

Termodynamika procesów nieodwracalnych.

Termodynamika klasyczna - termostatyka - opis procesów odwracalnych.

Nie można na jej podstawie otrzymać wniosków dotyczących przebiegu w czasie procesów nieodwracalnych.

Przykłady procesów nieodwracalnych: wyrównywanie się temperatur, gęstości i różnicy potencjałów.

- 1) Dyfuzja w gazie polegająca na przenoszeniu materii w kierunku obszaru o mniejszej koncentracji n :

$$\vec{j}_D = -D \cdot \text{grad } n \quad \text{- prawo Ficka,}$$

\vec{j}_D - gęstość prądu cząstek,

$\vec{j}_D \cdot d\vec{A}$ - liczba cząstek dyfundujących w ciągu 1 sekundy przez element powierzchni $d\vec{A}$,

D - współczynnik dyfuzji, n - koncentracja cząstek.

- 2) $\vec{j}_Q = -\kappa \cdot \text{grad } T$ - **prawo Fouriera**

\vec{j}_Q - gęstość strumienia energii

κ - przewodność cieplna właściwa

- 3) $\vec{j}_e = -\sigma \cdot \text{grad } V$ - **prawo Ohma**

\vec{j}_e - gęstość prądu elektrycznego

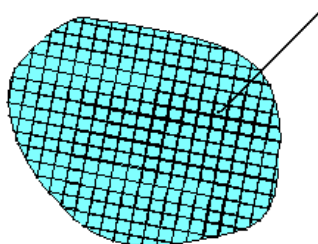
σ - przewodność elektryczna właściwa

Można pokazać, że te wszystkie zjawiska są opisywane za pomocą równania różniczkowego:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}, \quad k \text{ - stała charakterystyczna dla danej sytuacji fizycznej.}$$

W przyrodzie najczęściej mamy procesy złożone, w których występuje jednocześnie transport różnych wielkości fizycznych. Opis takich procesów został zapoczątkowany przez Larsa Onsagera.

Opis lokalny układu.



Mała część układu, zawiera jednak dostatecznie dużo cząstek aby można było określić dla niej parametry termodynamiczne.

Definiujemy:

$$u = \frac{U}{V},$$

energia wewnętrzna na jedn.objętości

$$s = \frac{S}{V}$$

entropia na jedn. objętości

Wartości tych parametrów zależą od położenia i czasu $u = u(x, y, z, t), \quad s = s(x, y, z, t).$

Zachodzą związki:

$$s = \rho \tilde{S}, \quad u = \rho \tilde{u},$$

gdzie $\tilde{S} = \frac{S}{m}$, ρ - gęstość materii.

Wprowadźmy \vec{j}_U - **gęstość strumienia energii**.

$\vec{j}_U \cdot d\vec{A}$ - ilość energii przepływającej w jednostce czasu przez element powierzchni $d\vec{A}$.

$$U = \int_V u \cdot dV$$

Zasadę zachowania energii można zapisać jako:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \int_V \frac{\partial u}{\partial t} dV = - \int_A \vec{j}_U d\vec{A} = - \int_V \text{div} \vec{j}_U dV$$

⇓

$$\frac{\partial u}{\partial t} = - \text{div} \vec{j}_U \quad \text{- lokalna zasada zachowania energii .}$$

Entropia nie spełnia zasad zachowania. Jeśli w izolowanym układzie zachodzą procesy nieodwracalne, to entropia rośnie:

$$dS = \underset{\uparrow}{dS_{zew}} + \underset{\uparrow}{dS_{wew}}$$

dopływ entropii z zewnątrz, generacja entropii w układzie.

Wprowadzając \vec{j}_S - gęstość strumienia entropii, można napisać:

$$\frac{\partial S_{zew}}{\partial t} = - \int_A \vec{j}_S d\vec{A}$$

Zakładamy, że w układzie istnieją źródła entropii o natężeniu θ :

$$\frac{\partial S_{wew}}{\partial t} = \int_V \theta dV$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\int \vec{j}_s d\vec{A} + \int_V \theta dV$$

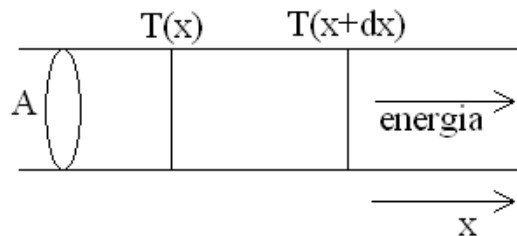
$$\int_V \frac{\partial s}{\partial t} dV = -\int_V \text{div} \vec{j}_s dV + \int_V \theta dV$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \theta - \text{div} \vec{j}_s$$

Jest to lokalne sformułowanie II zasady termodynamiki dla układów otwartych.

