D-7 +ev

Mundžić Vladimir

TERMODINAMIKA POVRATNIH I NEPOVRATNIH PROCESA

Diplomski rad

Katedra za fiziku
Filozofski fakultet u Novom Sadu
1968 god.

S a d r ž a j (a j !)

P R E D G O V O R

U ovom radu koji sam uzeo za svoj diplomski rad po savetu dr. Marić Zvonka i uz njegovu pomoć, izneta su savremena gledišta iz termodinamike nepovratnih procesa. Veliki doprinos ovoj grani termodinamike doprineli su naučnici Prigožin i De Grot, čijom sam se literaturom uglavnom i služio.

Mundjić Vladimir

I

TERMODINAMIKA POVRATNIH I NEPOVRATNIH PROCESA

Uvod

Fizičke pojave kao što su provodjenje toplote, difuzija i električna provodnost, bilo su relativno davno uočene, proučavane su i otkriveni su zakoni po kojima se ovi procesi odvijaju. Medjutim, neka opšta teorija, s obzirom na složenost ovih pojava, nije bila stvorena. Čak ni pojam toplote nije bio jasno definisan. Tek pojavom kinetičke teorije gasova, toplota počinje da se shvata kao energija a ujedno se stvara i podloga za sasvim novim načinom interpretiranja ovih pojava.

Termodinamika nepovratnih procesa je teorija koja nastoji da objasni ove pojave. U ovom radu biće izneti neki rezultati koji su postignuti na tom polju nauke. Objasniće se; provodjenje toplote u neprekidnoj sredini usled postojanja gradijenta temperature, pojava relaksacija i termomolekulska razlika pritiska.

U drugoj glavi biće izneta teorija na osnovu koje se ove pojave mogu objasniti, dok će objašnjenje samih pojava biti izneto u trećoj glavi.

U drugoj glavi ćemo prvo definisati veličine na kojima se zasniva ova teorija. Cela termodinamika se zasniva na dva osnovna zakona, a to su prvi i drugi zakon termodinamike. Prvi zakon termodinamike predstavlja zakon održanja energije proširen na toplotne pojave. U njemu se pojavljuje toplota kao veličina ekvivalentna energiji. Prema tome, toplota predstavlja jedan vid energije. Znači, toplota se ne može stvoriti ni iz čega, niti izčeznuti već može da se pretvara u drugi vid energije. Prvi zakon termodinamike govori da se toplota može pretvoriti u mehanički rad. Medjutim, samo se jedan deo toplote pretvara u mehanički rad dok drugi odlazi na povećanje unutrašnje energije sistema, tj. na zagrevanje tela. Da bi se toplota pretvorila u rad, mora postojati neko telo koje se zagreva, i pri tome širi. Da bi se telo zagrejalo potrebno mu je dovesti izvesnu količinu toplote a to je moguće ako postoji neko telo sa višom temperaturom. Medjutim, prvi zakon termodinamike ne ulazi u uslove pod kojima se toplota prenosi i pod kojim uslovima se toplota pretvara u rad. To objašnjava drugi zakon termodinamike. Prvi zakon jednostavno uspostavlja vezu izmedju toplote, unutrašnje energije i mehaničkog rada. Toplota se može prenositi zračenjem provodjenjem i strujanjem nekog fluida koji donosi toplotu. Ako neko telo primi izvesnu količinu toplote, na bilo koji način, ono će se širiti i pri tome savladjivati sile nastale usled spoljašnjeg pritiska, tj. vršiće se rad. Širenje nastaje usled bržeg kretanja molekula od kojih je telo sastavljeno. Pri tome se povećava energija molekula, pa i brzina. Znači, širenje tela, odnosno vršenje spoljašnjeg rada, i zagrevanje, odnosno povećanje energije samih molekula, su povezani i ne može se toplota pretvoriti u rad ako se telo nije zagrejalo. Telo je sastavljeno iz molekula, i svaka promena izazvana toplotom potiče od promene energije samih molekula. U daljem izlaganju ovakvo telo zvaćemo sistem, a toplotu koja se utrošila na povećanje energije molekula, zvaćemo unutrašnja energija.(1) Unutrašnja energija ne zavisi od makroskopskog kretanja sistema, već samo od kretanja molekula, odnosno, od kinetičke i potencijalne energije molekula. Pošto je unutrašnja energija sistema jednaka zbiru kinetičke i potencijalne energije svih molekula, to ona zavisi samo od stanja sistema u tom trenutku, a ne od načina na koji je sistem došao u to stanje. To se matematički ispoljava u tome da je promena unutrašnje energije sistema, dE, totalni diferencijal. Ovakvih veličina ima više. Takve su naprimer energija, slobodna energija,(2) entalpija,(3) entropija i dr. Takve veličine se zovu funkcije stanja sistema.(4) Pored toga postoje veličine koje karakterišu stanje sistema ali nisu funkcije stanja, jer ne zavise samo od stanja sistema već i od načina na koji je sistem dešao u to stanje i drugih uslova. Takve su naprimer pritisak p, zapremina V i temperatura T. Ove tri veličine su medjusobno nezavisne. Ne može se odrediti jedna od ovih ako su druge dve poznate a da se ne zna neka četvrta veličina koja ih povezuje. Svaka funkcija stanja može da se izrazi u funkciji ove tri veličine. Naravno da se mogu idruge tri veličine izabrati a n e baš p, V i T.

Drugi princip termodinamike daje uslov pod kojim se toplota može dovesti sistemu. Iz njega izlazi da se toplota prenosi samo sa tela više temperature na telo niže temperature. Prema tome mora postojati dva tela sa različitim temperaturama da bi se toplota mogla pretvarati u mehanički rad.

Jedan od najvažnijih veličina na kojima se zasniva termodinamika nepovratnih procesa jeste entropija.(5)

Posebno mesto u drugoj glavi posvećeno je entropiji. Za termodinamiku je naročito značajno proučiti rašćenje entropije koju smo izrazili preko protoka i sila.

$$\frac{dS_i}{d\tau} = \sum_K J_K X_K$$

Pri čemu se predpostavlja da postoje ~~fenomenološke~~ neke zavisnosti između protoka i sila, koje smo nazvali fenomenološke zavisnosti. Protok se menja u funkciji sila na sledeći način:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + \dots\dots\dots\dots + L_{1k}X_k$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + \dots\dots\dots\dots + L_{2k}X_k$$

....

....

$$J_k = L_{k1}X_1 + L_{k2}X_2 + \dots\dots\dots\dots + L_{kk}X_k$$

Kojeficijenti L_{ik} zovu se fenomenološki kojeficijenti.

Upotrebljavajući ovaj metod koristili smo Onsangerovu teoremu: na osnovu koje je :(6)

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (k \neq i)$$

II

O P Š T A   T E O R I J A

Termodinamika je nauka koja proučava toplotne pojave. Njen zadatak je da postavi zakone prenošenja toplote. Pošto je toplota jedan oblik energije, mora važiti zakon o održanju energije, proširen na toplotne pojave. To je prvi zakon termodinamike.

$$dQ = dE + pdV \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.$$ (7)

Prenošenje toplote sa sistema na sistem može da se realizuje na razne načine, pa je i proučavanje ovih pojava malo složenije. Pored toga treba istaći to da kod toplotnih pojava ne važi zakon povratnosti, tj. prenošenje toplote nije uvek moguće u oba pravca. Znači, postoje slučajevi kada se prenošenje toplote vrši samo u jednom pravcu. Na osnovu ove činjenice možemo izvršiti podelu termodinamike na dva dela: na termodinamiku nepovratnih procesa i na termodinamiku povratnih procesa.

Uzrok prenošenja toplote sa jednog sistema na drugi je najčešće razlika u temperaturama ova dva sistema. Medjutim, razmena toplote može da se vrši i razmenom masa izmedju sistema čiji uzrok može biti različit. Ako postoji razlika temperatura izmedju dva sistema onda se vrši nepovratan proces prenošenja toplote sa sistema čija je temperatura viša na sistem sa nižom temperaturom. U principu moguć je i obratni proces i on je u toliko verovatniji ukoliko je razlika temperatura manja. Ako su temperature sistema iste, vrši se povratan proces, tj. toplota se prenosi u oba pravca.

