Macro | **Micro**

Non-equilibrio
↓
Forze termodinamiche
+
correnti
↓
Coeff. trasporto →

regime lineare
↓
Onsager

Fluttuazioni
↓
Funzioni di correlazione
→ dinamiche
↓
Funzioni di risposta →

regime lineare
↓
teor. di fluttuaz. dissipazione

Relazioni di Green Kubo

TERMODINAMICA DI NON EQUILIBRIO

Sistema all'equilibrio → eq. fondamentale macro : $N \sim N_A$

$$S = S(E, V, N)$$

Equazioni di stato

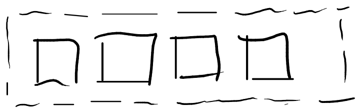
$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \qquad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \qquad -\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} \qquad dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Es.: g.p. $\quad E = C_V T \qquad PV = N k_B T$

n variabili estensive X_i → $Y_i = \frac{\partial S}{\partial X_i}$ variabile intensiva coniugata

$$S = S(X_1, \dots, X_n)$$

Sistema composto :



1 …… M

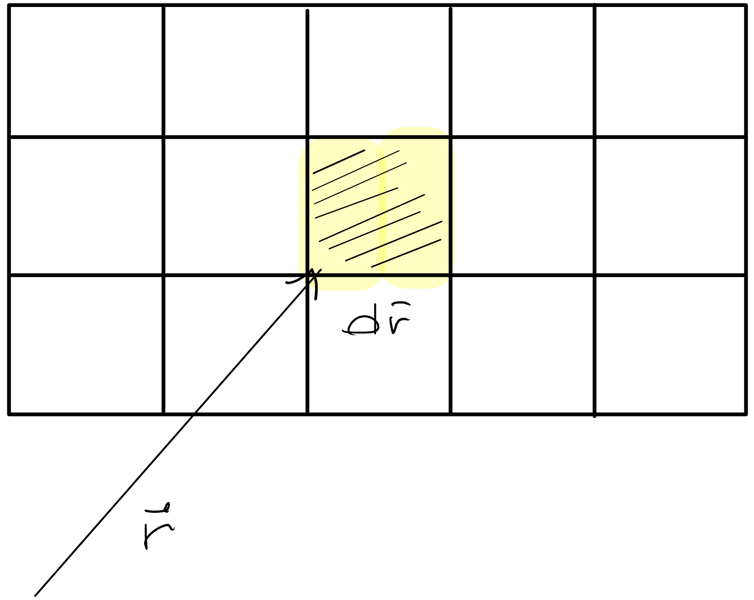
Postulato di Callen:

S è additiva sui sottosistemi: $S = S_1 + \dots + S_M$

Equilibrio → massimo di S sulle ripartizioni delle X_i dei sottosistemi compatibili con i vincoli globali

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 $t+dt$



Sottosistemi descritti da $S(E,V,N) = S(E(\bar{r},t), N(\bar{r},t))$

Limite continuo: $Y_i(\bar{r},t)$ Es: $T(\bar{r},t)$, $P(\bar{r},t)$

Separazione di scale tempo / lunghezza:

$$\tau_0 \ll dt \ll \tau$$

$$\xi_0 \ll dx \ll \xi$$

veloci micro — lenti macro

Es: $\xi_0 \sim 10^{-10}$ m

$c \sim 100$ m/s

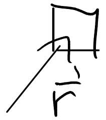
$\tau_0 \sim \frac{\xi_0}{c} \sim 10^{-12}$ s

Trasporto macroscopico

Goal: eq. del moto per l'evoluzione temporale di $Y(\bar{r}, t)$

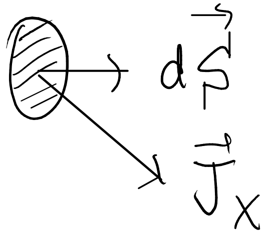
Approx: regime lineare

1. Densità locale → variabile estensiva



$\rho_E(\bar{r}, t)$, $\rho_N(\bar{r}, t)$, $\rho_S(\bar{r}, t)$ → $\rho_{X_i}(\bar{r}, t)$

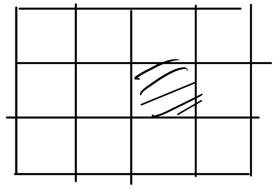
2. Densità di corrente



$$\vec{J}_X \cdot d\vec{S} = \phi_X$$

3. Eq. continuità → variabile estensiva conservata

$$\frac{\partial \rho_X}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_X = 0$$



$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \bar{J}_E = 0 \; ; \; \frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \bar{J}_N = 0$$

