

1 Základy nerovnovážné termodynamiky

1.1 Idea

1.1.1 Základní představa

Provizorní - Td-nerov-1.tex

Zatím jsme se zabývali studiem rovnovážných stavů: „systém je v rovnováze“, „rovnovážný systém“. Odpovídá to v analogii oné statické rovnováze, kterou známe z elektrostatiky – tj. z oblasti elektromagnetismu to, co popisují statická pole: makroskopicky vzato, veličiny se s časem nemění. Zobecníme nyní náš popis na to, co známe z elektromagnetismu jako pole stacionární: situaci, kdy existují *toky* veličin.

Průkopnické práce v této oblasti provedl např. norský chemik Lars Onsager (1903-1976, relace reciprocity 1929 a zejména 1931; 1945 naturalizovaný v USA; 1968 Nobelova cena v chemii).

Nerovnovážná termodynamika (též nevratná termodynamika, angl. *irreversible thermodynamics*), jejíž základy zde naznačíme, se zabývá systémy, které sice nejsou ve stavu rovnováhy, ale ve stavu, který bychom mohli označit za dynamickou rovnováhu. Rozložme takový systém na dostatečně malé části; řekneme jim zde *zrnka*. Každé zrunko můžeme dostatečně přesně popsat jako rovnovážný podsystém. Zrnka ale nejsou obecně v rovnováze navzájem, a celkový systém tedy také není v rovnováze.

Příklad: Uvažujme železnou metrovou tyč mezi lázněmi 30 °C a 20 °C. Dohodněme se na přesnosti měření teploty dejme tomu 0,1 K. Modelujme tyč posloupností centimetrových válečků s teplotami klesajícími po 0,1 K mezi uvedenými hodnotami. Každý váleček („zrunko“) je sám v rovnováze, ale není v rovnováze se svým sousedem.

Divočejší systém, např. nálož během výbuchu, bychom možná ani rozumně malými zrnky popsat nemohli.

1.1.2 Nové prvky v přístupu

Z fyzikálního hlediska je zřejmé, že pro popis každého zrnka máme už aparát hotový. Nově však musíme doplnit *popis interakce* dvou (rovnovážných) sousedů, které nejsou v rovnováze navzájem. Předpokládejme, že nejsou v rovnováze proto, že mají různé hodnoty některých z parametrů α , které by měly být pro celý systém hodnotu stejnou: teplotu T , tlak p , elektrický potenciál φ apod.

Děj vyvolaný touto růzností popíšeme experimentálním vztahem, podobně jako jsme experimentálně zavedli stavové rovnice. (Další možnost by byla vyjít z nějakého modelu, popsat děj mikroskopicky a dostat výsledek středováním.)

Může to být např.:

Fickův zákon difuze určuje tok $\vec{j}$ složky z její koncentrace c :

$$\vec{j} = -D \text{grad } c;$$

Ohmův zákon vodivosti určuje hustotou elektrického proudu $\vec{j}$ z potenciálu φ :

$$\vec{j} = -\sigma \text{grad } \varphi \quad (\text{neboli } \vec{j} = \sigma \vec{E} \text{ užitím elektrické intenzity } \vec{E} = -\text{grad } \varphi);$$

Fourierův zákon vedení tepla určuje tok $\vec{q}$ tepla z teploty T :

$$\vec{q} = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}} T.$$

1.1.3 Podrobnosti

Uvažujme systém v nerovnováze rozložitelný uvedeným způsobem na zrnka, které mají různé hodnoty vhodného intenzivního parametru α . Je dobře uvážit tři okolnosti:

- Můžeme připustit, že rozdíly $\alpha_2 - \alpha_1 \equiv \Delta\alpha$ hodnot těchto parametrů v sousedících zrnkách obvykle nejsou příliš velké, tedy $\Delta\alpha \ll \alpha$, a vhodně toho využít ke zjednodušení popisu a řešení vzniklých rovnic. To přichází v úvahu zejména pro sestavení vztahů mezi diferenciály pro sestavení diferenciálních rovnic.
- Vzájemná geometrická poloha sousedů popsaná polohovými vektory $\vec{r}$ zrněk vnese do popisu nový prvek, totiž orientaci v prostoru. Obecně bude $\alpha = \alpha(\vec{r})$. Setkáme se proto (v termodynamice poprvé) i s vektorovými veličinami, např. typu $\vec{q} = \overrightarrow{\text{grad}} \alpha$.
- Parametrů typu α může být současně více: tlak p , teplota T , látkové koncentrace apod. Výsledné směry vektorových veličin – toků – budou proto obecně různé.
- Při více parametrech lze očekávat a vyšetřovat i „smíšené“ jevy dané nehomogenitou více různých veličin navzájem se ovlivňujících (např. termodifúze nebo termoelektrické jevy).