O t v o r e n   s i s t e m

Radi lakšeg proučavanja ovih pojava definisaćemo otvoren sistem, za razliku od izolovanog i neizolovanog (koji ćemo zvati zatvoren) sistem. Otvoren sistem razlikuje se od zatvorenog sistema po tome što on razmenjuje sa okolinom ne samo toplotu već i masu.

I n t e n z i v n e i e k s t e n z i v n e v e l i č i n e

Veličine kao što su pritisak p i temperatura T karakterišu sistem u svakoj tački. Ove veličine zovu se intenzivne.

Sa druge strane imamo veličine kao što su zapremina V i masa m. Ove veličine karakterišu sistem kao celinu, tj. zapremina sistema može da se izrazi kao zbir zapremina pojedinih delova sistema. Ove veličine imaju aditivne osobine i zovu se ekstenzivne veličine.

M a s a

Masa je ekstenzivna veličina. Pošto se vrši razmena mase sa okolinom, masa sistema nije stalna, te je potrebno znati promenu mase dm.

$$dm = dm_e + dm_i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2$$

dm je totalna promena mase nekog sistema. dme je deo promene mase koji se odnosi na razmenu sa okolinom, dok je dm_i promena mase unutar samoga sistema. Kada ne bi bilo razmene mase sa okolinom, to bi bio zatvoren sistem, bilo bi $dm_e = 0$, a totalna promena mase bi zavisila samo od promene mase unutar sistema. ($dm = dm_i$). Medjutim, u samom sistemu masa može da se menja samo usled neke hemijske reakcije, odnosno, ako je sistem sastavljen od više komponenata onda može da dodje do reakcije medju komponentama, te se masa neke komponente povećava na račun neke druge komponente u saglasnosti sa stehiometrijskom jednačinom. Znači, možemo govoriti o promeni mase neke komponente γ dok celokupna masa ostaje nepromenjena. Odnosno, promena mase jednaka je nuli.

$$dm = dm_i = \sum_{\gamma} dm_{\gamma} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3$$

Prema tome, u otvorenom sistemu promena mase jednaka je promeni koja nastaje usled razmene mase sa okolnom sredinom.

$$dm = dm_e \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4$$

Medjutim, promena mase komponente γ zavisi od hemijske reakcije. promena mase komponente γ vrši se u saglasnosti s a stehiometrijskom jednačinom. ~~x~~

$$dm_\gamma = \nu_\gamma M_\gamma d\xi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 5$$

ν_γ je stehiometrijski koeficicijenat u stehiometrijskoj jednačini, $d\xi$ je stepen potpunosti reakcije, a M_γ masa jednog mola komponente γ. ~~M_γ~~ Ako uvedemo promenu broja molova $n_\gamma = \frac{m_\gamma}{M_\gamma}$, umesto promene mase biće:

$$dn_\gamma = \nu_\gamma \, d\xi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 6 \; (8)$$

E n e r g i j a

Energija je funkcija stanja. Ona je ekstenzivna veličina i ima aditivne osobine, te možemo reći: promena energije u otvorenom sistemu nastaje usled protoka toplote i protoka mase kroz graničnu površinu sistema. Ako sistem ne vrši rad, biće:

$$dE = dF = dQ + dK \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 7$$

gde dF predstavlja celokupnu promenu energije sistema. dQ je običan protok toplote kroz graničnu površinu sistema, dok dK prdstavlja protok energije kroz graničnu površinu sistema usled razmene mase sa okolinom.

Na osnovu prvog principa termodinamike (jednačina 1) sistem može da vrši rad, te se njegova energija umanjuje.

$$dE = dF - pdV \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 8$$

gde je p normalna komponenta pritiska na površinu.

E n t a l p i j a

Postoji funkcija stanja koja je definisana na sledeći način:

$$H = E + pV \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 9$$

Ova funkcija naziva se entalpija. NJen diferencijal će biti:

$$dH = dE + pdV + Vdp \quad \ldots\ldots 10$$

Koristeći jednačinu 8, jednačinu 10 možemo napisati u sledećem obliku:

$$dH = dF + Vdp \quad \ldots\ldots 11$$

Ova jednačina važi uopšteno za svaki sistem. Medjutim ako se posmatra zatvoren sistem, onda dF predstavlja običan protok toplote, tj. dF = dQ te gornja jednačina postaje.

$$dH = dQ + Vdp \quad \ldots\ldots 12$$

Pošto je dH totalni diferencijal koji može da se izrazi u funkciji promenljivih, temperature T, pritiska p i brojeva molova, odnosno, stepena potpunosti $d\xi$, možemo pisati:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{pT} d\xi \quad \ldots\ldots 13$$

Na osnovu jednačine 12 biće: dQ = dH - Vdp, odnosno, posle zamene

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{Tp} d\xi - Vdp \quad \ldots\ldots 14$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T\xi} - V\right] dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{Tp} d\xi \quad \ldots\ldots 15$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T\xi} - V = h_{T\xi}; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p\xi} = C_{p\xi} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{Tp} = -r_{Tp} \quad \ldots\ldots 16$$

Posle zamene veličina iz 16 u jednačinu 15 dobićemo:

$$dQ = CdT + h dp - r d\xi \quad \ldots\ldots 17$$

E n t r o p i j a

Prvi princip termodinamike daje vezu izmedju količine toplote, unutrašnje energije sistema i mehaničkog rada koji sistem vrši. Iz njega sleduje da se količina toplote predata sistemu, troši na povećanje unutrašnje energije sistema i na vršenje spoljašnjeg rada (jednačina 1). Medjutim, iz prvog principa termodinamike ne može se zaključiti koliki deo toplote ide na povećanje unutrašnje energije, a koliki na vršenje rada. Čak i kada bi se celokupna količina toplote utrošila na vršenje rada i to bi bilo u saglasnosti sa jednačinom 1 . Medjutim, to nije moguće. Jedan deo toplote mora se utrošiti na povećanje unutrašnje energije. On ne daje ni uslove pod kojim se može toplota pretvoriti u rad. Zato je potrebno definisati zakon koji odredjuje te uslove. To je drugi zakon termodinamike. On se može uvesti veličinom,

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 18^{(9)}$$

Q je količina toplote dovedena sistemu, T temperatura sistema, a S entropija. Entropija je funkcija stanja sistema, jer odredjuje stanje sistema, odnosno zavisi od energije. Na osnovu statističke teorije entropija predstavlja verovatnoću stanja sistema. Sistem spontano prelazi u stanje sa najvećom statističkom verovatnoćom, tj. u stanje sa većom entropijom. Naprimer u sistemu sastavljenom od velikog broja molekula, stanje u kome bi jedan deo molekula imao velike brzine, a drugi male, nije mnogo verovatan. Zato takvo stanje nije održivo već spontano prelazi uverovatnije stanje, na taj način što se molekuli prilikom kretanja sudaraju im predaju energiju molekulima sa manjim brzinama. Energija u tom slučaju se raspodelju-je medju molekulima po nekoj raspodeli.(10) Entropija tada raste. Ako se sistem nalazi u stanju sa maksimalnom entropijom, on se nalazi u najverovatnijem stanju. U tom slučaju entropija sistema se više ne menja te je $dS = 0$. Pod tim uslovima sistem se nalazi u ravnotežnom stanju, a u njemu se odigravaju povratni procesi. Ako medjutim, u sistemu imamo nepovratne procese, onda je $dS > 0$ entropija raste a a proces je nepovratan

Promena entropije nekog sistema može nastati usled razmene energije sa okolinom ili usled postojanja nekih nepovratnih procesa u samom sistemu. Ako sa S obeležimo entropiju sistema, onda će promena entropije biti izazvana usled razmene toplote sa okolinom i od nastajanja entropije u samom sistemu.

