AZ IRREVERZIBILIS TERMODINAMIKA ALAPJAI

MATEMATIKAI ISMÉTLÉS

Skalárok és vektorok differenciálszámítása

1. Egyváltozós (skalár-skalár) függvény differenciálhányadosa: skalár

$$\frac{d}{dt}x = \frac{dx}{dt} = \lim_{t \to t_0} \frac{x - x_0}{t - t_0} = \lim_{t \to t_0} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \dot{x}(t) = v_x(t)$$

2. Többváltozós (skalár-vektor) függvény parciális differenciálhányadosa: skalár

$$F_x = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y,z}$$

3. Többváltozós (skalár-vektor) függvény gradiense: vektor

$$\nabla \mathrm{U} = \mathrm{grad}\,U = \left(\frac{\partial}{\partial x},\ \frac{\partial}{\partial y},\ \frac{\partial}{\partial z}\right)\big(U(x, y, z)\big) = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y,z} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_{x,z} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_{x,z} \end{pmatrix}$$

4. Vektor-skalár függvény differenciálhányadosa: vektor

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \begin{pmatrix} \frac{dx}{dt} \\ \frac{dy}{dt} \\ \frac{dz}{dt} \end{pmatrix}$$

5. Vektor-vektor függvény divergenciája: skalár

$$\nabla \mathbf{J}_Q = div\mathbf{J}_Q = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\partial}{\partial z} \right) \begin{pmatrix} J_{Q,x} \\ J_{Q,y} \\ J_{Q,z} \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial J_{Q,x}}{\partial x} \right)_{y,z} + \left(\frac{\partial J_{Q,y}}{\partial y} \right)_{y,z} + \left(\frac{\partial J_{Q,z}}{\partial z} \right)_{y,z}$$

6. A Laplace operátor: $\nabla^2 = \nabla\nabla$.

$$\nabla\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\partial}{\partial z} \right) \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Hatása egy skalár-vektor függvényre: skalár

$$\nabla^2 c(x, y, z) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) c(x, y, z) = \frac{\partial^2 c(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c(x, y, z)}{\partial z^2}$$

Hatása vektor-vektor függvényre is értelmezhető!

7. Vektor-vektor függvények rotációja …

BEVEZETÉS

Általános fogalmak ismétlése

Reverzibilis folyamatok: olyan folyamatok, melyek során a termodinamikai rendszer és környezete entrópiájának összege csak elhanyagolható mértékben növekszik. Ebben az esetben a folyamat visszafordítható úgy, hogy a rendszer eredeti kiindulási helyzetét visszaállítjuk anélkül, hogy a rendszer környezetének bármely kezdeti tulajdonságát (legfőképpen az entrópiáját) megváltoztattuk volna.

A reverzibilis folyamat egy kvázi-statikus folyamat, amely végtelenül sűrűn egymást követő egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül zajlik. Idealizált folyamat.

Irreverzibilis folyamatok: …

Példa 1. Reverzibilis munka vs. irreverzibilis munka.

„A rendszer által végzett reverzibilis munka maximális, a rendszeren végzett reverzibilis munka minimális!"

Példa 2. Hő reverzibilis vs. irreverzibilis folyamatokban

„Reverzibilis folyamatban a rendszer által felvett hő nagyobb mint az irreverzibilis esetben, illetve a rendszer által leadott hő kisebb mint az irreverzibilis esetben."

Példa 3. kémiai reakciók

Reverzibilis folyamatok → irreverzibilis folyamatok átmenet?

Két korlátozott eset:

a. kezdeti egyensúlyi és végső egyensúlyi állapot tanulmányozása, a teljes folyamatra következtetés
b. végtelenül lassú folyamatok esetén feltételezzük, hogy a folyamat kvázistatikus állapotok sokaságán keresztül zajlik le.

Reverzibilis folyamatok semmit nem mondanak a folyamatok időbeliségéről, temporális jellegéről.

Irreverzibilis termodinamika fogalma

Termodinamika kiterjesztése a folyamatok időbeliségének leírására.

