Gyengén nemlokális nemegyensúlyi termodinamika, …

Ván Péter
BME, Kémiai Fizika Tanszék

- Bevezetés
- Elvek: II. főtétel és mozgásegyenletek
- Példák:
  - Hővezetés
  - Gradiens folyadékok keveréke
- Gyengén nemlokális statisztikus fizika?
- Összefoglalás

Nemegyensúlyi termodinamika

Termodinamika $\neq$ hőmérséklet tudománya

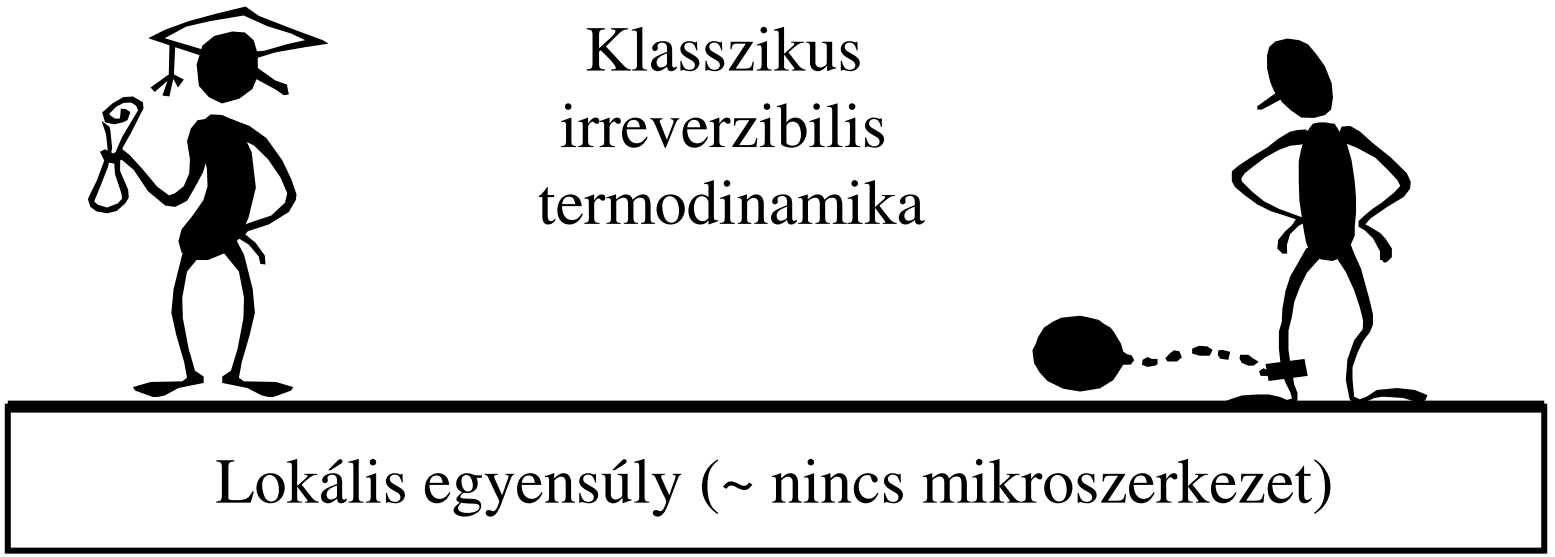
Termodinamika $\neq$ makroszkópikus energiaváltozások tudománya

Termodinamika (?) $=$ makroszkópikus kontínuumok általános keretelmélete

Általános elvek:

– objektivitás

– II. főtétel $\Rightarrow$ reverzibilitás – speciális határeset



Túl a lokális egyensúlyon (nemlokalitás):

– időbeli (memória, tehetetlenség) ⟶ dinamikai változók
– térbeli (struktúrák) ⟶ ?

