Freccia del tempo e gradiente dell'entropia

Gian Paolo Beretta, DIMI, Università di Brescia
www.gianpaoloberetta.info

LA FRECCIA DEL TEMPO
Un ciclo di conferenze sui recenti sviluppi della termodinamica
Università di Brescia, 10, 12, 17, 19 Aprile 2018

Promosso da:

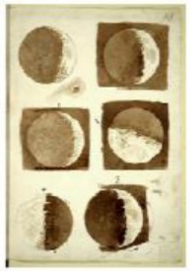
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

DICATAM

STUDENTI per BRESCIA

ASSOCIAZIONE SCIENTIFICA
OSVALDO DE DONATO
STUDIUM OMNIA VINCIT

Con la collaborazione di:

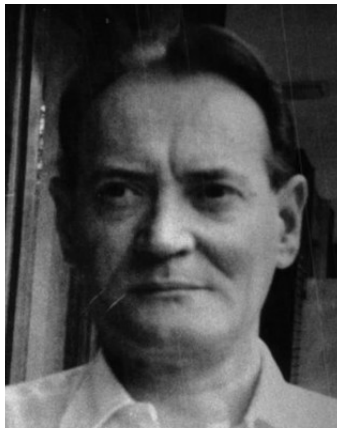


Associazione Galileo 2020

Ordine INGEGNERI della provincia di Brescia

Collegio Universitario Luigi Lucchini

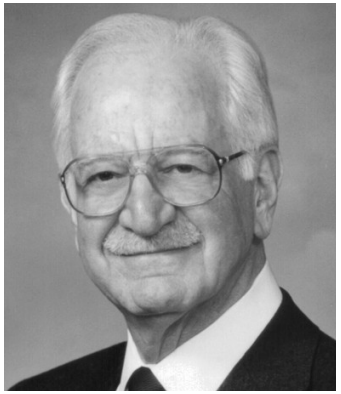
Dedica: ai miei mentori, maestri di termodinamica



Mario Silvestri (1919-1994)

James C. Keck (1924-2010)
www.JamesKeckCollectedWorks.org

George N. Hatsopoulos (1927–)



Elias P. Gyftopoulos (1927-2012)
www.EliasGyftopoulos.org

Che cos'è la termodinamica?

Wikipedia (inglese):
La termodinamica è una branca della fisica che studia il calore e la temperatura e la loro relazione con altre forme di energia e lavoro.

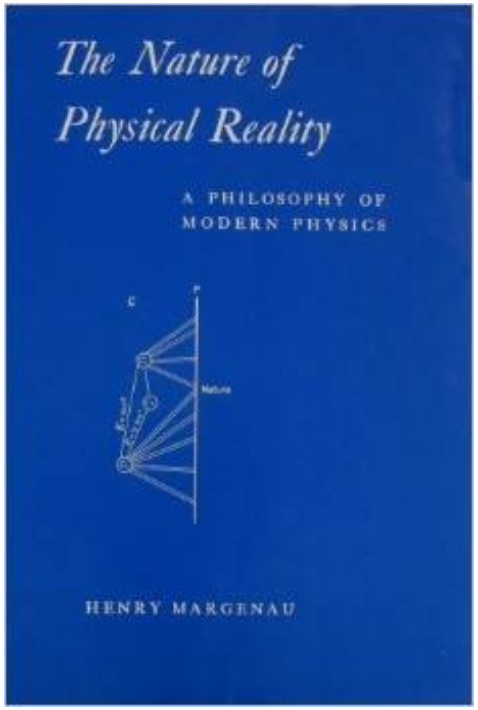
Per la discussione di oggi:

La **termodinamica applicata** è l'arte di **formulare modelli matematici** della cinematica e della dinamica dei sistemi fisici (materiali) **con il livello più appropriato di descrizione per l'applicazione di interesse seguendo una serie di principi/regole/leggi generali** ritenute necessarie ad una rappresentazione corretta della **realtà fisica**.

La **termodinamica di base** è l'arte di **sintetizzare/dedurre/identificare** tali **principi/regole/leggi generali** dai successi e dai fallimenti dei vari modelli formulati per razionalizzare e rappresentare le osservazioni sperimentali **sulle proprietà dei sistemi materiali** e **su come queste variano nel tempo e sono fra loro interrelate.**

Cosa intendiamo per “realtà fisica”?

La struttura delle teorie fisiche:



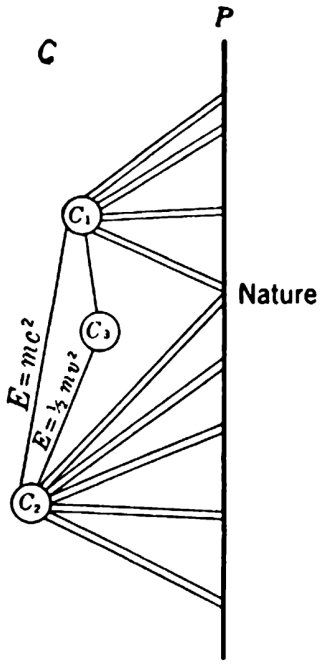
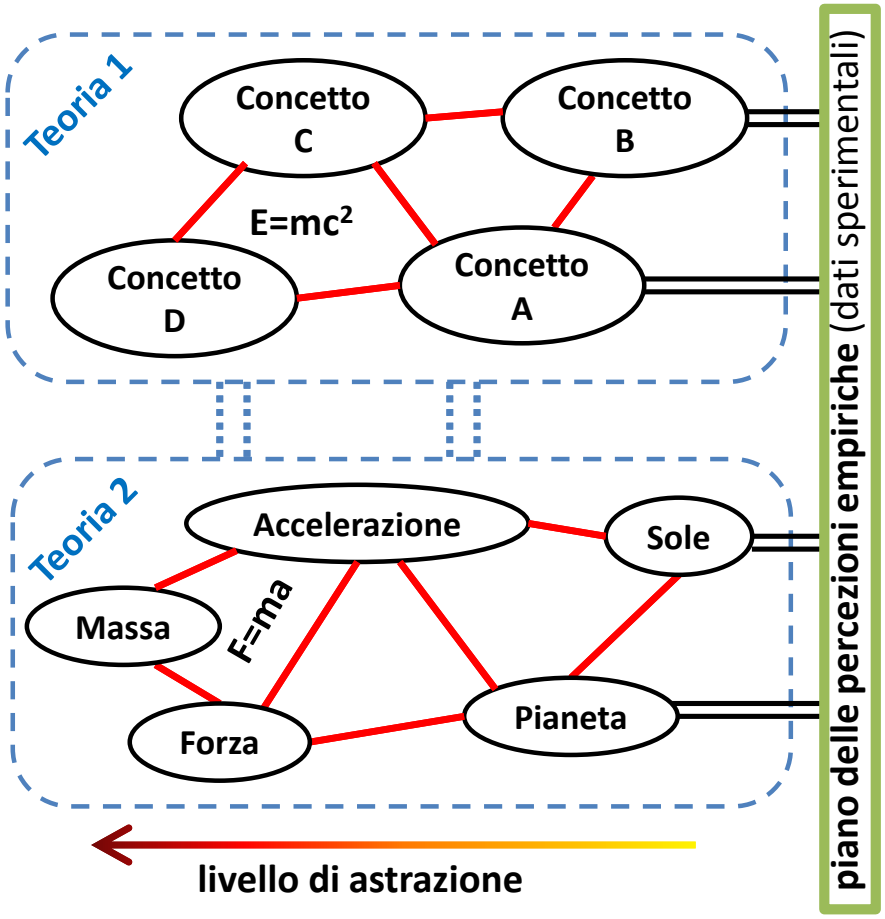


Figure 5.2



Henry Margenau, The nature of physical reality. A philosophy of modern physics, McGraw Hill, 1950.

legami empirici (procedure di misura)

legami formali (postulati, teoremi, leggi)

legami formali fra diverse teorie

Che cosa rende "grandi" alcune leggi della fisica?

Meccanica: In un modello ben definito di un qualsiasi sistema materiale,

- Carica elettrica
- Numero di barioni e leptoni
- Energia
- Quantità di moto
- Momento angolare

sono proprietà:

- definite per qualsiasi stato del sistema
- scambiate fra sistemi mediante diversi tipi di interazioni
- conservate in tutti i processi

Inoltre le leggi sono simmetriche all'inversione di Carica-Parità-Tempo

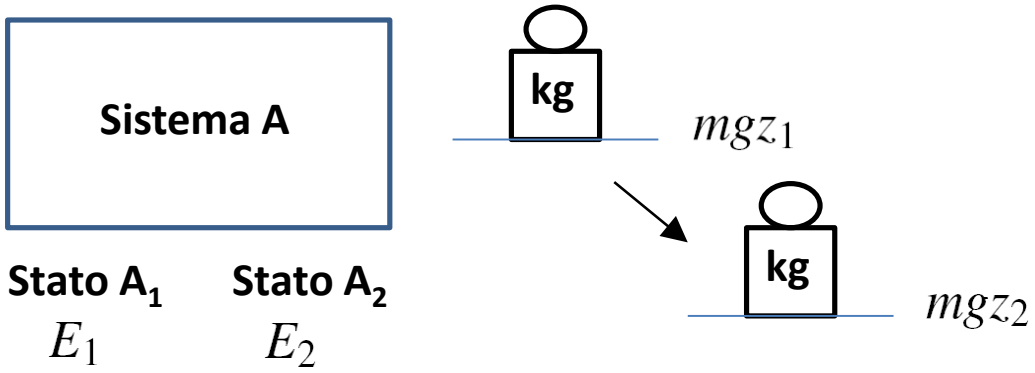
Termodinamica: In un modello ben definito di un qualsiasi sistema materiale,

- Seconda Legge: fra tutti gli stati con identici valori di tutte le proprietà conservate, uno ed uno solo è di equilibrio stabile.
- L'entropia è una proprietà:
  - definita per qualsiasi stato del sistema
  - scambiata fra sistemi mediante interazione
  - conservata in tutti i processi reversibili
  - generata nei processi irreversibili
  - massima all'equilibrio stabile (rispetto ai valori delle proprietà conservate)

Energia ed Entropia

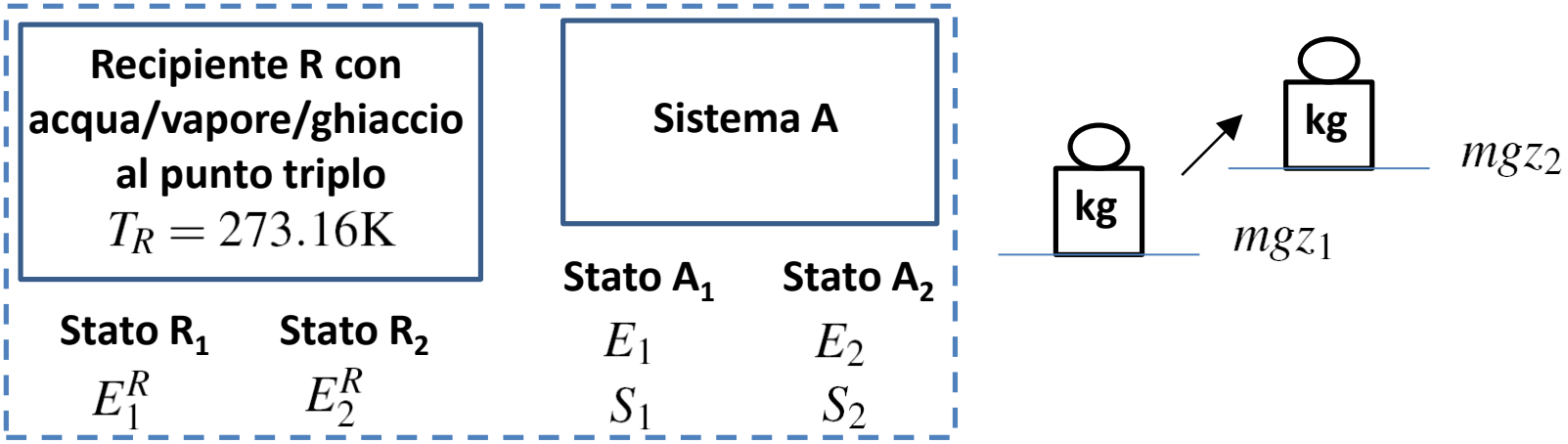
Energia: procedura di misura (definizione)

$$E_2 - E_1 \equiv mgz_1 - mgz_2$$ **in un processo 'meccanico' per A fra gli stati A_1 e A_2**



