Termodinamika és matematika

Ván Péter

Montavid Termodinamikai Kutatócsoport

Wigner + BME GPK EGR

Quo vadis matematikai fizika?

–

Budapest, 2021. szeptember 3.

"Every mathematician knows it is impossible to understand an elementary course in thermodynamics."

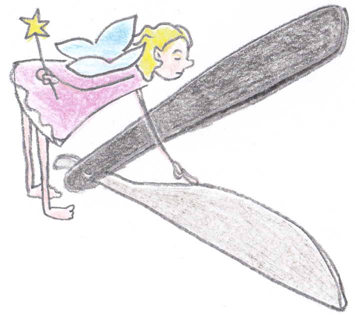
V. I. Arnold

"Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all.
The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two points.
The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to the subject, it doesn't bother you anymore.."

Arnold Sommerfeld

Ockham borotvája veszélyes

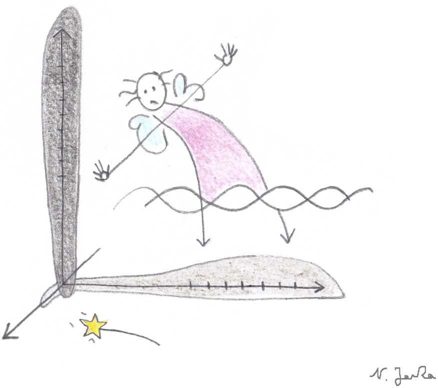
Fizikusok és a matematika...



"Pluralitas non est ponenda sine neccesitate"
(a többletet nem kell bevezetni szükségtelenül)

Mi a többlet? Mikor szükséges? Hogy lehet valamit törölni?

A matematika varázstalanít...



Háttérviszonyok

1) Újabb, mint mechanika.

Főtételek időrendje: 2. (1824), 1. (1842-1852), 3. (1905), 0.(1939!)

2) Termodinamika $\neq$ statisztikus fizika

statisztikus fizika $\not\Rightarrow$ termodinamika
Termodinamika : általános. Statisztikus fizika : speciális.

3) Modellezési szintek

Termosztatika : $T(E, V)$.
Közönséges termodinamika. Homogén testek folyamatai : $(E, V)(t)$.
Kontinuumok : $(e, v)(t, \mathrm{x})$.

Termodinamikai egyensúly : Időfüggetlen ? Homogén ? Termikus eloszlású ?

Háttérviszonyok

1) Újabb, mint mechanika

Főtételek időrendje: 2. (1824), 1. (1842-1852), 3. (1905), 0.(1939!)

2) Termodinamika $\neq$ statisztikus fizika

statisztikus fizika $\not\Rightarrow$ termodinamika

Termodinamika: általános. Statisztikus fizika: speciális.

3) Modellezési szintek

Termosztatika: $T(E, V)$.

Közönséges termodinamika. Homogén testek (?) folyamatai: $(E, V)(t)$.

Kontinuumok: $(e, v)(t, \mathrm{x})$.

NINCS!

Termodinamikai egyensúly: Időfüggetlen? Homogén? Termikus eloszlású?

Racionális termodinamika

Axiomatizálás

A tisztázás igénye. Pl. Caratheodory (1909), Fényes Imre (1952), Lieb-Yngvasson (1999).

Matematizálás

- Clifford Truesdell racionális programja. Csak kontinuumok. Matematikai igényesség és megvető gunyorosság (Tragicomical history of thermodynamics 1822-1854, (1983)). Elvek megfogalmazása. Archive for Rational Mechanics and Analysis. Matematikai blokkok.
- 1977: Truesdell-Bharatha, kellenének differenciálegyenletek, de nincsenek. (Körfolyamatos II. főtétel elemzése.)
- Irreverzibilis termodinamika. Rossz differenciálegyenletek: de Groot-Mazur, Fényes, Gyarmati: mind lineáris (nincsenek kényszerek).

Megoldás

Matolcsi Tamás: Közönséges termodinamika. (könyv: 2004)

Termodinamika = anyag stabilitásának feltételei.

Közismert? Termodinamikai stabilitás. Glansdoff-Prigogine. Az entrópiaprodukció Ljapunov függvény?

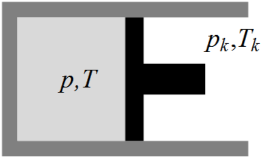
1. Állapottér (E, V). Az entrópia potenciál: $dE = TdS - pdV$.
2. $S(E, V)$ konkáv, D^2S negatív (szemi)definit. Termodinamikai stabilitás. Fázishatárok.
3. Az entrópia elszigetelt rendszerben nem csökkenhet.

Miért?

