

EQUILIBRIO TERMODINAMICO LOCALE

Contents

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Variabili termodinamiche locali | 2 |
| 2 | Quantità di moto | 3 |
| 3 | Variabile intensiva coniugata alla quantità di moto | 4 |
| 4 | Densità delle variabili estensive | 6 |
| 5 | Equilibrio termodinamico locale | 7 |
| 6 | Regime idrodinamico | 10 |
| 7 | Gas e liquidi | 13 |

1 Variabili termodinamiche locali

Passiamo ora alla descrizione dei sistemi macroscopici fuori dall'equilibrio che, su scala macroscopica, possono essere visti come mezzi continui, a partire dall'espressione delle variabili estensive Y adatte a tale situazione. Per brevità, la possibile dipendenza dal tempo delle variabili termodinamiche non sarà menzionata in questa sezione.

Il punto di partenza quando si tratta un sistema non omogeneo macroscopico è quello di dividerlo (mentalmente) in piccole celle di dimensioni fissate, ma non necessariamente universali, che soddisfano due condizioni:

- (1) ogni cella può essere significativamente trattata come un sistema termodinamico per conto suo, cioè ogni cella deve essere abbastanza grande che le fluttuazione relative delle grandezze termodinamiche usuali calcolate nella cella sono trascurabili;
- (2) le proprietà termodinamiche variano di poco sulla scala delle celle, vale a dire, le celle non possono essere troppo grandi, in modo che

(approssimativamente) valga una condizione di omogeneità dentro ciascuna cella.

Sotto queste ipotesi, si possono definire variabili termodinamiche locali, corrispondenti ai valori assunti in ciascuna cella, marcata dalla sua posizione spaziale \mathbf{r} , dai parametri estensivi: $U(\mathbf{r}), N_k(\mathbf{r}), \dots$. Poiché la dimensione di ciascuna cella è fisicamente irrilevante fintanto che soddisfa le due condizioni suddette, non vi è alcuna variabile locale corrispondente al volume V , che entra solo in gioco come dominio su cui \mathbf{r} assume i valori.

Promuovendo \mathbf{r} ad una variabile continua, questi parametri termodinamici locali diventano campi, che saranno collettivamente essere indicati come $Y = Y(\mathbf{r}) = (Y_1(\mathbf{r}), Y_2(\mathbf{r}), \dots)$.

2 Quantità di moto

Poiché la separazione tra le celle è irrilevante, nulla impedisce alla materia di scorrere da una cella a quelle vicine; sono quindi richiesti ulteriori parametri estensivi per descrivere questo movimento, vale a dire le tre

componenti della *quantità di moto totale* $P(\mathbf{r})$ delle particelle in ciascuna cella. Per un sistema isolato, la quantità di moto totale è una quantità conservata, come lo sono l'energia e (in assenza di reazioni chimiche) i numeri delle particelle. Così la quantità di moto è sullo stesso piano dell'energia e del numero di particelle. Si osservi che, ovviamente, i valori effettivi della quantità di moto $P(\mathbf{r})$ *dipendono dal sistema di riferimento* scelto per descrivere il sistema.

3 Variabile intensiva coniugata alla quantità di moto

Anche se un sistema in equilibrio termodinamico globale è a maggior ragione in equilibrio meccanico, si potrebbe anche aggiungere la sua quantità di moto totale P alla lista dei suoi parametri caratteristici — anche se questo è inutile. L'unico interesse a far questo è che ci permette di trovare il parametro coniugato intensivo della quantità di moto.

L'entropia di un sistema di massa M non cambia se è a riposo (energia $E = U$, entropia $S(U, \mathbf{P} = 0) = S_0(U)$) o in moto collettivo con quantità di moto P , nel qual caso la sua energia diventa $E = U + P^2/2M$ e la sua

entropia $S(U, \mathbf{P})$), in modo che

$$S(E, \mathbf{P}) = S_0 \left(E - \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \right) \quad (1)$$

Differenziando questa identità rispetto alla quantità di moto \mathbf{P} , si arriva alla variabile coniugata

$$\mathbf{F}_P = \frac{\partial S}{\partial \mathbf{P}} = -\frac{\mathbf{P}}{M} \frac{\partial S_0}{\partial U} = -\frac{\mathbf{v}}{T} \quad (2)$$

dove \mathbf{v} è la velocità del sistema.

