego, w którym jego stężenie może być wielokrotnie wyższe. Procesy takie znalazły liczne zastosowania praktyczne dla odzyskiwania szczególnie cennych składników, względnie dla usuwania składników niepożądanych [44].

Wyżej opisane transporty sprzężone prowadzące do niezgodnego przenoszenia jednego ze składników układu są często nazywane drugorzędowymi transportami aktywnymi [46]. Na-

zwa ta nie jest jednak zgodna z generalną definicją transportów aktywnych stosowaną w literaturze biofizycznej i biochemicznej.

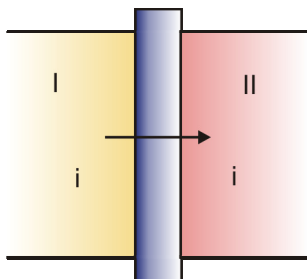
## 5.2. TRANSPORT AKTYWNY

Problematyka transportu aktywnego wymaga specjalnej uwagi ze względu na częste występowanie takiego transportu w specyficznych mechanizmach przenoszenia składników przez naturalne układy membranowe. Występuje on zawsze w układach, w których obok przepływu składników zachodzi złożony proces chemiczny. Cechą wyróżniającą (rzeczywiste) **transporty aktywne** jest to, że **dotyczą one składnika (składników) nieuczestniczącego w reakcji chemicznej**, lecz przenoszonego na skutek sprzężenia się jego przepływu z przebiegiem reakcji [43]. Transporty takie występują miejsce przy zerowej wartości bodźca termodynamicznego tego składnika, a nawet wbrew temu bodźcowi. Jest to jednoznaczne z zatężaniem składnika. O sprawczej funkcji reakcji chemicznej świadczą obserwacje, wskazujące, że odcięcie dopływu substratu reakcji lub wprowadzenie inhibitora powoduje przerwanie transportu.

Zgodnie z regułą Curie transporty aktywne mogą zachodzić jedynie w membranach anizotropowych (asymetrycznych), albo w złożonych układach membranowych wykazujących globalną asymetrię swojej budowy. O asymetrii, np. membrany można się przekonać odwracając ją - wywoła to natychmiast zmianę kierunku przepływu aktywnie przenoszonego składnika.

### 5.2.1. TRANSPORT AKTYWNY W MEMBRANIE ASYMETRYCZNEJ

Anizotropowy układ membranowy z membraną asymetryczną został przedstawiony schematycznie na Rys. 5.4.



Rys. 5.4. Schemat anizotropowego układu membranowego; Membrana asymetryczna, I i II - roztwory zewnętrzne.

Formalny opis układu

We wnętrzu asymetrycznej membrany przebiega reakcja chemiczna, w której uczestniczą tylko składniki  $n = m+1, m+2, \dots, q$ , natomiast składniki  $i = 1, 2, \dots, k$  nie są reagentami

reakcji. Załóżmy dla uproszczenia, że składniki są nieelektrolitami. Poza tym niech membrana będzie przepuszczalna dla składników niereagujących "i". Można przewidywać przypadki:

a) gdy reagenty "n" z obydwu roztworów zewnętrznych I i II mogą swobodnie wnikać do membrany z obydwu stron (wtedy  $\mu_n^I = \mu_n^* = \mu_n^{II}$ );

b) reagenty mogą wnikać do membrany, np. tylko z roztworu I, podczas gdy druga strona membrany jest dla nich nieprzenikliwa;

c) jeden z reagentów „i” jest obecny jedynie w membranie (wtedy  $\mu_i^I = \mu_i^{II} = 0$ , lecz  $\mu_i^* \neq 0$ ).

Dla wszystkich trzech wariantów układu źródło entropii można przedstawić w postaci następującego równania:

$$\sigma = \frac{1}{T} \left( \sum_{i=1}^k J_i \Delta \mu_i + I_r A^* \right) \quad , \quad 5.11.$$

w którym poszczególne symbole mają to samo znaczenie jak w poprzednim tekście.

Przy założeniu, że membrana jest asymetryczna, można napisać następujące równania fenomenologiczne przepływu, w których za sugestią Kedem [47] wprowadzono współczynniki reprezentujące sprzężanie się przepływów składników z reakcją:

k - równań przepływu składników (od 1-go do k-tego) nieuczestniczących w reakcji,

$$J_i = \sum_{j=1}^k L_{ij} \Delta \mu_j + L_{iA} A^* \quad \text{dla } i=1,2,..k \quad 5.12.$$

oraz dla szybkości reakcji:

$$I_r = \sum_{i=1}^k L_{Ai} \Delta \mu_i + L_{AA} A^* \quad 5.13.$$

W równaniach powyższych występują przepływy aktywne:

$$J_i^{akt} = (J_i)_{\Delta \mu_j=0} = \left( \frac{\partial J_i}{\partial A^*} \right)_{\Delta \mu_j=0} = L_{iA} A^* \quad , \quad 5.14.$$

wywołane sprzężaniem się niereagentów „i” z reakcją chemiczną oraz bierne:

$$J_i^{bier} = \sum_{j=1}^k L_{ij} \Delta \mu_j \quad , \quad 5.15.$$

przy czym:

$$J_i = J_i^{bier} + J_i^{akt} \quad (i=1, 2, ..k). \quad 5.16.$$

Równanie 5.14 dotyczy układu, w którym nie istnieją bodźce pasywne, wobec czego  $J_i = J_i^{akt}$ .

Zauważmy, że równania 5.12 można przedstawić w zapisie macierzowym jako:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} \Delta \boldsymbol{\mu} + \mathbf{J}^{akt} \quad . \quad 5.17.$$

Analogiczną postać mają równania bodźców, w których występują współczynniki oporu, mianowicie:

$$\Delta \mu_i = \sum_{j=1}^k R_{ij} J_j + R_{ir} I_r \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad 5.18.$$

$$A = \sum_{j=1}^k R_{ri} J_i + R_{rr} I_r \quad . \quad 5.19.$$

O istnieniu przepływu aktywnego decyduje występowanie współczynnika,  $R_{ir} \neq 0$ , a przepływ aktywny składnika  $i$  można przedstawić równaniem:

$$J_i^{akt} = -\frac{R_{ir}}{R_{rr}} I_r \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad . \quad 20.$$

Ostatnie równanie definiujące transport aktywny za pomocą współczynników oporu oraz już poznane równanie 5.14 nie są niestety identyczne, stąd podając obliczone wartości przepływu aktywnego należy wskazać zastosowane równanie. (Interesującą dyskusję tego problemu można prześledzić w lit. [43,49].)

### 5.2.2. TRANSPORT AKTYWNY W ZŁOŻONYM UKŁADZIE MEMBRANOWYM

Można wyróżnić dwa przypadki transportów aktywnych, określane jako **transport aktywny I-wszo rządowy** oraz **II-go rządowy**. W transporcie I rządowym składnik  $i$  jest przenoszony przez membranę asymetryczną w wyniku bezpośredniego sprzęgania się z reakcją chemiczną (istnieją niezerowe współczynniki fenomenologiczne  $L_{iA}$ ). W transporcie II-rzędowym składnik jest przenoszony nie przez bezpośrednie sprzężenia z reakcją, lecz w wyniku pasywnego sprzęgania się z innym składnikiem przenoszonym aktywnie.

Jak już stwierdziliśmy, transport aktywny składnika  $i$  może wystąpić również w złożonych układach nieciągłych utworzonych przez zestawienie kilku niejednakowych membran, tak aby całość wykazywała globalną asymetrię.