Elméletek

	Tér	Idő
Erősen nemlokális	Térintegrálok	Memória funkcionálok
Gyengén nemlokális	Gradiensfüggő anyagfüggvények	Időderivált függő anyagfüggvények
Újra lokalizált	Áramszorzók	Dinamikai (belső) változók

II. főtétel - erős megszorítások

Gyakorlat (alkalmazások):

- Általánosított hővezetés (Guyer-Krumhansl)
- ‘Gradiens’ anyagok a mechanikában (mikroszerkezet)
  - folyadékkristályok (Oseen-Frank)
  - mikrorepedezés
  - porózus anyagok
  - homok (Goodman-Cowin)
  - nyírófelületek szerkezete
- Korteweg-folyadékok
- Turbulencia
- Struktúraképző egyenletek (fázismező)
  - Ginzburg-Landau, Cahn-Hilliard, etc… és ezeken túl

….

Termodinamikai elmélet

Dinamikai törvény: $\dot{a} = f(a)$

$$a = (v, c, \varepsilon, \ldots)$$

1 Sztatika (egyensúlyi tulajdonságok)

$$\exists S \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial e} = \frac{1}{T}, \quad \ldots \quad , \frac{\partial S}{\partial a} = \Gamma_a \right)$$

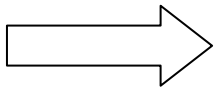
2 Dinamika

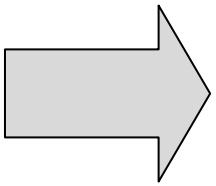
$$\dot{S}(a) = DS(a) \cdot \dot{a} = DS(a) \cdot f(a) \geq 0$$

1 + 2 + elszigetelt rendszer

S Ljapunov függvénye

a dinamikai törvény egyensúlyának

Irreverzibilitás  közelítés az egyensúlyhoz

Stabilitási szerkezet  Dinamikai szerkezet

1. példa (diszkrét)

$$\dot{a} = f(a)$$

$$\dot{S}(a) \geq 0$$

a dinamikai egyenlet
minden megoldása esetén

$$\boxed{f(a) = ?}$$

$$0 \leq \dot{S}(a) = DS(a) \cdot f(a) \quad \Rightarrow \quad f(a) = l(a)DS(a)$$

relaxációs dinamika

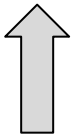
2. példa (kontinuum)

$$\dot{\mathbf{a}} + \nabla \cdot \mathbf{j}_a = \sigma_a$$ mérlegek (más is lehet) $$\mathbf{a} = (\rho, \rho\mathbf{v}, \ldots)$$

– állapottér: $\mathbf{a}$

– konstitutív tér: $C = (\mathbf{a}, \dot{\mathbf{a}}, \nabla\mathbf{a}, \ldots)$

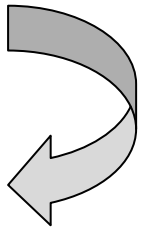
– anyagfüggvények: $\mathbf{j}_a(C)$



gyengén nemlokális

Második főtétel:

$$\dot{s}(C) + \nabla \cdot \mathbf{j}_s(C) = \sigma_s \geq 0$$



Anyagelmélet

Módszer: Liu eljárás - Farkas lemma - Lagrange szorzók

De: konstruktívan

3. példa (Ginzburg-Landau)

$$\partial_t \xi = g$$

$$\partial_t s + \nabla \cdot j_s \geq 0$$

$(\xi, \nabla\xi, \nabla^2\xi)$ állapottér

(g, s, j_s) állapot függvények

Liu eljárás

$$s(\xi, \nabla\xi) \qquad j_s(.) = j_0(\xi, \nabla\xi) - \partial_\xi s \, g(.)$$

$$\sigma_s = -(\partial_\xi s - \nabla \cdot \partial_{\nabla\xi} s) g \geq 0$$

$$\partial_t \xi = g = -l(.)(\partial_\xi s - \nabla \cdot \partial_{\nabla\xi} s)$$

Hővezetés

$$\partial_t u + \nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \qquad (u = cT)$$