Nota. Come sempre in teoria dei campi, ci si basa su una descrizione euleriana, in cui si studiano le variazioni delle variabili termodinamiche nel tempo a una data posizione, indipendentemente dal fatto che le particelle microscopiche in una data cella non rimangono le stesse nel tempo, ma passano continuamente da una cella all'altra.

4 Densità delle variabili estensive

Invece delle variabili termodinamiche locali, che dipendono dalla dimensione arbitraria delle celle, è più conveniente introdurre le loro densità, ossia le quantità per unità di volume: densità di energia interna $e(\mathbf{r})$, densità di numero di particelle $n_k(\mathbf{r})$, densità di quantità di moto $\mathbf{p}(\mathbf{r})$, Queste saranno, con l'eccezione dell'energia interna, indicate con la lettera minuscola corrispondente, e quindi collettivamente come $y = y(\mathbf{r}) = (y_1(\mathbf{r}), y_2(\mathbf{r}), \dots)$.

In alternativa, si può anche considerare le quantità per unità di massa, che verranno indicate in minuscolo con un pedice m : $e_m(\mathbf{r})$, $n_{k,m}(\mathbf{r})$, . . . , e collettivamente $y_m = y_m(\mathbf{r}) = (y_{1,m}(\mathbf{r}), y_{2,m}(\mathbf{r}), \dots)$, con l'eccezione della quantità di moto per unità di massa, che è il campo di velocità di flusso che sarà indicato con $\mathbf{v}(\mathbf{r})$. Indicando con $\rho(\mathbf{r})$ la densità di massa nel punto \mathbf{r} , si ha banalmente l'identità

$$y(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})y_m(\mathbf{r}) \tag{3}$$

Poiché si ipotizza che ogni piccola cella è in ogni istante in uno stato di equilibrio termodinamico, si può significativamente associare ad essa

un'entropia locale $S(\mathbf{r})$ e da questa si può definire la *densità locale di entropia* $s(\mathbf{r})$ e la *densità di entropia per unità di massa* $s_m(\mathbf{r})$.

5 Equilibrio termodinamico locale

L'importante ipotesi di equilibrio termodinamico locale è l'assunzione che la dipendenza di $s(\mathbf{r})$ dalle densità delle variabili termodinamiche locali sia data dalla stessa equazione fondamentale (a meno di un termine di volume) tra l'entropia e i parametri estensivi in un sistema in equilibrio termodinamico e quindi che, localmente, valga l'equazione di Gibbs

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

Per un sistema semplice in equilibrio meccanico (cioè tale che il campo di velocità $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ si annulla in ogni punto), questo significa richiedere che

valgano le relazioni

$$s(\mathbf{r}) = s^{\text{eq}}(e(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})) \quad (4)$$

$$ds(\mathbf{r}) = \frac{1}{T(\mathbf{r})}de(\mathbf{r}) - \frac{\mu(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})}dn(\mathbf{r}) \quad (5)$$

I parametri intensivi coniugati all'energia e al numero di particelle sono dunque, rispettivamente,

$$\mathbf{F}_E(\mathbf{r}) = \frac{1}{T(\mathbf{r})} \quad (6)$$

$$\mathbf{F}_N(\mathbf{r}) = -\frac{\mu(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})} \quad (7)$$

In generale, per variabili estensive $y(\mathbf{r}) = (y_1(\mathbf{r}), y_2(\mathbf{r}), \dots)$, la condizione di equilibrio locale significa che valgono le relazioni

$$s(\mathbf{r}) = s^{\text{eq}}(y_1(\mathbf{r}), y_2(\mathbf{r}), \dots) \quad (8)$$

$$ds(\mathbf{r}) = \sum_k \mathbf{F}_k(\mathbf{r})dy_k(\mathbf{r}), \quad (9)$$

dove

$$\mathbf{F}_k(\mathbf{r}) = \frac{\partial s(\mathbf{r})}{\partial y_k(\mathbf{r})}. \quad (10)$$