Wobec powyższego można wymienić następujące uwarunkowania transportu aktywnego.

1. Jeden ze składników układu np.  $m$  jest przenoszony aktywnie przez jedną z membran (winna ona być asymetryczna).

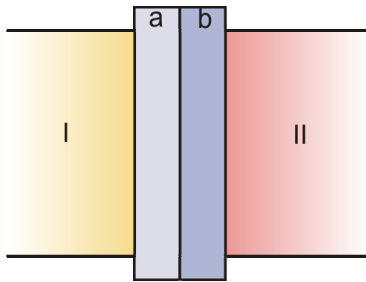


2. Pomiedzy składnikami  $i$  (nie reagującymi) oraz składnikiem  $m$  występuje pasywne sprzężenie się ich przepływów (różne od zera niediagonalne współczynniki fenomenologiczne  $L_{im}$ ).

3. "Pasywne" właściwości transportowe membran wchodzących w skład układu są dla poszczególnych składników różne.

#### 5.2.2.1. Układ membranowy z II-go rzędowym transportem aktywnym

Podstawy istnienia II-go rzędowego transportu aktywnego można prześledzić na przykładzie niżej opisanego układu modelowego. Schemat jego budowy został przedstawiony schematycznie na Rys. 5.5.



Rys. 5.5. Schemat układu z II-go rzędowym transportem aktywnym;  
 $a$  oznacza membranę asymetryczną, aktywną w transporcie;  
 $b$  - membranę pasywną.

Jak widać, układ jest złożony z dwóch roztworów zewnętrznych I i II oraz z dwóch membran. Membrana  $a$  ma budowę asymetryczną i jest czynna w procesie aktywnego transportu, natomiast membrana  $b$  ma właściwości bierne. Stanowi zwykłą granicę międzyfazową.

Zgodnie z charakterem wybranych membran równania przepływów można przedstawić za pomocą następujących równań macierzowych:

$$\text{dla membrany "aktywnej"} \quad {}^a \mathbf{J} = {}^a \mathbf{L} {}^a \Delta \mu + {}^a \mathbf{J}^{akt} \quad \text{oraz} \quad 5.21.$$

$$\text{dla membrany "biernej"} \quad {}^b \mathbf{J} = {}^b \mathbf{L} {}^b \Delta \mu \quad . \quad 5.22.$$

W stanie stacjonarnym w całym układzie, zatem również w poszczególnych membranach przepływy są równe i stałe, tzn.

$$\mathbf{J} = {}^a \mathbf{J} = {}^b \mathbf{J} \quad , \quad 5.23.$$

natomiast bodźce dla całego układu są równe sumie bodźców działających w poszczególnych membranach, tzn.

$$\Delta \mu = {}^a \Delta \mu + {}^b \Delta \mu \quad . \quad 5.24.$$

Na podstawie ostatnich równań 5.21-5.24 można sformułować ostatecznie następujące równanie macierzowe przepływów:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} \Delta \mu + {}^a \mathbf{J}^{akt} \quad , \quad 5.25.$$

w którym

$$\mathbf{L} = \left( {}^a \mathbf{L}^{-1} + {}^b \mathbf{L}^{-1} \right)^{-1} \quad , \quad 5.26.$$

oraz

$$\mathbf{J}^{akt} = {}^b \mathbf{L} \left( {}^a \mathbf{L} + {}^b \mathbf{L} \right)^{-1} \mathbf{J}^{akt} \quad . \quad 5.27.$$

Z ostatniego równania wynika, że transport aktywny w omawianym układzie jest wywoływany przez transport aktywny w membranie asymetrycznej ( $a$ ) i jednocześnie zależy od macierzy współczynników fenomenologicznych obydwu membran.

Sens ostatniej zależności można przedyskutować na podstawie prostego układu zawierającego jedynie dwa przenikające składniki, tzn.  $i = 1, 2$ . Zgodnie z ogólnym równaniem 5.25 równanie transportu składnika 1 ma obecnie następującą postać:

$$\begin{aligned}
J_1 = & e \left[ {}^a L_{11} \det({}^b \mathbf{L}) + {}^b L_{11} \det({}^a \mathbf{L}) \right] \Delta \mu_1 + \\
& + e \left[ {}^a L_{12} \det({}^b \mathbf{L}) + {}^b L_{12} \det({}^a \mathbf{L}) \right] \Delta \mu_2 + \\
& + e \left[ \det({}^b \mathbf{L}) + {}^a L_{22} {}^b L_{11} - {}^a L_{12} {}^b L_{12} \right] {}^a J_1^{akt} + \\
& + e {}^a L_{11} {}^b L_{11} \left( \frac{{}^b L_{12}}{{}^b L_{11}} - \frac{{}^a L_{12}}{{}^a L_{11}} \right) {}^a J_2^{akt}
\end{aligned} \tag{5.28}$$

gdzie:  $e = \left[ \det({}^a \mathbf{L}) + \det({}^b \mathbf{L}) \right]^{-1}$ .

Równanie na przepływ składnika 2 jest analogiczne, lecz znaczniki 1 i 2 są zamienione miejscami.

Analiza równania 5.28 wskazuje, że II-rzędowy transport aktywny składnika 1 może wystąpić ( $J_1^{akt} \neq 0$ ) nawet wtedy, gdy on sam nie jest przenoszony aktywnie w asymetrycznej membranie (tzn.  ${}^a J_1^{akt} = 0$ ), lecz istnieje aktywny transport składnika 2 ( ${}^a J_2^{akt} \neq 0$ ), istnieją sprzężenia (bierne) pomiędzy składnikami 1 i 2 oraz (bierne) właściwości transportowe obydwu membran względem tych składników są różne (wtedy bowiem czynnik:  $\frac{{}^b L_{12}}{{}^b L_{11}} - \frac{{}^a L_{12}}{{}^a L_{11}}$  jest różny od zera).

#### 5.2.2.2. Transport aktywny w układach zawierających elektrolity

Przepływ składników jonowych przez membranę wiąże się zwykle z wytworzeniem się określonego potencjału membranowego (pod warunkiem, że jony elektrolitu wykazują różne ruchliwości). Dla uproszczenia dyskusji przyjmujemy, że stężenia składników (w roztworach zewnętrznych) przenoszonych aktywnie są identyczne, wobec czego powstała różnica potencjałów jest uwarunkowana tylko powinowactwem chemicznym reakcji i różnymi od zera współczynnikami fenomenologicznymi reprezentującymi sprzężenie się reakcji z przepływami. Wielkość powstałej różnicy potencjałów (w stanie stacjonarnym) można przedstawić równaniem:

$$\Delta \Psi_{\Delta \mu_i=0} = -\frac{1}{\kappa} \sum_{r=1}^l z_i F L_{iA} A \tag{5.29}$$

gdzie:  $\kappa$  oznacza przewodnictwo elektryczne, natomiast wyrażenie pod znakiem sumy wyraża przepływ ładunku, wywołany jedynie sprzężaniem się składników z reakcją chemiczną.

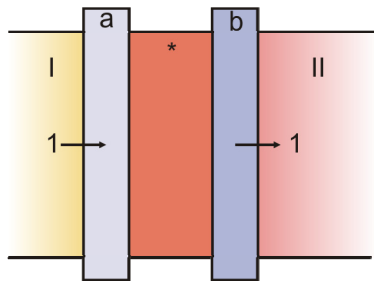
Całkowity przepływ składnika jonowego przy udziale przepływów biernych i aktywnych jest zatem sumą udziału wywoływanego (biernymi) sprzężeniami przepływających składników, w tym również wody jako rozpuszczalnika, udziału spowodowanego istnieniem powstałej różnicy potencjałów oraz transportu aktywnego.