Termodinamika és stabilitás

1. Állapottér (E, V). Az entrópia potenciálja az $\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}\right)(E, V)$ vektormezőnek. $dE = TdS - pdV$.

$$S(E, V), \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$$



2. $S(E, V)$ konkáv, $D^2 S$ negatív (szemi)definit. Termodinamikai stabilitás. Fázishatárok.
3. Az entrópia növekszik (a kényszereknek megfelelően a differenciálegyenlet szerint).
4. Elszigetelési kényszerek: $E + E_k = const.$, $V + V_k = cons.$
5. Van dinamikai törvény ("fejlődési egyenlet"):

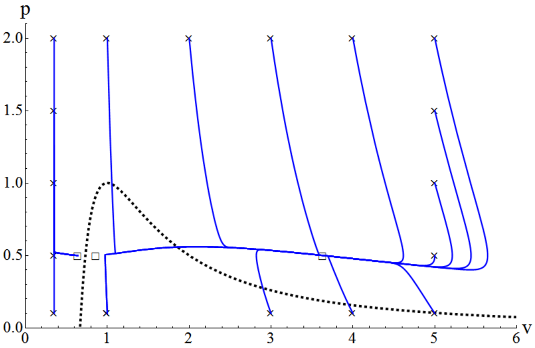
$$\frac{dE}{dt} = Q(E, V) + W(E, V) = Q - pF, \qquad \frac{dV}{dt} = F(E, V).$$

Miért?

Entrópiaprodukció:

$$S_T^{\blacksquare} = Q\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_k}\right) + \frac{F}{T_k}(p - p_k) \geq 0$$

Ljapunov-tétel feltételei.



Normál koordináták.
Lassú sokaság: izoterma.
Bifurkációs paraméterek: T_k, p_k.

Kutatási stratégia : termodinamika és stabilitás

Tisztánlátás :

$$dE = TdS - pdV \Rightarrow \dot{E} = T\dot{S} - p\dot{V} \neq Q + W$$
$$\dot{E} = TS^{\blacksquare} - p\dot{V} = Q + W$$

1. lépés : Mérnöki gyakorlat ? Motorok ? Kémiai reakciók ?
2. lépés : Kontinuumok ? Nem minden folyadék. Rugalmasságtan, gravitáció. Inhomogén egyensúly, alakfüggés.

Stabilitási problémák mindenütt :

- Fekete lyukak.
- Képlékenység. Reológia.
- Gradiens elméletek, Korteweg-folyadékok (1901).
- Disszipatív relativisztikus folyadékok.
- Rugalmasságtan kiterjesztése és a racionális mechanika kudarca. Hiperbolicitás ?
- Kinetikus elmélet, momentum sorfejtés. Bobylev-instabilitás. Lezárás ?

Matematika és fizika

Hilbert 6. problémája. Lényegében kizárták.

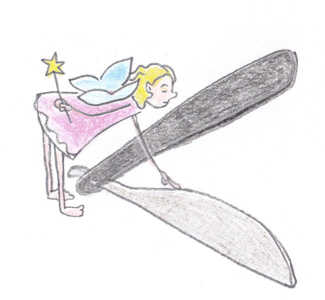
- Tágabban: a fizika axiomatizálása.
- Szűkebben: A kontinuumok egyenleteinek kinetikus elméletből történő származtatása. Mérsékelt sikerek. Gorban és Karlin (2014)
- Pontosabban: Matolcsi Tamás programja és könyvei.

A tudományos módszer, avagy hű, torzítatlan és éles leképezés:

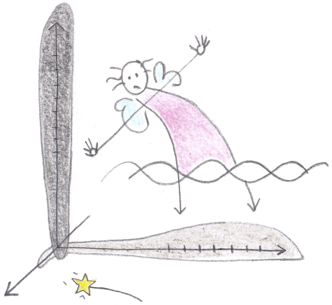
- Modell-valóság: kísérlet, megfigyelés
- Modell konzisztencia: matematikai építőkövek

Köszönöm a figyelmet!

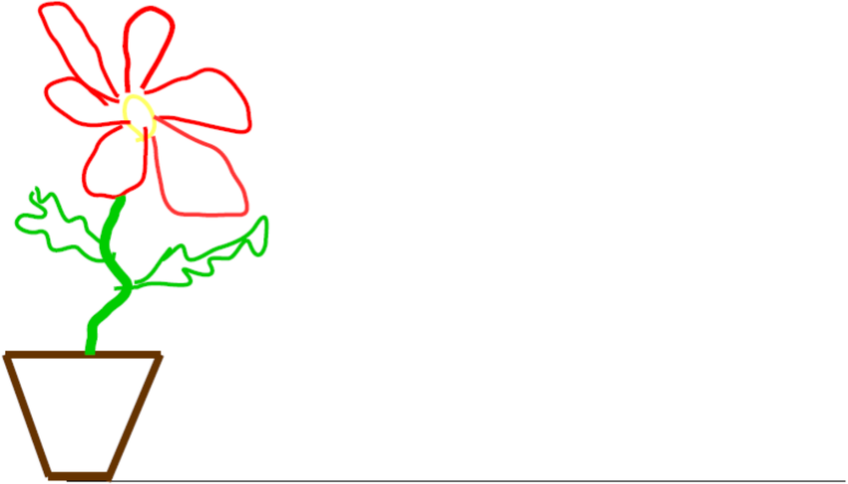
I.