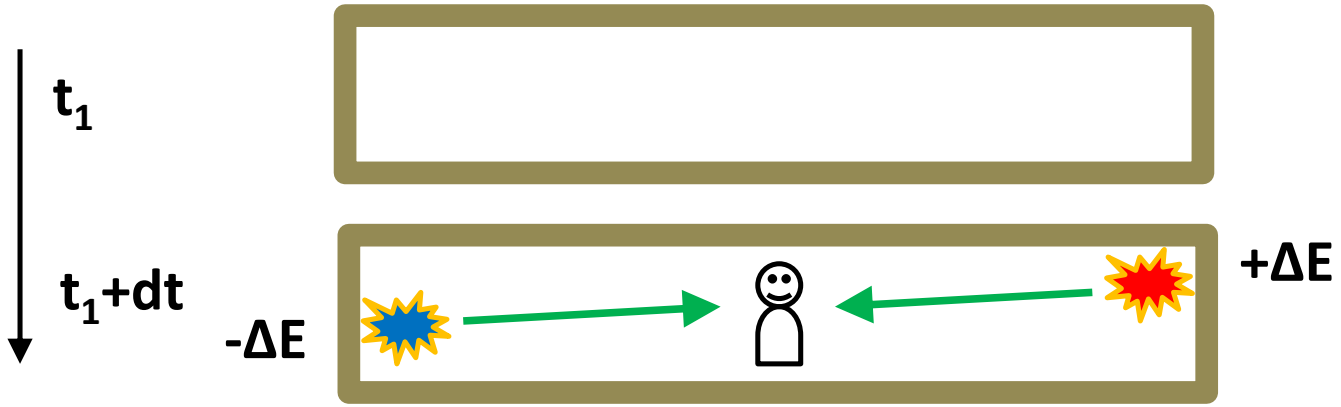
Entropia: procedura di misura (definizione)

$$S_2 - S_1 \equiv \frac{E_1^R - E_2^R}{T_R}$$ **in un processo 'meccanico' reversibile per AR in cui A va da A_1 ad A_2**

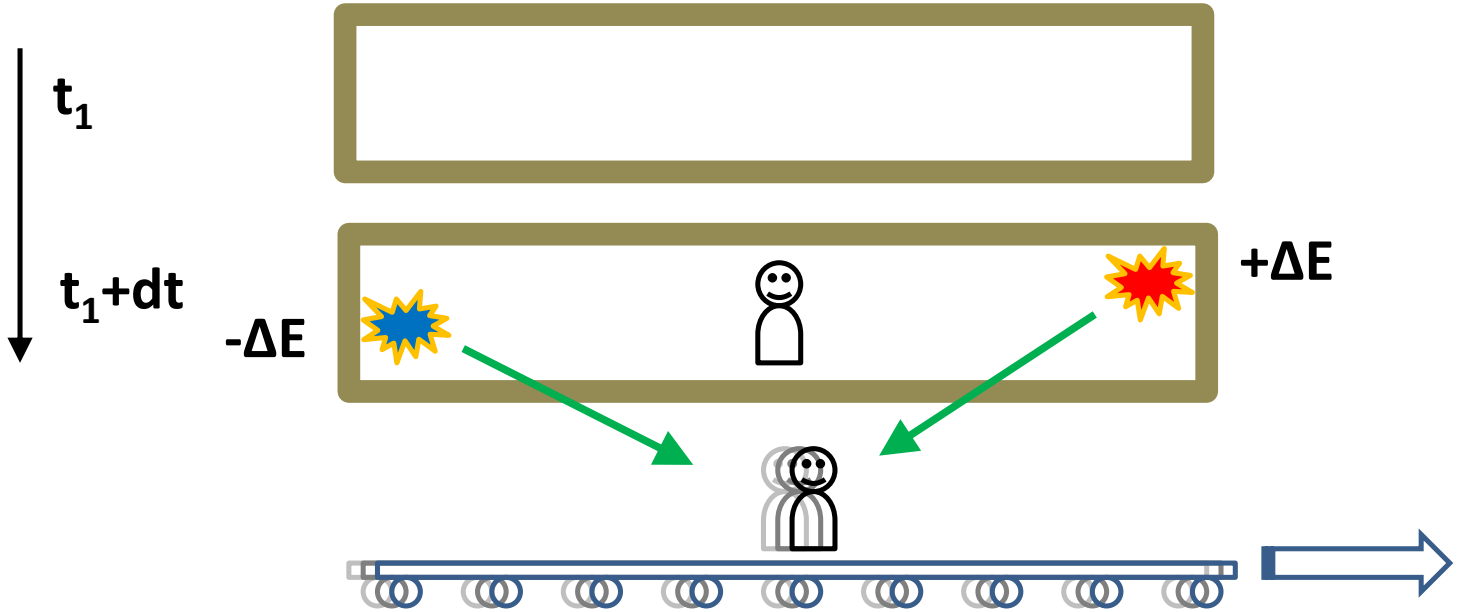


Conservazione e non-decrescita sono leggi “locali”

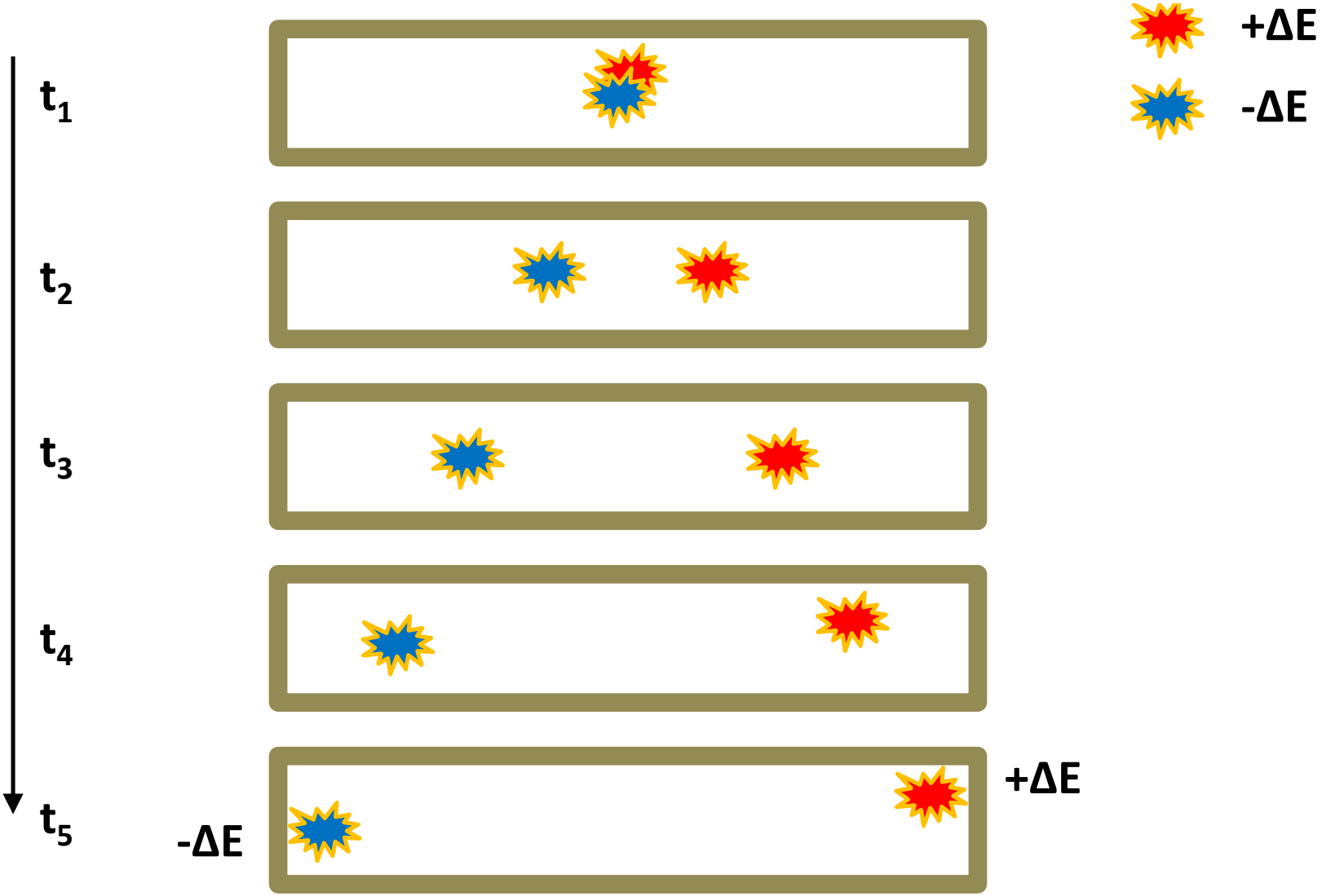
Conservazione e non-decrescita sono leggi "locali"



Conservazione e non-decrescita sono leggi “locali”

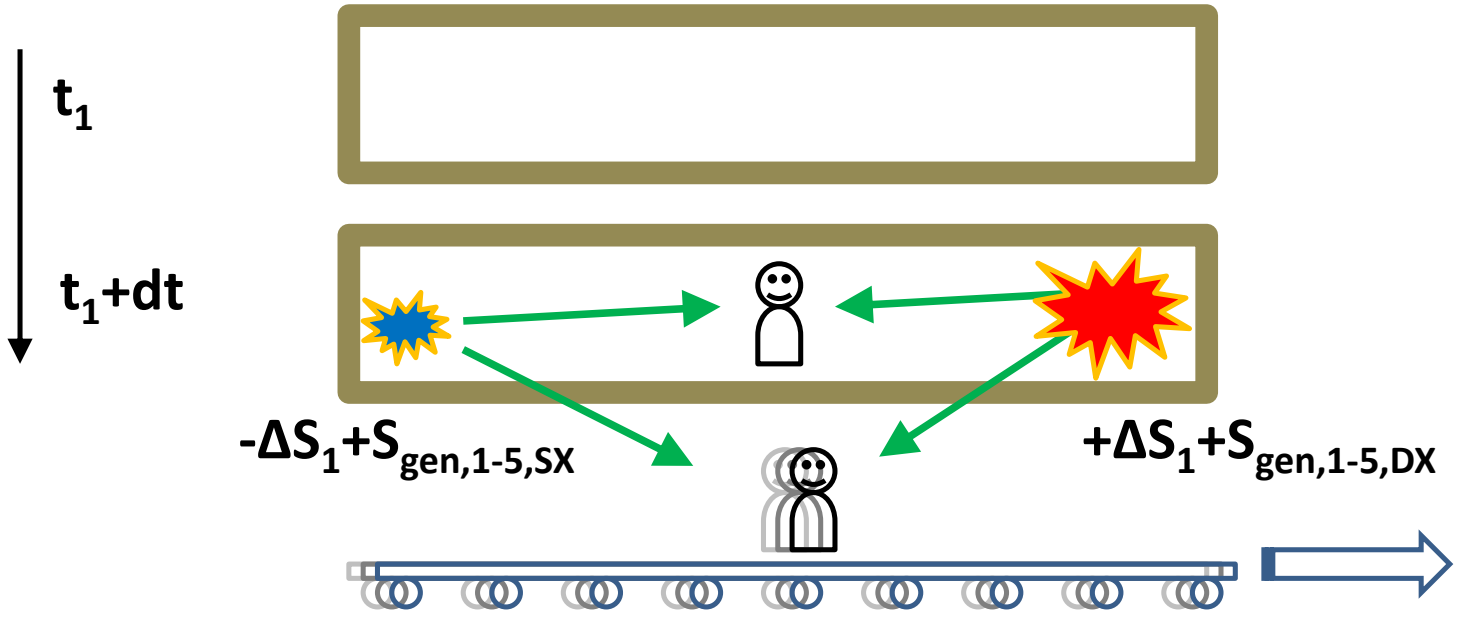


Conservazione e non-decrescita sono leggi "locali"