### 5.3. SZTUCZNE UKŁADY MEMBRANOWE WYKAZUJĄCE TRANSPORT AKTYWNY

Transport aktywny odkryty jako właściwość błon biologicznych był już wielokrotnie obserwowany w sztucznych układach membranowych. Znane są obecnie co najmniej dwie klasy zrealizowanych eksperymentalnie układów modelowych.

### 5.3.1. UKŁAD ZAWIERAJĄCY DWIE MEMBRANY OGRANICZAJĄCE ROZTWÓR WEWNĘTRZNY, W KTÓRYM PRZEBIEGA REAKCJA CHEMICZNA (WG MEYERA, SAUERA I WOERMANN [49])

Układ jest utworzony z dwóch membran izotropowych  $a$  i  $b$  oddzielających jednorodny roztwór wewnętrzny  $*$  od roztworów zewnętrznych I oraz II. Schemat budowy układu został przedstawiony na Rys. 5.6.

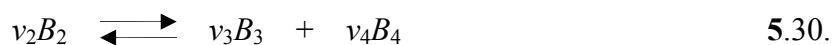


Rys. 5.6. Układ membranowy z dwiema membranami zestawionymi szeregowo i jednorodnym roztworem pomiędzy nimi, w którym przebiega reakcja chemiczna (zaznaczono jedynie składnik przenoszony "aktywnie").

Reakcja chemiczna, wywołująca transport aktywny, może zachodzić tylko w roztworze wewnętrznym  $*$ , gdyż jest tam umieszczony katalizator reakcji (określony enzym). Układ zawiera składniki uczestniczące w reakcji, tzn. reagenty oznaczane jako składniki  $n = 2, 3, 4$ , oraz składnik 1 nie uczestniczący w reakcji. Obydwie membrany są całkowicie przepuszczalne dla reagentów 3 oraz 4 tak, że potencjały chemiczne tych składników we wszystkich roztworach są jednakowe, tzn.  ${}^I\mu_3 = {}^*\mu_3 = {}^{II}\mu_3$  oraz  ${}^I\mu_4 = {}^*\mu_4 = {}^{II}\mu_4$ . Pomędzy składnikiem 1 oraz 2 istnieją określone sprzężenia, tzn. współczynniki fenomenologiczne  $L_{12}$  oraz  $L_{21}$  są różne od zera.

Wobec powyższego źródło entropii jest sumą udziałów wywołanych przez bierne przepływy składników 1 i 2 przez membranę  $a$  i  $b$  oraz przez reakcję chemiczną biegnącą z szybkością  $I_r$ , "napędzaną" powinowactwem chemicznym  $A$ .

W roztworze wewnętrznym zachodzi następująca reakcja (uczestniczą w niej jedynie składniki 2, 3 oraz 4):



Wobec przyjętych założeń równania przepływu interesujących nas składników 1 i 2 przez obydwie membrany mogą być przedstawione następująco:

$${}^a J_1 = {}^a L_{11} {}^a \Delta\mu_1 + {}^a L_{12} {}^a \Delta\mu_2 \quad , \quad 5.31a.$$

$${}^b J_1 = {}^b L_{11} {}^b \Delta\mu_1 + {}^b L_{12} {}^b \Delta\mu_2 \quad , \quad 5.31b.$$

$${}^a J_2 = {}^a L_{21} {}^a \Delta\mu_1 + {}^a L_{22} {}^a \Delta\mu_2 \quad , \quad 5.31c.$$

$${}^b J_2 = {}^b L_{21} {}^b \Delta\mu_1 + {}^b L_{22} {}^b \Delta\mu_2 \quad . \quad 5.31d.$$

Stan stacjonarny charakteryzuje się następującymi zależnościami:

$${}^a J_1 = {}^b J_1 \quad , \quad -{}^a J_2 + {}^b J_2 = \nu_2 I_r \quad 5.32.$$

oraz  $\Delta\mu_1 = {}^a \Delta\mu_1 + {}^b \Delta\mu_1 \quad i \quad \Delta\mu_2 = {}^a \Delta\mu_2 + {}^b \Delta\mu_2 \quad . \quad 5.33.$

Na podstawie wyżej przedstawionych związków można uzyskać równanie określające przepływ składnika 1 nie uczestniczącego w reakcji o postaci:

$$J_{i_{\Delta\mu_i=0}} = \frac{{}^a L_{11} {}^b L_{12} - {}^a L_{12} {}^b L_{11}}{\det({}^a \mathbf{L} + {}^b \mathbf{L})} \nu_2 I_r \quad . \quad 5.34.$$

Równanie powyższe jest zgodne z ogólnym równaniem 5.28. po uwzględnieniu, że dodatkowo również :  $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2 = 0$  oraz  $J_1^{akt} = 0$  .

Według równania 5.34 aktywny transport niereagenta  $I$  jest możliwy pod warunkiem, że wyrażenie  ${}^a L_{11} {}^b L_{12} - {}^a L_{12} {}^b L_{11}$  jest różne od zera. Wyrażenie to można przedstawić w postaci nierówności:

$$\frac{{}^a L_{11}}{{}^a L_{12}} \neq \frac{{}^b L_{11}}{{}^b L_{12}} \quad , \quad 5.35.$$

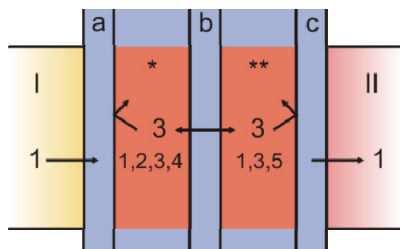
z której wynika, że warunkiem koniecznym dla zajścia II-wszo rzędowego transportu aktywnego są niejednakowe właściwości transportowe obydwu membran względem przepływów sprzęgających się (biernie) składników 1 oraz 2. (Warunek taki został już przedstawiony na podstawie ogólnej dyskusji II-go rzędowego transportu aktywnego (p.5.2.2.1.).

### 5.3.2. UKŁAD MEMBRANOWY ZE SKŁADNIKIEM UCZESTNICZĄCYM W DWÓCH REAKCJACH CHEMICZNYCH ( WG SELEGNY'EGO I KEPESA [50,51])

Obecnie przedstawiony transport aktywny jest nieco odmienny od dotąd omawianych. Mieści się jednak w ogólnym kryterium transportów aktywnych, według którego warunkiem zajścia transportu jest przebieg reakcji chemicznych dostarczających energii dla transportu składnika, pomimo braku, a nawet wbrew jego własnemu bodźcowi termodynamicznemu.

Układ jest zbudowany z trzech szeregowo zestawionych membran izotropowych (*a*, *b*, *c*), pomiędzy którymi znajdują się dwa jednorodne roztwory (\* oraz \*\*). W każdym roztworze jest umieszczony odpowiedni katalizator enzymatyczny jednej z dwóch reakcji chemicznych.

Schemat budowy układu został przedstawiony na Rys. 5.7.



1,2,3,4,5 reprezentują odpowiednie składniki  $B_i$

Rys. 5.7. Schemat układu membranowego z dwiema reakcjami chemicznymi.