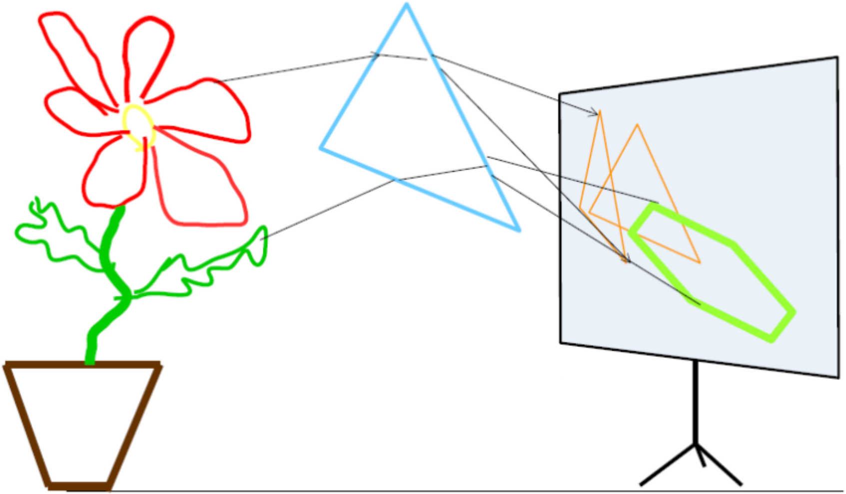
II.



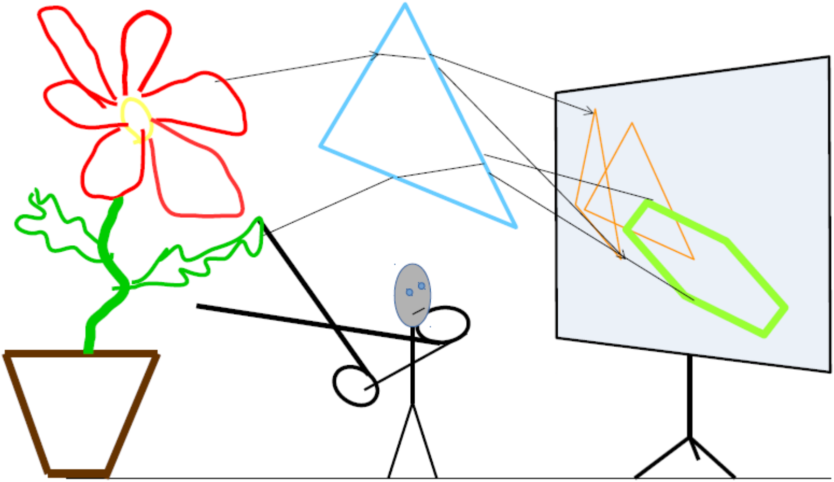
A valóság



A tudomány: modellek projekciója

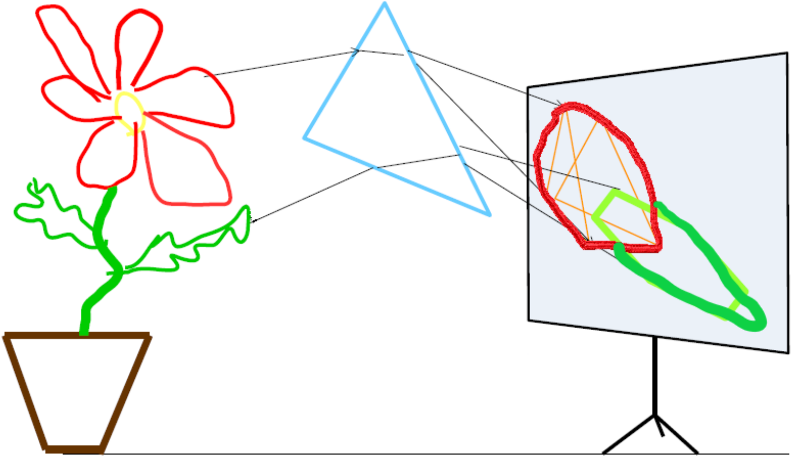


Technológia, fizika és matematika



A matematika a fény.

A termodinamika a lényeg.