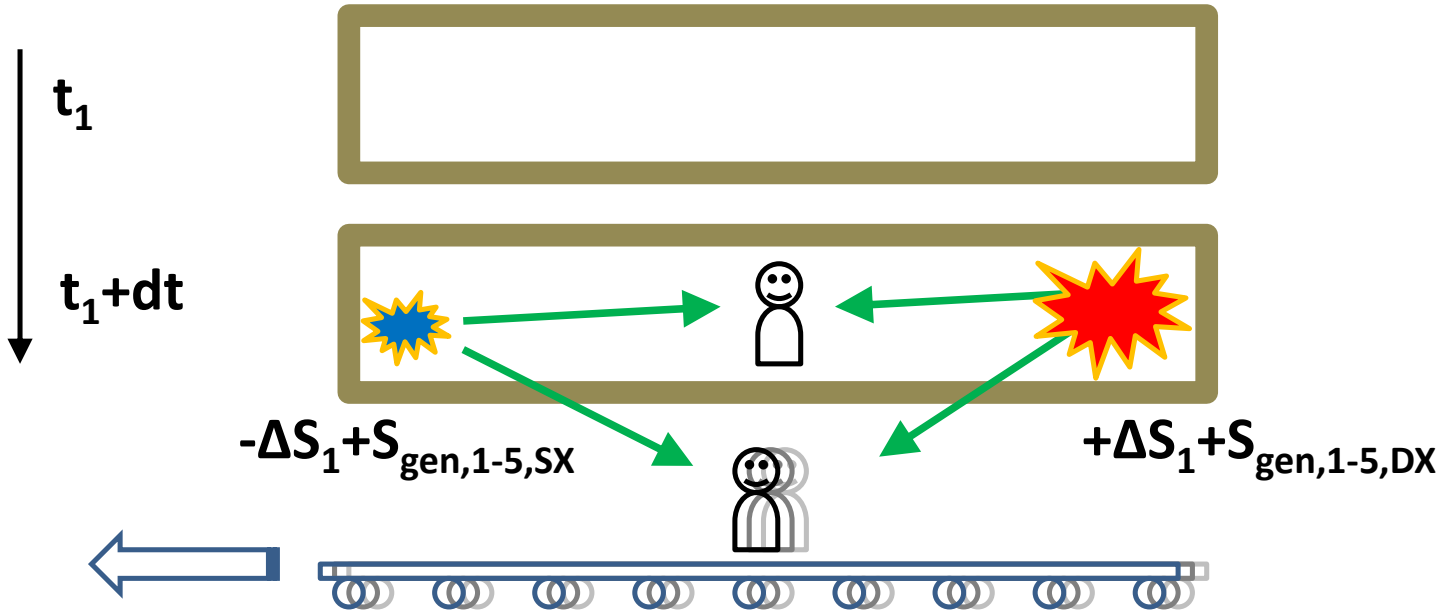


Conservazione e non-decrescita sono leggi "locali"

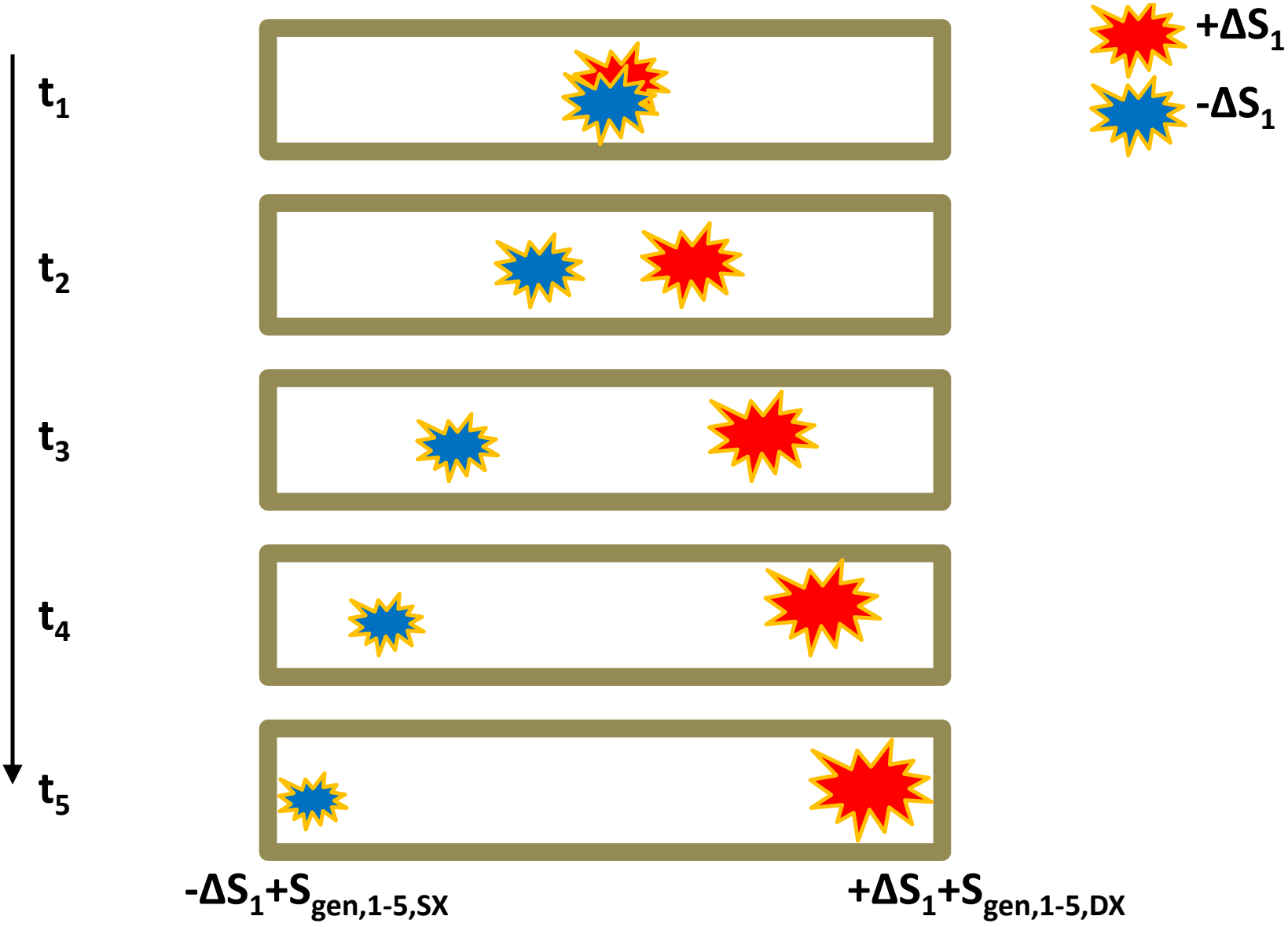
Conservazione e non-decrescita sono leggi “locali”



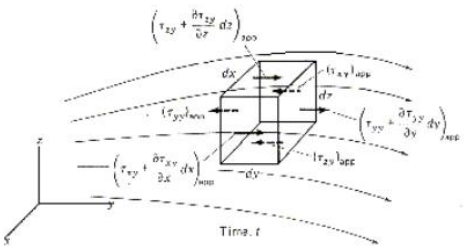
Conservazione e non-decrescita sono leggi “locali”

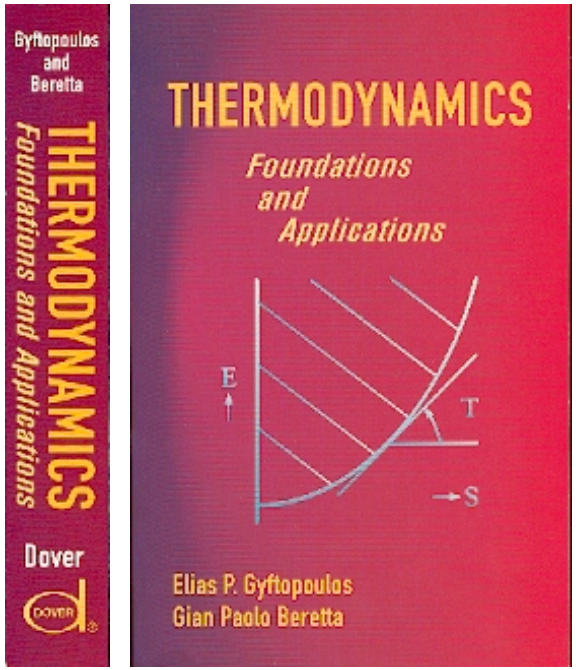


Conservazione e non-decrescita sono leggi "locali"



Rappresentazione degli stati locali sul piano energia-entropia





Thermodynamics. Foundations and Applications, Macmillan 1991, reprint Dover 2005.

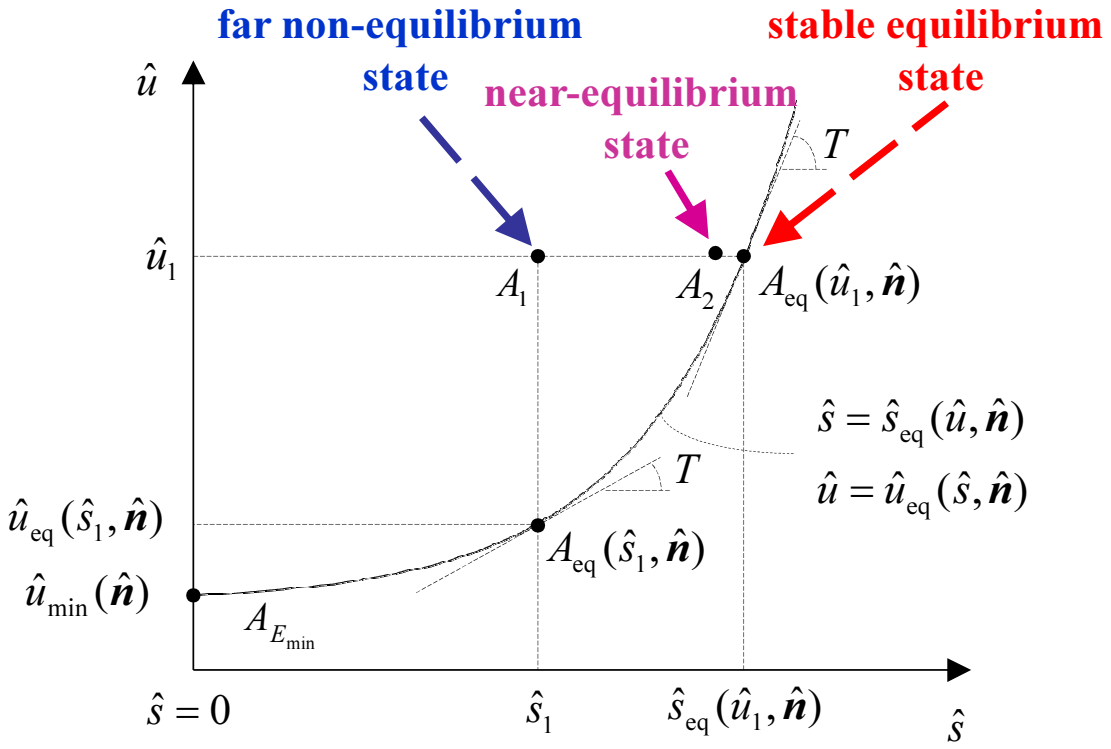
Per un elemento infinitesimo di un continuo fluido o solido :

$\hat{u} = \rho u$, densità di energia

$\hat{s} = \rho s$, densità di entropia

$\hat{\boldsymbol{n}} = \hat{n}_1, \ldots, \hat{n}_n$, concentrazioni

Proiettiamo tutti gli stati con dati valori di $\hat{\boldsymbol{n}}$ sul piano $\hat{u}$ vs $\hat{s}$:



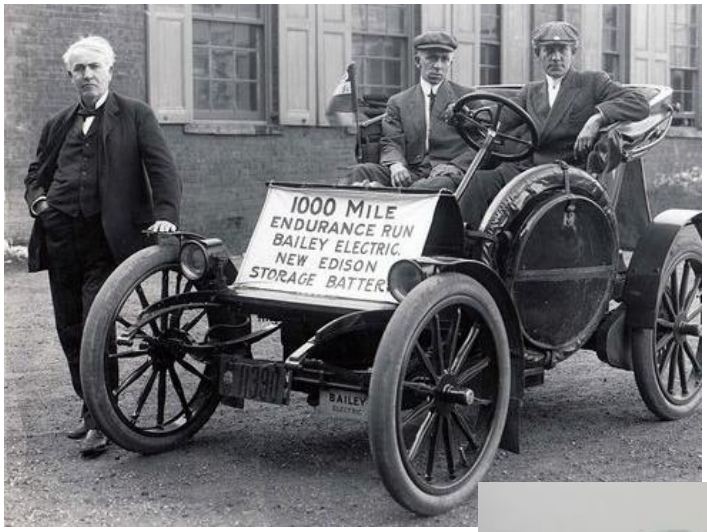
Exergia, $E - T_R\, S$: "potere d'acquisto" dell'energia

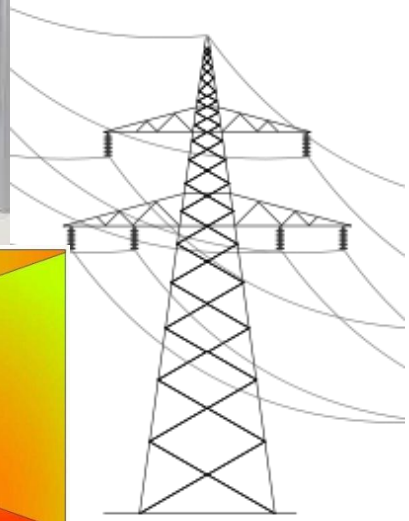
Euro

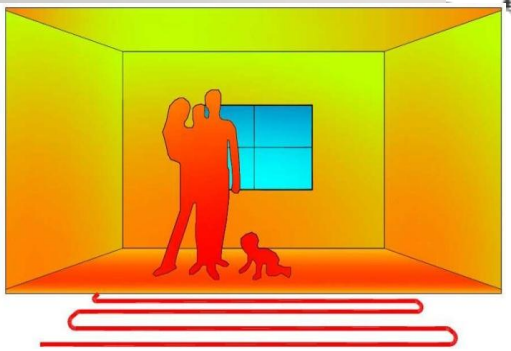
Potere di acquisto

Exergia, $E - T_R\, S$: "potere d'acquisto" dell'energia

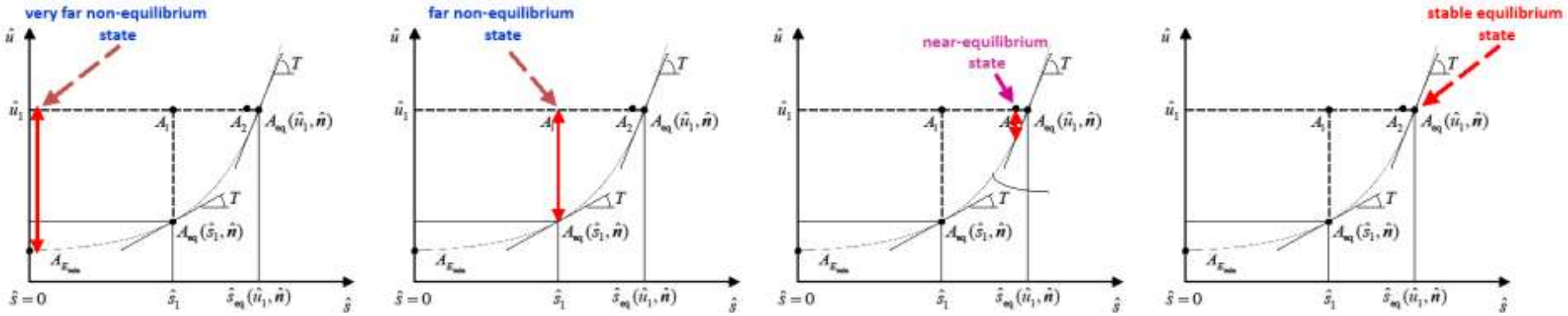
Nel carrello della spesa...