Założenia mechanizmu "pracy" układu:

W roztworze wewnętrznym \* przebiega reakcja:



natomiast w roztworze \*\* ma miejsce reakcja odtwarzająca składnik 1 :



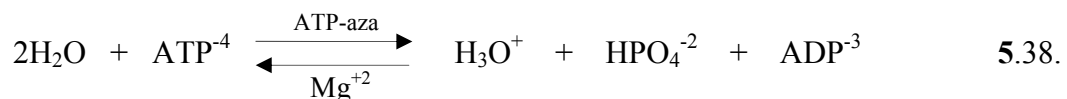
Składnik 1 jest obecny początkowo jedynie w roztworze zewnętrznym I. Izotropowe membrany różnią się jednak właściwościami transportowymi wobec składników. Mianowicie membrany *a* oraz *c* są całkowicie nieprzepuszczalne dla składnika 3, tak że nie może on opuszczać roztworów wewnętrznych i może jedynie przepływać przez membranę *b*.

W stanie stacjonarnym, na skutek przebiegu obydwu reakcji, składnik 1 pojawia się w roztworze wewnętrznym \*\*, skąd dyfunduje do roztworu zewnętrznego II. Jest on zatem "przenoszony" z jednego roztworu zewnętrznego do drugiego w wyniku uczestnictwa w dwóch następujących po sobie reakcjach. O intensywności transportu i wartości możliwego do uzyskania stężenia decydują powinowactwa chemiczne i szybkości obydwu reakcji oraz współczynniki przenikalności membran (*a*, *b*, *c*) względem składników 1, 2, 4 i 5.

Funkcjonowanie wyżej opisanego układu zostało potwierdzone w eksperymencie, w którym zastosowano następujące składniki: glukoza jako odpowiednik składnika  $B_1$  przenieszonego "aktywnie", ATP (trifosforan adenozyne) jako odpowiednik składnika  $B_2$ , fosforan 6-glukozy jako odpowiednik  $B_3$ , ADP (difosforan adenozyne) jako odpowiednik składnika  $B_4$  oraz fosforan jako odpowiednik składnika  $B_5$ .

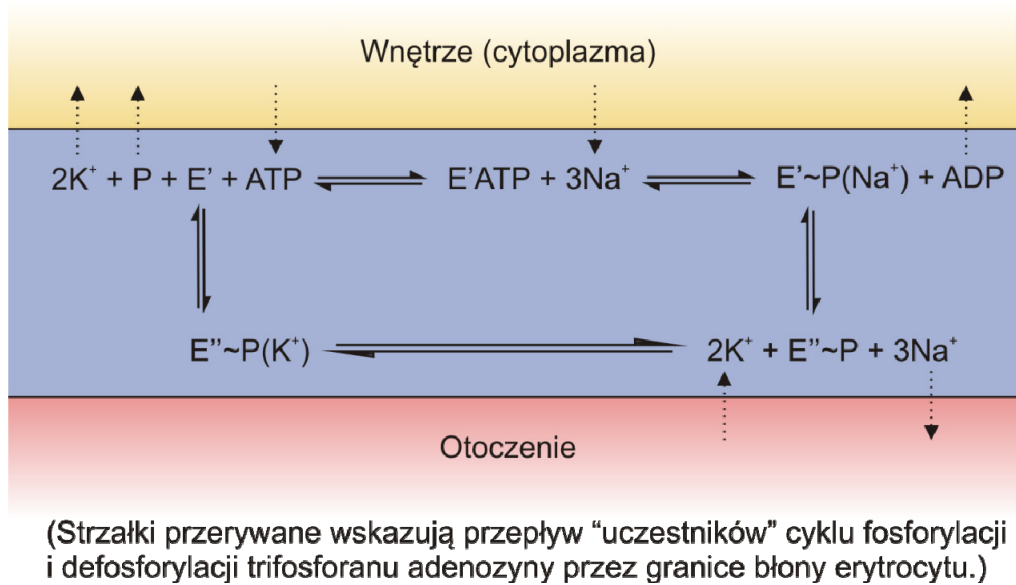
#### 5.4. I – RZĘDOWY TRANSPORT AKTYWNY $\text{Na}^+/\text{K}^+$ w BŁONACH NATURALNYCH

Na zakończenie dyskusji na temat transportów membranowych warto zwrócić uwagę na szerokie rozpowszechnienie transportów aktywnych w błonach organizmów żywych. Ograniczymy się jednak tylko do najbardziej rozpowszechnionego transportu jonów sodowych z wnętrza komórek na zewnątrz z jednoczesnym transportem jonów potasowych do wnętrza komórki. Układy wykazujące tego typu transport noszą nazwę **pompy  $\text{Na}^+/\text{K}^+$** . Występują one najprawdopodobniej we wszystkich komórkach zwierzęcych i przynajmniej w niektórych komórkach roślinnych. Warunkiem koniecznym takiego transportu jest przebieg egzoergicznej ( $\Delta G^0 \sim -50 \text{ kJ/mol}$ ) odwracalnej reakcji defosforylacji adenozyne w obecności katalizatora enzymatycznego zwanego ATP-azą. Przebieg reakcji można przedstawić za pomocą następującego równania:



Jak widać, jony  $\text{Na}^+$  oraz  $\text{K}^+$  nie są reagentami. Są one zatem przenoszone jedynie na skutek sprzężenia się z uczestnikami reakcji.

Podstawowe prawidłowości omawianego transportu zostały poznane w latach 50-tych, lecz dokładny mechanizm nie jest jeszcze jednoznacznie ustalony. W tym miejscu można zatem podać jedynie aktualnie przyjmowany model procesu [43]. Ogólny mechanizm transportu może być przedstawiony za pomocą następującego schematu (Rys. 5.8.)



Rys. 5.8. Schemat mechanizmu działania pompy sodowo-potasowej.

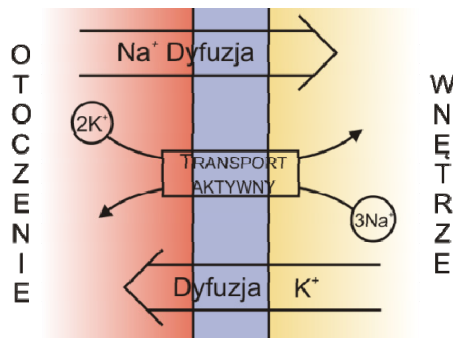
$E'$ ,  $E'ATP$ ,  $E' \sim P(Na^+)_3$ ,  $E'' \sim P$ ,  $E'' \sim P(K^+)$  oznaczają kompleksy aktywne ATP-azy.

Enzym ATP-aza (oznaczona symbolem E) po związaniu grupy fosforanowej P przyjmuje dwie postacie konformacyjne:  $E' \sim P$  oraz  $E'' \sim P$  różniące się rodzajem i liczbą miejsc, które wykazują specyficzne powinowactwo, odpowiednio - do trzech jonów sodowych (powstaje kompleks  $E' \sim P(Na^+)_3$ ) oraz dwóch jonów potasowych (powstaje kompleks  $E'' \sim P(K^+)_2$ ). Kompleks sodowy powstający przy wewnętrznej powierzchni membrany ulega przemianie konformacyjnej do formy sfosforylowanej  $E'' \sim P$ , w wyniku czego zanikają miejsca wiążące jony sodowe (uwolnione jony dyfundują więc do otoczenia komórki) i pojawiają się miejsca wiążące dwa jony potasu z otoczenia. Powstały kompleks potasowy  $E'' \sim P(K^+)_2$  ulega kolejnej przemianie konformacyjnej, polegającej na odszczepieniu jonu fosforanowego i przejściu w nową postać nie "wiązącą" jonów potasowych. Uwolnione jony potasowe dyfundują zatem do wnętrza komórki. Od tego momentu zaczyna się nowy cykl przemian, tzn. kolejny cykl pracy "pompy". Duża aktywność katalityczna ATP-azy umożliwia przebieg  $\sim 1000$  cykli /sek. Przedstawione cykle przemian odbywają się kosztem wysoko egzoergicznej reakcji defosforylacji trifosforanu adenozyiny (5.38).

