Riassunto sulle relazioni di Onsager

*) Teoria delle fluttuazioni (in due parole)

$\alpha_1, \ldots, \alpha_m$ variabili macroscopiche

$$P(\alpha_1, \ldots, \alpha_m) = P(\underline{\alpha}) = \mathcal{N} \exp \frac{1}{k_B} \Delta S(\underline{\alpha}) \qquad (1)$$

$$\Delta S(\underline{\alpha}) = -\frac{1}{2} (\underline{\alpha}, \hat{g}\, \underline{\alpha}) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_i g_{ij} \alpha_j \qquad (2)$$

$g_{ij} = - \left. \dfrac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right|_{\underline{\alpha}=0}$, $\hat{g}$ è una matrice simmetrica con autovalori positivi; per semplicità abbiamo assunto che il valore di equilibrio sia $\alpha_i^{eq} = \langle \alpha_i \rangle = 0$.

Introduciamo X_i = variabile coniugata ad α_i (affinità):

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = k_B \frac{\partial \ln P}{\partial \alpha_i} = -\sum_j g_{ij} \alpha_j \qquad (3)$$

$$\underline{X} = -\hat{g}\, \underline{\alpha},$$

è facile mostrare che vale la relazione

$$\langle X_i \alpha_j \rangle = -k_B \delta_{ij} \qquad (4)$$

dalla quale si ottiene

$$\langle \alpha_i \alpha_j \rangle = k_B \left[\hat{g}^{-1} \right]_{ij} \qquad (5)$$

Dalla (3) abbiamo

$$dS = \sum_i X_i \, d\alpha_i \qquad (6)$$

ad esempio se $\alpha_1 = E$, $\alpha_2 = V$, $\alpha_3 = N$

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

$X_1 = \frac{1}{T}$ è la variabile coniugata ad E

$X_2 = \frac{P}{T}$ " " " a V

$X_3 = -\frac{\mu}{T}$ " " " ad N.

Dalla (6) abbiamo che S varia nel tempo con la legge

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i X_i J_i \qquad J_i = \frac{d\alpha_i}{dt} = \text{flusso} \qquad (7)$$

Assumiamo in prima approssimazione che l'equazione di evoluzione della $\underline{\alpha}$ sia lineare

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = -\sum_j M_{ij} \alpha_j \qquad \frac{d\underline{\alpha}}{dt} = -\hat{M} \underline{\alpha} \qquad (8)$$

[In effetti bisognerebbe aggiungere dei termini random, per ora li ignoriamo]

Dalla (3) $\underline{\alpha} = -\hat{g}^{-1} \underline{X}$ inserendola nella (8)

$$\frac{d\underline{\alpha}}{dt} = (\hat{M}\hat{g}^{-1}) \underline{X} = \hat{L} \underline{X} \qquad \hat{L} = \hat{M}\hat{g}^{-1} \qquad (9)$$

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j \qquad (10)$$

* Relazioni di Onsager:

assumiamo la reversibilità microscopica cioè

$$\langle \alpha_i(t)\,\alpha_j(t+\Delta t)\rangle = \langle \alpha_j(t)\,\alpha_i(t+\Delta t)\rangle \qquad (11)$$

si dimostra

$$L_{ij} = L_{ji} \qquad (12)$$

Basta scrivere

$$\alpha_i(t+\Delta t) = \alpha_i(t) + \Delta t \sum_k L_{ik} X_k(t) \qquad (13')$$

$$\alpha_j(t+\Delta t) = \alpha_j(t) + \Delta t \sum_k L_{jk} X_k(t) \qquad (13'')$$

inserendo le (13) in (11) segue la (12).

* Nel caso di un continuo (fluidi, gas, solidi) le α_i (e X_i) diventano funzioni anche della posizione $\underline{r}$: $\alpha_i(\underline{r},t)$; sotto l'ipotesi che le $\{\alpha_i(\underline{r},t)\}$ varino lentamente nello spazio (equilibrio locale) la (7) diventa

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \sum_i X_i \frac{\partial(\rho\,\alpha_i)}{\partial t} \qquad (14)$$

ove ρ è la densità ed s la densità di entropia.

L'evoluzione delle $\rho\alpha_i$ è data da eq. di continuità della forma

$$\frac{\partial(\rho\alpha_i)}{\partial t} = -\,\mathrm{div}\,\underline{J}_i \qquad (15)$$

ove $\underline{J}_i$ è il flusso (corrente) corrispondente ad α_i.

Dalla (14) e (15) si ha

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\operatorname{div} \underline{J}_s + \sigma_s$$

ove

$$\underline{J}_s = \sum_i X_i \underline{J}_i \qquad (16)$$

è il flusso di entropia e

$$\sigma_s = \sum_i \underline{J}_i \cdot \underline{\nabla}(X_i) \qquad (17)$$

è la produzione di entropia.

*) **EX 1** : conduzione termica in un solido isolante.

La legge di Fourier

$$\underline{J}_E = -\tilde{K} \, \underline{\nabla} T$$

$\tilde{K}$ = conducibilità termica

$$\underline{J}_s = \frac{1}{T} \underline{J}_E = -\frac{\tilde{K}}{T} \underline{\nabla} T$$

$$\sigma_s = \underline{J}_E \cdot \underline{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = -\tilde{K} \, \underline{\nabla} T \cdot \underline{\nabla} \frac{1}{T} = \frac{\tilde{K}}{T^2} (\underline{\nabla} T)^2$$

*) **EX 2** : Trasporto per diffusione $\partial_t n = D \Delta n$

$$\underline{J}_N = -D \underline{\nabla} n \quad , \quad n = \text{densità di particelle}$$

D = coeff. di diffusione

$$\underline{J}_s = -\frac{\mu}{T} \underline{J}_N = -\frac{\mu D}{T} \underline{\nabla} n$$

$$\sigma_s = \underline{J}_s \cdot \underline{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\right) = \frac{\mu D}{T} \underline{\nabla} n \cdot \underline{\nabla}\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

Torniamo all'equazione di evoluzione per $\underline{\alpha}$ ed introduciamo un rumore:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = -\sum_j M_{ij}\alpha_j + \varepsilon_i(t) \qquad (18)$$

ove $\{\varepsilon_j(t)\}$ sono processi stocastici gaussiani

$\langle \varepsilon_j \rangle$, $\langle \varepsilon_j(t)\, \varepsilon_i(t') \rangle = 2\, Q_{ij}\, \delta(t-t')$.

La Fokker-Planck associata alla (18) è

$$\partial_t P = \sum_{ij} M_{ij} \frac{\partial}{\partial \alpha_i}(\alpha_j P) + \sum_{i,j} Q_{ij} \frac{\partial^2 P}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \qquad (19)$$

la densità di probabilità invariante è data da

$$\sum_{i,j} M_{ij} \frac{\partial}{\partial \alpha_i}(\alpha_j P_{inv}) + \sum_{i,j} Q_{ij} \frac{\partial^2 P_{inv}}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \qquad (20)$$

se vogliamo $P_{inv}(\alpha) = \mathcal{N} \exp -\frac{1}{2k_B}(\underline{\alpha}, \hat{g}\, \underline{\alpha})$ allora $\hat{Q}$, $\hat{M}$ e $\hat{g}$ non possono essere indipendenti, un calcolo esplicito mostra la relazione

$$\hat{Q} = \frac{1}{2} k_B \left(\hat{M} \hat{g}^{-1} + \hat{g}^{-1} \hat{M} \right)$$

<u>ES</u>: Verificare che la presenza di $\varepsilon_j(t)$ non altera le relazioni di Onsager de $Q_{ij} = Q_{ji}$