Exergia, $E - T_R\, S$: "potere d'acquisto" dell'energia



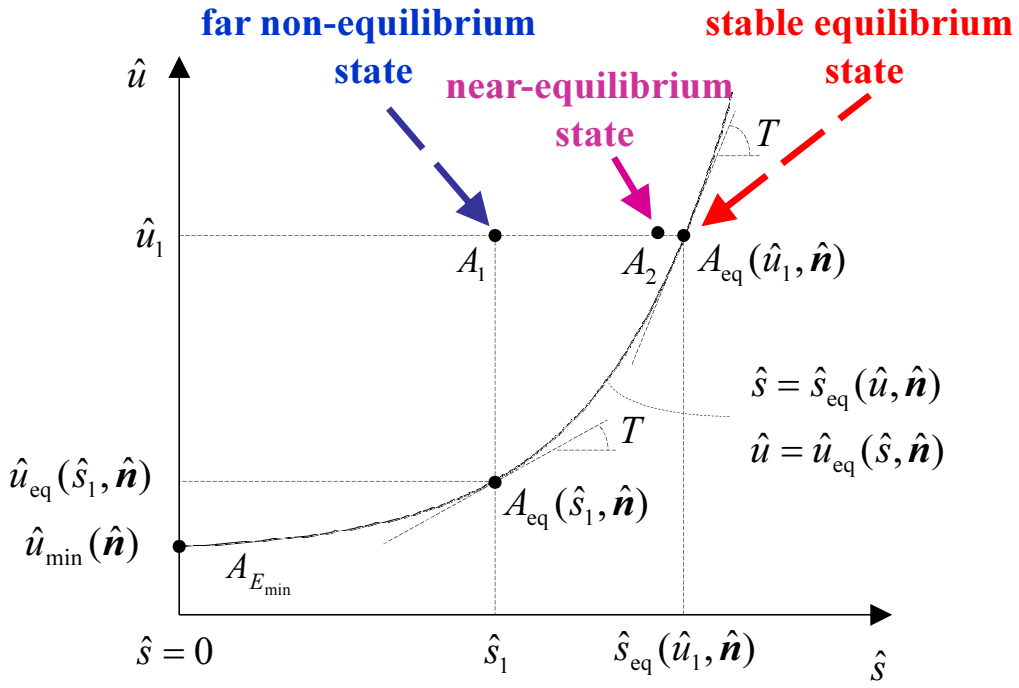
Gli stati di non-equilibrio richiedono più variabili indipendenti

Dalla **seconda legge** segue:
→ **principio della massima entropia:**
fra tutti gli stati con dati valori della densità di energia, $\hat{u}$, e delle concentrazioni, $\hat{\boldsymbol{n}}$, lo stato di equilibrio stabile ha la massima densità di entropia

$$\hat{s}_{\rm ne} < \hat{s}_{\rm eq}$$

→ **relazione fondamentale per gli stati di equilibriuo stabile:**

$$\hat{s}_{\rm eq} = \hat{s}_{\rm eq}(\hat{u}, \hat{\boldsymbol{n}})$$



→ **una relazione fondamentale per il non-equilibrio** richiede **più variabili indipendenti**:

$$\hat{s} = \hat{s}_{\rm ne}(\gamma) \quad \hat{u} = \hat{u}_{\rm ne}(\gamma) \quad \hat{\boldsymbol{n}} = \hat{\boldsymbol{n}}_{\rm ne}(\gamma) \qquad \text{con} \qquad \hat{s}_{\rm ne}(\gamma_{\rm eq}) = \hat{s}_{\rm eq}(\hat{u}_{\rm ne}(\gamma_{\rm eq}), \hat{\boldsymbol{n}}_{\rm ne}(\gamma_{\rm eq}))$$

i cui valori $\gamma_{\rm eq} = \gamma_{\rm eq}(\hat{u}, \hat{\boldsymbol{n}})$ all'equilibrio stabile sono fissati da $\hat{u}$ e $\hat{\boldsymbol{n}}$.
Le variabili γ caratterizzano i diversi approcci/modelli/livelli di descrizione/teorie.

Gli stati di non-equilibrio richiedono più variabili indipendenti

		Teoria	Variabili indipendenti $\boldsymbol{\gamma}$	Espressione per l'entropia $\hat{s} = \hat{s}_{\rm ne}(\boldsymbol{\gamma})$
A	IT SM	Information Theory Statistical Mechanics	$\{p_j(\mathbf{x},t)\}$	$\hat{s} = -k_{\rm B}\sum_j p_j \ln p_j$
B	RGD SSH	Rarefied Gases Dynamics Small-Scale Hydrodynamics	$f(\mathbf{c},\mathbf{x},t)$	$\hat{s} = -k_{\rm B}\iiint f \ln f \, d\mathbf{c}$
C	RET NET CK NSF	Rational Extended Thermod. Non-Equilibrium Thermod. Chemical Kinetics Navier-Stokes-Fourier	$\{y_j(\mathbf{x},t)\}$	$\hat{s} = \hat{s}(\{y_j\})$
D	MNET	Mesoscopic NE Thermod.	$P(\{y_j\},\mathbf{x},t)$	$\hat{s} = \hat{s}(P(\{y_j\}))$
E	QSM QT MNEQT NSFK	Quantum Statistical Mech. Quantum Thermodynamics Mesoscopic NE QT	$\rho(\mathbf{x},t)$ $\hat{a} = {\rm Tr}\rho A$	$\hat{s} = -k_{\rm B}{\rm Tr}\rho \ln \rho$
F	CH DI NSFK	Cahn-Hilliard models Diffuse Interface methods Navier-Stokes-Fourier-Korteweg	$\{y_j(\mathbf{x},t)\}$	$\hat{s} = \hat{s}(\{y_i\},\{\nabla y_j \cdot \nabla y_k\})$

Leggi del moto diverse, ma con la stessa struttura

Possono tutte essere scritte nella stessa **forma generale**:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \mathcal{R}_\gamma + \boldsymbol{\Pi_\gamma}$$

di conseguenza:

- il termine $\mathcal{R}_\gamma$ tiene conto della dinamica reversibile, dell'inerzia e del trasporto di proprietà per interazione con elementi adiacenti del mezzo continuo
- il termine $\boldsymbol{\Pi_\gamma}$ è responsabile della generazione di entropia per irreversibilità, mentre conserva tutte le costanti del moto

$$\hat{u} = \hat{u}_{\rm ne}(\gamma) \quad \rightarrow \quad \frac{{\rm d}\hat{u}}{{\rm d}t} = (\frac{\delta\hat{u}_{\rm ne}}{\delta\gamma}|R_\gamma) \qquad (\frac{\delta\hat{u}_{\rm ne}}{\delta\gamma}|\boldsymbol{\Pi_\gamma}) = 0$$

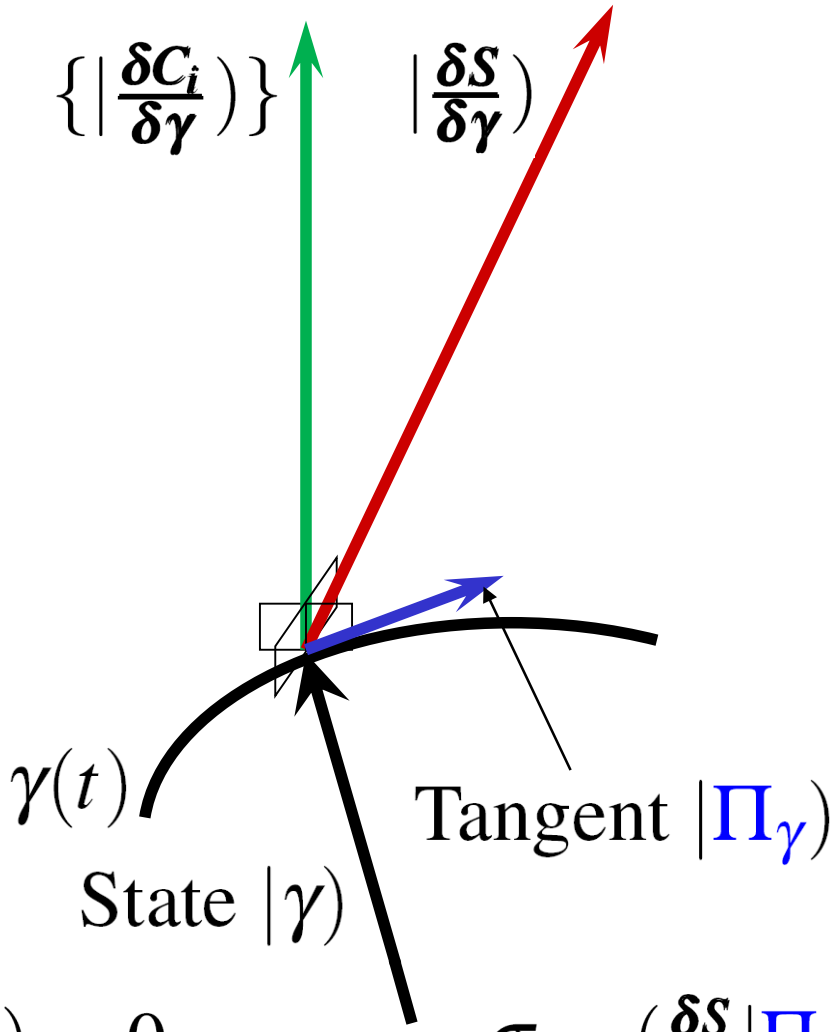
$$\hat{\boldsymbol{n}} = \hat{\boldsymbol{n}}_{\rm ne}(\gamma) \quad \rightarrow \quad \frac{{\rm d}\hat{\boldsymbol{n}}}{{\rm d}t} = (\frac{\delta\hat{\boldsymbol{n}}_{\rm ne}}{\delta\gamma}|R_\gamma) \qquad (\frac{\delta\hat{\boldsymbol{n}}_{\rm ne}}{\delta\gamma}|\boldsymbol{\Pi_\gamma}) = 0$$

$$\hat{s} = \hat{s}_{\rm ne}(\gamma) \quad \rightarrow \quad \frac{{\rm d}\hat{s}}{{\rm d}t} = (\frac{\delta\hat{s}_{\rm ne}}{\delta\gamma}|R_\gamma) + (\frac{\delta\hat{s}_{\rm ne}}{\delta\gamma}|\boldsymbol{\Pi_\gamma}) \qquad \sigma = (\frac{\delta\hat{s}_{\rm ne}}{\delta\gamma}|\boldsymbol{\Pi_\gamma}) \geq 0$$

Inoltre, per tutte esiste una **metrica** G con cui il sistema "percepisce" la distanza fra stati vicini, $d(\gamma, \gamma + {\rm d}\gamma)^2 = ({\rm d}\gamma|G|{\rm d}\gamma)$ rispetto alla quale il termine $\boldsymbol{\Pi_\gamma}$ ha la **direzione di massima ascesa dell'entropia** compatibile con le leggi di conservazione:

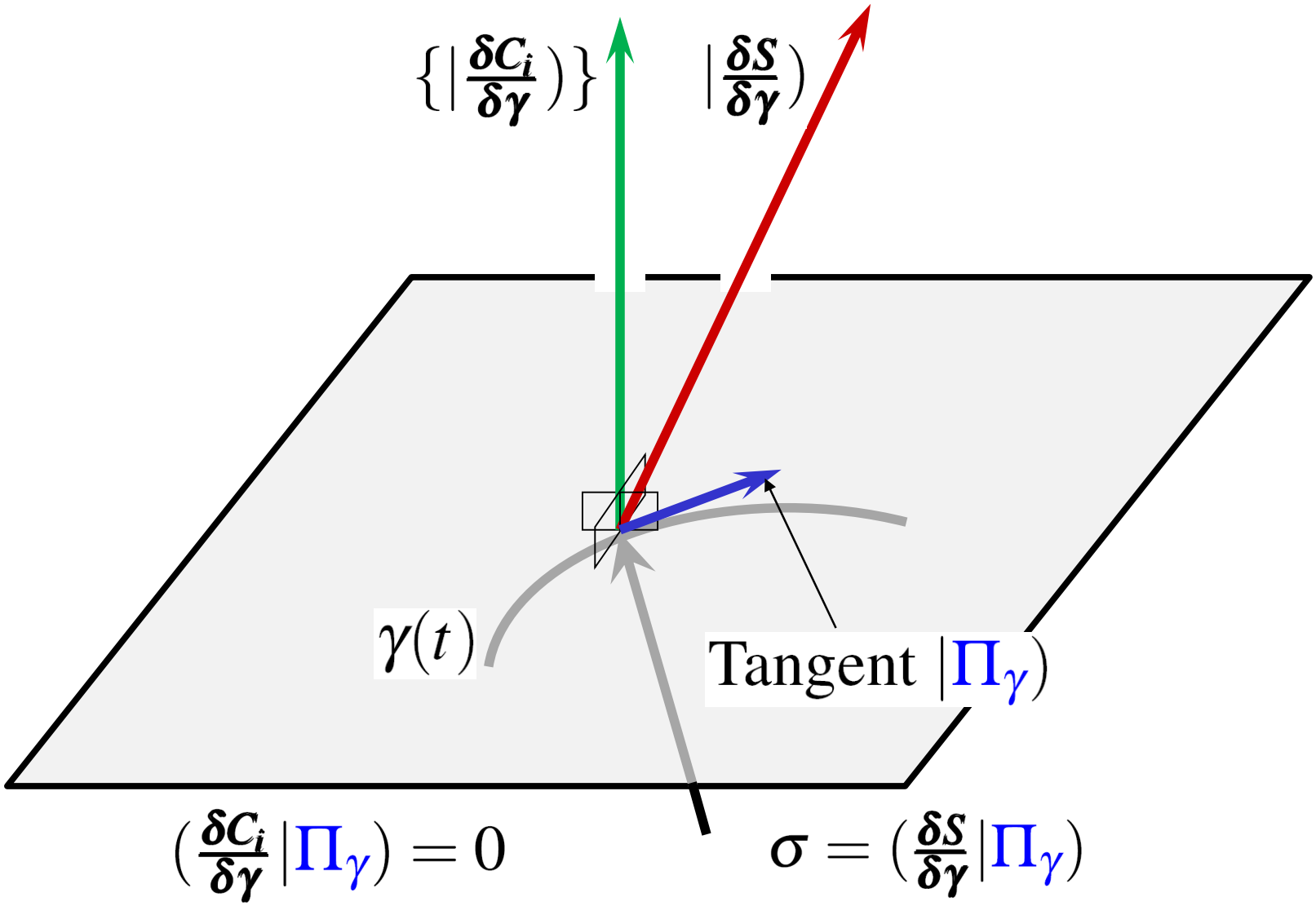
$$|\boldsymbol{\Pi_\gamma}) = G^{-1}|\frac{\delta\hat{s}_{\rm ne}}{\delta\gamma} - \beta_u\frac{\delta\hat{u}_{\rm ne}}{\delta\gamma} - \boldsymbol{\beta}_n \cdot \frac{\delta\hat{\boldsymbol{n}}_{\rm ne}}{\delta\gamma})$$

Costruzione geometrica della direzione di massima ascesa dell'entropia compatibile con le leggi di conservazione

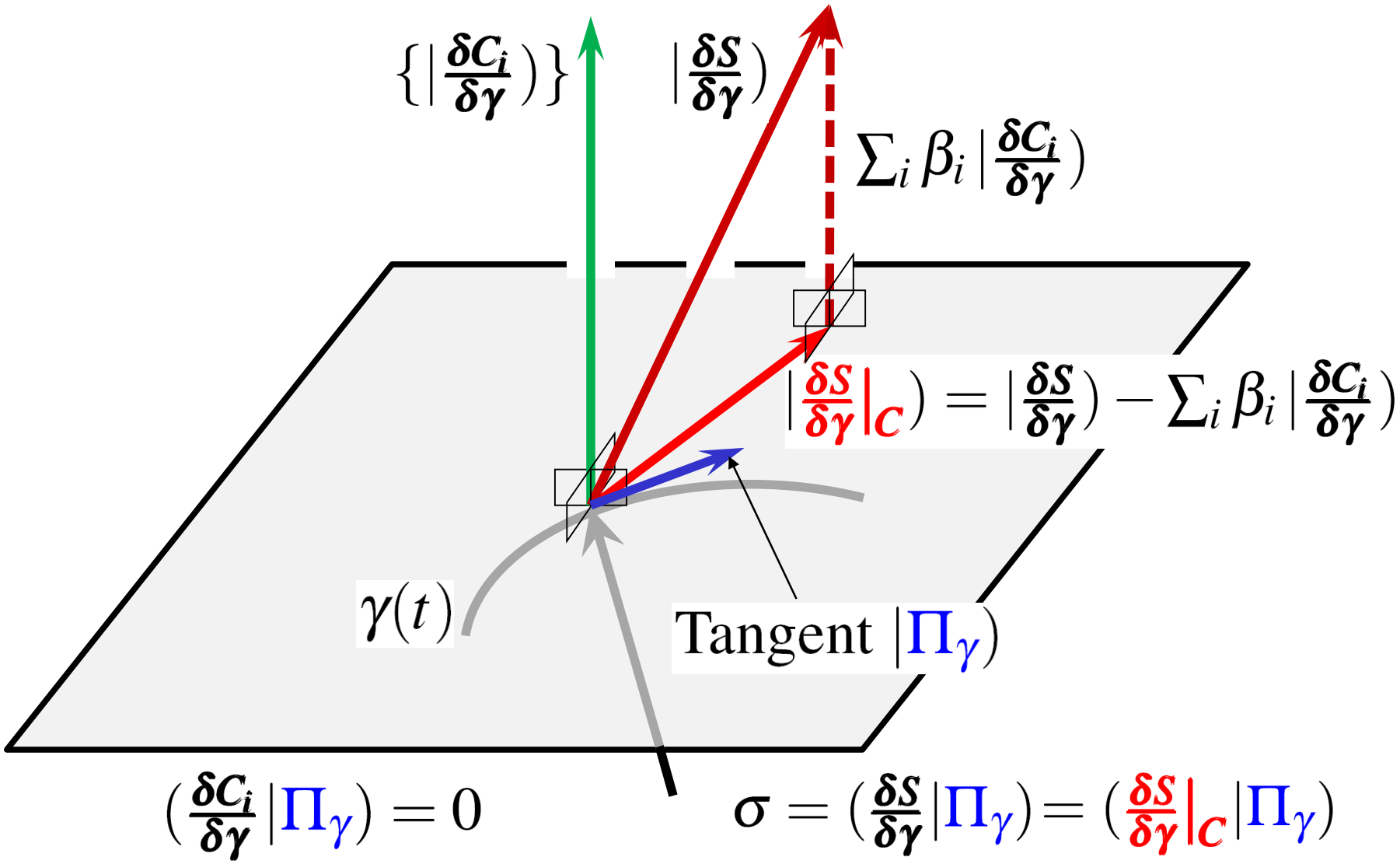


$$(\frac{\delta C_i}{\delta\gamma}|\Pi_\gamma) = 0 \qquad \sigma = (\frac{\delta S}{\delta\gamma}|\Pi_\gamma)$$

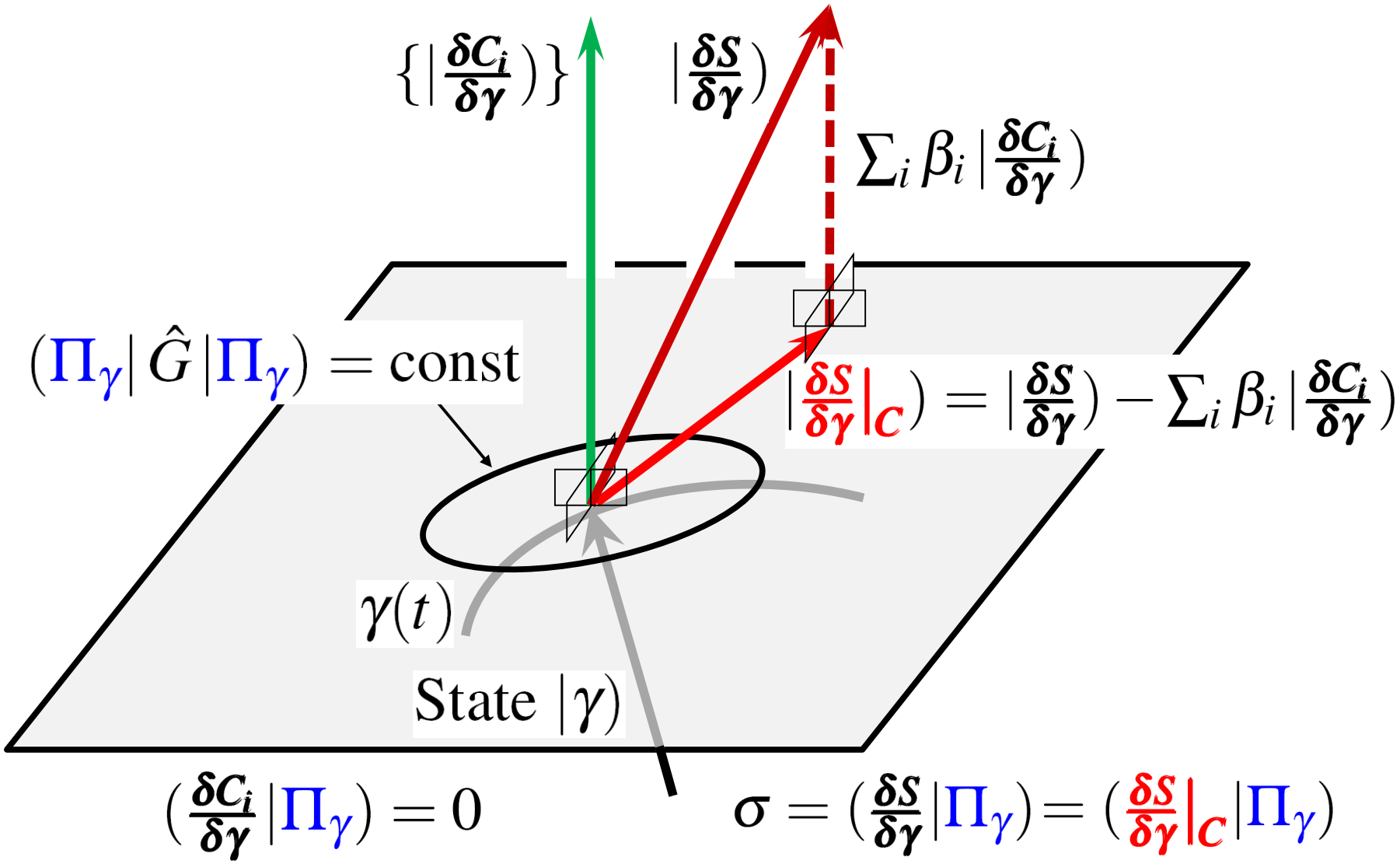
Costruzione geometrica della direzione di massima ascesa dell'entropia compatibile con le leggi di conservazione