Na całkowity transport jonów sodowych i potasowych wpływają dodatkowo transmembranowe przepływy dyfuzyjne obydwu jonów, których bodźcami są różnice potencjałów chemicznych i elektrycznych, jakie powstają przy transportach składników jonowych. Procesy

dyfuzyjne są jednak znacznie mniej intensywne i nie zmieniają kierunku pracy pompy  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ .

Uproszczony obraz całkowitego transportu w błonach z pompą  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  został przedstawiony na Rys. 5.9.



Rys. 5.9. Schemat transportów jonów sodu i potasu przez błonę naturalną.

Obok pompy  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  znane są różne inne układy z transportami aktywnymi, np. katalizowany przez ATP-azy transport jonów  $\text{Ca}^{+2}$ , transport cukrów w błonach bakterii oraz transport jonów  $\text{H}^+$  z wnętrza mitochondriów.



## 6. UZUPEŁNIENIA

### 6.1. ELEMENTY RACHUNKU TENSORÓW

W opisach układów nierównowagowych są stosowane następujące wielkości tensorowe: 0-rzędu, tzn. skalary, I-rzędu nazywane wektorami oraz II-rzędu nazywane krótko tensorami. Dla zaznaczenia rzędu tensorowego tych wielkości zastosowaliśmy następujące zapisy (wybór był podyktowany możliwościami stosowanego edytora tekstu): w przypadku skalarów - zwykłe litery małe,

w przypadku wektorów - litery duże, pogrubione,

w przypadku tensorów - litery duże, pogrubione ze znakiem  $\sim$  nad literą.

#### 6.1.1. OPERATOR WEKTOROWY - NABLA

Operator ten (zapisywany za pomocą hebrajskiej litery  $\nabla$  jest również nazywany operatorem Hamiltona) ma szczególne znaczenie w opisie układów nierównowagowych. W "oddziaływaniach" z innymi wielkościami zachowuje się jak wektor o składowych:

$i \frac{\partial}{\partial x}$  ;  $j \frac{\partial}{\partial y}$  oraz  $k \frac{\partial}{\partial z}$  i może działać na skalar, wektor albo tensor, tworząc tzw. iloczyn.

Każdy z tych iloczynów jest tensorem o rzędzie zależnym od wielkości, na którą działa nabla oraz od tego, czy zastosowano ją jako wektor (nie ma on sprecyzowanej wielkości, gdyż jest jedynie operatorem) wierszowy czy transponowany, tzn. kolumnowy.

#### 6.1.2. ILOCZYNY WEWNĘTRZNE I ZEWNĘTRZNE TENSORÓW. ILOCZYNY NABLI

Zasady mnożenia tensorów (również nabli - jako operatora wektorowego) wynikają z ogólnych zasad przekształcania tensorów. Można przedstawić następujące przypadki:

- Iloczyn dwóch skalarów - jest również skalarzem.
- Iloczyn skalara i wektora - jest wektorem o zmienionej wartości. Również iloczyn skalara i tensora jest tensorem o zmienionej wartości. Mnożenie wektorów i tensorów przez skalar nie zmienia zatem charakteru iloczynu
- Iloczyny dwóch wektorów:

Bezpośrednie mnożenie dwóch wektorów wierszowych nie jest możliwe. Jeden z nich musi być transponowany, co nie zmienia jego wartości. Istnieją wtedy dwie możliwości, które zostały zilustrowane przez następujące równania:

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{vmatrix} = x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3 \quad (\text{skalar}) \quad 1.$$

$$\begin{vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} y_1 & y_2 & y_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_1 y_1 & x_1 y_2 & x_1 y_3 \\ x_2 y_1 & x_2 y_2 & x_2 y_3 \\ x_3 y_1 & x_3 y_2 & x_3 y_3 \end{vmatrix} \quad (\text{tensor}) \quad 2.$$

- Iloczyn dwóch tensorów I lub II-go rzędu są tensorami o zmienionych rzędach. (W przypadku gdy czynnikami są dwa wektory wynik jest już podany w równaniu 1 i 2). Zawsze rząd iloczynu wynika z reguł mnożenia wielkości tensorowych i jest wyższy albo niższy od sumy rzędów czynników iloczynu.

Należy poznać i stosować niżej przedstawione praktyczne zasady zapisu i ustalania rzędu takich iloczynów.

#### 6.1.2.1. Iloczyn wewnętrzny. Dywergencja

W przypadku przedstawionym równaniem 1 iloczyn jest skalar, czyli wielkością o rzędzie tensorowym obniżonym o dwa w porównaniu z sumą rzędów obydwu czynników. Iloczyn taki jest nazywany **iloczynem wewnętrznym** (czasem skalarnym) i jest oznaczany znakiem kropki pomiędzy czynnikami.

Reguła określająca rząd wewnętrznego iloczynu dwóch tensorów I-go lub II-go rzędu ma charakter ogólny i dotyczy każdego rodzaju czynników.

Iloczyn wewnętrzny dwóch wektorów zapisuje się jako:  $\mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} = c$  ; Jest zatem skalar.

Wynika to z kalkulacji rzędu tego iloczynu:  $1 + 1 - 2 = 0$ .

Iloczyn wewnętrzny dwóch tensorów zapisuje się jako:  $\tilde{\mathbf{X}} \cdot \tilde{\mathbf{Y}} = \tilde{\mathbf{D}}$  ; Jest on tensorem, zgodnie z analogiczną kalkulacją rzędu:  $2 + 2 - 2 = 2$ .

Istnieje również tzw. podwójny iloczyn wewnętrzny, w którym rząd iloczynu jest o 4 niższy od sumy rzędów czynników. Iloczyn taki zapisuje się, umieszczając dwie kropki pomiędzy czynnikami iloczynu, np.

$$\tilde{\mathbf{X}} : \tilde{\mathbf{Y}} = c \quad . \text{ Iloczyn ten jest skalar ( kalkulacja rzędu: } 2+2-4=0 \text{ ).}$$

Rozróżnia się dwa iloczyny wewnętrzne nabli nazywane dywergencjami:

a) Dywergencja wektora:

$$\nabla \cdot \mathbf{Y} \equiv \text{div } \mathbf{Y}; \text{ Jest ona skalarem o wartości liczbowej równej sumie: } \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z}$$

b) Dywergencja tensora:

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{Z}} \equiv \text{Div } \tilde{\mathbf{Z}} = \mathbf{N}; \text{ Jest ona wektorem o składowych } \sum_j \frac{\partial \tilde{Z}_{ji}}{\partial x_j}, \text{ gdzie } \tilde{Z}_{ji} \text{ oznaczają skła-}$$

dowe (inaczej elementy) tensora  $\tilde{\mathbf{Z}}$ .