Alapjai:

a. egyensúlyi termodinamika
b. a fizikai törvények időbeli szimmetriája:
   A fizika törvényei változatlanok maradnak, ha a törvények időbeli változóját t-t kicseréljük $-t$-re (és a B_e mágneses teret $-B_e$-re).

Eredete:

- 1931 Lars Onsager termodinamikai elmélete, Onsager-féle reciprocitási törvény
- 50-es évek: Ryogo Kubo statisztikus mechanikai elmélete, fluktuáció-disszipáció elmélet, lineáris válaszelmélet

Az elmélet határesetként magába foglalja az egyensúlyi termodinamikát is! (Általános elméletek jellemzője … lásd kvantummechanika-klasszikus mechanika, relativitás elmélet – klasszikus mechanika, stb.)

AZ IRREVERZIBILIS TERMODINAMIKAI ELMÉLET

Általánosított erők és fluxusok

Két paraméter típus szükséges az irreverzibilis folyamatok leírásához:

1. a folyamatot indító (és fenntartó) általánosított erő
2. a folyamatban változó paraméter, mely az erő hatására változik

Folytonos rendszerek – diszkrét modell

Vegyünk egy rendszert, mely két alrendszerből áll, s az alrendszerekben legyen egy extenzív mennyiség (X_k) értéke $X_{k,1}$ és $X_{k,2}$. A mennyiségek összege a teljes rendszerben állandó, azaz $X_{k,1} + X_{k,2} = X_{k,össz}$, állandó.

A két alrendszerbeli mennyiség egyensúlyi értékét a

$$\left(\frac{\partial S_{összes}}{\partial X_{k,1}}\right)_{X_{k,össz}} = \left(\frac{\partial (S_1 + S_2)}{\partial X_{k,1}}\right) = \frac{\partial S_1}{\partial X_{k,1}} + \frac{\partial S_2}{\partial X_{k,1}} = \frac{\partial S_1}{\partial X_{k,1}} - \frac{\partial S_2}{\partial X_{k,2}} = F_{k,1} - F_{k,2} = F_{ált}$$

egyenlet határozza meg. A $\left(\frac{\partial S_{összes}}{\partial X_{k,1}}\right)_{X_{k,össz}}$ mennyiség az általánosított erő, a két alrendszer megfelelő intenzív mennyiségeinek különbsége. Ez az erő hajtja a folyamatot, míg egyensúlyban értéke nulla.

Ha a választott X_k extenzív mennyiségünk a belső energia, és a két alrendszert diatermális fal választja el egymástól, akkor az általánosított erő:

$$F_{ált} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

Az inverz hőmérsékletek különbsége a belső energia változását, transzportját indítja el az alrendszerek között hőcsere formájában.

Honnan jön az általánosított erő formája? Az egyensúlyi termodinamikai formalizmusunkból! Emlékezzünk a fundamentális egyenleteinkre az energia reprezentációban

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_\mathrm{i}\mathrm{d}n_i + \phi dq$$

és az entrópia reprezentációban:

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V - \sum_i \frac{\mu_\mathrm{i}}{T}\mathrm{d}n_i - \frac{\phi}{T}dq \ .$$

A teljes differenciálból a megfelelő egyenleteink:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n,q}, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n,q}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j,q}, \qquad \phi = \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{S,V,n_i},$$

valamint

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n,q}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n,q}, \quad -\frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_j,q}, \qquad -\frac{\phi}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_{U,V,n}$$

Hogyan jellemezzük a rendszer válaszát az általánosított erő megjelenésére? Az általánosított erő egy extenzív mennyiség (helybeli és időbeli) változását, transzportját indítja el. Ezt az extenzív mennyiség fluxusával jellemezzük:

$$J_k = \frac{\partial X_k}{\partial t} \ .$$

Az entrópiatermelés sebessége

Az erők és fluxusok felismerésére praktikus az entrópia reprezentációs alak idő szerinti differenciál hányadosát használni, mely az entrópiatermelés sebességét adja meg!

$$\frac{\mathrm{d}S}{dt} = \sum_k \frac{\partial S}{\partial X_{k,1}} \cdot \frac{dX_{k,1}}{dt} .$$

Az entrópiatermelés sebessége tehát a fluxusoknak és a fluxusokat létrehozó általánosított erők szorzatainak összege.