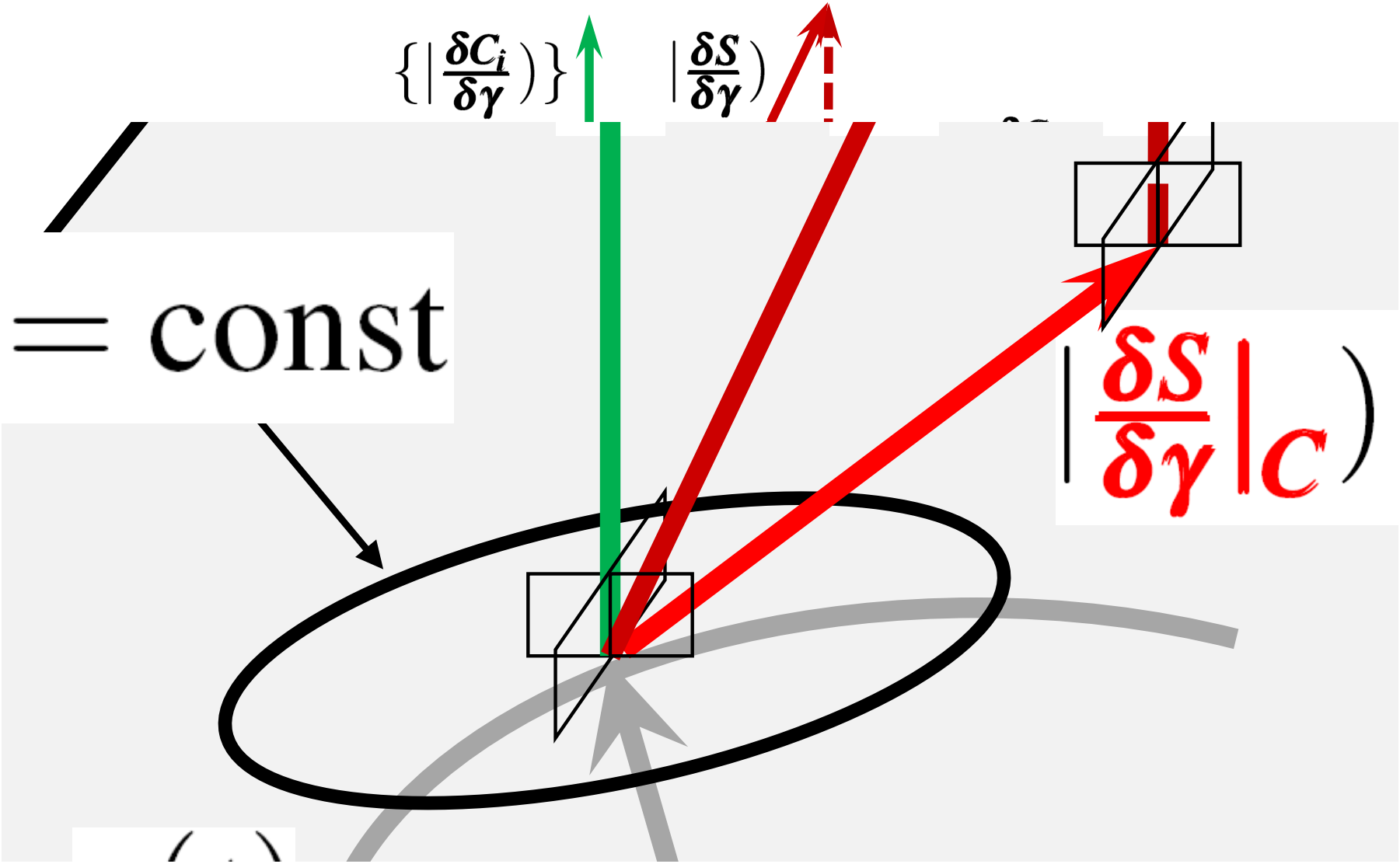
Costruzione geometrica della direzione di massima ascesa dell'entropia compatibile con le leggi di conservazione



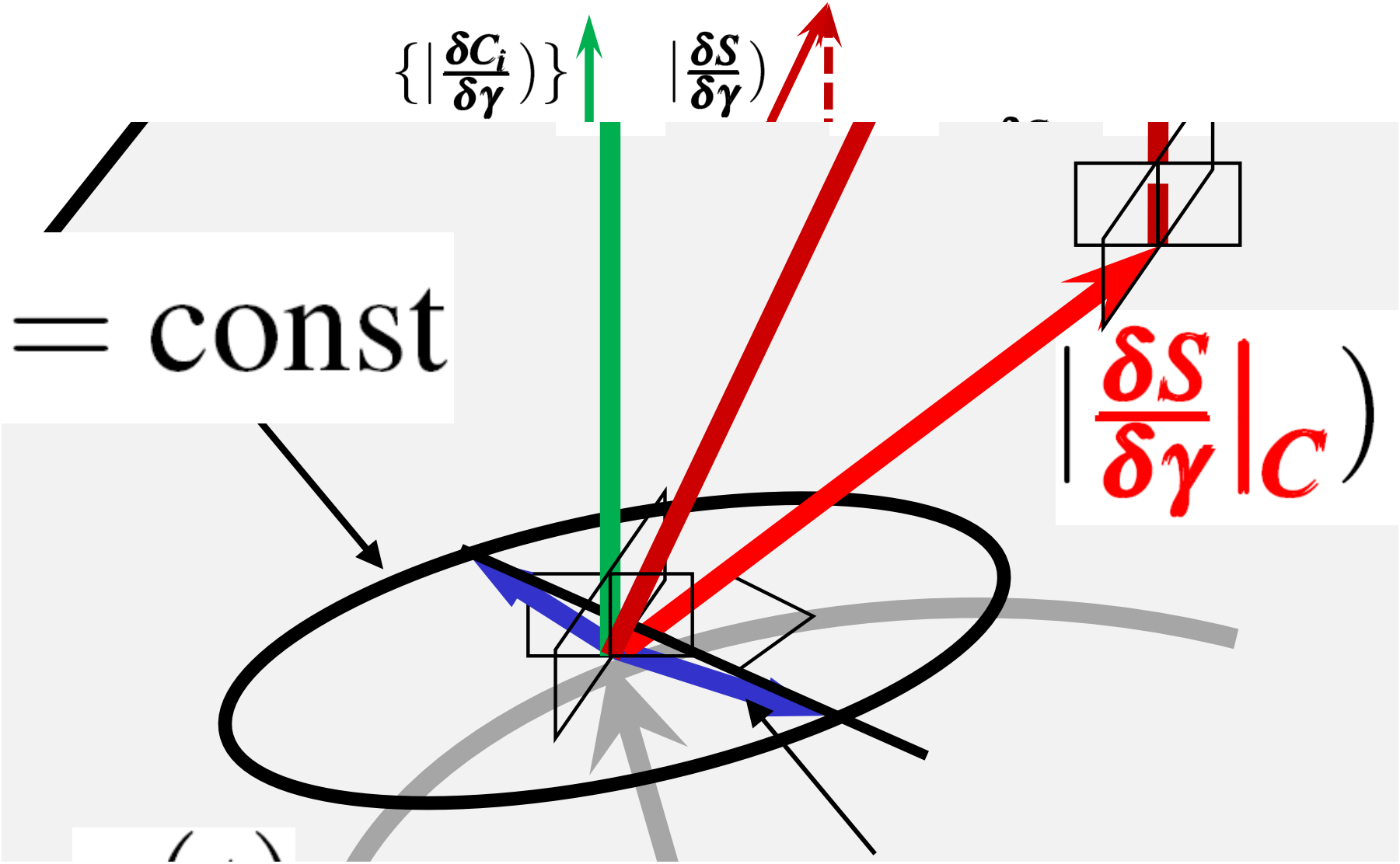
Costruzione geometrica della **direzione di massima ascesa dell'entropia** compatibile con le leggi di conservazione



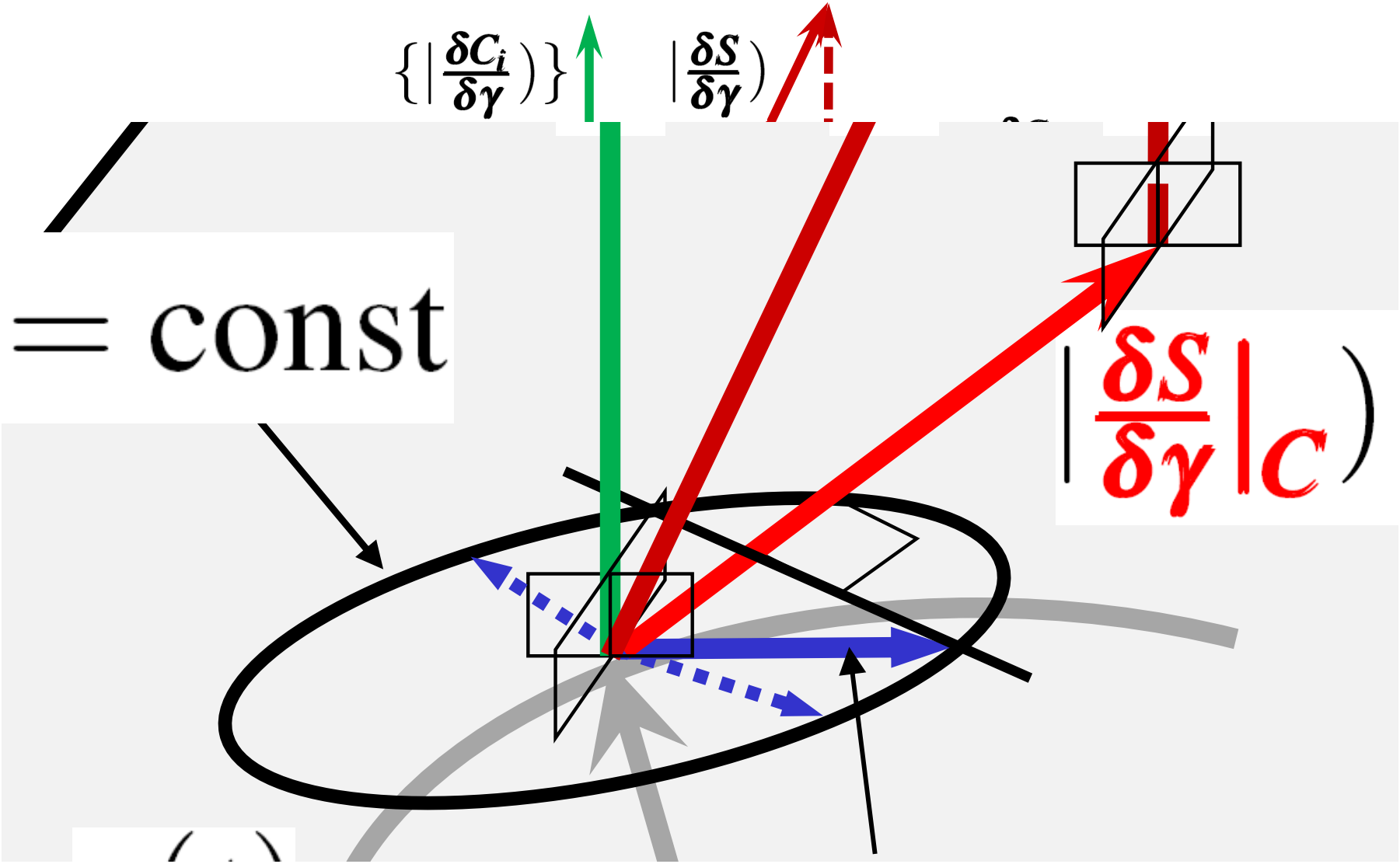
Costruzione geometrica della direzione di massima ascesa dell'entropia compatibile con le leggi di conservazione