Dla wielu procesów można θ policzyć. Rozważmy przepływ ciepła w pręcie o izolowanych ściankach bocznych:



$T = T(x, t)$ - temperatura w punkcie x i chwili t

Przyjmijmy, że energia płynie w kierunku osi x tzn. $T(x, t) > T(x + dx, t)$.

Do wybranego elementu objętości $A dx$ wpływa ciepło (prawo Fouriera) z lewej strony:

$$dQ(x) = -\kappa A \frac{\partial T(x)}{\partial x} dt \quad (*)$$

a wypływa z prawej strony:

$$dQ(x + dx) = -\kappa A \frac{\partial T(x + dx)}{\partial x} dt \quad (**)$$

$dQ = dQ(x) - dQ(x + dx)$ - ciepło zużyte na nagrzanie rozważanego elementu pręta.

Z I zasady termodynamiki mamy:

$$dQ = dU = c_V \cdot \rho \cdot A \cdot dx \cdot dT \quad (***)$$

Pomijamy zmianę objętości: $dW = 0$. Możemy także zapisać:

$$T(x + dx) = T(x) + \frac{\partial T}{\partial x} dx$$

Z (*) i (**) otrzymujemy:

$$dQ = \kappa \cdot A \cdot dx \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dt$$

Porównując to wyrażenie z (***) otrzymujemy:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},$$

gdzie $K^2 = \frac{\kappa}{c_V \rho}$ - współczynnik przewodnictwa cieplnego.

Przy zadanych warunkach brzegowych i początkowych możemy znaleźć funkcję $T = T(x, t)$ spełniającą to równanie. Równanie to można uogólnić na trzy wymiary:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K^2 \nabla^2 T = K^2 \operatorname{div}(\operatorname{grad} T).$$

Nie będziemy się zajmować jego rozwiązywaniem w tym wykładzie.

Możemy napisać (pomijając pracę objętościową):

$$dQ = dU$$

zatem:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \kappa \cdot A \cdot dx \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \kappa \cdot A \cdot dx \cdot \operatorname{div}(\operatorname{grad}_x T).$$

Ponieważ:

$$u = \frac{U}{V} = \frac{U}{A dx}$$

więc dostajemy:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \kappa \cdot \operatorname{div}(\operatorname{grad}_x T).$$

Uogólniając to na trzy wymiary i korzystając ze wzoru Fouriera mamy:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_Q.$$

Napiszmy dla każdego elementu układu:

$$du = T ds$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{j}_Q$$

Z analizy wektorowej mamy tożsamość:

$$\operatorname{div}(\phi \cdot \vec{v}) = \phi \cdot \operatorname{div}(\vec{v}) + \vec{v} \cdot \operatorname{grad}(\phi)$$

Zatem:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(\frac{\vec{j}_Q}{T} \right) + \vec{j}_Q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) = -\operatorname{div} \vec{j}_s - \frac{\vec{j}_Q}{T^2} \operatorname{grad} T$$

Porównując to z II zasadą termodynamiki dla układów otwartych mamy:

$$\theta = -\frac{\vec{j}_Q}{T^2} \operatorname{grad} T = -\vec{j}_s \frac{\operatorname{grad} T}{T}$$

a ponieważ z prawa Fouriera:

$$\vec{j}_Q = -\kappa \cdot \text{grad}T,$$

więc ostatecznie:

$$\theta = \kappa \left(\frac{\text{grad}T}{T} \right)^2.$$

Widzimy więc, że produkcja entropii ma miejsce, gdy $|\text{grad} T| > 0$ (gdy jest różnica temperatur).

Wprowadźmy za Onsagerem:

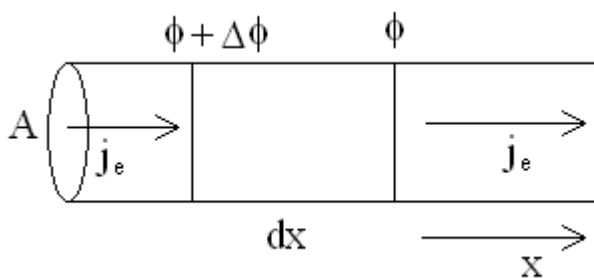
$$\vec{X}_Q = -\frac{1}{T} \text{grad}T \quad \text{- siła termodynamiczna.}$$

Wtedy można napisać:

$$\vec{j}_S = \kappa \vec{X}_Q, \quad \vec{j}_Q = \kappa \cdot T \cdot \vec{X}_Q$$

$$T\theta = \vec{j}_Q \cdot \vec{X}_Q$$

Rozważmy przepływ prądu w przewodniku:



$$I = \text{const}$$

$$I = \vec{j}_e \cdot \vec{A}$$

$$U = \text{const}$$

$$S = \text{const}$$

$$dQ = dW = [\phi(x + dx) - \phi(x)] \cdot de = d\phi \cdot de,$$

gdzie ϕ jest potencjałem elektrycznym.