Dopo aver sommato (integrato) su tutte le celle, l'entropia totale del sistema risulta

$$S^{\text{tot}} = \sum_k \int \mathbf{F}_k(\mathbf{r}) y_k(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (11)$$

per cui la variabile intensiva coniugata $\mathbf{F}_k(\mathbf{r})$ può essere anche vista come la derivata funzionale dell'entropia totale,

$$\mathbf{F}_k(\mathbf{r}) = \frac{\delta S^{\text{tot}}}{\delta y_k(\mathbf{r})} = \frac{\partial s(\mathbf{r})}{\partial y_k(\mathbf{r})}, \quad (12)$$

Le relazioni

$$\mathbf{F}_k(\mathbf{r}) = \mathbf{F}_k(y_1(\mathbf{r}), y_2(\mathbf{r}), \dots) \quad (13)$$

per le $\mathbf{F}_k(\mathbf{r})$ sono le *equazioni locali di stato del sistema*. Si verifica facilmente che l'ipotesi di equilibrio locale equivale ad assumere che le equazioni di stato locali abbiano la stessa forma delle equazioni di stato di un sistema in equilibrio termodinamico globale.

I campi di densità $y(\mathbf{r})$ e i loro coniugati $F_k(\mathbf{r})$ sono genericamente chiamati *campi idrodinamici*.

6 Regime idrodinamico

Quando è soddisfatta l'ipotesi di equilibrio termodinamico locale, solitamente si dice che il sistema è nel *regime idrodinamico*. In generale, questo è un regime di lunghezze d'onda lunghe e di bassa frequenza. In questo capitolo discuteremo in dettaglio quali limiti sono posti sulle scale di lunghezza e i campi idrodinamici in questo regime. Nel fare questo, utilizzeremo nozioni elementari di fisica statistica che verranno comunque riprese e motivate in un capitolo successivo.

Le fluttuazioni in una quantità estensiva di un sistema termodinamico sono tipicamente $\sim N^{-1/2}$, dove N è il numero di particelle nel sistema. Così, piccole variazioni dei parametri del sistema di ordine $\sim N^{-1/2}$ non disturbano l'equilibrio del sistema e sono reversibili. La termodinamica di equilibrio si occupa di sistemi nel limite di volume grande — *limite termodinamico* — e le fluttuazioni sono così trascurabili.

Nel regime idrodinamico si assume la descrizione introdotta in **1**, cioè in termini di piccole celle abbastanza grandi che le fluttuazione relative delle grandezze termodinamiche nella celle sono trascurabili e non troppo grandi, in modo che valga una condizione di omogeneità dentro ciascuna cella. Denotiamo con λ l'ordine di dimensione lineare delle celle, che possiamo pensare quindi come cubetti di lato λ . Se la cella k -esima ha N_k particelle, allora dobbiamo fare in modo che questo numero sia abbastanza grande per trascurare le fluttuazioni. Tuttavia dobbiamo anche garantire che sia abbastanza piccolo in modo da poter considerare liscia la variazione dei campi idrodinamici $T(\mathbf{r}), n(\mathbf{r}), \dots$. La dimensione della cella è delimitata da questi due vincoli

$$N_k \gg 1, \quad \lambda \ll \text{scala di variazione dei campi} \quad (14)$$

In termodinamica di equilibrio, un processo che passa attraverso una fitta successione di stati di equilibrio forma una curva nello spazio generato dalle variabili termodinamiche. Questa serie di stati di equilibrio può essere usata per approssimare un processo reale mediante un processo quasi-statico. Ad ogni passo si deve garantire che il sistema abbia raggiunto il suo stato di equilibrio cioè il processo deve essere lento

rispetto a un tempo microscopico τ_{micro} . Nei sistemi di non-equilibrio c'è una scala di tempo caratteristico per l'evoluzione di tutto il sistema, τ_{macro} . Quindi, per un tempo scala Δt , l'equilibrio sarà mantenuto in una data cella particolare se

$$\tau_{\text{micro}} \ll \Delta t \ll \tau_{\text{macro}}, \quad (15)$$

cioè ci deve essere una separazione delle scale temporali.