Razmena toplote sa okolinom može se vršiti i u jenom i u drugom pravcu, tj. sistem može primati ili otpuštati toplotu što zavisi od temperature sistema i okoline. Nastajanje entropije ne može biti negativno, jer sistem nikad sam po sebi , spontano, neće preći u stanje sa manjom verovatnoćom. Ako sa dS_e obeležimo promenu entropije sistema nastalu usled razmene toplote sa okolinom, a sa dS_i promenu entropije nastalu u samom sistemu usled postojanja nekih nepovratnih procesa, onda će totalna promena entropije biti:

$$dS = dS_e + dS_i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 19$$

Kad god je $dS \neq 0$ znači da postoje neki nepovratni procesi. Ako je pri tome $dS_e \neq 0$ znači da se vrši nepovratni proces prenošenja toplote izmedju sistema i okoline. Ako je pak $dS_i > 0$, jer ovaj član ne može biti negativan, znači da u samom sistemu postoji neki nepovratan proces a sam sistem se ne nalazi u ravnotežnom stanju. U slučaju kada je $dS_e = 0$ nema razmene energije sa okolinom, sistem je izolovan. A ako je $dS_i = 0$ sistem se nalazi u ravnotežnom stanju. Kao kriterijum za odredjivanje nepovratnih procesa može poslužiti izraz

$$dS_i \geq 0$$

$$dS_i > 0 \text{ (nepovratan proces) } \ldots\ldots\ldots\ldots 20$$

$$dS_i = 0 \text{ (povratan proces)}$$

Pretpostavljamo da promena entropije nastaje usled promene energije sistema, što je ekvivalentno statističkom pojmu entropije.

dS_e predstavlja promenu entropije usled priraštaja energije. Ovaj priraštaj se može ostvariti na više načina. Može to biti običan protok toplote, u tom slučaju će biti $dS_e = \frac{dQ}{T}$.
Dovedena količina toplote može da se troši i na rad koji sistem vrši i na povećanje njegove unutrašnje energije(jednačina 1), tj. $dQ = dE + pdV$ pa je:

$$dS = \frac{dE + pdV}{T} + dS_i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 21$$

jer je:

$$dS_e = \frac{dE + pdV}{T} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 22$$

Medjutim, razmena energije može nastati u otvorenom sistemu usled raznih uzroka. Prema tome, u opštem slučaju protok energije obeležavamo sa dF te možemo pisati:

$$dS = \frac{dF}{T} + dS_i \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 23$$

Na osnovu jednačine 8 imamo:

$$dS = \frac{dE + pdV}{T} + dS_i \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 24$$

Sada možemo posmatrati posebne slučajeve. Posmatrajmo prvo najjednostavniji sistem. Neka to bude izolovan sistem sastavljen iz dva ~~fazx~~ podsistema. Iz ~~podizi~~ podsistema I i podsistema II čije su temperature T_1 i T_2. Neka su podsistemi sastavljeni samo od jedne komponente, tako da nema ni hemijskih reakcija niti pojave difuzije. Podsistem I razlikuje se od podsistema II samo po temperaturi. Pošto je sistem kao celina izolovan biće: $dS_e = 0$, te je:

$$dS = dS_i \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 25$$

Pošto je entropija ekstenzivna veličina, možemo pisati:

$$dS = dS_I + dS_{II} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 26$$

Podelili smo sistem u dva podsistema. Podsistem I shvatili smo kao sistem čija je promena entropije dS_I a podsistem II kao sistem čija je promena entrpije dS_{II}. Ovi sistemi nisu izolovani nego zatvoreni pa je:

$$dS_I = dS_{Ie} + dS_{Ii} \quad \text{i} \quad dS_{II} = dS_{IIe} + dS_{IIi} \ldots\ldots 27$$

Pošto u samom podsistemu nema nepovratnih procesa biće:

$$dS_{Ii} = 0 \;;\; dS_{IIi} = 0 \qquad \text{i}$$

$$dS_{Ie} = \frac{dQ}{T_{I}} \;;\; dS_{IIe} = \frac{dQ}{T_{II}}$$

Pošto toplota prelazi samo od podsistema I ka podsistemu II to je očigledno da je količina toplote dQ_{Ii} jednaka količini toplote dQ_{IIi}, medjutim, smer proticanja nije isti te se ove dve količine razlikuju po znaku tj.

$$dQ_{Ii} = - dQ_{IIi} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 28$$

Na osnovu toga je energija celoga sistema: ostala nepromenjena a promena entropije će biti:

$$dS = dS_i = \frac{dQ_{Ii}}{T_1} + \frac{dQ_{IIi}}{T_2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 29^*$$

odnosno,

$$dS_i = \frac{dQ_{Ii}}{T_1} - \frac{dQ_{Ii}}{T_2} = dQ_{Ii}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \ldots\ldots\ldots 29$$

Pošto je ovo izolovan sistem ovo se odnosi samo na nastajanje entropije. Ako sada definišemo nastajanje entropije u jedinici vremena, biće:

$$\frac{dS_i}{d\tau} = \frac{dQ_i}{d\tau}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \ldots\ldots\ldots 30$$

$\frac{dQ_i}{d\tau}$ je protok u jedinici vremena, pa ako sada odmah uvedemo oznaku za protok neke veličine u jedinici vremena, recimo J, a sa X da obeležimo generalisane sile koje predstavljaju uzrok protoka, u gornjem slučaju to je $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$. U tom slučaju jednačinu 30 možemo pisati u sledećem obliku:

$$\frac{dS_i}{d\tau} = J \cdot X \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 31$$

Iz ovog primera vidimo da nastajanje entropije u sistemu može nastati usled razlike temperatura u pojedinim delovima sistema

Posmatrajmo opet isti sistem, ali neka sada postoji i protok mase medju podsistemima. Znači sistem je kao celina izolovan, ali medju podsistemima postoji razmena mase.

Sada podsisteme smatramo kao otvorene sisteme. Za sistem kao celinu opet važi jednačina 19 tj.

$$dS = dS_e + dS_i$$

pri čemu je $dS_e = 0$ jer je sistem kao celina izolovan, prema tome biće:

$$dS = dS_i$$

Ako sada izrazimo promenu entropije sistema kao zbir entropija podsistema I i podsistema II, biće u saglasnosti sa jednačinom 26

$$dS = dS_I + dS_{II}$$

Pošto su sada podsistemi, posmatrani zasebno, otvoreni sistemi, biće na osnovu jednačine 19:

$$dS_I = dS_{Ie} + dS_{Ii}$$

$$dS_{II} = dS_{IIe} + dS_{IIi}$$

Dalje je na osnovu jednačine 23:

$$dS_I = \frac{dF_I}{T_1} + dS_{Ii}$$

$$dS_{II} = \frac{dF_{II}}{T_2} + dS_{IIi}$$

Pošto u samim podsistemima nema nepovratnih procesa, biće:

$$dS_{Ii} = 0 \; ; \; dS_{IIi} = 0$$

te je:

$$dS_{II} = \frac{dF_{II}}{T_2} \quad \text{u} \quad dS_I = \frac{dF_I}{T_1}$$

dF predstavlja protok energije (jednačina 7). U ovom slučaju to je protok toplote usled razlike temperatura medju podsistemima, povećan za toplotu prenetu masom, jer medju podsistemima postoji razmena mase. Ako ovaj drugi član obeležimo kao i u jednačini 7 sa dK imaćemo:

$$dF_I = dQ_{Ii} + dK_{Ii}$$

$$dF_{II} = dQ_{IIi} + dK_{IIi}$$

Član dK može da se izrazi preko hemijskih potencijala μ na sledeći način:

$$dK = -\mu dn \quad \cdots\cdots\cdots 32$$

Ovde dn odredjuje promenu broja molova ($n = \frac{m}{M}$; M je masa jednog mola). Ako sada zamenimo dK dobićemo:

$$dF_I = dQ_{Ii} - \mu' dn_{Ii}$$

$$dF_{II} = dQ_{IIi} - \mu'' dn_{IIi}$$

pa imamo:

$$dS_I = \frac{dQ_{Ii}}{T_1} - \frac{\mu'}{T_1} dn_{Ii}$$

$$dS_{II} = \frac{dQ_{IIi}}{T_2} - \frac{\mu''}{T_2} dn_{IIi}$$

Pošto je sistem kao celina izolovan, nema razmene ni mase ni toplote sa okolinom, pa je i masa i energija sistema nepromenljiva. To znači, broj molova u sistemu je stalan a promena postoji samo u okviru podsistema. Prema tome, podsistemu I broj molova se povećao za onoliko za koliko se u podsistemu II smanjio. Promena broja molova u oba podsistema je ista samo se razlikuje po smeru, tj. u prvom slučaju je povećanje a u drugom smanjenje. Na osnovu toga možemo pisati:

$$dn_{Ii} = -dn_{IIi} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 33$$

Koristeći jedmačini 33 možemo pisati promenu entropije podsistema I i II na sledeći način:

$$dS_I = \frac{dQ_{Ii}}{T_1} - \frac{\mu'}{T_1} dn_{Ii}$$

$$dS_{II} = -\frac{dQ_{Ii}}{T_2} + \frac{\mu''}{T_2} dn_{Ii}$$

pa je celokupna promena entropije sistema:

$$dS = dS_i = dS_I + dS_{II} = dQ_{Ii}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \left(\frac{\mu'}{T_1} - \frac{\mu''}{T_2}\right) dn_{Ii}$$