Általánosítsuk a kezelést folytonos rendszerekre!

Problémák:

1. Az általánosított erők azonosítása nem triviális. Ebben az entrópiatermelés sebességének egyenlete segít majd.

2. Az általános tárgyalás három dimenziós térre vonatkozik. A fluxusok most már vektorok! Szigorú értelemben egységnyi felületre szokás a fluxusokat vonatkoztatni! Nevük fluxus sűrűség. Így

   $$\mathbf{J}_\mathrm{k}=(J_\mathrm{kx}, J_\mathrm{ky}, J_\mathrm{kz}),$$

   ahol

   $$J_{kx} = \frac{1}{A}\left(\frac{\partial X_k}{\partial t}\right)^{(x)}_{x,y,z} .$$

3. Hogyan definiáljuk az entrópiát egy nem-egyensúlyi rendszerben? Az entrópia változóktól való függését tekintsük azonosnak az egyensúlyi függéssel, vagyis nem-egyensúlyi rendszerre is tételezzük fel az entrópia egyensúlyra definiált fundamentális egyenletének fennállását! (Tulajdonképpen ez a feltételezés azt jelenti, hogy lokálisan, mikroszkopikusan kicsi egységeiben a rendszernek egyensúly áll fenn …)

Ekkor a lokális entrópia lokális paraméterek melletti $S(X_0,X_1,X_2, \ldots)$ függését figyelembe véve továbbra is fennáll az entrópia fundamentális egyenlete:

$$\mathrm{d}S = \sum_k F_k dX_k ,$$

vagy egységnyi térfogatra

$$\mathrm{d}s = \sum_k F_k dx_k .$$

A fundamentális egyenlet segítségével, valamint azzal az ismerettel, hogy egy kicsiny lokális régió entrópia változási sebessége egyenlő a lokálisan képződött entrópiatermelés sebességének és a lokális régióba be- vagy kilépő entrópia sebességének összegével, levezethető a folytonos rendszerek entrópiatermelésének sebessége!

A levezetés szép, ezért, bár csak az eredmény érdekes, leírjuk a fejezet végén!

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = \sum_k \nabla F_k \mathbf{J}_k .$$

Azaz, míg diszkrét rendszerekben az általánosított erő az entrópia reprezentációbeli intenzív paraméterek különbségeként adódott, folytonos rendszerekben ez az intenzív paraméterek gradiense.

Ha tehát J_{0z} jelöli az energia transzport z irányú fluxus sűrűségének komponensét, akkor az általánosított erő a

$$F_{ált,z} = \nabla_z \left(\frac{1}{T} \right)$$

összefüggéssel adható meg.

A fluxusok és az erők kapcsolata

Mitől függ egy extenzív mennyiség fluxusa?

1. A lokális állapotjelzőktől és a
2. lokális általánosított erőktől.

Fontos feltételezés: csak ezen változók pillanatnyi értékétől, azaz a rendszereknek nincs „memóriája”.

Tehát (elhanyagolva az irányfüggést):

$$J_k = J_k(F_{ált,1}, F_{ált,2}, ..., F_1, F_2, ...).$$

Fontos megjegyzés: a *k*-ik extenzív mennyiség transzportját az összes intenzív mennyiség szerinti általánosított erő befolyásolja!

Fejtsük sorba a *k*-ik extenzív mennyiség fluxusát az általánosított erők szerint!

$$J_k = \sum_j L_{jk} F_{ált,j} + \frac{1}{2}\sum_{i,j} L_{ijk} F_{ált,i} F_{ált,j} + ...,$$

ahol

$$L_{jk} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial F_{ált,j}}\right)_0 \text{ és } L_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial F_{ált,j} \partial F_{ált,j}}\right)_0.$$

Nagyon sok fizikai folyamat leírható a lineáris rezsimben, azaz ahol

$$J_k = \sum_j L_{jk} F_{ált,j}.$$

Behelyettesítve az általánosított erők intenzív paraméterekből származtatott alakját:

$$J_k = \sum_j L_{jk} \nabla F_j.$$

Ez az egyenlet a transzport folyamatokra vonatkozó Onsager-féle lineáris összefüggés.