4. Correnti e forze termodinamiche

variazione di $Y_i(\vec{r},t)$ $\longrightarrow$ trasporto di $X_i(\vec{r},t)$

$\downarrow$ forza termo $\vec{\nabla} Y$

$\downarrow$ corrente $\vec{J}_X$

Eq. continuità per S

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

$\uparrow$ tasso di produzione di entropia

$\sigma_S \geq 0$ generalizzazione del II pr. fuori equilibrio

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

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

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

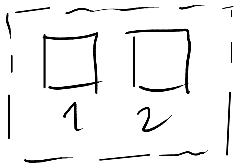
$$\vec{J}_S = \frac{1}{T} \vec{J}_E - \frac{\mu}{T} \vec{J}_N$$

Inserisco nell' eq. continuità $\qquad \vec{\nabla} \cdot (\phi \vec{X}) = \vec{\nabla}\phi \cdot \vec{X} + \phi \vec{\nabla} \cdot \vec{X}$

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

$$= \underbrace{\frac{1}{T} \frac{\partial \rho_E}{\partial t} + \frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_E}_{=0} - \underbrace{\frac{\mu}{T} \frac{\partial \rho_N}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_N}_{=0} + \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \cdot \vec{J}_E + \vec{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\right) \cdot \vec{J}_N$$

$$\sigma_S = \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \cdot \vec{J}_E + \vec{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\right) \cdot \vec{J}_N \geq 0 \qquad \sigma_S = \sum_i \underbrace{\vec{\nabla} Y_i}_{= \vec{F}_i} \cdot \vec{J}_{X_i} \geq 0$$

Es: 

$V_1 = \text{cost}$
$V_2 = \text{cost}$
$E_1 + E_2 = \text{cost}$

$$\underset{\geq 0}{dS} = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{1}{T_2} dE_2 = \underbrace{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}_{\text{forza}} \underbrace{dE_1}_{\text{corrente}}$$

5. Eq. costitutive

Risposta lineare 1800 : Fick, Fourier, Ohm

Teoria di Onsager '30 $\Rightarrow$ correnti in funzione delle forze termo

$$\vec{J}_i = \sum_j \underset{\substack{\uparrow \\ \text{coeff. onsager}}}{L_{ij}} \vec{F}_j$$

1. L_{ij} definita positiva 2. $L_{ii} > 0$ 3. simmetrica

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

N_e portatori di carica

- Eq. di Fick : $T = \text{cost}$ → trasporto particelle → diffusione

$$\vec{J}_N = -D\,\vec{\nabla}\rho_N \qquad D = \text{coeff. diffusione}$$

- Eq. di Fourier → trasporto di energia → conduzione termica

$$\vec{J}_E = -K\,\vec{\nabla}T \qquad K = \text{conducibilità termica}$$

- Eq. di Ohm : $T = \text{cost}$ → conduzione elettrica

$$\vec{J}_{N_e} \equiv \vec{J}_e \qquad \rho_{N_e} \equiv \rho_e$$

$$\vec{J}_e = -\sigma\,\vec{\nabla}\phi_e = \sigma\vec{E} \qquad \sigma = \text{conducibilità elettrica}$$

Accoppiamento tra fenomeni di trasporto

- Termodiffusione

$\vec{\nabla}T \Rightarrow \vec{J}_N$ effetto Ludwig-Soret

$\vec{\nabla}\rho_N \Rightarrow \vec{J}_E$ effetto Dufour

- Termoelettrici

effetto Seebeck $\vec{\nabla}T \Rightarrow \vec{E}$

effetto Peltier

Identificazione dei coefficienti di trasporto

Eq. costitutive

Fick, Fourier, Ohm → coeff. trasporto

Teoria Onsager → coeff. cinetici L_{ij}

1. Diffusione

$D \equiv$ coeff. diffusione

Fick: $\vec{J}_N = -D \vec{\nabla} \rho_N \qquad T = \text{cost}$

Onsager: $\vec{J}_N = L_{EN} \underbrace{\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)}_{=0} + L_{NN} \vec{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{L_{NN}}{T} \vec{\nabla}\mu = -\underbrace{\frac{L_{NN}}{T} \frac{\partial \mu}{\partial \rho_N}}_{D} \vec{\nabla} \rho_N$

diluito: $\mu = \mu_0 + k_B T \ln \rho_N$ (es.) $\Rightarrow \vec{J}_N = -\frac{k_B L_{NN}}{\rho_N} \vec{\nabla} \rho_N \qquad D \simeq \text{cost}$