Ako se sistem sastoji iz više komponenata, a medju komponentama nema hemijskih reakcija, sledi:

$$dS_i = dQ_{Ii}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \sum_{\gamma}\left(\frac{\mu_\gamma^{I}}{T_1} - \frac{\mu_\gamma^{II}}{T_2}\right) dn_{\gamma Ii}$$

a nastajanje entropije jeste:

$$\frac{dS_i}{d\tau}=\frac{dQ_{Ii}}{d\tau}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)-\sum_\gamma\left(\frac{\mu'_\gamma}{T_1}-\frac{\mu''_\gamma}{T_2}\right)\frac{dn_{\gamma Ii}}{d\tau} \quad \text{.........} \; 34$$

Ako koristimo oznake uvedene u jednačini 31, možemo jednačinu 34 napisati u sledećem obliku:

$$\frac{dS_i}{d\tau}=J\cdot X+\sum_\gamma J_\gamma\cdot X_\gamma \quad \text{.........} \; 35$$

Posmatrajmo opet isti sistem (izolovan, sastavljen iz dva podsistema sa različitim temperaturama, medju kojima se vrši razmena mase) ali sada su podsistemi sastavljeni iz više komponenata medju kojima je moguća hemijska reakcija. Sistem kao celina je opet izolovan te je $dS_e = 0$. Nastajanje entropije dS_i razlikuje se od prethodnog slučaja samo po tome što sada dS_{Ii} i dS_{IIi} nisu više jednaki nuli, nego treba naći njihove vrednosti i dodati ih jednačini 34. Nastajanje entropije u samom podsistemu nastaje usled postojanja nepovratnih procesa, odnosno, usled hemijskih reakcija medju komponentama. Usled hemijske reakcije broj molova neke komponente se menja u saglasnosti sa stehiometrijskom jednačinom. Promena broja molova može se izraziti pomoću jednačine 6 tj.

$$dn_\gamma = \nu_\gamma d\xi$$

a promena enerije se opet izražava preko hemijskih potencijala, te će biti:

$$dS_{Ii}=-\sum_\gamma\frac{\mu^I_\gamma}{T_1}dn_{\gamma I}$$

$$dS_{IIi}=-\sum_\gamma\frac{\mu^{II}_\gamma}{T_2}dn_{\gamma II}$$

Ako iskoristimo jednačinu 6, biće:

$$dS_{Ii}=-\sum_\gamma\frac{\nu^I_\gamma\mu^I_\gamma}{T_1}d\xi_I$$

$$dS_{IIi}=-\sum_\gamma\frac{\nu''_\gamma\mu''_\gamma}{T_2}d\xi_{II}$$

Uvedimo sada novu veličinu koju ćemo zvati afinitet, i definišimo je na sledeći način:

$$A = -\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{(11)} \qquad \text{............ 36.}$$

pa će promena entropije podsistema biti:

$$dS_{I_i} = \frac{A_1 d\xi_I}{T_1}$$

.... 37.

$$dS_{II_i} = \frac{A_2 d\xi_{II}}{T_2}$$

Ako su afiniteti jednaki nuli onda je i nastajanje entropije usled hemijskih reakcija jednako nuli.

Sada totalnu promenu entropije sistema (imajući u vidu jednačine 37.) možemo izraziti na sledeći način:

$$dS = dS_i = dS_I + dS_{II} = dS_{Ie} + dS_{I_i} + dS_{IIe} + dS_{II_i}$$

$$dS_i = dS_{Ie} + dS_{IIe} + \frac{A_1 d\xi_I}{T_1} + \frac{A_2 d\xi_{II}}{T_2}$$

ili konačno:

$$dS_i = dQ_e\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \sum_{\gamma}\left(\frac{\mu_{\gamma}'}{T_1} - \frac{\mu_{\gamma}''}{T_2}\right)dn_{\gamma I_i} + \frac{A_1 d\xi_1}{T_1} + \frac{A_2 d\xi_2}{T_2} \qquad \text{..... 38.}$$

a nastajanje entropije u jedinici vremena:

$$\frac{dS_i}{d\tau} = \frac{dQ_{I_i}}{dt}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \sum_{\gamma}\left(\frac{\mu_{\gamma}^{I}}{T_1} - \frac{\mu_{\gamma}''}{T_2}\right)\frac{dn_{\gamma I_i}}{dt} + \frac{A_1}{T_1}v_1 + \frac{A_2}{T_2}v_2 \qquad \text{.. 39.}$$

gde je: $v_1 = \dfrac{d\xi_I}{dt}$; $v_2 = \dfrac{d\xi_2}{dt}$

Ako koristimo oznake iz jednačine 31, možemo pisati:

$$\frac{dS_i}{dt} = J \cdot X + \sum_{k} J_{\gamma} X_{\gamma} + \frac{A_I}{T_I} + \frac{A_{II}}{T_{II}} \qquad \text{............... 40.}$$

Posmatrajmo opet isti sistem s tom razlikom što on nije više izolovan nego zatvoren. Sada promena entropije usled razmene sa okolinom neće biti jednaka nuli. U saglasnosti sa jednačinom 21 biće:

$$dS_e = \frac{dQ_e}{T}$$

gde je dQ_e toplota koju sistem prima iz okoline. Pošto je entropija ekstenzivna veličina, možemo pisati:

$$dS_e = dS_{eI} + dS_{eII} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 41.$$

Obzirom da je:

$$dS_{eI} = \frac{dQ_{eI}}{T_1} \quad ; \quad dS_{eII} = \frac{dQ_{eII}}{T_2}$$

biće konačno:

$$dS_e = \frac{dQ_{eI}}{T_1} + \frac{dQ_{eII}}{T_2}$$

Ovde je dQ_{eI} količina toplote koju primi podsistem I iz okoline, a dQ_{eII} koju primi podsistem II iz okoline.

Ako je sistem kao celina otvoren, tada postoji i razmena mase sa okolinom, te je na osnovu jednačine 23 : $dS_e = \frac{dF_e}{T}$ pa je promena entropije nastala usled razmene energije sa okolinom jednaka:

$$dS_e = \frac{dF_{eI}}{T_1} + \frac{dF_{eII}}{T_2} = \frac{dQ_{eI} + dK_{eI}}{T_1} + \frac{dQ_{eII} + dK_{eII}}{T_2}$$

odnosno,

$$dS_e = \frac{dQ_{eI}}{T_1} + \frac{dQ_{eII}}{T_2} + \frac{dK_{eI}}{T_1} + \frac{dK_{eII}}{T_2} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 42.$$

gde je dK_{eI} energija dovedena podsistemu I usled, razmene mase sa okolinom, a dK_{eII} energija dovedena podsistemu II iz okoline.