1.2 Nové pojmy

1.2.1 Zobecněná síla

Zobecněná síla $\mathcal{F}$ (také afinita podle angl. *affinity*) je označení abstraktní příčiny změny (podobně jako je v mechanice síla příčinou změny pohybového stavu částice). Může to být rozdíl teplot v různých částech systému vedoucí nakonec na jistý nenulový gradient teplot, podobně rozdíly tlaku, elektrického potenciálu, koncentrace atd..

Zobecněná síla je obecně vektor $\vec{\mathcal{F}}$, resp. vektorové pole $\vec{\mathcal{F}}(\vec{r})$. Jeho směr v uvažovaném bodě je spoluurčený vzájemnou polohou uvažovaných zrněk.

1.2.2 Tok

Mezi zrnky se může přesouvat hmota. S ní se přesouvají ovšem i její atributy, např. hmotnost m , náboj q , její míra – látkové množství i -té složky N_i . Také se srážkami částic na hranici zrn, i bez přesunu hmoty, může přesouvat energie U ; takto přesunutou energii pak často nazýváme teplem.

Přesuv veličiny X_k popíšeme obecně jejím *tokem* J_k (angl. *flux*). (Je to např. hustota elektrického proudu j coby tok elektrického náboje.)

Tok je obecně vektor $\vec{J}$; jeho směr je určený výsledným směrem přesunu hmoty či energie. Pokud se hmota či energie během tohoto přesunu chovají jako substance, tedy nezanikají ani nevznikají, zachovává se během přesunu i příslušná veličina Q . Označíme-li velikost jejího toku J_Q , můžeme popsat časovou změnou Q v dané oblasti:

$$J_Q = \frac{dQ}{dt} \quad \text{resp.} \quad J_k = \frac{dX_k}{dt}. \quad (1)$$

1.2.3 Vztah mezi zobecněnými silami a toky

V lineární teorii předpokládáme přímou úměru mezi zobecněnou silou a příslušným tokem se součinitelem úměrnosti¹, např. vodivost σ v diferenciálním tvaru Ohmova zákona:

$$j = \sigma E \quad . \quad (2)$$

Ještě dvě zobecnění:

1) V anizotropním prostředí je tento součinitel tenzorem:

$$j_i = \sigma_{ik} E_k \quad . \quad (3)$$

2) Pokud lineární přiblížení nestačí, lze zavést příslušnou diferenciální veličinu $\sigma(E)$ splňující analogický vztah

$$dj = \sigma(E) dE \quad . \quad (4)$$

Žádné z těchto zobecnění však nemění hlavní ideu a zde je proto nebudeme dále uvažovat.

Všechny tři v úvodu uvedené experimentální zákony zřejmě mají takovýto tvar: na levé straně stojí veličina typu toku, na pravé součinitel úměrnosti a veličina typu zobecněné síly. Je však dobře si uvědomit, že z nich neplyne jednoznačně vymezení toku a zobecněné síly. Uvidíme např., že vhodnější než T bývá $1/T$ apod.

1.3 Základní vztahy

1.3.1 Popis

Uvažujme jednoduchý systém popsaný extenzivními parametry:

- U — vnitřní energií,
- V — objemem,
- S — entropií,
- N_k — látkovým množstvím k -té složky.

¹Tato veličina má fyzikální rozměr [zobecněná síla]/[tok]; jde tedy o *součinitel* (angl. coefficient, podle ISO 80000-1, A.2.2), podobně jako součinitel teplotní roztažnosti atp.. *Činitel* (angl. factor, podle ISO 80000-1, A.2.3) je označení pro analogickou veličinu, je-li bezrozměrová (rozměr 1), např. zesilovací činitel nebo činitel odrazu jako poměr dvou hodnot téže fyzikální veličiny.

