

Fizyka Statystyczna Stanów Nierównowagi

Wykład 1

Janusz Hołyst, Wydział Fizyki PW

13 października 2003

Streszczenie

Dlaczego trzeba zrozumieć termodynamikę nierównowagową? Co to są siły termodynamiczne? Jak można obliczyć przepływy i produkcję entropii?

1 Wprowadzenie

1.1 Literatura:

1. J. Werle, *Termodynamika Fenomenologiczna*, PWN, 1957
2. K. Zalewski, Wykłady z mechaniki i termodynamiki statystycznej dla chemików, PWN, 1982
3. D. Kondepudi, I. Prigogine (laurat Nagrody Nobla), *Modern Thermodynamics, From Heat Engines to Dissipative Structures*, J. Willey and Sons, 1998
4. W. Ebeling, A. Engel, R. Feistel, *Physik der Evolutionsprozesse*, Akademie Verlag, 1990.

1.2 Trochę refleksji

Nasze bezpośrednie obserwacje otoczenia, jak również historia Świata (zarówno ta liczona miliardami, jak i ta liczona tysiącami lat) wskazują na istnienie pewnego kierunku zachodzących zmian. Ten kierunek nazywamy *strzałką czasu*. Ciepło przepływa od ciał cieplejszych do ciał chłodniejszych - aż do wyrównania temperatur. Atomy lub cząstki dyfundują od obszarów o większej do obszarów o mniejszej gęstości - aż do wyrównania gęstości. Reakcje chemiczne zachodzą aż do momentu wytworzenia równowagi w mieszaninie związków, prąd elektryczny płynie aż do momentu wyrównania potencjałów elektrycznych. Procesy

*Przepisała w LATEX-u: naja@disgust.wariaci.net

te rozumiemy jako dążenie układów do *równowagi*. Jednocześnie obserwujemy procesy bardziej *złożone*, w których strzałka czasu też istnieje, ale procesy te zachodzą przez pewien okres poza stanem równowagi. Przykładami są zarówno zjawiska/obiekty fizyczne, takie jak wiry czy światło lasera, jak obiekty biologiczne a nawet układy społeczno-ekonomiczne. Komórki roślin i zwierząt rodzą się, *żyją* i giną; rodzą się, *żyją* i umierają całe organizmy; powstają, *trwają* i giną gatunki roślin i zwierząt, technologie, kultury i cywilizacje. Ciągłej ewolucji podlega (a więc jest poza stanem równowagi) ludzki genom, język oraz Internet. Staramy się zrozumieć ewolucję Wszechświata i ewolucję życia na Ziemi. Dlatego warto zapoznać się z uniwersalnymi opisami i prawami procesów *nierównowagowych*, których dostarcza termodynamika.

1.3 Entropia termodynamiczna

Entropia (najprostsza definicja: ekstensywna wielkość termodynamiczna sprawiająca dużo kłopotów studentom... i wykładowcom -;)) jest podstawową wielkością opisującą nierównowagowe procesy termodynamiczne. Infinitesimalne zmiany entropii układu można podzielić na

- zmiany $d_e S$ związane z transportem ciepła i masy między układem i *otoczeniem* (indeks e pochodzi od *environment*)
- zmiany $d_i S$ zachodzące w wyniku procesów *nieodwracalnych* wewnątrz układu (indeks i pochodzi od *irreversible* lub *interior*).

Transport entropii między układem a otoczeniem możemy zapisać jako

$$d_e S = \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

gdzie dQ - ciepło przepływające między układem a otoczeniem, T - temperatura bezwzględna. Istotne jest, że wielkość $d_e S$ może być zarówno dodatnia jak i ujemna. Później wykażemy, że nieodwracalne zmiany entropii wewnątrz układu można zapisać jako

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k \quad (2)$$

gdzie F_k oznacza siłę termodynamiczną sprzężoną z ekstensywną zmienną termodynamiczną X_k . Z drugiej zasady termodynamiki wynika, że

$$d_i S \geq 0. \quad (3)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k \frac{dX_k}{dt} \geq 0. \quad (4)$$

Pamiętając o tym, że zmiany energii wewnętrznej układu mogą być zapisane jako

$$dU = TdQ - pdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad (5)$$

gdzie $dQ = Td_eS$, N_k jest ilością cząstek rodzaju k , μ_k jest potencjałem chemicznym takich cząstek, otrzymujemy

$$d_eS = \frac{dU + pdV - \sum_k \mu_k dN_k}{T}. \quad (6)$$

Z ostatniego równania wynika, że układy termodynamiczne można podzielić na:

- układy izolowane:

$$d_eS = 0, \quad d_iS \geq 0 \quad (7)$$

- układy zamknięte:

$$d_eS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \neq 0, \quad d_iS \geq 0 \quad (8)$$

- układy otwarte:

$$d_eS = \frac{dU + pdV}{T} + d_eS_m \neq 0, \quad d_iS \geq 0 \quad (9)$$

gdzie

$$d_eS_m = -\frac{\sum_k \mu_k dN_k}{T} \neq \quad (10)$$

jest ilością entropii wymienianej między układem a otoczeniem poprzez transport masy.