Pošto je ovo otvoren sistem promena entropije ovog sistema može se izraziti na sledeći način:

$$dS = dS_e + dS_i$$

Ako sada zamenimo dS_e i dS_i dobićemo:

$$dS = \frac{dF_{eI}}{T_1} + \frac{dF_{eII}}{T_2} + dQ_{Ii}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \sum_{\gamma}\left(\frac{\mu_{\gamma}^{I}}{T_1} - \frac{\mu_{\gamma}^{II}}{T_2}\right)dn_{\gamma Ii} + \frac{A_1 d\xi_I}{T_1} + \frac{A_2 d\xi_{II}}{T_2}$$

odnosno, shodno jednačini 42:

$$dS = \frac{dQ_{eI}}{T_1} + \frac{dQ_{eII}}{T_2} + \frac{dk_{eI}}{T_1} + \frac{dk_{eII}}{T_2} + dQ_{Ii}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \sum_{\gamma}\left(\frac{\mu_{\gamma}^{I}}{T_1} - \frac{\mu_{\gamma}^{II}}{T_2}\right)dn_{\gamma Ii} + \frac{A_1 d\xi_I}{T_1} + \frac{A_2 d\xi_{II}}{T_2} \qquad 43.$$

Nastajanje entropije usled elektrohemijskih potencijala

Posmatrajmo opet sistem od dva podsistema i neka se oba podsistema nalaze na istoj temperaturi, ali zato svaki podsistem ima odredjen električni potencijal. Ako postoji neka komponenta u jonskom stanju, nastaće protok mase, odnosno javiće se struja. Neka je sistem kao sistem izolovan. Pošto su temperature podsistema iste, nema protoka toplote iz podsistema u podsistem, te imamo:

$$dS = dS_e + dS_i$$

Pošto je sistem izolovan dS_e je jednako nuli. Ako promenu entropije izrazimo kao zbir promena entropije pojedinih podsistema biće:

$$dS = dS_i = dS_I + dS_{II}$$

a $dS_I = dS_{Ii} + dS_{Ie}$ i $dS_{II} = dS_{IIe} + dS_{IIi}$

Obzirom da u podsistemima ne postoje hemijske reakcije, nastajanje entropije u podsistemima biće jednako nuli, tj.:

$$dS_{Ii} = dS_{IIi} = 0$$

Pošto se podsistemi ponašaju kao otvoreni sistemi, možemo pisati:

$$dS_{Ie} = \frac{dF_I}{T}\,; \quad dS_{IIe} = \frac{dF_{II}}{T}$$

te je:

$$dS = \frac{dF_I + dF_{II}}{T} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 44$$

Pošto joni prelaze iz jednog podsistema u drugi, možemo odrediti stepen potpunosti компоненте γ:

$$dn^{I}_{\gamma} = - dn^{II}_{\gamma} = d\xi_{\gamma} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 45$$

Energija dovedena podsistemu I potiče od protoka mase i struje. Ako sa φ_I obeležimo električni potencijal podsistema I, a sa φ_{II} električni potencijal podsistema II, promenu energije podsistema I možemo izraziti na sledeći način:

$$dF_I = -\mu^{I}_{\gamma} dn^{I}_{\gamma} - \varphi_I i dt \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 46'$$

i energiju podsistema II

$$dF_{II} = \mu^{II}_{\gamma} dn^{I}_{\gamma} + \varphi_{II} i dt \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 46$$

φ_I idt predstavlja energiju koju je dobio podsistem I, prilikom donošenja u njega količine elektriciteta idt, dok podsistem II gubi energiju φ_{II} idt, te se ukupna oslobodjena energija nastala proticanjem struje dobija na sledeći način:

$$R = (\varphi_{II} - \varphi_I) i dt \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 47$$

ako 46' i 46 zamenimo u jednačinu 44, dobićemo:

$$dS = \left(\frac{\mu^{II}_{\gamma}}{T} - \frac{\mu^{I}_{\gamma}}{T}\right) d\xi_{\gamma} + \frac{(\varphi_{II} - \varphi_I) i dt}{T} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 48$$

Obeležimo sada sa z_γ elektrovalentnost jonske komponente koja se prenosi, a sa $\mathcal{F}$ Faradej, tj. količinu elektriciteta vezanu za jedan gram-jon čestica, čija je elektrovalentnost jednaka jedinici ($\mathcal{F}$ = 96490 kulona), tada možemo izraziti jačinu struje sledećom relacijom:

$$i = z_{\gamma} \mathcal{F} \frac{d\xi_{\gamma}}{dt} = z_{\gamma} \mathcal{F} v_{\gamma} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 49$$

a promena entropije dobija sledeći oblik:

$$dS = \left(\frac{\mu^{II}_{\gamma}}{T} - \frac{\mu^{I}_{\gamma}}{T}\right) d\xi_{\gamma} + \frac{(\varphi_{II} - \varphi_I) z_{\gamma} \mathcal{F} d\xi_{\gamma}}{T} \qquad \ldots\ldots\ldots 50$$

ili posle sredjivanja:

$$dS = \frac{(\mu_\gamma^{II} - \mu_\gamma^{I} + z_\gamma \mathcal{F} \varphi_{II} - z_\gamma \mathcal{F} \varphi_I) d\xi_\gamma}{T} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 51$$

ovu jednačinu možemo napisati na sledeći način:

$$dS = \frac{[(\mu_\gamma^{II} + z_\gamma \mathcal{F} \varphi_{II}) - (\mu_\gamma^{I} + z_\gamma \mathcal{F} \varphi_I)] d\xi_\gamma}{T} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 52$$

izraz:

$$\tilde{\mu}_\gamma = \mu_\gamma + z_\gamma \mathcal{F} \varphi \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 53$$

naziva seelektrohemijski potencijal. Sada jednačina 52 dobija prostiji oblik:

$$dS = \frac{(\tilde{\mu}_\gamma^{II} - \tilde{\mu}_\gamma^{I}) d\xi_\gamma}{T} = \frac{\tilde{A}\, d\xi_\gamma}{T} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 54$$

gde je $\tilde{A}_\gamma = \tilde{\mu}_\gamma' - \tilde{\mu}_\gamma''$ i predstavlja elektrohemijski afinitet. Ovo je izolovan sistem te je $dS = dS_i$, jer je $dS_e = 0$. odavde izlazi da je:

$$dS_i = \frac{\tilde{A}_\gamma\, d\xi_\gamma}{T} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 55'$$

a nastajanje entropije u jedinici vremena:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{\tilde{A}_\gamma}{T} \cdot \frac{d\xi_\gamma}{dt} = \frac{A_\gamma}{T} v_\gamma \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 55$$

Nastajanje entropije u neprekidnim

sredinama

Dosadašnje rezultate možemo proširiti i na neprekidne sisteme. Zakon o održanju mase u neprekidnim sistemima može se izraziti jednačinom kontinuiteta:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho w \text{ [12]} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 56$$

ovde w predstavlja makroskopsku brzinu. Ovu jednačinu možemo primeniti na sve ekstenzivne veličine pa i na entropiju:

$$\frac{\partial S_v}{\partial t} = -\operatorname{div} \phi + \sigma \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 57$$

ovde je $\frac{\partial S_v}{\partial t}$ promena entropije u jedinici zapremine i jedinici vremena,

Φ protok entropije, a σ nastajanje entropije u jedinici zapremine i jedinici vremena.

Ako u sistemu postoje hemijske reakcije, provodjenje toplote i difuzija, onda se računom može dokazati da je nastajanje entropije u jedinici zapremine i jedinici vremena:

$$\sigma = \sum_i \frac{W^i}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x^i} + \sum_\gamma \sum_i \left(\mathfrak{F}_\gamma^i - T\frac{\partial \frac{\mu_\gamma}{T}}{\partial x^i}\right)\rho_\gamma \Delta_\gamma^i + \frac{A v_\gamma}{T} \quad \ldots\ldots\ldots 58$$

Nastajanje entropije usled
hemijskih reakcija

Na osnovu jednačine 40, za hemijske reakcije možemo pisati:

$$\frac{dS_i}{dt} = \sum_K J_K \cdot X_K \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 59$$

Ovde će biti:

$$J_K = v_K \quad u \quad X_K = \frac{A_K}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 60$$

Za nepovratne procese je $\frac{dS_i}{dt} > a$ te su i afiniteti takodje različiti od nule, a prema tome i brzine reakcija v. Nastajanje entropije u ovom slučaju možemo napisati:

$$\frac{dS_i}{dt} = \sum_K J_K X_K > 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 61$$

Posmatrajmo sistem u kome se odvijaju dva procesa izomerizacije.

$$A \longrightarrow B \quad (1)$$
$$B \longrightarrow C \quad (2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 62$$

Odgovarajući afiniteti su:

$$A_1 = \mu_A - \mu_B$$
$$A_2 = \mu_B - \mu_C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 63$$

Dok se promena broja molova u jedinici vremena usled reakcija (1) i (2) može napisati u obliku:

$$\frac{dn_A}{dt} = -v_1; \quad \frac{dn_B}{dt} = v_1 - v_2; \quad \frac{dn_C}{dt} = v_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 64$$

Odgovarajuća proizvodnja entropije iznosi:

$$T\frac{dS_i}{dt} = A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0 \qquad \text{.................... 65}$$

Ako se sistem nalazi u ravnotežnom stanju svi afiniteti moraju biti jednaki nuli. Možemo sada pretpostaviti da su zavisnosti izmedju afiniteta i brzina linearne bar u blizini ravnotežnog stanja. Sada ćemo ove zavisnosti napisati u sledećem obliku:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \end{aligned} \qquad \text{..................... 66}$$