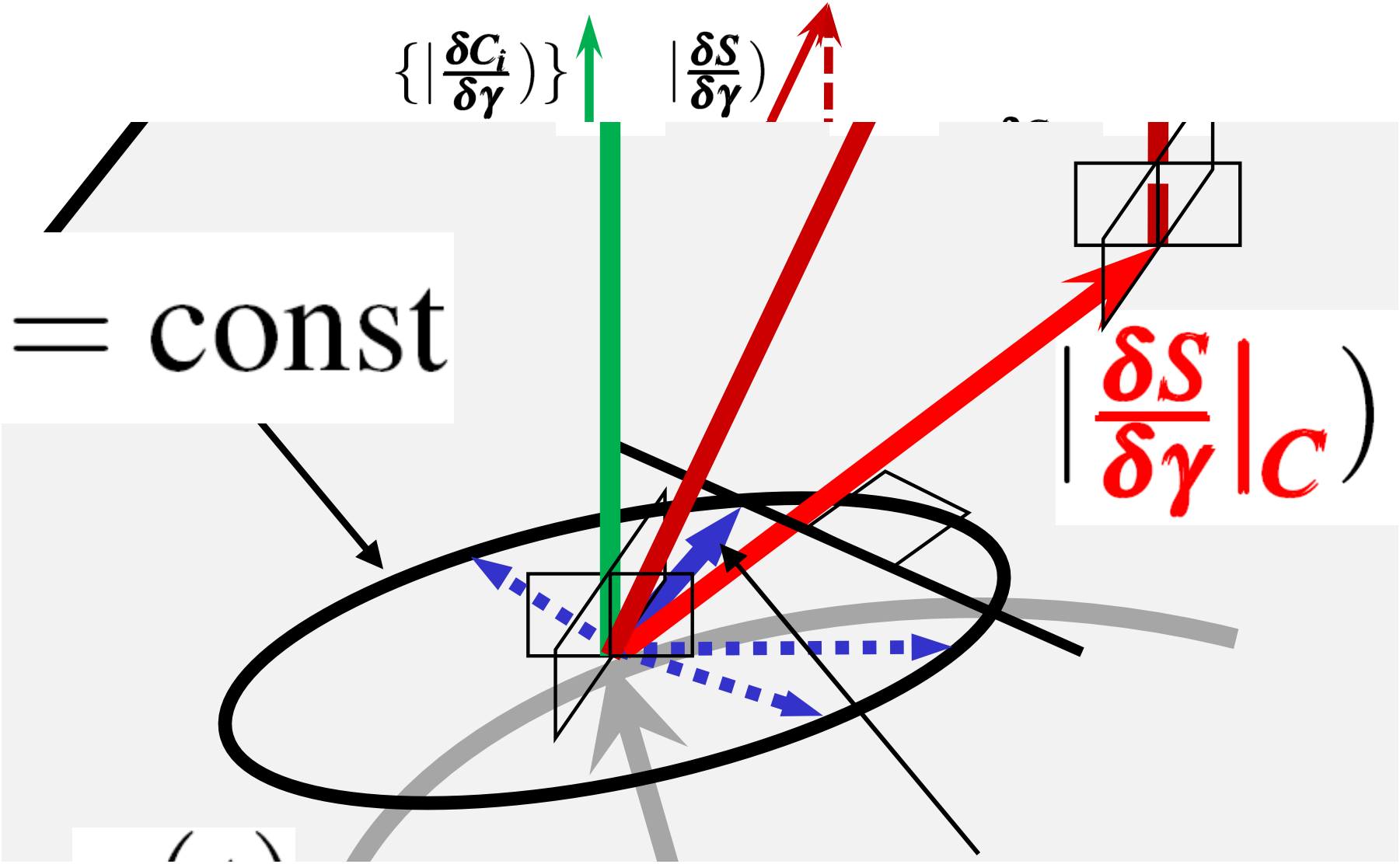
Costruzione geometrica della direzione di massima ascesa dell'entropia compatibile con le leggi di conservazione



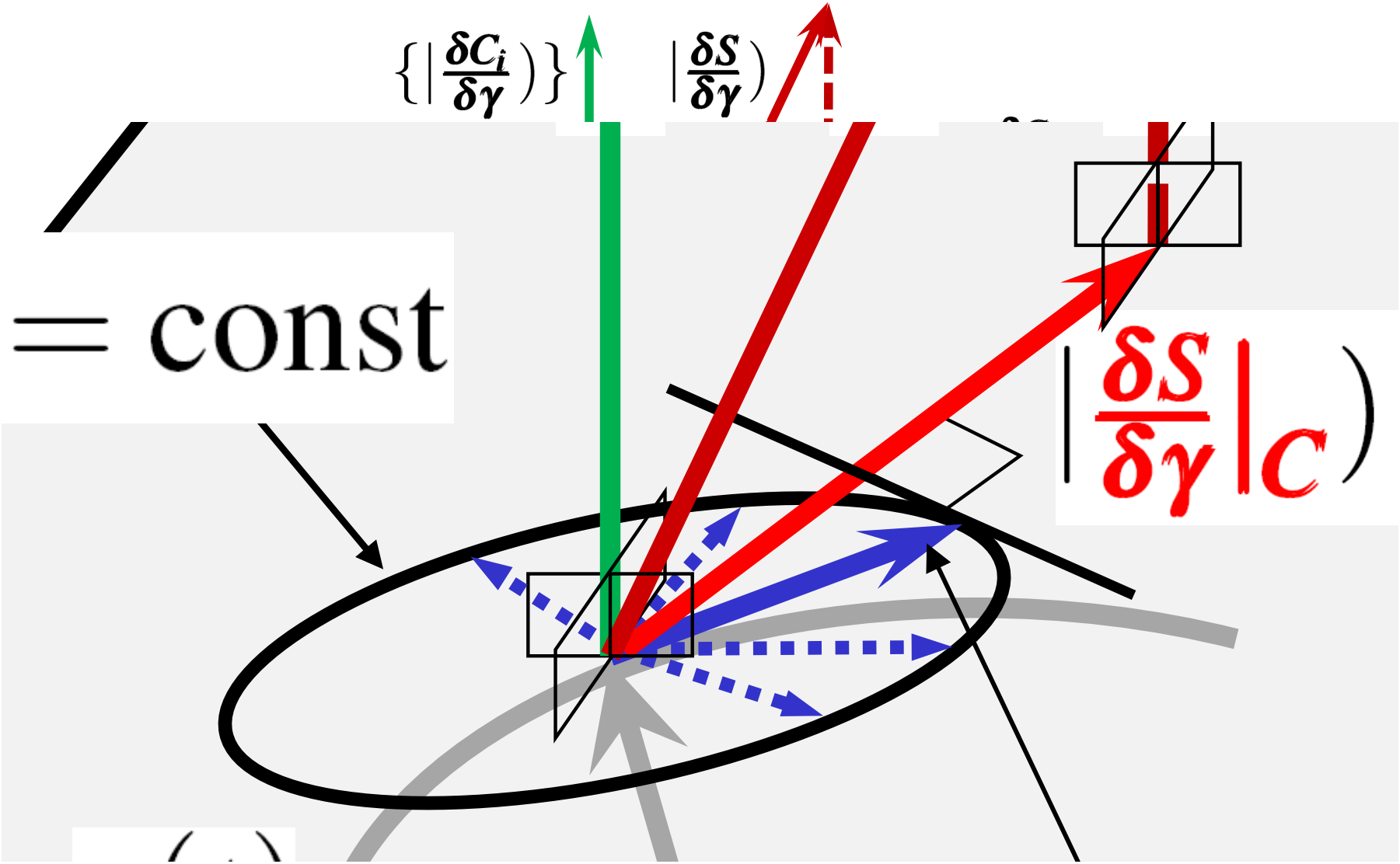
Costruzione geometrica della **direzione di massima ascesa dell'entropia** compatibile con le leggi di conservazione



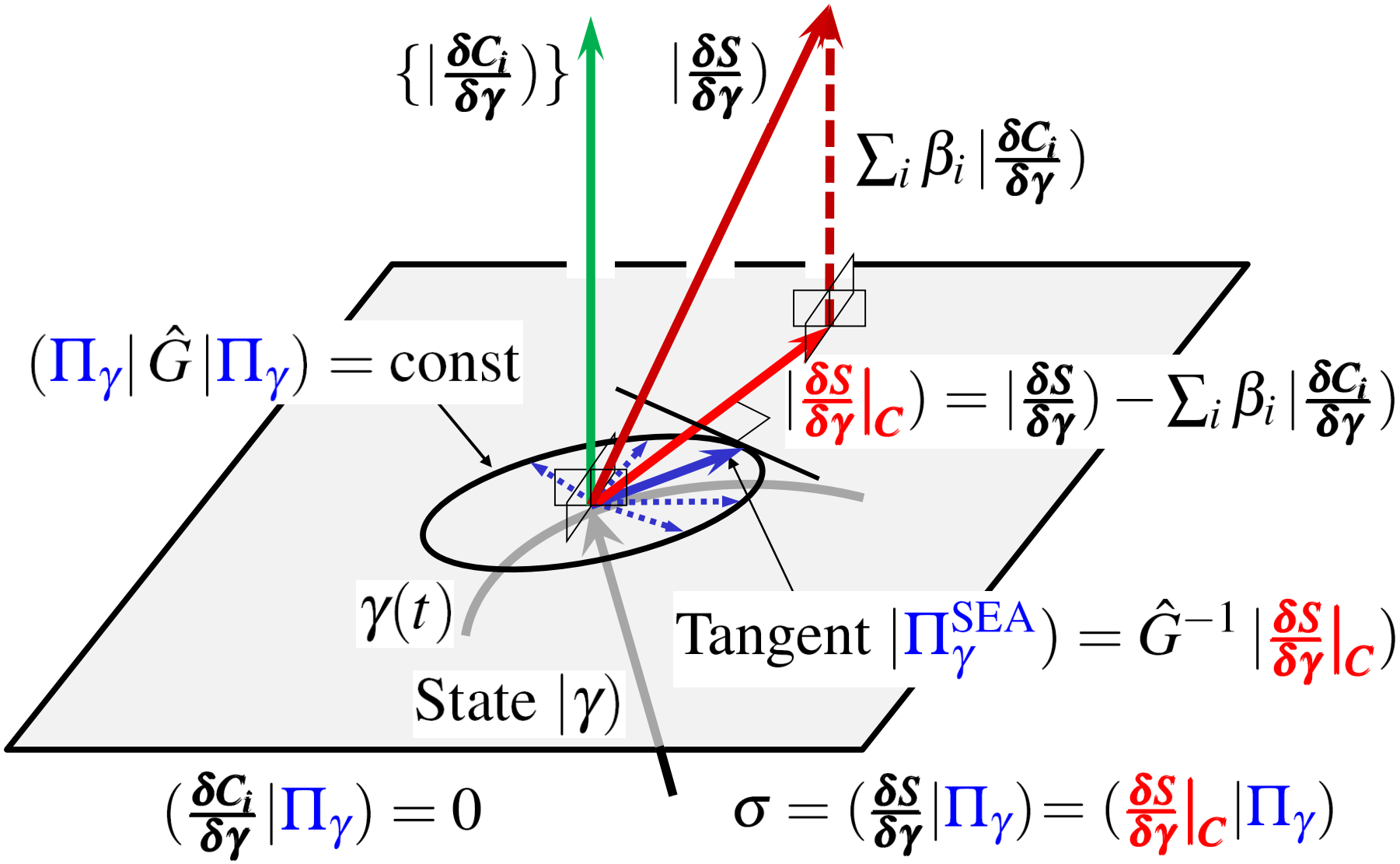
Costruzione geometrica della **direzione di massima ascesa dell'entropia** compatibile con le leggi di conservazione



Costruzione geometrica della direzione di massima ascesa dell'entropia compatibile con le leggi di conservazione



Costruzione geometrica della **direzione di massima ascesa dell'entropia** compatibile con le leggi di conservazione



Conseguenza pratica: accoppiamento dei flussi

Quando un'azione esterna tiene un elemento di fluido o solido lontano dall'equilibrio, la sua entropia è inferiore al valore massimo consentito dai valori delle quantità conservate e dalle simmetrie del problema).

Il materiale reagisce mettendo in atto una tendenza spontanea a riavvicinarsi all'equilibrio: se i vincoli di sistema consentono flussi contemporanei di più quantità conservate (energia, specie chimiche con o senza carica elettrica, ...)

- **resiste ai flussi imposti**
  q'', J_i, $I_{\rm el}$
  opponendo dei gradienti
  ∇T, $\nabla \mu_i$, $\nabla \phi_{\rm el}$
- **resiste ai gradienti imposti**
  ∇T, $\nabla \mu_i$, $\nabla \phi_{\rm el}$
  opponendo dei flussi
  q'', J_i, $I_{\rm el}$

I **diversi flussi e gradienti "collaborano" nella ricerca della direzione di massima ascesa dell'entropia** (compatibile con le leggi di conservazione e simmetria), e ciò dà luogo a fenomeni di accoppiamento rilevanti.

Se lo stato non è lontano dall'equilibrio, i legami fra flussi e gradienti si possono linearizzare e la simmetria della metrica G implica il "grande" **principio di reciprocità di Onsager** (1931).