A lineáris koefficienseket vezetési együtthatónak, vagy transzport-koefficiensnek is nevezzük. A lineáris koefficiensekre felírható az Onsager-féle reciprocitási reláció is, mely szerint:

$$L_{jk} = L_{kj} \, .$$

Ha tehát csak annak az egyetlen általánosított erőnek van jelentős hatása, mely a megfelelő extenzív mennyiség transzportjáért felelős, akkor az Onsager-féle lineáris reláció leegyszerűsödik a következő formára:

$$J_k = L_{kk} \nabla F_k \, .$$

Ha a transzport-folyamat létrejöttében másik termodinamikai hajtóerő vesz részt, akkor kereszteffektus(ok)ról beszélünk. Példákat mindjárt látunk.

Az Onsager-relációk és a fenomenologikus transzportegyenletek kapcsolata

A belső energia transzportja esetén tehát az Onsager egyenlet formája a következő lesz:

$$\frac{1}{A}\frac{dU}{dt} = L_{UU}\nabla\left(\frac{1}{T}\right).$$

Ha a rendszerben a munka zérus, azaz dw=0, akkor dQ=dU. Tudjuk azt is, hogy

$$\nabla\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}\nabla T\,.$$

Behelyettesítve ezt a két egyenletet a belső energia transzportjára vonatkozó egyenletbe kapjuk:

$$\frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{T^2}L_{UU}\nabla T\,.$$

Ha felhasználjuk a

$$\frac{1}{T^2}L_{UU} = \lambda$$

jelölést, akkor egyenletünkben ráismerhetünk a hővezetésre vonatkozó fenomenologikus úton felfedezett Fourier-törvényre.

A Fourier törvény:

$$\frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} = -\lambda\nabla T\,.$$

A Fourier-törvény transzport-koefficiensét hővezetési együtthatónak nevezzük.

Hasonló kapcsolat található az összes fenomenologikus transzportegyenletre!

Az áramló folyadékok dinamikájának fogalmai: megmaradó mennyiségek

- változók (nyomás, sűrűség, energia, hőmérséklet) a hely és az idő függvényei
- a rendszerek folytonosak (molekuláris szerkezetet elhanyagoljuk)

Kiindulási pont: megmaradási törvények (energia, tömeg, impulzus).
Általános alakjuk: folytonossági egyenletek.

- Legyen Q egy megmaradó mennyiség.

- V térfogatban egy adott időpillanatban a teljes Q mennyisége

$$Q(t) = \int_V d\mathbf{r}\rho_Q(\mathbf{r},t)\,,$$

ahol $\rho_Q(\mathbf{r},t)$ a Q mennyiség lokális sűrűsége.

- Q változási sebessége a V térfogatban:

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \int_V d\mathbf{r}\frac{\partial}{\partial t}\rho_Q(\mathbf{r},t)$$

- Hogyan változhat Q az időben a V térfogatban? Ha a V térfogatba be- és kiáramló Q mennyisége eltér.

- A változás sebessége egy felületi integrállal adható meg:

$$\frac{dQ(t)}{dt} = -\int_A d\mathbf{s}\mathbf{J}_Q(\mathbf{r},t)$$

ahol d**s** egy elemi felületelem, **J** pedig a Q mennyiség fluxusa.