W zapisie szczegółowym:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} Z_{xx} & Z_{xy} & Z_{xz} \\ Z_{yx} & Z_{yy} & Z_{yz} \\ Z_{zx} & Z_{zy} & Z_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial Z_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial Z_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial Z_{zx}}{\partial x} \\ \frac{\partial Z_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial Z_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial Z_{zy}}{\partial y} \\ \frac{\partial Z_{xz}}{\partial z} + \frac{\partial Z_{zy}}{\partial z} + \frac{\partial Z_{zz}}{\partial z} \end{vmatrix} \quad 3.$$

### Sens fizyczny dywergencji

Niech wektor  $\mathbf{J}_i$  wyraża przepływ określonej wielkości skalarnej; dywergencja tego wektora jest wtedy miarą wzbogacenia albo zubożenia jednostki objętości pola wektora w tę wielkość skalarną (w jednostce czasu). Dywergencja wektora wskazuje zatem, czy w trakcie przepływu danej wielkości skalarnej przez element objętości zawartość tej wielkości zwiększa się, czy maleje.

Jednostką dywergencji przepływu, np. masy jest:  $[\text{div}(kg m^{-2} s^{-1})] = -[kg m^{-3} s^{-1}]$ .

Analogiczny sens ma dywergencja tensora; wskazuje ona na bilans czasowy (dodatni albo ujemny) wielkości wektorowej, której przepływ stanowi istotę tego tensora.

Stąd dywergencja jest podstawową wielkością stosowaną w równaniach bilansu wielkości skalarnych i wektorowych.

#### 6.1.2.2. Iloczyn zewnętrzny. Gradient

Iloczyn wektorów przedstawiony równaniem 2 jest tensorem. Jest zatem wielkością o rzędzie tensorowym równym sumie rzędów obydwu czynników. Taki iloczyn jest nazywany iloczynem **zewnętrznym**.

W jego zapisie nie stosuje się znaku kropki pomiędzy czynnikami, np. iloczyn wewnętrzny dwóch wektorów (tzw. diada tych wektorów) jest zapisywany jako:  $\mathbf{XY} = \tilde{\mathbf{C}}$ . Jest on tensorem, zgodnie z zasadą kalkulacji jego rzędu:  $1 + 1 = 2$ .

Iloczyn nabli i skalara jest wektorem nazywanym gradientem danego skalara i jest oznaczany jako:

$$\nabla a \equiv \text{grad } a = \mathbf{B} \quad \text{Składowe wektora } \mathbf{B}: \quad i \frac{\partial a}{\partial x} ; \quad j \frac{\partial a}{\partial y} ; \quad k \frac{\partial a}{\partial z} \quad \text{albo: } (\text{grad } a)_i = i \frac{\partial a}{\partial x_i} .$$

Analogicznie, iloczyn zewnętrzny nabli i wektora jest tensorem zapisywanym jako:

$$\nabla \mathbf{B} = \text{Grad } \mathbf{B} \quad \text{a jego składowe są równe: } (\text{Grad } \mathbf{B})_{ij} = \frac{\partial B_j}{\partial x_i} .$$

### Sens fizyczny gradientu

Gradient wielkości skalarnej albo wektorowej jest miarą niejednorodności pola tej wielkości. Podaje on wartość i kierunek maksymalnej zmiany tego pola. (Gradient pola jednorodnego jest równy zeru.) Jednostką, np. gradientu temperatury jest:  $K m^{-1}$ .

Sens gradientu można sobie uzmysłwić przyjmując np. że rozważana wielkość skalar-na jest funkcją tylko dwóch zmiennych przestrzennych:  $x$  i  $y$ . Jej odwzorowaniem na płaszczyźnie w układzie kartezjańskim są wtedy linie o stałej wysokości, tzw. poziomice. Gradient takiej wielkości wskazuje największy spadek między poziomcami, tzn. drogę po której stoczyłaby się kula położona na najwyższej poziomicy, przy czym zwrot drogi kuli byłby przeciwny do gradientu (kierunek wektora, jakim jest gradient jest bowiem zgodny z maksymalnym wzrostem skalara).

Przedstawione "działania" nabli i odpowiednie zapisy jej iloczynów oraz reguły ustalania rzędów iloczynów wielkości tensorowych ułatwiają zapis wyrażeń i równań tensorowych. Wiedząc np., że składnik równania, będący złożonym iloczynem nabli i innych wielkości winien być skalarem albo wektorem, należy zastosować odpowiednie zapisy iloczynów nabli (gradienty albo dywergencje), a w przypadku innych czynników oddzielać je znakiem kropki, ewentualnie dwóch kropek (podwójny iloczyn wewnętrzny), względnie bez kropki (iloczyn zewnętrzny), tak aby łączny rząd wyrażenia był równy zeru albo 1.

Dla przykładu warto przeanalizować następujące przekształcenia:

$$\text{div}(a\mathbf{B}) = a \text{div } \mathbf{B} + \mathbf{B} \cdot \text{grad } a \quad 4.$$

$$\text{dywer. wektora} = \text{iloczyn skalarów} + \text{iloczyn wewn. wektorów}$$

$$\text{s k a l a r} = \text{s k a l a r} + \text{s k a l a r}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Div}(\mathbf{A} \cdot \tilde{\mathbf{B}}) &= \mathbf{A} \cdot \text{Div} \tilde{\mathbf{B}} & + & \tilde{\mathbf{B}} : \text{Grad} \mathbf{A} & 5. \\
 \text{dywer. wektora} &= \text{iloczyn wewn. wektorów} & + & \text{podw. iloczyn wewn. tensorów} \\
 \text{s k a l a r} &= \text{s k a l a r} & + & \text{s k a l a r}
 \end{aligned}$$

Wyżej przedstawione reguły dotyczące iloczynów tensorów są zgodne z ogólnymi zasadami mnożenia macierzy. Tensor jest bowiem macierzą przyporządkowaną współrzędnym przestrzennym.

W tym miejscu warto jedynie przypomnieć, że:

a) mnożenie macierzy jest możliwe jedynie wtedy, gdy liczba kolumn mnożnej jest równa liczbie wierszy mnożnika.

b) elementy pierwszego wiersza mnożnej mnoży się kolejno przez odpowiadające im elementy kolumn mnożnika i sumuje otrzymane iloczyny, uzyskując w ten sposób elementy pierwszego wiersza iloczynu. Podobnie postępuje się z elementami drugiego i dalszych wierszy mnożnej ustalając dalsze wiersze macierzy iloczynu.

Przykład iloczynu dwóch macierzy:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum_i a_{1i} b_{i1} & \sum_i a_{1i} b_{i2} & \sum_i a_{1i} b_{i3} \\ \sum_i a_{2i} b_{i1} & \sum_i a_{2i} b_{i2} & \sum_i a_{2i} b_{i3} \end{vmatrix} \quad . \quad 6.$$

Pełny zapis, np. drugiego elementu pierwszego wiersza iloczynu, ma postać:

$$\sum_i a_{1i} b_{i2} = a_{11} b_{12} + a_{12} b_{22} + a_{13} b_{32} + a_{14} b_{42} \quad . \quad 7.$$

## 6.2. RÓWNANIE BILANSU ENTROPII W UKŁADACH CIĄGŁYCH

Zależnością wyjściową jest równanie wyrażające różniczkę właściwej energii wewnętrznej wieloskładnikowego układu:

$$du = T ds - p dv + \sum_i \bar{\mu}_i dy_i \quad , \quad 1.$$

w którym:  $u$ ,  $s$ ,  $v$  oraz  $\bar{\mu}_i$  dotyczą jednostki masy;  $y_i$  oznacza ułamek wagowy składnika.

