Macro

Non-equilibrio

↓

Forze termodinamiche
+
correnti

↓

Coeff. trasporto →

regime lineare

↓

Onsager

limite idrodin.

Relazioni
di
Green
Kubo

Micro

Fluttuazioni

↓

Funzioni di correlazione
→ dinamiche

↓

← Funzioni di risposta

regime lineare

↓

teor. di fluttuaz.
dissipazione

TERMODINAMICA DI NON EQUILIBRIO

Equilibrio termodinamico: eq. fondamentale $S = S(E, V, N)$

Eq. di stato: $\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{V,N}$; $\frac{P}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N}$; $-\frac{\mu}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{E,V}$ $\qquad dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$

gas perfetto: $E = C_V T$ $\qquad PV = Nk_B T$

n variabili estensive: $S = S(X_1, \dots, X_n)$ $\qquad X_i \to$ estensiva

$Y_i = \frac{\partial S}{\partial X_i}$ $\qquad Y_i \to$ intensiva

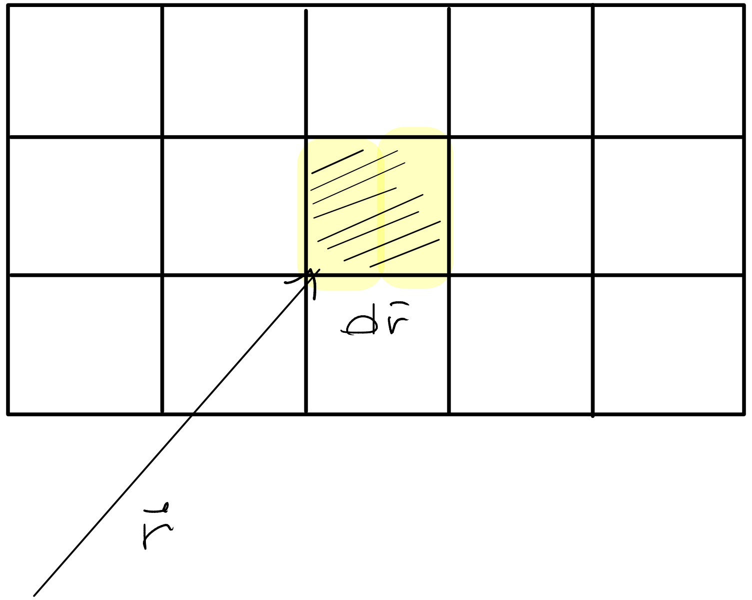
Goal: equilibrio di un sistema composto $\qquad \boxed{1}\ \boxed{2} \cdots \boxed{M}$ isolato

Postulato di Callen: S è additiva sui sottosistemi $(S = S_1 + \dots + S_M)$

equilibrio $\to$ massimo di S rispetto alle X_i dei sottosistemi

Y_i dei sottosistemi $\to$ costanti nel sistema

Equilibrio locale : in ogni punto $\bar{r}$ trovo sottosistema macro di volume $d\bar{r} = dx\,dy\,dz$ tale che sia in equilibrio tra t e $t+dt$



$\rightarrow \; S = S(E, V, N) \qquad E(\bar{r}, t)\,,\; N(\bar{r}, t)$

$\rightarrow \; Y = Y(\bar{r}, t)$

Ipo: separazione di scale di tempo e lunghezza

$\xi_0 \ll dx \ll \xi \qquad \xi_0 \sim 10^{-10}\ m$

$\tau_0 \ll dt \ll \tau \qquad c \sim 10^{2}\ \frac{m}{s} \;\rightarrow\; \tau_0 \sim 10^{-12}\ s$

$\uparrow$ micro $\qquad \uparrow$ macro

Meso: $dx \sim 10^{-6}\ m \qquad N \sim 10^{12} \rightarrow$ fluttuazioni

Macro: $\qquad N \sim N_A \rightarrow$ valori medi

Trasporto macroscopico (fenomeni irreversibili)

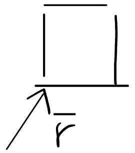
Approssimazione: deboli variazioni rispetto all'equilibrio → regime LINEARE

$Y(\bar r,t) \to X(\bar r,t)$

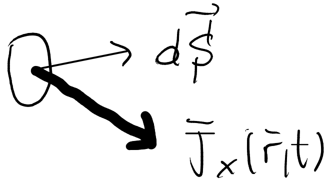
Densità locale: $X \to \rho_X(\bar r,t) \to \rho_E(\bar r,t),\ \rho_N(\bar r,t),\ \rho_{N_e}(\bar r,t)$