2. Conduzione termica

Fourier: $\bar{J}_E = -K_T \vec{\nabla} T$ solido isolante

Le Bellac: $\vec{J}_N = 0$ BH: $\bar{\nabla}\mu = 0$ $\vec{\nabla}\rho_N = 0$

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

$$\bar{J}_E = L_{EE}\bar{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{L_{EN}^2}{L_{NN}}\bar{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = -\underbrace{\frac{1}{T^2}\left(\frac{L_{EE}L_{NN} - L_{EN}^2}{L_{NN}}\right)}_{K_T = \text{ conducibilità termica}}\bar{\nabla} T$$

Equazioni di trasporto

Continuità + costitutiva

1. Diffusione

diluito $D = \text{cost}$

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_N = -\vec{\nabla}\cdot\left(-D\vec{\nabla}\rho_N\right) = D\nabla^2\rho_N \qquad \text{eq. diffusione}$$

Es: sospensione colloidale diluita a $T=\text{cost}$

2. Conduzione termica

Es: solido isolante $\quad E = C T = N c T$

capacità termica per particella

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_E \simeq -\vec{\nabla}\cdot\left(-k_T\vec{\nabla}T\right)$$

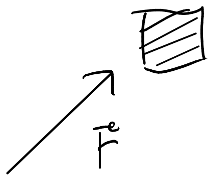
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_T}{\underbrace{\rho_N c}} \nabla^2 T = D_T\nabla^2 T \qquad \text{eq. calore}$$

diffusività termica

Campo esterno

Es: - conduzione elettrica $T = \text{cost}$ $\bar{E}$

- sospensione colloidale $T = \text{cost}$ $\bar{g}$



$\phi(\bar{r})$ = energia potenziale per particella

$\Phi = N\phi$ Es: $\phi = q\phi_e$; $\phi = mgh$

Entropia: $S(E, N, \Phi) = S(E - N\phi, N, 0)$

pot. chim. pot. esterno

$$dS = \frac{1}{T}(dE - \phi\, dN) - \frac{\mu}{T} dN = \frac{1}{T} dE + \underbrace{\left(-\frac{\mu}{T} - \frac{\phi}{T}\right)}_{Y_N} dN$$

$$\bar{J}_N = L_{NE} \underbrace{\bar{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)}_{=0} + L_{NN} \bar{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T} - \frac{\phi}{T}\right) = -\frac{L_{NN}}{T} \frac{\partial \mu}{\partial \rho_N} \bar{\nabla} \rho_N - \frac{L_{NN}}{T} \bar{\nabla} \phi$$

Identificazione della conducibilità elettrica

$\bar{J}_{N_e} \to \bar{J}_e \qquad \rho_{N_e} \to \rho_e \qquad \phi \to \phi_e$

Legge di Ohm ! $T = cost \qquad \bar{J}_e = -\sigma \bar{\nabla} \phi_e = \sigma \vec{E}$

$$\bar{J}_e = - \underbrace{\frac{L_{NN}}{T} q}_{} \bar{\nabla} \phi_e$$

$\uparrow$

$\bar{\nabla} \rho_e = 0 \qquad \sigma =$ conducibilità elettrica

$\rho_e = cost$

Eq. trasporto in campo esterno

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_N = \vec{\nabla}\cdot\left(\frac{L_{NN}}{T}\frac{\partial\mu}{\partial\rho_N}\vec{\nabla}\rho_N + \frac{L_{NN}}{T}\vec{\nabla}\phi\right) = \vec{\nabla}\cdot\left(D\vec{\nabla}\rho_N - \overset{\sim \rho_N}{\frac{L_{NN}}{T}}\vec{F}\right)$$

$$\vec{J}_N = -\frac{L_{NN}}{T}\frac{\partial\mu}{\partial\rho_N}\vec{\nabla}\rho_N - \frac{L_{NN}}{T}\vec{\nabla}\phi \qquad L_{NN}\sim\rho_N$$

$$\frac{\partial\rho_N}{\partial t} = \vec{\nabla}\cdot\left(D\vec{\nabla}\rho_N - \lambda\rho_N\vec{F}\right)$$

deriva – diffusione

cf. Smoluchowski

ξ

mobilità

diff. – drift

Es.: $T = \text{cost}$, diluito, equilibrio $\qquad \vec{J}_N = \vec{0}$

$$D\vec{\nabla}\rho_N = \lambda\rho_N(-\vec{\nabla}\phi) \rightarrow D\left(-\frac{1}{K_BT}\right)\cancel{\vec{\nabla}\phi}\exp(\ldots) = \lambda\exp(\ldots)(-\cancel{\vec{\nabla}\phi})$$

$$p_N \sim \rho_N \sim \exp\left(-\frac{\phi(\vec{r})}{K_BT}\right) \qquad \frac{D}{K_BT} = \lambda \qquad D = \frac{K_BT}{\xi} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\xi}$$