Dla zmian czasowych i po przekształceniu otrzymuje się z niego równanie 1.64:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{1}{T} p \frac{dv}{dt} - \frac{1}{T} \sum_i \bar{\mu}_i \frac{dy_i}{dt} \quad . \quad 1.64.$$

Po pomnożeniu 1.64 przez gęstość  $\rho$  otrzymujemy:

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \rho \frac{du}{dt} + \frac{1}{T} \rho p \frac{dv}{dt} - \frac{1}{T} \rho \sum_i \bar{\mu}_i \frac{dy_i}{dt} \quad . \quad 2.$$

Za  $\frac{du}{dt}$  podstawiamy obecnie równanie bilansu energii wewnętrznej (1.89)

$$\frac{du}{dt} = -\bar{v} \operatorname{div} \mathbf{J}_q - p \frac{d\bar{v}}{dt} - \bar{v} \tilde{\boldsymbol{\pi}} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \bar{v} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad , \quad 1.89.$$

natomiast za  $\frac{\partial y_i}{\partial t}$  podstawiamy równanie bilansu masy w postaci (1.51):

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -\bar{v} \operatorname{div} \mathbf{J}_i + \bar{v} \sum_l \gamma_{il} M_i \bar{I}_l \quad . \quad 1.51.$$

otrzymując:

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T} \left( -\bar{v} \operatorname{div} \mathbf{J}_q - p \frac{d\bar{v}}{dt} - \bar{v} \tilde{\boldsymbol{\pi}} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \bar{v} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \right) + \\ + \frac{\rho}{T} p \frac{d\bar{v}}{dt} - \frac{\rho}{T} \sum_i \bar{\mu}_i \left( -\bar{v} \operatorname{div} \mathbf{J}_i + \bar{v} \sum_l \gamma_{il} M_i \bar{I}_l \right) \quad . \quad 3. \end{aligned}$$

Po uporządkowaniu i redukcji wyrazów  $\frac{\rho}{T} p \frac{d\bar{v}}{dt}$  pozostaje:

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} = -\frac{\rho}{T} \bar{v} \operatorname{div} \mathbf{J}_q - \frac{\rho}{T} \bar{v} \tilde{\boldsymbol{\pi}} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \frac{\rho}{T} \bar{v} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i + \frac{\rho}{T} \bar{v} \sum_i \bar{\mu}_i \operatorname{div} \mathbf{J}_i + \\ - \frac{\rho}{T} \bar{v} \sum_l \sum_i \bar{\mu}_i \gamma_{il} M_i \bar{I}_l \quad . \quad 4. \end{aligned}$$

Zauważmy obecnie, że iloczyn  $\bar{v} \rho = 1$  oraz  $\bar{\mu} M_i = \mu_i$  zatem:

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_q - \frac{1}{T} \tilde{\boldsymbol{\pi}} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i + \\ + \frac{1}{T} \sum_i \bar{\mu}_i \operatorname{div} \mathbf{J}_i - \frac{1}{T} \sum_l \sum_i \bar{\mu}_i \gamma_{il} M_i \bar{I}_l \quad . \quad 5. \end{aligned}$$

Lewa strona ostatniego równania stanowi część różniczki iloczynu  $\rho s$ , gdyż:

$$\frac{d(\rho s)}{dt} = \rho \frac{ds}{dt} + s \frac{d\rho}{dt} \quad (\text{jak w 1.90.}), \quad \text{a poza tym, wg 1.49.:} \quad \frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} \mathbf{v} \quad \text{stąd:}$$

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{d(\rho s)}{dt} + \rho s \operatorname{div} \mathbf{v} \quad . \quad 6.$$

Ostatni wyraz w 6. jest członem dywergencji iloczynu  $\rho s \mathbf{v}$ , równym:

$$\rho s \operatorname{div} \mathbf{v} = \operatorname{div}(\rho s \mathbf{v}) - \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad}(\rho s) \quad . \quad 7.$$

Jednocześnie, wg operatora czasowego Lagrange'a 1.31 stwierdzamy, że:

$$\frac{d(\rho s)}{dt} = \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad}(\rho s) \quad . \quad 8.$$

Na podstawie powyższych równań:

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \text{div}(\rho s \mathbf{v}) \quad . \quad 9.$$

Podstawienie 9. do 5. prowadzi do równania:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = & -\frac{1}{T} \text{div} \mathbf{J}_q - \frac{1}{T} \tilde{\boldsymbol{\pi}} : \text{Grad} \mathbf{v} + \frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i + \\ & + \frac{1}{T} \sum_i \bar{\mu}_i \text{div} \mathbf{J}_i - \frac{1}{T} \sum_l \sum_i \bar{\mu}_i \gamma_{il} M_i \bar{I}_l - \text{div}(\rho s \bar{\mathbf{v}}) \end{aligned} \quad . \quad 10.$$

Zauważmy obecnie, że wyrażenia:  $\frac{1}{T} \text{div} \mathbf{J}_q$  oraz  $\frac{\bar{\mu}_i}{T} \text{div} \mathbf{J}_i$  są członami dywergencji odpowiednich iloczynów, gdyż:

$$\text{div} \left( \frac{1}{T} \mathbf{J}_q \right) = \frac{1}{T} \text{div} \mathbf{J}_q + \mathbf{J}_q \cdot \text{grad} \frac{1}{T} \quad 11.$$

oraz 
$$\text{div} \left( \frac{\bar{\mu}_i}{T} \mathbf{J}_i \right) = \frac{\bar{\mu}_i}{T} \text{div} \mathbf{J}_i + \mathbf{J}_i \cdot \text{grad} \frac{\bar{\mu}_i}{T} \quad . \quad 12.$$

Wobec tego 10. przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = & -\text{div} \left( \frac{1}{T} \mathbf{J}_q \right) + \mathbf{J}_q \cdot \text{grad} \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \tilde{\boldsymbol{\pi}} : \text{Grad} \mathbf{v} + \frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i + \\ & + \sum_i \text{div} \left( \frac{\bar{\mu}_i}{T} \mathbf{J}_i \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \text{grad} \frac{\bar{\mu}_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_l \sum_i \bar{\mu}_i \gamma_{il} M_i \bar{I}_l - \text{div}(\rho s \bar{\mathbf{v}}) \end{aligned} \quad . \quad 13.$$

Połączmy obecnie wyrazy z dywergencjami, a  $\text{grad} \frac{1}{T}$  zastąpimy równym mu wyrażeniem:

$-\frac{1}{T^2} \text{grad} T$  otrzymując:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = & -\text{div} \left( \rho s \mathbf{v} + \frac{\mathbf{J}_q - \sum_i \bar{\mu}_i \mathbf{J}_i}{T} \right) - \frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \text{grad} T + \\ & - \frac{1}{T} \tilde{\boldsymbol{\pi}} : \text{Grad} \mathbf{v} + \frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \text{grad} \frac{\bar{\mu}_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_l \sum_i \bar{\mu}_i \gamma_{il} M_i \bar{I}_l \end{aligned} \quad . \quad 14.$$