Poprzednio pokazaliśmy, że:

$$dS_{\text{wew}} = dS - \frac{dQ}{T} = -\frac{dW}{T},$$

$$\frac{\partial S_{\text{wew}}}{\partial t} = \int_V \theta dV,$$

stąd otrzymujemy:

$$\theta = \frac{1}{V} \frac{dS_{\text{wew}}}{dt} = \frac{1}{TA} \left(\frac{\partial e}{\partial t} \right) \left(-\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = -\frac{1}{T} j_e \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

Uogólniając ten wynik na trzy wymiary:

$$T\theta = -\vec{j}_e \cdot \text{grad}\phi,$$

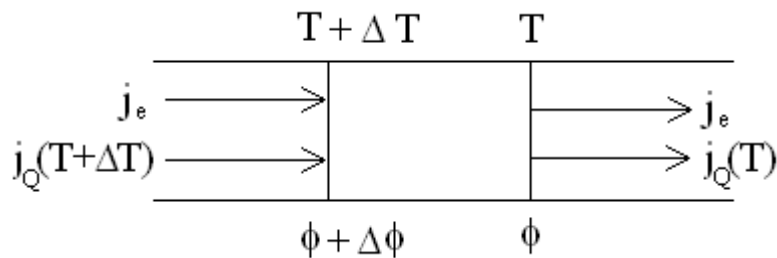
wprowadzając „siłę termodynamiczną”:

$$\vec{X}_e = -\text{grad}\phi,$$

można napisać:

$$T\theta = \vec{j}_e \cdot \vec{X}_e$$

Jeśli w przewodniku występują jednocześnie gradient temperatury i gradient potencjału, to przepływ ciepła i transport ładunku są ze sobą związane:



Możemy taką sytuację opisać za pomocą fenomenologicznego równania:

$$\vec{j}_i = \sum_{k=1}^m L_{ik} \vec{X}_k,$$

gdzie L_{ik} są to **współczynniki kinetyczne**, a \vec{X}_k - siły termodynamiczne.

Produkcję entropii można wtedy zapisać:

$$\theta = \frac{1}{T} \sum_i \sum_k L_{ik} \vec{X}_i \cdot \vec{X}_k$$

Onsager udowodnił, że:

$$L_{ik} = L_{ki}$$

Jest to zasada symetrii dla współczynników kinetycznych dla układów, których opis nie wymaga pseudowektorów (nie ma pola magnetycznego itp.).

W obecności pola magnetycznego:

$$L_{ik}(\vec{B}) = -L_{ki}(-\vec{B}).$$

Rozważmy przykład z rysunku powyżej:

$$j_Q = L_{11} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} + L_{12} \frac{d\phi}{dx} \quad (*)$$

$$j_e = L_{21} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} + L_{22} \frac{d\phi}{dx} \quad (**)$$

Założmy, że w pręcie nie płynie prąd: $j_e=0$.

Można to osiągnąć przykładając zewnętrzne napięcie, wtedy:

$$\left(\frac{d\phi}{dT}\right)_{I=0} = -\frac{L_{21}}{TL_{22}} = -\alpha \quad (***)$$

Ciepło Peltiera Π - ilość ciepła wydzielającego się na złączu przy przepływie jednostkowego prądu przy $T=\text{const}$.

$$\left(\frac{j_Q}{j_e}\right)_{dT=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \Pi$$

Korzystając z zasady Onsagera

($L_{12}=L_{21}$) otrzymujemy:

$$\alpha = \frac{\Pi}{T} \text{ - wzór Thompsona.}$$

Rozważmy przewodnictwo ciepła w pręcie w stanie stacjonarnym przy $I=0$.

Mnożąc (*) przez dx/dT otrzymujemy:

$$\frac{dx}{dT} = -\kappa = L_{11} \frac{1}{T} + L_{12} \frac{d\phi}{dT}$$

Korzystając z zasady Onsagera i równania (***) dostajemy:

$$\kappa T = \frac{(L_{12})^2 - L_{11}L_{22}}{L_{22}}$$

Natomiast przy $dT/dx=0$ z prawa Ohma otrzymujemy, że $L_{22}=-\sigma$.

Można więc wyrazić trzy niezależne współczynniki kinetyczne L_{11}, L_{21}, L_{22} przez trzy mierzalne wielkości fizyczne:

$$L_{22} = -\sigma, \quad L_{12} = -\Pi\sigma, \quad L_{11} = \Pi^2\sigma - \kappa T.$$