Kojeficijenti L_{ik} nazivaju se fenomenološkim. Koeficijenti L_{ii} predstavljaju koeficijente kao što su koeficijent toplotne provodnosti, električne provodnosti i dr., dok koeficijenti L_{ik} karakterišu uzajamni uticaj dvaju nepovratnih procesa. Koeficijenti L_{ii} su uvek pozitivni dok L_{ik} mogu biti i negativni, tj. oni moraju zadovoljavati uslov:

$$(L_{12} + L_{21})^2 < 4L_{11}L_{22} \qquad \text{............... 67}$$

Na osnovu Onsangerove teoreme koeficijenti Lik su uvek jednaki koeficijentima L_{ki} tj.

$$L_{ik} = L_{ki} \qquad (k \neq i) \qquad \text{................. 68}$$

S t a c i o n a r n o   s t a nj e

Proučimo sada stacionarna stanja. U tu svrhu napišimo jednačinu 43.

$$dS = \frac{dE_{eI}}{T_1} + \frac{dE_{eII}}{T_2} + dQ_{I\to}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \sum_\gamma \left(\frac{\mu_\gamma^I}{T_1} - \frac{\mu_\gamma^{II}}{T_2}\right) dn_{\gamma I\to} + \frac{A_I}{T_I} d\xi_I + \frac{A_{II}}{T_{II}} d\xi_{II}$$

gde je $\frac{dE_{eI}}{T_1} + \frac{dE_{eII}}{T_2} = dS_e$ promena entropije usled razmene sa okolinom a promena entropije u samom sistemu je:

$$dS_i = dQ_{I\to}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \sum_\gamma \left(\frac{\mu_\gamma^{I}}{T_1} - \frac{\mu_\gamma^{II}}{T_2}\right) dn_{\gamma I\to} + \frac{A^I}{T_I} d\xi_I + \frac{A^{II}}{T_{II}} d\xi_{II}$$

Odavde je nastajanje entropije:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{dQ_{I_i}}{dt}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \sum_\gamma \left(\frac{\mu_\gamma^I}{T_1} - \frac{\mu_\gamma^{II}}{T_2}\right)\frac{dn_{\gamma I_i}}{dt} + \frac{A_I}{T_I}\cdot\frac{d\xi_I}{dt} + \frac{A_{II}}{T_{II}}\cdot\frac{d\xi_{II}}{dt}$$

Na osnovu jednačina 39 i 40 možemo pisati:

$$\frac{dS_i}{dt} = JX + \sum_\gamma J_\gamma X_\gamma + \frac{A'}{T_I} v_I + \frac{A_{II}}{T_{II}} v_{II} \qquad \ldots\ldots 69$$

Ako ovo primenimo na sistem izolovan od okoline i podeljen u dva podsistema, koji mogu biti otvoreni, dobićemo:

$$\frac{dS_i}{dt} = J_u X_u + \sum_\gamma J_\gamma X_\gamma + J_I X_I + J_{II} X_{II} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 70$$

Sada možemo iskoristiti fenomenološke zavisnosti, medjutim, moramo paziti medju kojim reakcijama možemo uspostaviti te zavisnosti. Na osnovu jednačine 66 imaćemo za hemijske reakcije:

$$J_I = L_{11} X_I + L_{12} X_{II}$$
$$J_{II} = L_{21} X_I + L_{22} X_{II} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 71$$

Pošto medju reakcijama u podsistemu I i reakcijama u podsistemu II nema uzajamnog dejstva, to su koeficijenti L_{12} i L_{21} jednaki nuli, te je:

$$J_I = L_{11} X_1$$
$$J_{II} = L_{22} X_{II} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 72$$

Ako se reakcije ne razlikuju medju sobom, biće:

$$L_{11} = L_{22} = L_{cc} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 73$$

pa je:

$$J_I = L_{cc} X_I$$
$$J_{II} = L_{cc} X_{II} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 74$$

Na sličan način možemo uspostaviti zavisnosti i medju ostalim članovima jednačine 70.

$$J_i = L_{iu} X_u + L_{ik} X_k$$
$$J_u = L_{uu} X_u + L_{uk} X_k \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 75$$

Ako izraze 74 i 75 stavimo u jednačinu 70, dobićemo:

$$\frac{dS_i}{dt} = L_{uu}X_u^2 + \sum_k L_{uk}X_kX_u + \sum_i L_{iu}X_uX_i +$$

$$+ \sum_{ik} L_{ik}X_kX_i + L_{cc}X_I^2 + L_{cc}X_{II}^2 \qquad \text{.......................... } 76$$

ili

$$\frac{dS_i}{dt} = \sum_{ik} L_{ik}X_kX_i + \sum (L_{uk} + L_{ku})X_kX_u + L_{uu}X_u^2 + L_{cc}X_I^2 + L_{cc}X_{II}^2 \qquad \text{... } 77$$

Ovde i i k idu do n gde je n broj komponenata te smo ih stavili pod istu sumu.

Ako nastajanje entropije obeležimo sa σ, biće:

$$\sigma = \frac{dS_i}{dt} \qquad \text{.......................... } 78$$

odnosno,

$$\sigma = L_{uu}X_u^2 + \sum_{ik} L_{ik}X_kX_i + \sum_k (L_{uk} + L_{ku})X_kX_u + L_{cc}X_I^2 + L_{cc}X_{II}^2 \text{ ....} 79$$

Vidimo da je σ kvadratna funkcija sila.

Stacionarno stanje možemo definisati kao stanje u kome je σ minimalno, tj. $d\sigma = 0$, a to će biti ako su svi parcijalni izvodi jednaki nuli, tj. ako je:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_u} = 0; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial X_k} = 0; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial X_I} = 0 \qquad \text{............ } 80$$

Stacionarno stanje može biti prvog, drugog i višeg reda.[13] To zavisi od toga koliko promenljivih imaju stalnu vrednost. Naprimer, promenljiva X_u može biti konstantna i u tom slučaju imamo stacionarno stanje prvog reda.

Ako u jednačinu 77 zamenimo vrednosti za X_u, X_k, X_I, i X_{II} tj.

$$X_u = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta T}{T^2}; \quad X_k = \Delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right)$$

$$X_i = \Delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right); \quad X_I = \frac{A_I}{T_I}; \quad X_{II} = \frac{A_{II}}{T_{II}}$$

dobićemo:

$$\sigma = \sum_{i,k} L_{ik} \Delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\Delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right) + \sum_{k}(L_{uk}+L_{ku})\Delta\frac{\mu_k}{T}\frac{\Delta T}{T^2} + L_{uu}\left(\frac{\Delta T}{T^2}\right)^2 + L_{cc}\left[\left(\frac{A_I}{T_I}\right)^2+\left(\frac{A_{II}}{T_{II}}\right)^2\right] \quad \text{..... 81}$$

(i,k = 1,2,3,.......,n) gde je n broj komponenata sistema.

Uprostimo jednačinu 81 na n=2, pa će biti:

$$\sigma = L_{11}\left[\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right)\right]^2 + L_{12}\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right)\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) + L_{21}\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right)\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) +$$

$$+ L_{22}\left[\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right)\right]^2 + (L_{1u}+L_{u1})\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right)\frac{\Delta T}{T^2} + (L_{u2}+L_{2u})\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right)\frac{\Delta T}{T^2} +$$

$$+ L_{uu}\left(\frac{\Delta T}{T^2}\right)^2 + L_{cc}\left[\left(\frac{A_I}{T_I}\right)^2 + \left(\frac{A_{II}}{T_{II}}\right)^2\right] \quad \text{.......... 82}$$

ili posle sredjivanja:

$$\sigma = L_{11}\left[\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right)\right]^2 + L_{22}\left[\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right)\right]^2 + (L_{12}+L_{21})\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right)\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) +$$

$$+ (L_{1u}+L_{u1})\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right)\frac{\Delta T}{T^2} + (L_{2u}+L_{u2})\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right)\frac{\Delta T}{T^2} +$$

$$+ L_{uu}\left(\frac{\Delta T}{T^2}\right)^2 + L_{cc}\left[\left(\frac{A_I}{T_I}\right)^2 + \left(\frac{A_{II}}{T_{II}}\right)^2\right] \quad \text{........... 83}$$

