

Лекція 5.

Тема: Термодинаміка відкритих систем.

Функція дисипації.

Важливим досягненням термодинаміки відкритих систем є введення поняття часу. З цієї точки зору класичну термодинаміку правильніше називати термостатикою, а термодинамікою в буквальному розумінні слова є термодинаміка відкритих систем. Завдяки введенню поняття часу можна розглядати не саму зміну термодинамічних функцій, а швидкість їх змін.

В світлі цього зміна швидкості продукції ентропії для відкритої системи записується так:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{deS}{dt} + \frac{diS}{dt}$$

Загальна швидкість продукції ентропії складається з двох доданків:

$\frac{deS}{dt}$ – виробництво ентропії системою (за рахунок теплообміну з середовищем);

$\frac{diS}{dt}$ – виробництво ентропії в самій системі.

Виникає питання, чи можливе використання поняття ентропії, введене рівноважною термодинамікою, для опису процесів в нерівноважних ситуаціях. У термодинаміці нерівноважних процесів допускається, що хоча система в цілому нерівноважна, кожна з підсистем, виділена в елементарному об'ємі, знаходиться в стані рівноваги (**принцип локальної рівноваги**). Вводиться важливе поняття – локальна швидкість продукції ентропії в елементарному об'ємі dV . Тоді швидкість продукції ентропії:

$$\frac{diS}{dt} = \int_V \sigma^- dV.$$

Оскільки $diS \geq 0$, то і локальна швидкість продукції ентропії буде $\sigma \geq 0$.

σ – називається також **функцією дисипації**.

Розглянемо детальніше природу функції дисипації. Допустимо, що система – поки не істотно, відкрита або ізольована, – містить 2 тіла при різних t^0 , що контактують один з одним. Ясно, що в цій фізичній системі

виникне – відразу після зіткнення тіл – потік теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого. Потік продовжується, поки зберігається різниця температур. Ентропія буде відбуватися завдяки теплопровідності, тобто рушійною силою у утворенні ентропії виступає різниця температур.

Функція дисипації виражається добутком потоку та сили, що його викликає. Це універсальне визначення.

Розглянемо декілька прикладів.

1. При переміщенні тіла на відстань x під дією сили F виконується механічна робота $A = Fx$, потужність процесу:

$$N = \frac{A}{t} = F \frac{x}{t} = FV, \text{ де}$$

t – час дії сили

V – швидкість руху тіла.

2. Якщо мова йде про електропровідність, то є потік зарядів, електронів, електричний струм. Рушійною силою є ЕРС, тобто різниця потенціалів. Знову таки ефект – електричний струм – створюється відмінністю. Функція дисипації

$$\sigma = I \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{T}.$$

Тут $I = \frac{de}{dt}$ – струм, що є похідною заряду за часом;

$\varphi_1 - \varphi_2$ – різниця потенціалів.

Пригадаємо, що $I(\varphi_1 - \varphi_2)$ – електрична потужність, вимірювана у Ватах, тобто частка від ділення енергії на якийсь час.

3. Хімічна реакція тече від більшої вільної енергії до меншої. У термодинаміку вводяться так звані хімічні потенціали, різниця яких A , що визначає хімічну реакцію, називається **спорідненістю**. Це сила, що діє. Що стосується потоку, то його роль грає швидкість хімічної реакції V , тобто число молей речовини, які зазнають перетворення на одиницю часу.

Отримуємо:

$$\sigma = \frac{VA}{T}.$$

У рівновазі і сили, і потоки перетворюються на нуль. Ентропія, досягаючи максимуму, більш не зростає. У рівновазі $T_1 = T_2$ і потік енергії припиняється $\frac{de}{dt} = 0$; $\varphi_1 = \varphi_2$ і електричний струм припиняється: $I = 0$; спорідненість дорівнює нулю, $A = 0$, і реакція припиняється, $V = 0$.

При малих відхиленнях від рівноваги між силами і потоками є лінійні співвідношення, тобто пряма пропорційність.