- A felületi integrál térfogati integrállá alakítható a Gauss-tétel segítségével:

$$\int_A d\mathbf{s}\mathbf{J}_Q(\mathbf{r},t) = \int_V d\mathbf{r}\nabla\mathbf{J}_Q(\mathbf{r},t)$$

- Ebből tehát:

$$\int_V d\mathbf{r}\frac{\partial}{\partial t}\rho_Q(\mathbf{r},t) = -\int_V d\mathbf{r}\nabla\mathbf{J}_Q(\mathbf{r},t)\,.$$

- Az integranduszra is igaz az egyenlőség:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_Q(\mathbf{r},t) = -\nabla\mathbf{J}_Q(\mathbf{r},t)\,.$$

- Ez az egyenlet az általános folytonossági egyenlet! Az egyenlet igaz nyugalomban lévő és áramló folyadékokra is. A tárgyalás természetesen bonyolultabb áramló folyadékok esetén.

- Például megmutatható, hogy nyugalomban lévő folyadékokra a folyadék egy *k*-ik komponensének tömegére is igaz az előző egyenlet:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_m^k(\mathbf{r},t) = -\nabla\mathbf{J}_m^k(\mathbf{r},t)\,.$$

- Hasonlóképpen az impulzus megmaradás törvényének folytonossági egyenlete kapcsolatba hozható hidrodinamika alapegyenletével, a Navier-Stokes egyenlettel.

- Hasonlóképpen az energia megmaradás törvényének folytonossági egyenlete kapcsolatba hozható a hővezetés alapegyenletével, a Fourier egyenlettel.

Az áramló folyadékok dinamikájának fogalmai: alkalmazás az irreverzibilis termodinamikában (csak érdeklődő hallgatóknak)

- Mi a helyzet nem megmaradó mennyiségek esetén, mint például az entrópia? Megjelenik egy forrástag!

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \int_V d\mathbf{r}\dot{\rho}_Q - \int_V d\mathbf{r}\nabla\mathbf{J}_Q(\mathbf{r},t)$$

ahol $\dot{\rho}_Q$ az időegység alatt térfogategységben termelt Q mennyiség (entrópia).

- Így a folytonossági egyenlet alakja a következő lesz:

$$\dot{\rho}_Q(\mathbf{r},t) = \frac{\partial}{\partial t}\rho_Q(\mathbf{r},t) + \nabla\mathbf{J}_Q(\mathbf{r},t).$$

- Megmaradó mennyiségekre:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t}\rho_k(\mathbf{r},t) + \nabla\mathbf{J}_k(\mathbf{r},t)$$

- Az entrópia esetén:

$$\dot{s}(\mathbf{r},t) = \frac{\partial}{\partial t}s(\mathbf{r},t) + \nabla\mathbf{J}_S(\mathbf{r},t)$$

- Az entrópia fluxusát definiáljuk az X_k megmaradó, extenzív paraméterek fluxusával:

$$\mathbf{J}_S(\mathbf{r},t) = \sum_k F_k\mathbf{J}_k(\mathbf{r},t)$$

- A $\frac{\partial}{\partial t}s(\mathbf{r},t)$ tag pedig könnyen írható az előzőekből:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_k F_k\frac{\partial x_k}{\partial t}$$

- Az entrópia mérlegegyenlete így:

$$\dot{s}(\mathbf{r},t) = \sum_k F_k \frac{\partial x_k}{\partial t} + \nabla \sum_k F_k \mathbf{J}_k(\mathbf{r},t)$$

- A div operátor kifejtésével:

$$\dot{s}(\mathbf{r},t) = \sum_k F_k \frac{\partial x_k}{\partial t} + \sum_k F_k \nabla \mathbf{J}_k(\mathbf{r},t) + \sum_k \nabla F_k \mathbf{J}_k(\mathbf{r},t)$$

azaz

$$\dot{s}(\mathbf{r},t) = \sum_k F_k \left[\frac{\partial x_k}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_k(\mathbf{r},t) \right] + \sum_k \nabla F_k \mathbf{J}_k(\mathbf{r},t) \, .$$

- Mivel a jobb oldal első tagjában a szögletes zárójelen belüli rész nullát ad:

$$\dot{s}(\mathbf{r},t) = \sum_k \nabla F_k \mathbf{J}_k(\mathbf{r},t)$$