Ako sada smatramo ΔT konstantnim $\Delta T = const$ i ako je

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\left(\frac{\mu_1}{T}\right)} = 0 \; ; \; \frac{\partial\sigma}{\partial\left(\frac{\mu_2}{T}\right)} = 0 \; ; \; \frac{\partial\sigma}{\partial\left(\frac{A_I}{T_I}\right)} = 0$$

onda imamo stacionarno stanje prvog reda. $\frac{\partial\sigma}{\partial\left(\frac{A_{II}}{T_{II}}\right)}$ nije potrebno odredjivati jer se može odrediti u funkciji ostalih promenljivih.

$$\frac{A_{II}}{T_{II}} = \frac{A_I}{T_I} + \Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) - \Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) \quad \text{................. 84}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial\sigma}{\partial\left(\frac{\mu_1}{T}\right)} &= 2L_{11}\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) + (L_{12}+L_{21})\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) + (L_{1u}+L_{u1})\frac{\Delta T}{T^2} + 2L_{cc}\frac{A_{II}}{T_{II}} = 0 \\
\frac{\partial\sigma}{\partial\left(\frac{\mu_2}{T}\right)} &= 2L_{22}\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) + (L_{21}+L_{12})\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) + (L_{2u}+L_{u2})\frac{\Delta T}{T^2} - 2L_{cc}\frac{A_{II}}{T_{II}} = 0 \\
& 2L_{cc}\frac{A_I}{T_I} + 2L_{cc}\frac{A_{II}}{T_{II}} = 0
\end{aligned}\right\} 85$$

Iskoristimo sada izraz:

$$\Delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = -h_k \frac{\Delta T}{T^2} + v_k \frac{\Delta P}{T} + \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_1}\right)_{PT} \frac{\Delta c_1}{T} \qquad \text{.......... } 86$$

h_k i v_k su entalpija i zapremina jedinice mase komponente k.

Osim toga iskoristimo još i jednačinu:

$$c_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\right)_{PT} + c_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1}\right)_{PT} = 0 \qquad \text{.......... } 87$$

Koristeći jednačine 84, 86 i 87 dobijamo posle izračunavanja:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{h + c_1 L_1 + L_2 c_2}{v T} \qquad \text{.......... } 88$$

gde su koeficijenti L_1 i L_2 funkcije fenomenoloških koeficijenata.

Ako se i razlika pritisaka održava konstantnom tj. $\Delta P = const$ a pri tome $\Delta T = 0$, tada imamo stacionarno stanje drugog reda. U tom slučaju imamo samo dve nezavisno promenljive veličine: a uslov za stacionarnost će biti:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta c_1} = 0 \; ; \; \frac{\partial \sigma}{\partial A_1} = 0 \qquad \text{.......... } 89$$

Ako se u jednačini 83 izvrši zamena pomoću jednačina 86 i 87, a zatim tražimo izvod po $\partial \Delta c_1$ i $\partial A'$, dobićemo:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial A_1} = -\frac{2}{c_1 T^2}\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1}\left[L_{11} c_2 \Delta\mu_1 + \frac{1}{2}(L_{12} + L_{21}) + (c_2 \Delta\mu_2 - c_1 \Delta\mu_1) - L_{1c} c_1 \Delta\mu_2 + L_{cc} A_1\right] = 0 \qquad 90$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial A_1} = \frac{2 L_{cc}}{T^2}\left(A'' + A'\right) = 0 \qquad \text{.......... } 91$$

Pomoću jednačine 74 i 75 i koristeći Onzangerovu teoremu, jednačine 90 i 91 dobijaju sledeći oblik:

C2J1- C1J2- JII = 0

JI + JII = 0 92

Sada ćemo uvesti veličinu U^* koju ćemo zvati prenosna energija. Pod prenosnom energijom ćemo smatrati energiju prenesenu od jednog podsistema ka drugom usled protoka jedinice mase. Znači, kada je $\Delta T = 0$ energija može da se prenosi samo protokom mase. Jedinica mase sobom prenese energiju jednaku prenosnoj energiji Iz toga sleduje:

$$J_u = U^*(J_1 + J_2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 93$$

Slično tome možemo definisati i prenosnu energiju komponente. To je energija prenesena jedinicom mase neke komponente. tj.

$$J_u = U_1^* J_1 + U_2^* J_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 94$$

Jer su J_1 i J_2 protoci masa komponenata.

Ako jednačinu 93 izjednačimo sa jednačinom 94 dobićemo:

$$U^* = \frac{J_1}{J_1 + J_2} U_1^* + \frac{J_2}{J_1 + J_2} U_2^* \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 95$$

Iz jednačina 92 možemo odrediti koncentracije C_1 i C_2 tj.

$$C_1 = \frac{J_1 + J_I}{J_1 + J_2} \; ; \; C_2 = \frac{J_2 - J_I}{J_1 + J_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 96$$

J_1, J_2, J_I i J_{II} mogu da se izraze pomoću fenomenoloških koeficijenata i sila u saglasnosti sa jednačinama 74 i 75

III Naslov treće glave

P r o v o d j e n j e   t o p l o t e

Razmotrimo prvo problem provodjenja toplote u neprekidnoj sredini. Tada u jednačini 58 ostaje samo prvi član dok drugi i treći otpadaju, tj. dobijamo:

$$\sigma = \frac{\partial S_i}{\partial \tau} = -\sum_i \frac{W^i}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x^i} \qquad \dots\dots\dots\dots \ 97.$$

Radi jednostavnosti razmotrimo prvo slučaj provodjenja toplote samo u jednom pravcu. Jednačina 97. postaje:

$$\sigma = -\frac{W}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x} \qquad \dots\dots\dots\dots \ 98.$$

odnosno:

$$\sigma = -J_u \cdot \frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x} \qquad \dots\dots\dots\dots \ 99.$$

Ako sada iskoristimo fenomenološke zavisnosti, možemo pisati:

$$J_u = -L \cdot \frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \dots\dots\dots\dots \ 100.$$

gde je $\lambda = \frac{L}{T^2}$ .Ovo je, u stvari, dobro poznati Fourierov zakon.

Posmatrajmo sada prostorno provodjenje toplote. U tom slučaju imamo tri nezavisna pravca u kojima se vrši provodjenje toplote. Prema tome moramo protoke i sile razložiti u komponente.

$$J_u = J_{u1} + J_{u2} + J_{u3} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \ 101.$$

$$X = X_1 + X_2 + X_3 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \ 102.$$

Ako uspostavimo fenomenološke zavisnosti, biće:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 \qquad \dots\dots\dots\dots\dots \ 103. \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3 \end{aligned}$$

U ovom procesu provodjenja toplote ne postoji nikakvo medjusobno dejstvo medju procesima te su koeficijenti L_{ik} jednaki nuli.

$$L_{ik} = 0 \qquad (i \neq k)$$

Jednačine lo3 sada će izgledati ovako:

$$J_1 = L_{11}X_1$$
$$J_2 = L_{22}X_2 \qquad \text{.......................... lo4.}$$
$$J_3 = L_{33}X_3$$

Sile X_1, X_2 i X_3 možemo izraziti na sledeći način:

$$X_1 = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x}; \quad X_2 = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial y}; \quad X_3 = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial z} \qquad \text{.......... lo5.}$$

Ako u jednačine lo4 zamenimo vrednosti iz jednačina lo5 dobićemo:

$$J_1 = -L_{11}\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x}$$
$$J_2 = -L_{22}\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial y} \qquad \text{........... lo6.}$$
$$J_3 = -L_{33}\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial z}$$

Napišimo sada jednačinu lol i izvršimo zamenu iz lo6, dobićemo:

$$J_u = J_1 + J_2 + J_3 = -\frac{1}{T^2}\left[L_{11}\frac{\partial T}{\partial x}\vec{i} + L_{22}\frac{\partial T}{\partial y}\vec{j} + L_{33}\frac{\partial T}{\partial z}\vec{k}\right] \qquad \text{.... lo7.}$$

Iskoristimo sada prvi zakon termodinamike za neprekidne sredine. On glasi:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div} J_u \qquad \text{................ lo8.}$$

