

Fizyka statystyczna

Termodynamika bliskiej nierównowagi

P. F. Góra

<http://th-www.if.uj.edu.pl/zfs/gora/>

2020

Nasze wszystkie dotychczasowe rozważania dotyczyły układów **w równowadze termodynamicznej** lub układów nieskończenie blisko stanów równowagi (procesy kwazistatyczne). Czy umiemy coś powiedzieć o układach *blisko* (ale **nie** nieskończenie blisko) równowagi?

Będziemy zakładać, że w układzie istnieje równowaga lokalna, to znaczy dla całego układu lub do jego poszczególnych części można *w przybliżeniu* zdefiniować własności równowagowe.

Newtonowskie prawo chłodzenia

(Empiryczne) prawo Fouriera przewodnictwa cieplnego głosi, że strumień ciepła jest proporcjonalny do powierzchni, przez którą przenika i do różnicy temperatur:

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda A \Delta T \quad (1)$$

Podobne prawo obowiązuje przy przekazaniu ciepła za pomocą konwekcji. Jeśli przyjąć, że całkowite ciepło zawarte w ciele $Q = C \cdot T$, możemy powyższe przepisać jako

$$\frac{dT}{dt} = -k(T - T_o) \quad (2)$$

gdzie $T_o < T$ jest temperaturą otoczenia. Rozwiązaniem równania (2) jest

$$T = T_o + (T(0) - T_o)e^{-kt} \quad (3)$$

gdzie $T(0)$ jest początkową temperaturą ciała. Jest to *Newtonowskie prawo chłodzenia*.

Podkreślamy, że choć cały układ (stygnące ciało i otoczenie, o którym zakładamy, że jego temperatura jest stała) nie jest w równowadze, do stygnącego ciała można *w przybliżeniu* stosować opis równowagowy.

Przykład

W pokoju hotelowym, którego temperatura była przez dłuższy czas utrzymywana w stałej wartości 20°C , znaleziono ciało. Wezwany lekarz sądowy o godzinie $10^{\underline{20}}$ stwierdził, że temperatura ciała zmarłego wynosi $26,7^{\circ}\text{C}$. Po następnej godzinie temperatura ciała zmarłego, którego nie przenoszono, wyniosła $25,8^{\circ}\text{C}$. O której godzinie denat zmarł?

Odstępstwa od prawa Newtona

Ciała *daleko* od równowagi, którym nie można przypisać żadnej określonej temperatury, nie podlegają prawu Newtona. Podobnie newtonowskie prawo chłodzenia nie stosuje się, gdy stygnące ciało nie ma temperatury jednolitej, tylko wykazuje znaczne gradienty temperatur; taka sytuacja ma miejsce na przykład w odlewnictwie (w hutnictwie). Z innych powodów newtonowskiemu prawu chłodzenia mogą nie podlegać pewne układy nanoskopowe.

Zjawiska termoelektryczne — efekt Peltiera

Efekt Peltiera zachodzi na granicy dwu *różnych* przewodników lub półprzewodników, połączonych dwoma złączami. Podczas przepływu prądu jedno ze złącz ogrzewa się, a drugie ochładza. Ciepło pobierane przez “zimne” złącze i wydzielane na złączu “gorącym” jest opisane równaniem

$$\frac{dQ}{dt} = \Pi_{AB} I \quad (4)$$

W efekcie Peltiera ochładza się złącze, w którym elektrony przechodzą z układu o niższym poziomie Fermiego do układu o wyższym poziomie Fermiego: Aby elektrony mogły wskoczyć na wyższy poziom Fermiego, muszą skądś wziąć dodatkową energię. Biorą ją z energii cieplnej układu. Na złączu “gorącym” elektrony przeskakujące z wyższego na niższy poziom Fermiego oddają nadmiarową energię w postaci ciepła.

Zjawiskiem odwrotnym do efektu Peltiera jest efekt Seebecka: polega on na powstawaniu siły elektromotorycznej w układzie złożonym z dwu *różnych* metali lub półprzewodników, gdy ich złącza są utrzymywane w różnych temperaturach.

W ogólności o efekcie Seebecka mówi się, gdy gradient temperatur wywołuje powstanie różnicy potencjałów.

Zjawiska termoelektryczne są przykładem sytuacji, w której dwa procesy nierównowagowe zachodzące jednocześnie mogą wzajemnie na siebie wpływać: W zjawisku Peltiera przepływ prądu wytwarza różnicę temperatur, w zjawisku Seebecka różnica temperatur wywołuje przepływ prądu. Lars Onsager pokazał, *jak* taki wpływ może wyglądać.