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad \Rightarrow \quad c\partial_t T - \lambda \Delta T = 0$$

Fourier

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T - \tau\, \partial_t \mathbf{q} \quad \Rightarrow \quad \tau c \partial_{tt} T + c\partial_t T - \lambda \Delta T = 0$$

Maxwell-Cattaneo

$$\partial_t \mathbf{q} + G = 0 \qquad ? \qquad \partial_t s + \nabla \cdot \mathbf{j}_s \geq 0$$

Gyengén nemlokális kiterjesztett termodinamika

$$\partial_t u + \nabla \cdot \mathbf{q} = 0$$
$$\partial_t \mathbf{q} + G = 0$$
$$\partial_t s + \nabla \cdot \mathbf{j}_s \geq 0$$

$(u, \nabla u, \mathbf{q}, \nabla \mathbf{q}, \nabla^2 \mathbf{q})$ konstitutív tér

$(G, s, \mathbf{j_s})$ anyagfüggvények

Lokális állapot: $s(u, \mathbf{q})$

Liu eljárás:

$$\mathbf{j}_s(u, \mathbf{q}, \nabla \mathbf{q})$$

$$\sigma_s = \nabla \cdot \mathbf{j}_s - \partial_u s \nabla \cdot \mathbf{q} - \partial_{\mathbf{q}} s G \geq 0$$

megoldás?

$$s(u,\mathbf{q}) = s_0(u) - \frac{1}{2}\mathbf{q}\cdot\mathbf{m}(u,\mathbf{q})\cdot\mathbf{q}$$ kiterjesztett entrópia

$$\mathbf{j}_s(u,\mathbf{q},\nabla\mathbf{q}) = \mathbf{B}(u,\mathbf{q},\nabla\mathbf{q})\cdot\mathbf{q}$$ entrópia áram (Nyíri)

$$\sigma_s = (\mathbf{B} - \partial_u s\mathbf{I}) : \nabla\mathbf{q} + (\nabla\cdot\mathbf{B} + G\cdot\hat{\mathbf{m}})\cdot\mathbf{q} \geq 0$$

$$\mathbf{B} - \partial_u s\mathbf{I} = L_{11}\nabla\mathbf{q} + L_{12}\mathbf{q}$$

$$\nabla\cdot\mathbf{B} + G\cdot\hat{\mathbf{m}} = L_{21}\nabla\mathbf{q} + L_{22}\mathbf{q}$$

$$\hat{\mathbf{m}}\cdot\partial_t\mathbf{q} + \nabla\cdot(L_{11}\nabla\mathbf{q} + L_{12}\mathbf{q} + \partial_1 s\mathbf{I}) = L_{21}\nabla\mathbf{q} + L_{22}\mathbf{q}$$

Guyer-Krumhansl +

$$\tau\,\partial_t\mathbf{q} + \lambda\nabla T = \mathbf{q}$$

Két komponensű gyengén nemlokális keverék

$$\rho = \nu_1 \gamma_1 + \nu_2 \gamma_2 = \nu\gamma$$

γ szilárd komponens sűrűsége
ν térfogateloszlási függvény

$$\dot{\gamma} = 0$$
$$\dot{\nu} + \nu \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$
$$\nu\gamma\dot{\mathbf{v}} + \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathrm{C}) = \mathbf{0}$$
$$\dot{s}(\mathrm{C}) + \nabla \cdot \mathbf{j}_s(\mathrm{C}) \geq 0$$