$\downarrow$

$\rho_e(\bar r,t)$



Densità di corrente: $\vec J_X(\bar r,t)$



$\vec J_X(\bar r,t)\cdot d\vec S \equiv$ quanto X attraversa dS tra t e $t+dt$

Equazione di continuità: conservazione di X $\to$ $\dfrac{\partial \rho_X}{\partial t} + \vec\nabla\cdot\vec J_X = 0$

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} + \vec\nabla\cdot\vec J_E = 0 \quad ; \quad \frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \vec\nabla\cdot\vec J_N = 0$$

Correnti e forze termodinamiche:

$T(\bar r,t),\ P(\bar r,t) \dots$ → $\vec J_E(\bar r,t),\ \vec J_N(\bar r,t) \dots$

disequilibrio delle variabili intensive → corrente delle variabili estensive

↘ forze termodinamiche ↙ correnti

Equazione di continuità per l'entropia : $\rho_S(\vec{r},t)$; $\vec{J}_S(\vec{r},t)$

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\vec{J}_S = \sigma_S \geq 0$$

produzione locale di entropia

$\sigma_S \geq 0$ II principio fuori-equilibrio

Sottosistema :

V = cost

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN = \frac{1}{T}dE - \frac{\mu}{T}dN$$

$$d\rho_S = \frac{1}{T}d\rho_E - \frac{\mu}{T}d\rho_N$$

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial \rho_E}{\partial t} - \frac{\mu}{T}\frac{\partial \rho_N}{\partial t}$$

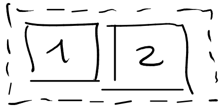
$$\vec{J}_S \equiv \frac{1}{T}\vec{J}_E - \frac{\mu}{T}\vec{J}_N$$

Inserisco nell'eq. di continuità

$$\frac{1}{T}\frac{\partial \rho_E}{\partial t} - \frac{\mu}{T}\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\left(\frac{1}{T}\vec{J}_E\right) + \vec{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\vec{J}_N\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial \rho_E}{\partial t} - \frac{\mu}{T}\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \frac{1}{T}\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_E - \frac{\mu}{T}\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_N$$

$$+ \vec{J}_E \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + \vec{J}_N \cdot \vec{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\right) = \sigma_S \geq 0$$

$$\sigma_S = \sum_k \underset{\text{corrente}}{\vec{J}_{X_k}} \cdot \underset{\text{forza termodinamica}}{\vec{\nabla} Y_k} = \sum_k \vec{J}_{X_k} \cdot \vec{F}_k$$

Es: 

$V_1 = \text{cost}$

$V_2 = \text{cost}$

$E = E_1 + E_2 = \text{cost}$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dE_1 - \frac{1}{T_2} dE_1 = \underset{\text{forza t.}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \underset{\text{corrente}}{dE_1} \geq 0$$

Equazioni costitutive

Fick, Fourier, Ohm → leggi costitutive note dall'800

'30 Onsager → regime lineare

$\vec{J} \leftrightarrow \vec{\nabla} Y$

Risposta lineare

$$\vec{J}_{X_i} = \sum_j \underset{\text{coefficienti cinetici}}{L_{ij}} \vec{F}_j$$

- L_{ij} definita positiva
- L_{ii}
- $L_{ij} = L_{ji}$ simmetrica

$$\begin{cases} \vec{J}_E = L_{EE}\vec{F}_E + L_{EN}\vec{F}_N = L_{EE}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + L_{EN}\vec{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\right) \\ \vec{J}_N = L_{NE}\vec{F}_E + L_{NN}\vec{F}_N = L_{NE}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + L_{NN}\vec{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\right) \end{cases}$$

Eq. di Fick : diffusione $\quad T = \text{cost}$

$$\vec{J}_N = - D\,\vec{\nabla}\rho_N$$

$\uparrow$ coefficiente diffusione

Eq. di Fourier : conduzione termica

$$\vec{J}_E = -\lambda\,\vec{\nabla}T$$

$\uparrow$ conduttività termica

Legge di Ohm : conduzione elettrica

$$\vec{J}_e = \sigma\vec{E} = -\sigma\vec{\nabla}\phi_e$$

$\uparrow$ conduttività elettrica

Termodiffusione $\quad E \leftrightarrow N$

- effetto Soret $\quad \vec{\nabla}T \rightarrow \vec{J}_N$
- effetto Dufour $\quad \vec{\nabla}\rho_N \rightarrow \vec{J}_E$

Termoelettricità

- effetto Seebeck $\quad \vec{\nabla}T \rightarrow \vec{\nabla}\phi_e$
- effetto Peltier