Si deve altresì assicurare che la variazione nei campi in ogni cella non sia così grande da distruggere l'equilibrio del sistema (cioè consistente con la fluttuazioni nel sistema). Questo fornisce un vincolo sui gradienti ∇A massimi dei campi idrodinamici

$$\frac{\lambda \nabla A}{A} < \frac{\delta A}{A} \ll 1, \quad (16)$$

dove δA è l'entità della fluttuazione della proprietà termodinamica A nella cella di dimensione lineare λ . Questo criterio insieme a quelli sopra dovrebbe assicurare che il sistema è in equilibrio locale.

Per assicurarsi che il sistema sia in equilibrio locale è necessario calcolare le fluttuazioni della temperatura e della pressione. Se immaginiamo

di cercare di misurare la temperatura di un sistema localmente con un piccolo termometro, allora può essere che la lettura fluttui quando fluttua il valore locale dell'energia. Possiamo quindi ottenere la stima della fluttuazioni nei parametri intensivi (come ad esempio la temperatura) utilizzando le fluttuazioni nei parametri estensivi qui riportati.

$$\frac{\delta U}{U} = \left(\frac{k_B}{Nc_v} \right)^{1/2}, \quad \Delta U = Nc_v \Delta T \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta T}{T} = \left(\frac{k_B}{Nc_v} \right)^{1/2} \quad (17)$$

$$\frac{\delta V}{V} = \left(\frac{k_B T \kappa_T}{V} \right)^{1/2}, \quad \frac{\Delta V}{V} = \kappa_T \Delta P \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta P}{P} = \left(\frac{k_B T}{P^2 V \kappa_T} \right)^{1/2} \quad (18)$$

7 Gas e liquidi

Per un gas in condizioni standard di temperatura e pressione possiamo stimare i limiti sulle varie scale temporali nel sistema per garantire l'equilibrio locale. Per un gas tipico, il tempo microscopico è $\tau_{\text{micro}} \sim \nu_{\text{coll}}^{-1}$, dove ν_{coll}^{-1} è la frequenza di collisione delle particelle del gas, per cui

$$\tau_{\text{micro}} \sim 10^{-10} \text{ s}$$

La scala di lunghezza delle celle deve essere dell'ordine del cammino libero medio

$$\lambda \sim 10^{-7} \text{ m}$$

Il numero di particelle in ciascuna cella è quindi

$$N_k \sim (10^{-7})^3 \gg 10^{25} = 10^4,$$

che è sufficiente per una buona statistica. I gradienti massimi di temperatura nel sistema devono essere inferiori a

$$\frac{\delta T}{T} = \left(\frac{2}{3N_k} \right)^{1/2} \sim 5 \times 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad \nabla T \sim 10^7 \text{ K m}^{-1}$$

Per un liquido in cui non c'è un'ovvia scala di lunghezza (la spaziatura intermolecolare e la lunghezza di correlazione sono dello stesso ordine, e sono troppo piccole) possiamo usare le fluttuazioni del numero di particelle nella cella per calcolare la scala di lunghezza appropriata. Per l'acqua in condizioni standard di pressione e temperatura, $\kappa_T \sim 0.5$

GPa⁻¹, quindi

$$\frac{\delta n}{n} = \left(\frac{k_B T \kappa_T}{V} \right)^{1/2} \sim 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad V^{1/3} \sim 2 \text{ nm}$$

Corrispondentemente $N_k \sim 300$. Utilizzando $C_v \sim 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, il gradiente massimo di temperatura deve essere inferiore a

$$\frac{\delta T}{T} \sim \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad \nabla T \sim 10^5 \text{ K m}^{-1}$$

Così l'approssimazione di equilibrio locale può essere mantenuta in modo abbastanza accurato sia per liquidi e gas a grandi gradienti di temperatura. Tuttavia, va notato che vicino alle transizioni di fase, la dimensione λ della cella può divergere siccome κ_T diverge. Il gradiente massimo di temperatura allora scende a zero perché le fluttuazioni delle variabili estensive diventano troppo grandi. È quindi impossibile mantenere l'equilibrio locale e il regime idrodinamico cessa di valere.