$(\gamma, \nu, \mathbf{v})$ alapállapot

$$C = (\gamma, \nabla\gamma, \nu, \nabla\nu, \mathbf{v}, \nabla\mathbf{v})$$

konstitutív állapot

$$s(\mathrm{C}), \mathbf{j}_s(\mathrm{C}), \mathbf{P}(\mathrm{C})$$

konstitutív függvények

Kényszerek: $(1), \nabla(1), (2), \nabla(2), (3)$

Liu-egyenletek

$$\rho\partial_{\gamma}s = \Gamma_1,$$
$$\rho\partial_{\nabla\gamma}s = \Gamma_2,$$
$$\rho\partial_{\nu}s = \Gamma_3,$$
$$\rho\partial_{\nabla\nu}s = \Gamma_4,$$
$$\rho\partial_{\mathbf{v}}s = \Gamma_5,$$
$$\rho\partial_{\nabla\mathbf{v}}s = \mathbf{0},$$
$$(\partial_{\nabla\nu}\mathbf{j}_s - \Gamma_5\partial_{\nabla\nu}\mathbf{P})^s = \mathbf{0},$$
$$(\partial_{\nabla\lambda}\mathbf{j}_s - \Gamma_5\cdot\partial_{\nabla\gamma}\mathbf{P})^s = \mathbf{0},$$
$$(\partial_{\nabla\mathbf{v}}\mathbf{j}_s - \Gamma_4\nu\mathbf{I} - \Gamma_5\cdot\partial_{\nabla\mathbf{v}}\mathbf{P})^s = \mathbf{0}.$$

$$\partial_{\nu\nabla\nu}s = \mathbf{0},$$
$$\partial_{\nu\nabla\gamma}s = \mathbf{0},$$
$$\partial_{\nabla\nu\nabla\nu}s = \mathbf{0},$$
$$\partial_{\nabla\nu\nabla\gamma}s = \mathbf{0}.$$

izotróp, másodrendű

Megoldás:

$$s(\nu, \nabla\nu, \gamma, \nabla\gamma, \mathbf{v}) = s_e(\nu, \gamma) - m(\nu, \gamma)\,\frac{\mathbf{v}^2}{2} - \alpha(\gamma)\,\frac{(\nabla\gamma)^2}{2}$$

$$\mathbf{j}_s(C) = -\,m(\nu, \gamma)\;\mathbf{v}\cdot\mathbf{P}(C) - \mathbf{j}_1(\nu, \gamma, \mathbf{v}).$$

$$-\nabla(\mathrm{m}\mathbf{v}) : \mathbf{P} + \rho(\alpha\nabla\gamma\circ\nabla\gamma - \nu\partial_\nu \mathrm{s}\mathbf{I}) : \nabla\mathbf{v} \geq 0$$

Egyszerűsítés:

$$m = 1, \quad \mathbf{j}_1(\nu, \gamma, \mathbf{v}) = \mathbf{0}, \quad \partial_\nu s_e = -\frac{p}{\rho^2}.$$

Entrópia produkció:

$$-\left(\mathbf{P}-(p\mathbf{I}+\alpha\nabla\gamma\circ\nabla\gamma)\right):\nabla\mathbf{v}\geq 0$$

$\mathbf{P}^{r}$

Coulomb-Mohr

Goodman-Cowin:

$$\mathbf{P}^{r}=(\mathrm{p}+\alpha(\nabla\nu)^{2}+2\alpha\nu\Delta\nu)\mathbf{I}-2\alpha\nabla\nu\circ\nabla\nu$$

$$\gamma\ddot{\nu}-\nabla\cdot\mathbf{h}=\sigma_{\dot{\nu}}$$

Konfigurációs erők mérlege

Coulomb-Mohr:

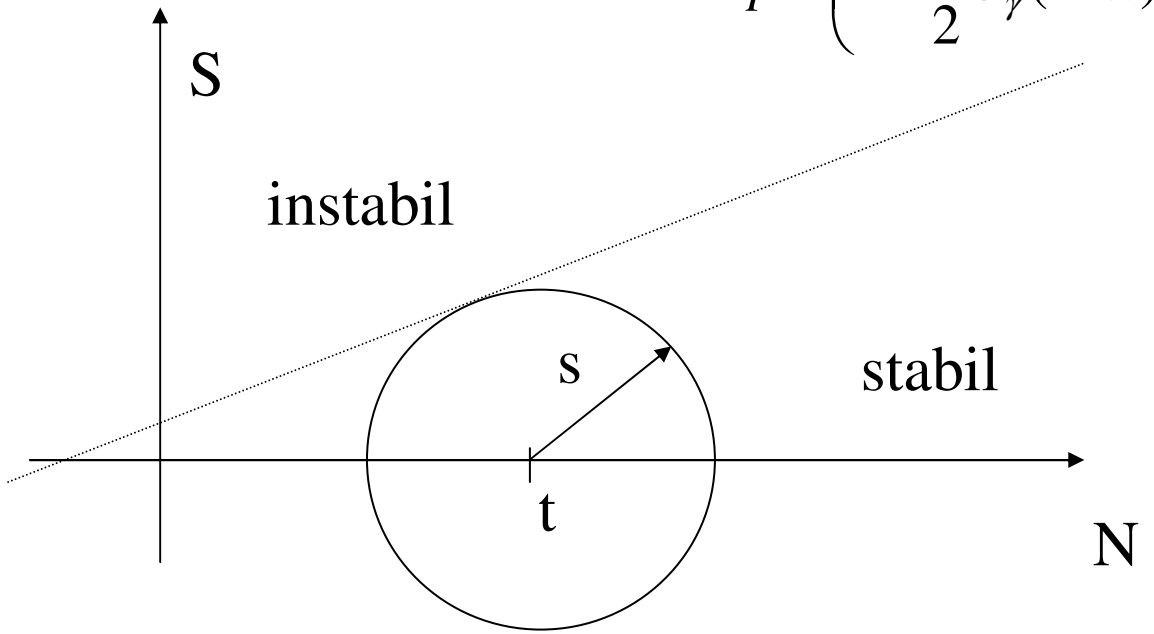
$$\mathbf{N} := \mathbf{n} \cdot \mathbf{P}^{\mathrm{r}} \cdot \mathbf{n} \qquad \mathbf{S} := \mathbf{P}^{\mathrm{r}} - \mathbf{N}$$

$$\mathbf{S}^2 + (\mathbf{N} - \mathbf{t})^2 = \mathbf{s}^2$$

$$s = \rho\alpha(\nabla\gamma)^2$$

$$t = p - \rho\alpha(\nabla\gamma)^2$$

$$t = p + \left(1 + \frac{1}{2}\partial_\gamma(\ln\alpha)\right)s$$



Entrópia a (információ elméleti, prediktív, bayesi) statisztikus fizikában

(Jaynes, 1957):

Az információ mértéke egyértelmű általános fizikai feltételek mellett.

(Shannon, 1948; Rényi, 1963)

- Extenzivitás (átlag, sűrűség)
- Additivitás

$$s(f_1 f_2) = s(f_1) + s(f_2)$$

(egyértelmű megoldás)

$$s(f) = -k \ln f$$

Entrópia a “gyengén nemlokális” (?) statisztikus fizikában (Fisher, Frieden, Plastino, …):