Jeżeli proces jest odwracalny, to mała zmiana parametrów procesu spowoduje zmianę kierunku tego procesu na przeciwny. Procesy odwracalne mogą więc zachodzić tylko w otoczeniu położenia równowagi. Również procesy nieodwracalne mogą zachodzić w okolicy położenia równowagi, ale tylko w jedną stronę - zmiana entropii w tych procesach jest zawsze ≥ 0 .

Przykład 1. Przepływ ciepła między układami (1) i (2), gdzie układ (1) ma temperaturę niższą od temperatury układu (2): $T_1 < T_2$. Oczywiście ciepło przepływa od układu (2) do układu (1) więc oznaczając przez $dQ_1 = dQ > 0$ ciepło dostarczane do układu (1) a przez $dQ_2 = -dQ < 0$ ciepło odbierane od układu (2) możemy zapisać produkcję entropii w sumie układów (1) i (2) jako sumę zmian entropii obu układów

$$d_iS = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = dQ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (11)$$

Łatwo sprawdzić, że $d_iS > 0$. Wprowadzając oznaczenia:

$$dX_Q = dQ, \quad F_Q = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (12)$$

otrzymujemy produkcję entropii w nieodwracalnym procesie związanym z wyrównaniem się temperatur w układzie jako iloczyn dQ i siły termodynamicznej F_Q :

$d_i S = F_Q dQ$ Zwróćmy uwagę, że siła termodynamiczna F_Q jest proporcjonalna do różnicy temperatur $\Delta T = T_2 - T_1$. W stanie równowagi termodynamicznej $\Delta T = 0$, siła termodynamiczna znika (z prawa Fouriera przepływu ciepła wynika, że znika wtedy również dQ) i produkcja entropii wynosi zero.

Przykład 2. Rozprężanie gazu między różnymi ciśnieniami, $p_1 > p_2$

$$dX_V = dV_1, \quad F_{V1} = \frac{p_1 - p_2}{T} \quad (13)$$

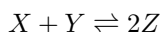
$$d_i S = dV_1 F_{V1} = dV_1 \frac{p_1 - p_2}{T} > 0 \quad (14)$$

Przykład 3. Proces dyfuzji cząstek, $\mu_1 > \mu_2$ gdzie μ - potencjały chemiczne.

$$dX_N = dN_1, \quad F_N = \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \quad (15)$$

$$dN_1 > 0, \quad F_N > 0$$

Przykład 4. Nieodwracalne reakcje chemiczne.



$$dN_X = -1d\xi$$

$$dN_Y = -1d\xi$$

$$dN_Z = 2d\xi$$

gdzie ξ jest stałą postępu reakcji. Afiniczność (powinowactwo) reakcji: $A = \mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z = -\sum_i \nu_i \mu_i$

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} > 0, \quad \frac{A}{T} = F_\xi \quad (16)$$

$$A > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\xi}{dt} > 0 \quad (17)$$

Reakcja przestaje zachodzić gdy $A \rightarrow 0$. Gdy jest kilka **sprzężonych** reakcji, to:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A_1}{T} \frac{d\xi_1}{dt} + \frac{A_2}{T} \frac{d\xi_2}{dt} \geq 0 \quad (18)$$

Zachodzić może wtedy przypadek:

$$\frac{A_1}{T} \frac{d\xi_1}{dt} < 0, \quad \frac{A_2}{T} \frac{d\xi_2}{dt} > 0 \quad (19)$$

czyli entropia jest zmniejszana w jednej reakcji ale rośnie w drugiej reakcji.

Uwaga: Dla organizmów żywych mamy stałą produkcję entropii (tworzenie się struktury wewnętrznej organizmu oznacza zmniejszanie entropii) ale układ nie dochodzi do równowagi termodynamicznej (śmierć), gdyż stale oddziałuje z otoczeniem, z którego pobiera ale i do którego *oddaje* entropię. Strumień entropii wypływającej jest większy niż strumień entropii wpływającej do organizmu. Podobnie jest dla społeczeństwa, organizacji, państwa (hipoteza).