Posle zamene J_u iz jednačine lo7, biće:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}\right)\left(L_{11}\frac{\partial T}{\partial x}\vec{i} + L_{22}\frac{\partial T}{\partial y}\vec{j} + L_{33}\frac{\partial T}{\partial z}\vec{k}\right) \qquad \text{... lo9.}$$

množenjem dobijamo:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{T^2}L_{11}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{T^2}L_{22}\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{1}{T^2}L_{33}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \qquad \text{... llo.}$$

dU je unutrašnja energija sistema po jedinici zapremine i ona se može izraziti na sledeći način:

$$dU = CdT \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 111.$$

Ovde ~~x~~ je C specifična toplota po jedinici zapremine. Ako ovo zamenimo u jednačinu llo, dobićemo:

$$C\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{T^2}L_{11}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{T^2}L_{22}\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{1}{T^2}L_{33}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 112.$$

ili

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{L_{11}}{CT^2}\cdot\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{L_{22}}{CT^2}\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{L_{33}}{CT^2}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 113.$$

Ako je sredina anizotropna, koeficijenti L_{11}, L_{22} i L_{33} biće medjusobno jednaki pa u tom slučaju možemo pisati:

$$L = L_{11} = L_{22} = L_{33} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 114.$$

a jednačina 113 postaje:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{L}{CT^2}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{L}{CT^2}\cdot\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{L}{CT^2}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \qquad \ldots\ldots 115.$$

Stavimo $\alpha = \frac{L}{CT^2}$, tada će biti:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) \qquad \ldots \quad 116.$$

a to je dobro poznata Furierova jednačina za temperaturu.

N a s t a j a n j e   r e l a k s a c i j e

Sa makroskopske tačke gledišta relaksacije se pojavljuju u fizičkom sistemu usled prenosa energije medju dva podsistema, koji se razlikuju po temperaturi a zauzaimaju istu zapreminu. Prema tome u nekoj tački sistema postoje dve različite temperature, a ceo sistem ne nalazi se u toplotnoj ravnoteži. U akustičkoj teoriji relaksacije ceo sistem se deli na unutrašnji ili vibrirajući deo i na spoljašnji ili translatorni sistem. Ako zapreminu sistema smatramo stalnom (ne promenljivom) možemo napisati izraz za promenu entropije:

$$dS = \frac{dU'}{T'} + \frac{dU''}{T''} \qquad \text{........... 117.}$$

U′ i U″ su energije, a T′ i T″ temperature podsistema. Ako je ceo sistem toplotno izolovan, biće:

$$d\,U = dU' + d\,U'' = 0 \qquad \text{.................. 118.}$$

te je

$$d\,U' = -\,d\,U'' \qquad \text{.................. 119.}$$

pa je nastajanje entropije prema jednačini 117:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dU'}{dt}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right) \qquad \text{....... 12o.}$$

odnosno

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dU'}{dt}\,\frac{T''-T'}{T^2} \qquad \text{....... 121.}$$

Ako $\frac{dU'}{dt}$ shvatimo kao protok, izlazi da je sila proporcionalna razlici temperatura T″ - T′. Pošto je nastajanje entropije uvek pozitivno, zaključujemo da toplota prelazi uvek sa podsistema sa većom temperaturom na podsistem sa manjom temperaturom.

Na osnovu fenomenoloških zavisnosti možemo pisati:

$$\frac{dU'}{dt} = L\,\frac{T''-T'}{T^2} \qquad \text{.......... 122.}$$

U teoriji relaksacija to se obično piše u sledećem obliku:

$$\frac{dT'}{dt} = \frac{1}{\lambda}\left(T''-T'\right) \qquad \text{......... 123.}$$

To se dobija iz jednačine 122 ako se stavi:

$$d\,U' = C'd\,T' \qquad \text{.......................... 124.}$$

gde je C′ toplotni kapacitet dotičnog podsistema. Umesto koeficijenta $\frac{C'T^2}{L}$ stavlja se λ

$$\lambda = \frac{C'T^2}{L} \qquad \text{........... 125.}$$

se naziva vreme relaksacije.

Termomolekulska razlika pritiska

Posmatrajmo jedan izolovan sistem sastavljen iz dva podsistema sa različitim temperaturama medju kojima je moguća razmena mase. Neka je sistem sastavljen od jedne komponente, tada imamo na osnovu jednačine 35 :

$$\frac{dS_i}{dt} = J_u X_u + J_m X_m \qquad \text{........ 126.}$$

ovde je:

$$\left.\begin{aligned} X_u &= \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \Delta\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}\Delta T \\ X_m &= \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = -\frac{\Delta\mu}{T} = -\frac{v}{T}\Delta p \end{aligned}\right\} \qquad \text{....... 127.}$$

Koristeći fenomenološke zavisnosti možemo izraziti protoke:

$$\left.\begin{aligned} J_u &= L_{11} X_u + L_{12} X_m = -L_{11}\frac{\Delta T}{T^2} - L_{12}\frac{v}{T}\Delta p \\ J_m &= L_{21} X_u + L_{22} X_m = -L_{21}\frac{\Delta T}{T^2} - L_{22}\frac{v}{T}\Delta p \end{aligned}\right\} \qquad \text{....... 128.}$$

Na osnovu Onsangerove teoreme je:

$$L_{12} = L_{21}$$

te imamo:

$$\left.\begin{aligned} J_u &= -L_{11}\frac{\Delta T}{T^2} - L_{12}\frac{v}{T}\Delta p \\ J_m &= -L_{12}\frac{\Delta T}{T^2} - L_{22}\frac{v}{T}\Delta p \end{aligned}\right\} \qquad \text{........ 129.}$$

Termomolekulska razlika pritisaka definisana je kao razlika pritisaka koja se ~~x~~ javlja izmedju dva podsistema pri stacionarnom stanju, tj. pri $J_m = 0$. Tada iz jednačina 129 dobijamo:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{J_m = 0} = -\frac{L_{21}}{L_{22} v T} \qquad \text{........ 13o.}$$

Odnos $\frac{L_{12}}{L_{22}}$ ima fizički smisao prenošenja energije po jedinici mase.

$$Q^* = \frac{L_{12}}{L_{22}} \qquad \text{.......... 131.}$$

Prenosna energija preneta podsistemu II je:

$$U^* = Q^* + h \qquad \text{......... 132.}$$

te je:

$$Q^* = U^* - h \qquad \text{.......... 133.}$$

Zamenom jednačina 131 i 133 u jednačinu 13o dobijamo:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{J_u=0} = \frac{h - U^*}{VT} \qquad \text{.......... 134.}$$

Ako u jednačini 134 uvrstimo za vrednost iz jednačine 95 dobićemo:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{J_u=0} = \frac{h - \frac{J_2}{J_1+J_2}U_1^* - \frac{J_2}{J_1+J_2}U_2^*}{VT} \qquad \text{......... 135.}$$

Koristeći jednačinu 96, dobićemo:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{J_u=0} = \frac{h - c_1U_1^* - c_2U_2^* + \frac{J_2}{J_1+J_2}\left(U_1^* - U_2^*\right)}{VT} \qquad \text{......... 136.}$$

Pošto se J_I odnosi na brzini hemijske reakcije, to u odsustvu hemijskih reakcija ($J_I = 0$) poslednji član u obrascu jednačine 136 otpada, te imamo:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{J_u=0} = \frac{h - c_1U_1^* - c_2U_2^*}{VT} \qquad \text{.......... 137.}$$

L i t e r a t u r a

(1) Prigožin. Uvod u termodinamiku nepovratnih procesa. Gradjevinska knjiga. Beograd. 1967. Strana 7

(2) Vidi pod (1) Strana 19.

(3) Vidi pod (1) Strana 8.

(4) Vidi pod (1) Strana 6.

(5) Vidi pod (1) Strana 13.

(6) Vidi pod (1) Strana 42, 46, 47 i 48.

(7) Djordje Mušicki. Uvod u teorijsku fiziku I. Zavod za izdavanje udžbenika. Beograd. 1964. Strana 262.

(8) Vidi pod (1) Strana 3.

(9) Vidi pod (7) Strana 262.

(10) Vidi pod (7) Strana 239.

(11) Dh. Donder. L'Affinite, Gauthier-Vilars, Pariz 1928.

(12) Djordje Mušicki. Uvod u teorijsku fiziku I. Zavod za izdavanje udžbenika. Beograd. 1964. Strana 168.

(13) De Grot. Termodinamika nepovratnih procesa. Moskva. 1956.

Zaključak ?