V elektrochemii budeme uvažovat i to, že některé částice mohou mít náboj. Označíme-li jejich molární náboj q , bude mít soustava celkový náboj

$$Q = \sum_k Q_k = \sum_k q_k N_k \quad . \quad (5)$$

1.3.2 Změny vnitřní a vnější

Uvažujme nyní interakci dvou sousedních zrněk 1 a 2. V jejím rámci dochází k vnitřnímu (internímu) přenosu veličin; interakce s okolím vede k vnějšímu (externímu) přenosu. Veličiny oindexujeme vlevo podle čísla zrněk: ${}_1X$ ap.. Pro extenzivní veličinu X , která se zachovává (konkrétně U , V , N), platí zřejmě

$${}_1X + {}_2X = {}_{12}X \quad (6)$$

$$d{}_1X + d{}_2X = 0 \quad (7)$$

$$d{}_2X = -d{}_1X \quad (8)$$

Sledujme entropii S (ta se ovšem zachovávat nemusí), pro jednoduchost v jednosložkovém systému. Ze „spojených zákonů termodynamických“

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (9)$$

plyne

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (10)$$

Zavedme pro uvedené veličiny U , V , N v částích 1 a 2

$$\frac{d{}_1S}{d{}_1X} = {}_1F, \quad \frac{d{}_2S}{d{}_2X} = {}_2F. \quad (11)$$

Pak přírůstek entropie soustavy zrněk 12 daný přenosem X mezi zrnky bude

$$d{}_{12}S = d{}_1S + d{}_2S = \frac{d{}_1S}{d{}_1X} d{}_1X + \frac{d{}_2S}{d{}_2X} d{}_2X \quad (12)$$

$$= \left(\frac{d{}_1S}{d{}_1X} - \frac{d{}_2S}{d{}_2X} \right) d{}_1X \quad (13)$$

$$= ({}_1F - {}_2F) d{}_1X \quad (14)$$

Rozdíl $({}_1F - {}_2F) = \mathcal{F}$ je tedy zřejmě ona zobecněná síla, o níž jsme mluvili.

Uvažme nyní konkrétně $X \equiv U$, $\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$. Pak

$$\mathcal{F}_U = \frac{1}{{}_1T} - \frac{1}{{}_2T} = \frac{\Delta T}{T^2 - (\frac{1}{2}\Delta T)^2} \approx \frac{\Delta T}{T^2} \quad , \quad (15)$$

značíme-li střední hodnotu $T = \frac{1}{2}({}_1T + {}_2T)$ a rozdíl $\Delta T = {}_1T - {}_2T$.

Stejným způsobem odvodíme, že zobecněné síly odpovídající objemu V a látkovému množství N jsou

$$\mathcal{F}_V = \frac{1p}{1T} - \frac{2p}{2T} = \frac{T\Delta p - p\Delta T}{T^2 - (\frac{1}{2}\Delta T)^2} \approx \frac{T\Delta p - p\Delta T}{T^2} \quad , \quad (16)$$

$$\mathcal{F}_N \approx \frac{\mu\Delta T - T\Delta\mu}{T^2} \quad . \quad (17)$$

Připomeňme, že velikost toku J je dána rov. (1), tedy $J_k = \frac{dX_k}{dt}$. Pak vnitřní přírůstek entropie (daný přechodem veličiny X_Q ze zrnka 1 do zrnka 2) je roven

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S} = \sum_Q \frac{dS}{d_1X_Q} \frac{d_1X_Q}{dt} + \sum_Q \frac{dS}{d_2X_Q} \frac{d_2X_Q}{dt} = \sum_Q \mathcal{F}_Q J_Q \quad (18)$$

1.3.3 Rovnice kontinuity

Připomeňme, že lokální zákon zachování veličiny Q je popsán rovnicí kontinuity

$$\frac{dQ}{dt} \equiv \dot{Q} = \frac{\partial Q}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_Q \equiv \frac{\partial Q}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Q \quad . \quad (19)$$

Pokud se veličina Q zachovává, je $\dot{Q} = 0$ a zákon zachování má tvar

$$0 = \frac{\partial Q}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Q \quad . \quad (20)$$

1.3.4 Hustoty veličin

Zavedme objemové hustoty veličin; budeme je značit malým písmenem $s = \frac{S}{V}$ apod.. Produkce $\dot{s}$ entropie v jednotce objemu má tvar

$$\dot{s} = \frac{ds}{dt} = \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s \quad (21)$$

Zákony zachování (pro u a n) znějí analogicky, ovšem $\dot{u}$ i $\dot{n}$ jsou rovny nule:

$$0 = \frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_u \quad , \quad (22)$$

$$0 = \frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_n \quad . \quad (23)$$

1.3.5 Produkce entropie

Upravme $\dot{s}$ z rov. (21).