Wyrażenie pod dywergencją można przekształcić, uzyskując:

$$\rho s \mathbf{v} + \frac{\mathbf{J}_q - \sum_i \bar{\mu}_i \mathbf{J}_i}{T} = \rho s \mathbf{v} + \frac{\mathbf{J}_q - \sum_i h_i \mathbf{J}_i + T \sum_i s_i \mathbf{J}_i}{T} \quad , \quad 15.$$

gdyż wobec:  $\bar{\mu}_i = h_i - T s_i$  również  $\sum_i \bar{\mu}_i \mathbf{J}_i = \sum_i h_i \mathbf{J}_i - T \sum_i s_i \mathbf{J}_i$ . Zatem pod dywergencją równania 14. znajduje się całkowity przepływ entropii (dla jednostki masy), złożony z części dyfuzyjnej:

$$\frac{1}{T} (\mathbf{J}_q - h_i \mathbf{J}_i) + \sum_i s_i \mathbf{J}_i \quad \text{oraz konwekcyjnej } \rho s \mathbf{v}.$$

Wobec powyższego 14. przyjmuje postać końcową (1.96):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = & -\operatorname{div} J_{\rho s} - \frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \tilde{\boldsymbol{\pi}} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \\ & + \frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \operatorname{grad} \frac{\bar{\mu}_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_l \sum_i \bar{\mu}_i \gamma_{il} M_i \bar{I}_l \end{aligned}, \quad 1.96.$$

w której wyrazy: 2, 3, 4, 5 oraz 6 prawej strony równania reprezentują poszczególne udziały źródła entropii.



## 7. LITERATURA

1. Gumiński K., *Termodynamika*, wyd.5, PWN, Warszawa 1986.
2. Prigogine I., Defay R., *Chemische Thermodynamik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.
3. Atkins P.W., *Physical Chemistry*, 5 edition, Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo 1994.
4. Levine I.N., *Physical Chemistry*, 4 edition, McGraw-Hill, Inc., New York, St.Louis 1995.
5. Onsager L., *Phys. Rev.*, 37 (1931) 405, 38 (1931) 2265.
6. Glansdorff P. Prigogine I., *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Ed. J. Wiley, New York 1971.
7. Nicolis G., Prigogine I., *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, Wiley, Interscience, New York 1977.
8. Kawczyński A.L., *Reakcje chemiczne od równowagi przez struktury dysypatywne do chaosu*, WNT, Warszawa 1990.
9. Okniński A., *Teoria katastrof w chemii*, PWN, Warszawa 1990.
10. Baranowski B., *Nierównowagowa termodynamika w chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1974.
11. Gumiński K., *Termodynamika procesów nieodwracalnych*, wyd. III, PWN, Warszawa 1986.
12. Clausius R., *Ann.Phys.*, 125 (1865) 353.
13. Kreuzer H.J., *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations*, Clarendon Press, Oxford 1981.
14. Höpfner A., *Irreversible Thermodynamik für Chemiker*, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1977.
15. Kammer H.W., Schwabe K., *Einführung in die Thermodynamik irreversibler Prozesse*, Akademie Verlag, Berlin 1984.
16. Anselm A.J., *Podstawy fizyki statystycznej i termodynamiki*, PWN, Warszawa 1978.
17. Stavermann A.J., Smit J.A.M., *Thermodynamics of irreversible processes. Membrane theory: osmosis, electrokinetics, membrane potentials*, (r.22), w: *Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Science*, Red. Olphen van H., Mysels K.J., Theorex, La Jolla, USA 1975, s.343-384.

18. Pikal M.J., J. Phys. Chem., 75 (1971) 3124.
19. Miller D.G., J. Phys. Chem., 70 (1966) 2639; 71 (1967) 616.
20. Baranowski B., Cukrowski A.S., Z. Phys. Chem., 228 (1965) 292.
21. Fuoss R.M., Onsager L., Skinner J.F., J. Phys. Chem., 69 (1965) 2581.
22. Lakshminarayanaiah N., J. Phys. Chem., 73 (1969) 97.
23. Ceynowa J., Polymer, 23 (1982) 203.
24. Baranowski B., J. Membrane Sci., 57 (1991) 119.
25. Meares P., w: *Charged Gels and Membranes I*, Red. E.Sélégny, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, s.123-146.
26. Kedem O., Katchalsky A., Biochim. Biophys. Acta., 27 (1958) 229.
27. Meares P. *The Physical Chemistry of Transport and Separation by Membranes*, r.1 w: *Membrane Separation Processes*, red. P.Meares, Amsterdam 1976, s.1-38.
28. Michaeli J., Kedem O., Trans. Faraday Soc., 57 (1961) 1185.
29. Krämer H., Meares P., Biophys. J., 9 (1969) 1006.
30. Ceynowa J., *Izotermiczne procesy transportu w membranach jonoselektywnych z grupami sulfonowymi*, Wyd. UMK, Toruń 1983.
31. McCallum C., Meares P., J. Membrane Sci., 1 (1976) 65.
32. Koter S., J. Membrane Sci., 78 (1993) 155.
33. Sasidhar V., Ruckenstein E., J.Colloid.Interface Sci., 85 (1982) 332.
34. Narębska A., Koter S., Kujawski W., J. Membrane Sci., 25 (1985) 153;
35. Narębska A., Kujawski W., Koter S., J. Membrane Sci., 30 (1987) 125.
36. Lorimer W.J., *Non-isothermal transport phenomena in charged gels and membranes*, w: *Charged Gels and Membranes*, Vol.II, Ed. E.Sélégny, D.Reidel Publishing Comp., Dordrecht 1976, s.45-62.
37. Tasaka M., Hirai T., Kiyono R., Aki Y., J. Membrane Sci., 67 (1992) 83; 71 (1992) 151.
38. Foersterling H.-D. Kuhn H., *Praxis der Physikalischen Chemie*, Zweite Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, s.184-190.
39. Prigogine I., *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Charles Thomas, Springfield 1955.
40. Baranowski B., Popielawski J., Roczn. Chem., 38 (1964) 483.
41. Schnackenberg J., *Thermodynamic Network Analysis of Biological Systems*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1977.

42. Paterson R., *Network Thermodynamics*, Chap. 1, w: *Membranes Structure and Function*, Ed. E.E. Bittar, J.Wiley and Sons, New York 1980.
43. Frömter E., *Stofftransport durch biologische Membranen*, r.12.5 , w: *Biophysik*, wyd.2, Red. W.Hoppe, W.Lohman, H.Markl, H.Ziegler, Springer -Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1982, s.480-519.
44. Baker R.W., Tuttle M.E., Kelly D.J., Lonsdale H.K., *J. Membrane Sci.*, 2 (1977) 213
45. Ed.: R.D.Noble, J.D.Way, *Liquid Membranes Theory and Applications*, ACS Symp. Series 347, Amer. Chem. Soc., Washington D.C. 1987.
46. Goddard J.D., *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1825.
47. Kedem O., *Criteria of active transport*, w: *Membrane Transport and Metabolism*, Red.: A.Kleinzeller, A.Kotydz, Academic Press, New York 1960, s.87-93.
48. Sauer F., *Nonequilibrium Thermodynamics of Coupled Membrane Transport*, w: *Intestinal Permeation*, M.Kraner, F.Lauterbach, Excerpta Medica, Amsterdam 1977, s.320-331.
49. Meyer J., Sauer F., Woermann D., *Coupling of Mass Transfer and Chemical Reaction across an asymmetric Sandwich Membrane*, w: *Membrane Transport in Plants*, Zimmermann U., Dainty J., Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1974, s.28-35.
50. Sélégné E., Broun G., Thomas D., *Physiol. Veg.*, 9 (1971) 25.
51. Kepes A., Cohen G.N., *Bacteria*, vol.4, Red. Gunsalis I.C., Stanier R.Y., Academic Press 1962, s.179-221.