

**UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA**

**JÓZEF CEYNOWA**

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

**TORUŃ 1997**

Recenzenci

Bogdan Baranowski, Maciej Leszko

ISBN 83-231-0808-0

Printed in Poland

Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika

Toruń 1997

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Wydawnictwo, tel.14-295, fax (056) 542948, kolportaż, tel. 14-238

Wydanie I. Nakład 320 egz. Ark. wyd. 10,5 Ark. druk. 9,25.

Skład w wykonaniu autora

Druk: Zakład Poligrafii UMK

## SPIS TREŚCI

Wykaz podstawowych symboli .....	7
Rozdział 1. Elementy podstaw termodynamiki nierównowagowej	
1. Wstęp .....	11
1.2. Charakter układów opisywanych przez termodynamikę nierównowagową .....	12
1.3. Założenia termodynamicznego opisu procesów nierównowagowych .....	14
1.3.1. Lokalne sformułowanie II zasady termodynamiki .....	14
1.3.2. Hipoteza równowagi lokalnej .....	16
1.3.3. Równania bilansu .....	18
1.3.3.1. Ogólne równanie bilansu wielkości skalarnych .....	18
1.3.3.2. Ogólne równanie bilansu wielkości wektorowych .....	21
1.3.3.3. Równanie bilansu masy .....	23
1.3.3.4. Tensor ciśnienia .....	25
1.3.3.5. Równanie bilansu pędu .....	27
1.4. Bilans entropii .....	28
1.4.1. Bilans energii wewnętrznej .....	29
1.4.2. Bilans entropii w układach ciągłych .....	33
1.4.3. Bilans entropii w układach nieciągłych .....	36
1.5. Równania fenomenologiczne .....	39
1.5.1. Ogólna postać źródła entropii .....	39
1.5.2. Współzależność przepływów i bodźców .....	41
1.5.3. Właściwości współczynników fenomenologicznych .....	43
1.5.3.1. Współczynniki fenomenologiczne jako funkcje lokalnych parametrów stanu .....	43
1.5.3.2. Relacje przemienności Onsagera .....	44
1.5.3.3. Ograniczenia wielkości efektów krzyżowych - wzajemna relacja między współczynnikami fenomenologicznymi .....	45
1.5.3.4. Transformacja bodźców i przepływów - niezmienniczość źródła entropii .....	46
1.5.4. Zasada symetrii Curie .....	47
1.6. Stany stacjonarne .....	47
1.6.1. Definicje .....	47

1.6.2. Produkcja entropii w stanie stacjonarnym	48
1.6.2.1. Minimalna produkcja entropii w stanie stacjonarnym I rzędu	48
1.6.2.2. Stany stacjonarne wyższego rzędu	50
1.6.3. Stabilność stanu stacjonarnego	51

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

2.1. Wprowadzenie	53
2.2. Procesy transportu w ciągłych układach izotermicznych	54
2.2.1. Dyfuzja w układach dwuskładnikowych	55
2.2.2. Charakterystyka podstawowych typów dyfuzji	57
2.2.2.1. Dyfuzja ciśnieniowa	57
2.2.2.2. Dyfuzja stężeniowa i ruchliwość składnika w układzie bez sił zewnętrznych i bez gradientu ciśnienia	58
2.2.2.3. Przepływ składnika pod wpływem pola elektrycznego - migracja jonów	59
2.2.3. Dyfuzja w ciągłych, izotermicznych układach wieloskładnikowych	60
2.3. Procesy przewodzenia ciepła w układach ciągłych	61
2.3.1. Układy zawierające cząsteczki obojętne	61
2.3.2. Układy zawierające roztwory elektrolitów	65
2.3.3. Potencjał dyfuzyjny w roztworze elektrolitu	68

## Rozdział 3. Procesy transportu w układach nieciągłych

3.1. Układy izotermiczne	71
3.1.1. Dyfuzyjny potencjał międzyfazowy	71
3.1.2. Efekty elektrokinetyczne	75
3.1.2.1. Ciśnienie elektroosmotyczne	76
3.1.2.2. Potencjał przepływu	77
3.1.2.3. Prąd przepływu	78
3.1.2.4. Elektroosmoza	79
3.1.3. Osmoza i ciśnienie osmotyczne	80
3.1.3.1. Ciśnienie osmotyczne roztworu	80
3.1.3.2. Różnica ciśnień w układzie z membraną nieidealnie selektywną	82
3.1.4. Procesy dyfuzyjne w układzie membranowym przy sprzęganiu się składników	85
3.1.4.1. Współczynniki odbicia i przenikalności	90
3.1.5. Współczynnik podziału w stanie stacjonarnym	93
3.1.6. Współczynnik selektywności separacji składników w układzie membranowym	95
3.1.7. Procesy przepływu w izotermicznym układzie trójskładnikowym	97
3.1.8. Sprzężenia w transporcie składników roztworów zewnętrznych z membraną	102

3.2.	Nieciągłe układy nieizotermiczne	105
3.2.1.	Układy nieizotermiczne w stanie stacjonarnym	108
3.2.2.	Nieizotermiczny układ jednoskładnikowy	110

#### Rozdział 4. Układy nieciągłe z reakcją chemiczną

4.1.	Wprowadzenie	112
4.2.	Sprzężenia pomiędzy reakcjami chemicznymi	113
4.3.	Równania fenomenologiczne reakcji chemicznych	114
4.4.	Stan stacjonarny układu z reakcją chemiczną	116
4.4.1.	Warunek istnienia stanu stacjonarnego w układzie z reakcją chemiczną	118
4.4.2.	Sprzężanie się reakcji ze składnikiem nie uczestniczącym w reakcji	119
4.5.	Sprzężenie stacjonarne względem przepływu ciepła	121

#### Rozdział 5. Specyficzne transporty membranowe

5.1.	Transport nośnikowy	123
5.2.	Transport aktywny	128
5.2.1.	Transport aktywny w membranie asymetrycznej	128
5.2.2.	Transport aktywny w złożonym układzie membranowym	130
5.2.2.1.	Układ membranowy z II-rzędowym transportem aktywnym	130
5.2.2.2.	Transport aktywny w układach zawierających elektrolity	132
5.3.	Sztuczne układy membranowe wykazujące transport aktywny	132
5.3.1.	Układ zawierający dwie membrany ograniczające roztwór wewnętrzny	133
5.3.2.	Układ membranowy ze składnikiem uczestniczącym w dwóch reakcjach chemicznych	134
5.4.	I-rzędowy transport aktywny $\text{Na}^+/\text{K}^+$ w błonach naturalnych	135

#### 6. UZUPEŁNIENIA

6.1	Elementy rachunku tensorów	138
6.1.1.	Operator wektorowy - nabla	138
6.1.2.	Iloczyn wewnętrzny i zewnętrzny tensorów. Iloczyn nabli	138
6.1.2.1.	Iloczyn wewnętrzny. Dywergencja	139
6.1.2.2.	Iloczyn zewnętrzny. Gradient	140
6.2.	Równanie bilansu entropii w układach ciągłych	141

7.	Literatura	145
----	------------	-----