– Extenzivitás

– Additivitás

$$s(f_1 f_2, D(f_1 f_2)) = \tilde{s}(f_1, Df_1) + \tilde{s}(f_2, Df_2)$$

– Izotrópia

$$s(f, Df) = \hat{s}(f, (Df)^2)$$

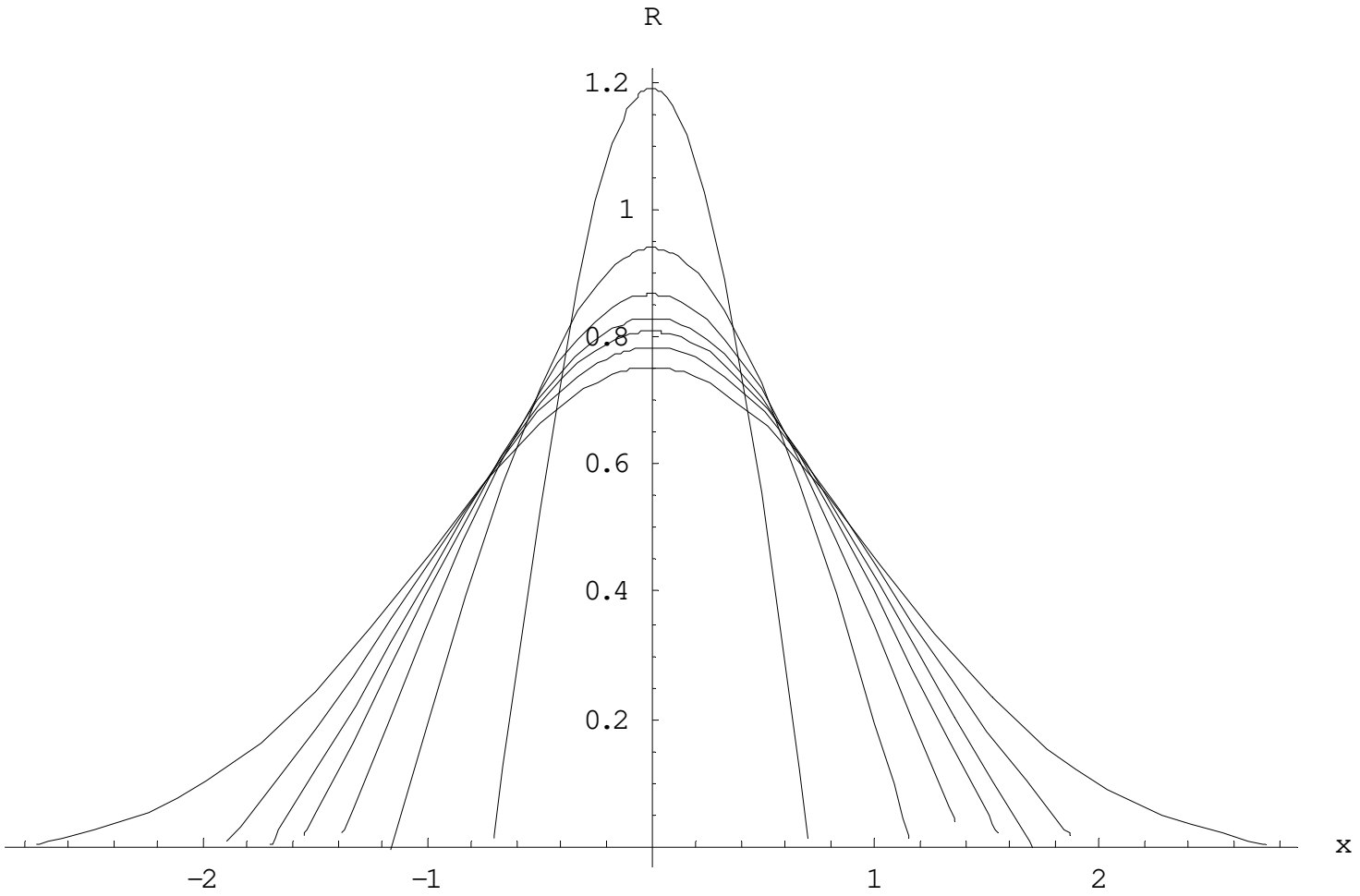
(egyértelmű megoldás)

$$\widehat{s}(f,(Df)^2) = -k\ln f - k_1\frac{(Df)^2}{f^2}$$

Boltzmann-Gibbs-Shannon

Fisher

- Maxent : véges tartó, hatványfarok
- Magasabb deriváltakat nem érdemes



$$\Lambda = \frac{\alpha + k}{4k_1} = (1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 2, 5), \quad \frac{k}{2k_1} = 1, \quad \frac{\beta}{8mk_1} = 1$$

Összefoglalás

- Második főtétel – mozgásegyenletek konstrukciója és korrekciója
- Anyag - jellemzők
- Prediktív
- Univerzális:

Termodinamika

Statisztikus fizika

Mikro leírás