Lars Onsager 1903-1976
Nagroda Nobla (z chemii) 1968

Odpowiedź liniowa i entropia

Przypuśćmy, że pewien układ opisywany jest przez zmienne makroskopowe $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$. Załóżmy, że ich wartości równowagowe wynoszą zero (jest to tylko kwestia przyjęcia odpowiedniego punktu odniesienia). Niezerowe wartości x_i odpowiadają odchyleniu od równowagi.

Zakładamy, że odchylenia od wartości równowagowych są niewielkie. W takim wypadku entropię w stanie $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ możemy przedstawić jako rozwinięcie Taylora w okół stanu równowagowego o entropii S_0 . Ponieważ stan równowagowy odpowiada maksimum entropii, **wyrazy liniowe w rozwinięciu znikają**. Otrzymujemy

$$S = S_0 - \sum_{ij} \beta_{ij} x_i x_j \quad (5a)$$

gdzie

$$\beta_{ij} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \quad (5b)$$

jest macierzą symetryczną, a $|\beta_{ij}|$ jest dodatnio określona.

Spodziewamy się (na podstawie doświadczenia!), że układ będzie dążył do równowagi. **Postulujemy**, że, pomijając fluktuacje (szумы), dążenie do równowagi opisywane jest przez równania liniowe

$$\dot{x}_i = - \sum_j \lambda_{ij} x_j. \quad (6)$$

Mówiąc to samo w innym języku, przybliżenie (5) stanowi, że entropia jest formą kwadratową w zmiennych $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$. Jeśli zażądamy, aby entropia dążyła do ekstremum (w tym wypadku: do maksimum), równania ewolucji zmiennych będą — w tym przybliżeniu — równaniami liniowymi.

Jeśli teraz zdefiniujemy uogólnione *siły termodynamiczne*,

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = \sum_j \beta_{ij} x_j \quad (7)$$

równania (6) można przepisać w postaci

$$\dot{x}_i = -\sum_j \gamma_{ij} X_j. \quad (8)$$

Wyrazy diagonalne równań (8) przewidują efekty w rodzaju *odchylenie ciśnienia od wartości równowagowej powoduje zmianę ciśnienia w czasie*. Ciekawsze są efekty “krzyżowe”, do których należą, na przykład, zjawiska termoelektryczne.

Przykład

I Zasada Termodynamiki ma postać

$$dU = T dS - P dV + \mu dN, \quad (9a)$$

co możemy przepisać w postaci

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + \left(-\frac{\mu}{T}\right) dN. \quad (9b)$$

Wielkości $-1/T$, $-P/T$, μ/T są odpowiednimi siłami termodynamicznymi. Zwróćmy uwagę, że są to wielkości *intensywne* (czyli, mające swoje “natężenie”, swoją “intensywność”, jak siły ☺), podczas gdy S, U, V, N są wielkościami ekstensywnymi.

Przykład: siły termodynamiczne w zjawiskach termoelektrycznych

Chcemy znaleźć związek pomiędzy prądem elektrycznym I a prądem ciepła W , wywołanymi przez różnicę temperatur ΔT i różnicę potencjałów $\Delta\phi$. Siły termodynamiczne (7) są (minus) pochodnymi entropii, należy więc zacząć od rozważenia zmian entropii.

Mamy dwa połączone zbiorniki ciepła i cząsteczek naładowanych. Niech pierwszy zbiornik ma temperaturę T i potencjał $\phi = 0$, drugi temperaturę $T + \Delta T$ i potencjał $\Delta\phi$, przy czym $|\Delta T/T| \ll 1$. Przypuśćmy, że dn elektronów i energia dU przepłynęły z pierwszego zbiornika do drugiego. Zmiany entropii zbiorników wyniosły odpowiednio

$$dS_1 = -\frac{1}{T}dU + \frac{\mu(T)}{T}dn \quad (10a)$$

$$dS_2 = \frac{1}{T + \Delta T}dU - \frac{\mu(T + \Delta T) + e\Delta\phi}{T + \Delta T}dn \quad (10b)$$

Zmiana całkowitej entropii wyniosła więc

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 \\ &\simeq \left(-\frac{\Delta T}{T^2}\right) dU + \left(-\frac{\Delta T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T}\right) - \frac{\Delta \phi}{T}\right) e dn \end{aligned} \quad (11)$$

Zidentyfikujmy teraz $dx_1 = dU$, $dx_2 = e dn$. Z (11) mamy zatem siły termodynamiczne

$$X_1 = \frac{\Delta T}{T^2} \quad (12a)$$

$$X_2 = \frac{\Delta T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{\Delta \phi}{T} \quad (12b)$$

Prądami są $W = dU/dt$, $I = e dn/dt$.