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_Q \frac{\partial s}{\partial X_Q} \frac{dX_Q}{dt} \quad (24)$$

$$= \sum_Q F_Q \frac{dX_Q}{dt} \quad (25)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_S = \vec{\nabla} \cdot \left(\sum_Q F_Q \cdot \vec{j}_Q \right) \quad (26)$$

$$= \sum_Q (\vec{\nabla} F_Q) \cdot \vec{j}_Q + \sum_Q F_Q (\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_Q) \quad (27)$$

a celkem

$$\dot{s} = \sum_Q F_Q \frac{dX_Q}{dt} + \sum_Q (\vec{\nabla} F_Q) \cdot \vec{j}_Q + \sum_Q F_Q (\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_Q) \quad (28)$$

$$= \sum_Q F_Q \left(\frac{dX_Q}{dt} + (\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_Q) \right) + \sum_Q (\vec{\nabla} F_Q) \cdot \vec{j}_Q \quad (29)$$

První součet je však rovný nule, takže nakonec

$$\dot{s} = \sum_Q (\vec{\nabla} F_Q) \cdot \vec{j}_Q \quad (30)$$

1.4 Lineární systémy bez paměti

Systém bez paměti (angl. purely resistive system) je takový, kde hodnota kterékoli veličiny $Q(t')$ v čase t' závisí jedině na hodnotách ostatních veličin v tomtéž čase. Proti-kladem jsou **systémy s pamětí**, kde $Q(t')$ může také záviset na hodnotách veličin v minulých časech $t < t'$. Anglický název pochází z teorie elektrických obvodů, kde tuto vlastnost mají obvody sestavené jen ze samotných rezistorů. Naproti tomu obvody obsahující např. indukčnosti nebo kapacity jsou již obvody s pamětí.

Uvažujme toky J_k závislé na obecně všech afinitách $\mathcal{F}_i$ i intenzivních parametrech F_j . (Obecně tedy J_k závisí nejen na $\mathcal{F}_k$ a F_k .) Systém budiž bez paměti.

Závislost $J_k = J_k(\mathcal{F}_i, F_j)$ rozvíňme v mocninnou řadu podle $\mathcal{F}$. Protože při $\mathcal{F} = 0$ toky ustanou, chybí prostý člen a řada začíná až lineárními členy:

$$J_k = \sum_j L_{jk} \mathcal{F}_j + \frac{1}{2!} \sum_j \sum_l L_{jkl} \mathcal{F}_j \mathcal{F}_l + \frac{1}{3!} \dots \quad (31)$$

Výrazy L_{jk} se nazývají **kinetické koeficienty**, výrazy L_{jkl} se nazývají kinetické koeficienty 2. řádu atd.. Zřejmě platí

$$L_{jk} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial \mathcal{F}_j} \right)_{\mathcal{F}_1=0, \mathcal{F}_2=0, \dots} \quad \text{atd.} \quad (32)$$

Onsager dokázal z mikroskopické invariance vůči inverzi času $t \rightarrow -t$, že platí

$$L_{jk}(\mathbf{B}, \mathbf{\Omega}) = L_{kj}(-\mathbf{B}, -\mathbf{\Omega}) \quad (33)$$

Slabé afinity: zanedbáváme kinetické koeficienty 2. a vyšších řádů. To je obvykle velmi dobře splněná aproximace. Nevyhovuje však často při chemických reakcích. (Připomeňme, že podobně na roztoky můžeme nahlížet jako na plyn rozpouštěné látky v rozpustidle, že však tento „plyn“ zdaleka nemusí jít aproximovat plynem ideálním.)

1.5 Odvození Onsagerových relací

1.6 Příklad: termoelektrické jevy

1.6.1 Seebeckův jev

1.6.2 Peltierův jev

1.6.3 Thomsonův jev

1.6.4 Hallův jev