Таким чином, в найбільш загальній феноменологічній формі будь-який процес можна характеризувати добутком узагальненої сили X (причина) на узагальнений потік L (швидкість процесу).

Зв'язані потоки і сили в нерівноважній термодинаміці можна представити у вигляді наступної таблиці:

| Назва процесу | Назва потоку | Узагальнена сила |
|-----------------------|---------------------------------|--|
| 1. Дифузія. | 1. Потік незаряджених частинок. | 1. Градієнт концентрації $\left(\frac{dc}{dx}\right)$. |
| 2. Електродифузія. | 2. Потік іонів. | 2. Градієнт електрохімічного потенціалу $\left(\frac{d\mu}{dx}\right)$. |
| 3. Електричний струм. | 3. Потік електронів. | 3. Градієнт електричного потенціалу $\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)$. |
| 4. Потік рідини. | 4. Об'ємний потік. | 4. Градієнт гідростатичного тиску $\left(\frac{dP}{dx}\right)$. |

Експериментальним підтвердженням основних положень лінійної нерівноважної термодинаміки є ряд емпіричних законів, які встановлюють лінійні співвідношення вигляду $I = L \cdot X$.

Потік речовини за рахунок дифузії описується за допомогою закону Фіка:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}$$

У загальній формі $I_c = L_c \cdot X_c$, де

D – коефіцієнт дифузії;

S – площа перенесення речовини;

$\frac{dc}{dx}$ – градієнт концентрації.

Лінійний зв'язок між потоком дифузії (I_c) та узагальненою силою (X_c) здійснюється через феноменологічний коефіцієнт $L_c = -DS$.

Перенесення тепла описується законом Фур'є:

$$\frac{dQ}{dt} = -kS \frac{dT}{dx}$$

В узагальненій формі $I_T = L_T X_T$, де

k – коефіцієнт теплопровідності;

$\frac{dT}{dx}$ – градієнт температури.

Об'ємний потік рідини через трубку виражається формулою Пуазеля:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \Delta P$$

В узагальненій формі $I_V = L_V X_V$, де

V – об'єм рідини;

r – радіус трубки;

l – довжина трубки;

η – коефіцієнт в'язкості;

Δp – перепад гідростатичного тиску.

Закон Ома встановлює лінійний зв'язок між щільністю електричного струму J_e і напруженістю електричного поля E :

$$j_e = \sigma E = \sigma \frac{d\phi}{dx}$$

В узагальненій формі $I_e = L_e X_e$, де

σ – питома провідність речовини.

Слід зазначити, що добутком двох величин $X \cdot I$ є потужність процесу. Подивимося, як передається потужність у відкритій системі при здійсненні необоротних процесів. По аналогії з технічними пристроями в біологічних системах відбувається перетворення одного виду енергії в іншій – хімічної в електричну (нерв), в механічну (м'яз), в світлову (біоломінісценція світляка);

світлова в хімічну (хлоропласт) і в електричну (сітківка ока); механічна в електричну (равлик[улитка] внутрішнього вуха). Важливою характеристикою перетворювача енергії, в тому числі й біологічного, є зміна потужності на вході ($N_{\text{вх}}$) і на виході ($N_{\text{вих}}$) відкритої системи.

У загальному вигляді зміну потужності можна записати так:

$$T \frac{diS}{dt} = N_{\text{вх}} - N_{\text{вих}} = I \cdot X, \text{ де}$$

$I \frac{diS}{dt}$ -- дисипативна функція.

Для нерівноважних систем основною характеристикою виступає локальна продукція ентропії σ , і тому дисипативна функція запишеться так:

$$T \cdot \sigma = \sum_k I_k X_k,$$

якщо в системі відбувається k процесів.

Це показує, що протікання будь-яких процесів у відкритій системі завжди супроводжується дисипацією (розсіюванням) енергії. У всіх перетворювачах вхідна потужність перевищує вихідну, а це означає, що відбувається перетворення енергії високої якості (електричної, світлової, хімічної) в теплову енергію. Дисипативна функція дорівнює нулю ($T \cdot \sigma = 0$) тільки у разі ідеальних зворотних процесів.