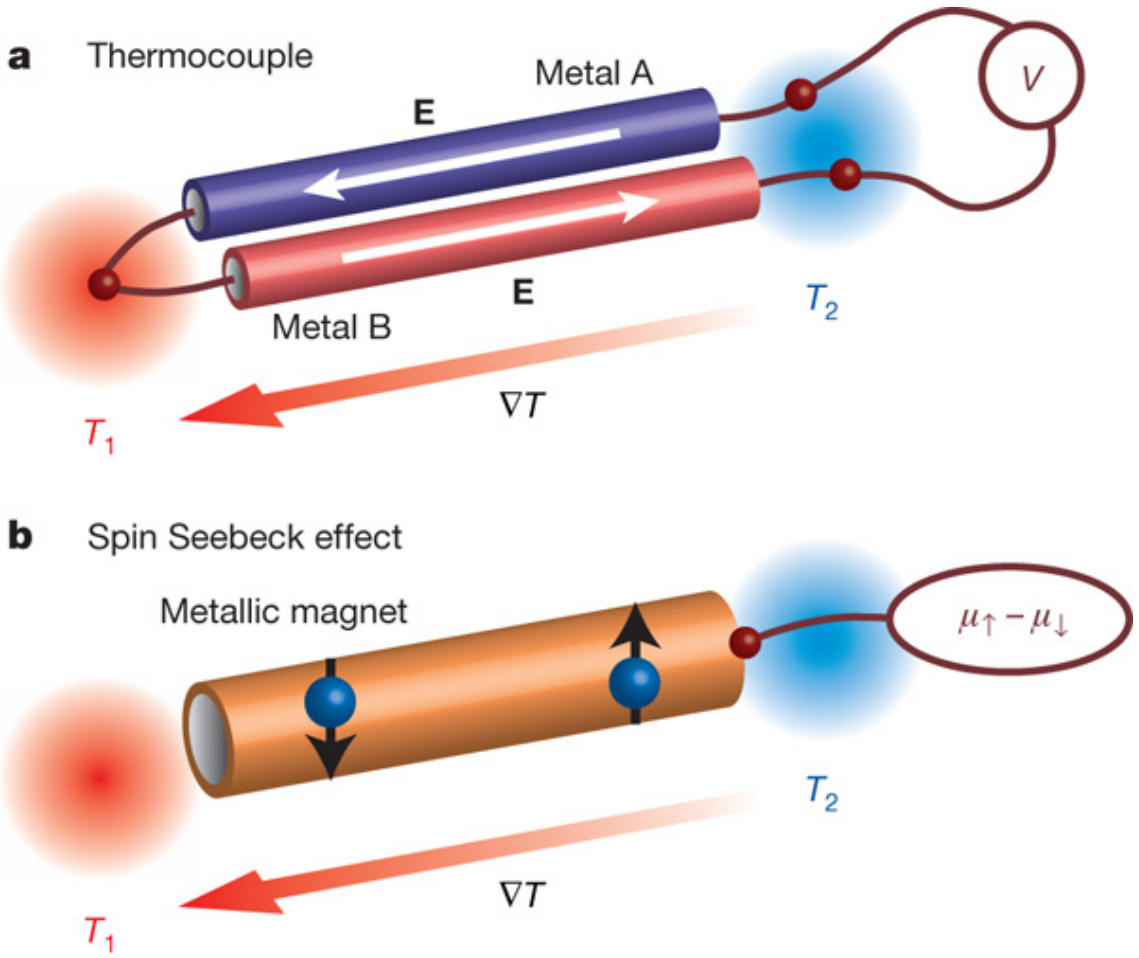
Accoppiamento dei fenomeni di trasporto

Pierre Curie (1894): **la simmetria della causa è preservata dal suo effetto**. Di conseguenza, in condizioni di isotropia, si possono accoppiare solo fenomeni di trasporto dello stesso tenore tensoriale (scalari con scalari, vettori con vettori, tensori con tensori). Fra i più noti di carattere vettoriale ricordiamo:

	$\nabla \frac{1}{T}$	$\nabla \frac{\mu_n - \mu_i}{T}$	$-\nabla \frac{\varphi_{\rm el}}{T}$
q''	Fourier (1822) conduzione termica	Dufour (1872)	Peltier (1834)
J_i	Soret (1879) termoforesi termodiffusione	Fick (1855) diffusione di materia	Reuss (1807) elettroforesi elettrosmosi
$I_{\rm el}$	Seebeck (1821) Volta (1787) spin Seebeck (2008)	Quincke (1859) potenziale di streaming	Ohm (1827) conduzione elettrica

Per stati non lontani dall'equilibrio, i legami fra flussi e gradienti si possono linearizzare e **questi effetti sono tutti unificati dal "grande" principio di reciprocità di Onsager** (1931).

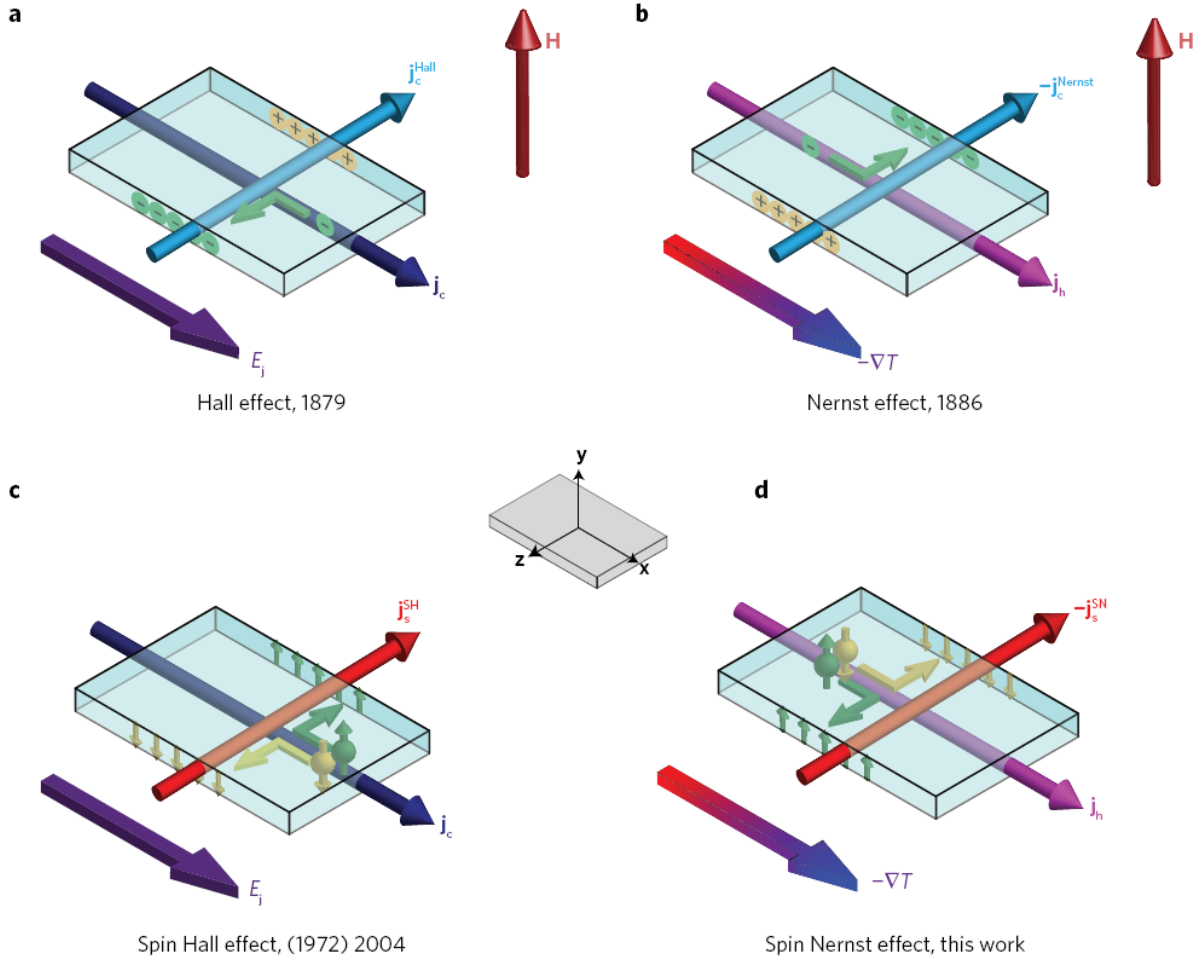
Esempio: Effetto termoelettrico di Seebeck



a. Una termocoppia è composta da due conduttori (metalli A e B) collegati tra loro. Hanno coefficienti di Seebeck diversi e, quindi, la tensione V tra i terminali di uscita è proporzionale al gradiente di temperatura $\nabla T = (T_1 - T_2)/L$ tra le estremità della coppia.

b. In un magnete metallico, gli elettroni di conduzione spin-up ($\uparrow$) e spin-down ($\downarrow$) hanno coefficienti di Seebeck diversi. Quando viene applicato un gradiente di temperatura, appare una polarizzazione magnetica.

Esempio: Effetti di non collinearità fra flussi e gradienti



S. Meyer et al., Nature Materials **16**, 977 (2017)

a: In presenza del campo magnetico H, il campo elettrico E_j produce la corrente j_c ma anche un flusso trasversale di carica j_c^{Hall}.

b: In presenza del campo magnetico H, il gradiente termico $-\nabla T$ produce il flusso termico j_h ma anche un flusso trasversale di carica j_c^{Nernst}.

c: Nei metalli ferromagnetici la corrente j_c prodotta del campo elettrico E_j porta al flusso trasversale $j_c^{\mathrm{Spin-Hall}}$.

d: Nei metalli ferromagnetici la corrente j_c prodotta per effetto termoelettrico dal gradiente termico $-\nabla T$ porta al flusso trasversale $j_c^{\mathrm{Spin-Nernst}}$.

Minima generazione globale di entropia, quando?

Per un mezzo continuo esteso, tenuto lontano dall'equilibrio da condizioni al contorno stazionarie nelle seguenti ipotesi:

- potenziali al contorno stazionari, $d\underline{\Gamma}/dt|_{\Omega} = 0$
- no convezione e no reazioni, sicché $\underline{X} = \nabla\underline{\Gamma}$
- regime lineare, $\underline{J} = \underline{\underline{L}} \odot \underline{X}$, $\sigma = \underline{X} \odot \underline{\underline{L}} \odot \underline{X}$
- coefficienti di Onsager costanti, $d\underline{\underline{L}}/dt = 0$
- $\hat{s} = \hat{s}(\hat{u})$ con $\hat{u}$ tutte conservate
- $\dfrac{d\underline{\hat{u}}}{dt} = -\nabla \cdot \underline{J}$ con $\underline{J} = \boldsymbol{J}_{\underline{\hat{u}}}$
- $\underline{\Gamma} = \dfrac{\partial \hat{s}}{\partial \underline{\hat{u}}}$ e $\dfrac{\partial \underline{\Gamma}}{\partial \underline{\hat{u}}} = \dfrac{\partial^2 \hat{s}}{\partial \underline{\hat{u}} \partial \underline{\hat{u}}} \leq 0$

risulta (teorema di Glansdorff-Prigogine, 1954):

$$\frac{d\dot{S}_{\rm gen}}{dt} = \iiint \frac{d\sigma}{dt}\, dV = 2 \iiint \underline{J} \odot \frac{d\underline{X}}{dt}\, dV = 2 \iiint \frac{d\underline{\hat{u}}}{dt} \odot \frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial \underline{\hat{u}} \partial \underline{\hat{u}}} \odot \frac{d\underline{\hat{u}}}{dt}\, dV \leq 0$$

Quindi: **I flussi e i gradienti liberi, che LOCALMENTE "collaborano" e spingono lo stato di ogni elemento del continuo nella direzione di massima ascesa dell'entropia, COMPETONO a livello globale** per le risorse necessarie e si aggiustano così spontaneamente verso configurazioni di produzione globale via via decrescente, fino a raggiungere uno **stato stazionario con produzione globale $\dot{S}_{\rm gen}$ minima**.

$$\frac{d\dot{S}_{\rm gen}}{dt} = \iiint \frac{d\sigma}{dt}\, dV = \iiint \frac{d}{dt} \underline{X} \odot \underline{\underline{L}} \odot \underline{X}\, dV = 2 \iiint \underline{J} \odot \frac{d\underline{X}}{dt}\, dV + \cancel{\iiint \underline{X} \odot \frac{d\underline{\underline{L}}}{dt} \odot \underline{X}\, dV} = \iiint_V \underline{J} \odot \frac{d\nabla\underline{\Gamma}}{dt}\, dV =$$

$$\cancel{2 \iint_{\partial V} \underline{J} \odot \frac{d\underline{\Gamma}}{dt} \cdot \boldsymbol{n}\, dA} - 2 \iiint_V \frac{d\underline{\Gamma}}{dt} \odot \nabla \cdot \underline{J}\, dV = 2 \iiint \frac{d\underline{\Gamma}}{dt} \odot \frac{d\underline{\hat{u}}}{dt}\, dV = 2 \iiint \frac{d\underline{\hat{u}}}{dt} \odot \frac{\partial \underline{\Gamma}}{\partial \underline{\hat{u}}} \odot \frac{d\underline{\hat{u}}}{dt}\, dV = 2 \iiint \frac{d\underline{\hat{u}}}{dt} \odot \frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial \underline{\hat{u}} \partial \underline{\hat{u}}} \odot \frac{d\underline{\hat{u}}}{dt}\, dV \leq 0$$

Conclusione: Le leggi della fisica e della termodinamica sono le "lenti" che ci aiutano a "vedere" come funziona la Natura e a costruire i modelli necessari a progettare sistemi per conviverci meglio

Richard Feynman: Non è la genialità di chi le scopre che ci riempie di ammirazione di fronte alle grandi leggi della fisica, ma è l'ingegnosità con cui la Natura le rispetta!**

Richard Feynman: Lectures on The Character of Physical Law,, Cornell, 1964:

1. Law of Gravitation
2. The Relation of Mathematics to Physics
3. The Great Conservation Principles $\rightarrow$
4. Symmetry in Physical Law
5. The Distinction of Past and Future
6. The Quantum Mechanical View of Nature
7. Seeking New Laws

**"The importance of a physical law is not how clever we are to have found it out, but... how clever Nature is to pay attention to it!"

www.cornell.edu/video/playlist/richard-feynman-messenger-lectures