Wartości oczekiwane

Możemy teraz policzyć kilka wartości oczekiwanych:

$$\begin{aligned}\langle X_i x_j \rangle &= -\frac{1}{\mathcal{N}} \int d^N x e^{S[x]} \frac{\partial S}{\partial x_i} x_j = -\frac{1}{\mathcal{N}} \int d^N x \frac{\partial}{\partial x_i} (e^{S[x]}) x_j \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \int d^N x e^{S[x]} \frac{\partial x_j}{\partial x_i} = \delta_{ij}\end{aligned}\quad (13a)$$

gdzie \mathcal{N} jest stałą normalizacyjną, natomiast

$$e^{S[x]} = \exp\left(\frac{1}{k_B} (S(x_1, x_2, \dots, x_N) - S_0)\right) \leq 1 \quad (13b)$$

jest Boltzmannowskim prawdopodobieństwem, że układ znajdzie się w stanie $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$. Średniowanie polega na wysumowaniu (wyciąkowaniu) po wszystkich możliwych konfiguracjach.

Podobnie

$$\langle X_i X_j \rangle = \left\langle X_i \sum_k \beta_{jk} x_k \right\rangle = \beta_{ij} \quad (14)$$

$$\langle x_i x_j \rangle = \left\langle x_i \sum_k (\beta^{-1})_{jk} X_k \right\rangle = (\beta^{-1})_{ij} \quad (15)$$

Odwracalność w czasie

Na poziomie mikroskopowym *równania ruchu muszą być odwracalne w czasie* i niezmiennicze względem przesunięcia w czasie. Mamy zatem

$$x_i(t + \tau)x_j(t) = x_i(t - \tau)x_j(t) = x_i(t)x_j(t + \tau) \quad (16)$$

skąd otrzymujemy

$$\frac{1}{\tau} \left(x_i(t + \tau)x_j(t) - x_i(t)x_j(t) \right) = \frac{1}{\tau} \left(x_i(t)x_j(t + \tau) - x_i(t)x_j(t) \right) \quad (17a)$$

$$\dot{x}_i(t)x_j(t) = x_i(t)\dot{x}_j(t) \quad (17b)$$

Relacje Onsagera

Onsager przyjął, że *uśrednione fluktuacje zachowują się jak wartości deterministyczne* (hipoteza Onsagera), zatem

$$\langle \dot{x}_i(t)x_j(t) \rangle = \left\langle \sum_k \gamma_{ik} X_k(t)x_j(t) \right\rangle = \gamma_{ij} \quad (18a)$$

$$\langle x_i(t)\dot{x}_j(t) \rangle = \left\langle x_i(t) \sum_k \gamma_{jk} X_k(t) \right\rangle = \gamma_{ji} \quad (18b)$$

Wobec równości (17b) daje to

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ji} \quad (19)$$

Równość (19) nosi nazwę *relacji wzajemności Onsagera*. **Macierz $[\gamma_{ij}]$ w (8) jest symetryczna.**

Znaczenie relacji Onsagera

Znaczenie relacji Onsagera polega na tym, że rozszerzają one opis równowagowy na zjawiska nierównowagowe (z bliskiej nierównowagi), takie, jak prądy. Relacje Onsagera podają związki pomiędzy prądami wywołanymi przez zmienne sprzężone z innymi zmiennymi, jak na przykład w zjawiskach termoelektrycznych. *Historyczne* znaczenie relacji Onsagera polegało na ujęciu w jednym opisie zjawisk z zakresu fizyki statystycznej i kinetyki chemicznej: Tak, jak teoria ruchów Browna stała się mikroskopowym wyjaśnieniem fenomenologicznego równania dyfuzji, relacje Onsagera dostarczyły formalnego uzasadnienia dla fenomenologicznych równań kinetyki chemicznej.

Na poziomie ogólnym teoria Onsagera nie pozwala wyliczyć współczynników γ_{ij} . Powiada ona jedynie, że koniecznie $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$.

Zasady termodynamiki mają formę zakazów. Taką też formę mają relacje wzajemności Onsagera. Dla przykładu, gdyby macierz γ_{ij} nie była symetryczna, *możliwy* byłby proces, w którym w zjawisku Peltiera wytwarzamy różnicę temperatur, której używamy do zjawiska Seebecka, uzyskując *większą* siłę elektromotoryczną niż ta, której potrzebowaliśmy do zjawiska Peltiera. Relacje Onsagera stanowią, że taki proces jest niemożliwy.

Podsumowanie

Do wyprowadzenia relacji Onsagera potrzebowaliśmy trzech założeń:

1. Założenia o tym, że odchylenia od stanu równowagi są małe (strona 10), a zatem, że odpowiedź układu jest liniowa (ekstremalizacja formy kwadratowej).
2. Założenia o mikroskopowej odwracalności w czasie (strona 18),
3. Hipotezy Onsagera (strona 19)