A pisai ferde torony, mint a tudomány allegóriája

Idézetek a Wikipédiából:

"The tower began to lean during construction in the 12th century, due to soft ground which could not properly support the structure's weight,..."

"Construction was subsequently halted for almost a century, ... This allowed time for the underlying soil to settle. Otherwise, the tower would almost certainly have toppled."

" In an effort to compensate for the tilt, the engineers built upper floors with one side taller than the other. Because of this, the tower is curved."

"At least four strong earthquakes have hit the region since 1280, but the apparently vulnerable Tower survived.... The same soft soil that caused the leaning and brought the Tower to the verge of collapse helped it survive."

"Numerous efforts have been made to restore the tower to a vertical orientation or at least keep it from falling over. ... It was, however, considered important to retain the current tilt, due to the role that this element played in promoting the tourism industry of Pisa."

Termodinamikai világkép.

Korteweg-folyadékok: $\mathrm{P}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \nabla \mathrm{v})$

Klasszikus, izotróp, polinomiális Korteweg-folyadék:

$$\mathrm{P} = [p(\rho) - \alpha\Delta\rho - \beta\nabla\rho\cdot\nabla\rho]\mathrm{I} - \gamma\nabla^2\rho - \delta\nabla\rho\nabla\rho$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ nemnegatív skalárok. Instabil, megoldhatatlan.

$s(e, \rho, \nabla\rho)$. Gibbs reláció:

$$de = Tds + \frac{p}{\rho^2}d\rho + \mathrm{A}\cdot d\nabla\rho.$$

A tömeg, impulzus és belső energia mérlegek kényszerek:

$$\dot\rho + \rho\nabla\cdot\mathrm{v} = 0,$$
$$\rho\dot{\mathrm{v}} + \nabla\cdot\boldsymbol{P} = \mathbf{0},$$
$$\rho\dot{\mathrm{e}} + \nabla\cdot\boldsymbol{q} = -\boldsymbol{P} : \nabla\boldsymbol{v}.$$

Entrópiamérleg:

$$\boxed{\rho\dot{s} + \nabla\cdot\boldsymbol{J} = \Sigma \geq 0}$$

Termodinamikai módszer

$$\Sigma = \boldsymbol{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - - \left[\boldsymbol{P} - p\boldsymbol{I} - \frac{\rho^2}{2} \left(\nabla \cdot \frac{\partial s}{\partial \nabla \rho} \boldsymbol{I} + \nabla \frac{\partial s}{\partial \nabla \rho} \right) \right] : \frac{\nabla \boldsymbol{v}}{T} \geq 0$$

Ideális, nem disszipatív Korteweg-folyadék nyomása:

$$\boxed{\mathrm{P_K} = \frac{\rho^2}{2} \left(\nabla \cdot \frac{\partial s}{\partial \nabla \rho} \boldsymbol{I} + \nabla \frac{\partial s}{\partial \nabla \rho} \right)}$$

Speciális esetek:

$$\mathfrak{s}(e, \rho, \nabla\rho) = \hat{s}(e - f(\rho, \nabla\rho))$$

	$f(\rho, \nabla\rho)$	α	β	γ	δ
gradnégyzet	$\frac{\kappa_S}{2}(\nabla\rho)^2$	$\alpha_0\rho^2$	0	$\alpha_0\rho^2$	0
klasszikus	$\frac{\kappa_C}{2}\frac{(\nabla\rho)^2}{\rho}$	$\alpha_0\rho$	0	$\alpha_0\rho$	α_0
Madelung	$\frac{\kappa_M}{2}\frac{(\nabla\rho)^2}{\rho^2}$	α_0	0	α_0	$2\alpha_0/\rho$

Korteweg folyadékok vannak.

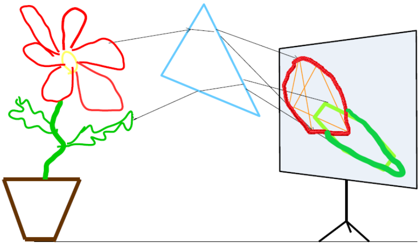
Hű, torzítatlan és éles leképezés

Mechanika: nemlétező ideális a valóság peremén

- Mikroszkópikus, ideális építőkockák
- Variációs elvek: a disszipáció kényelmetlen

Termodinamika: a piszkos realitás

- Többféle, eltérő elképzelés és elmélet, zavaros alapfogalmak;
- Honnan erednek a fejlődési egyenletek?



Rugalmas-szilárd anyagok termosztatikája: $S(E, \epsilon, \rho)$?

Termosztatika? A deformáció nem extenzív! Alakfüggés.

Fajlagos Gibbs- és Euler-relációk, $s(e, \epsilon)$:

$$de = Tds - \boxed{\frac{\mathsf{P}}{\rho}} : d\epsilon, \qquad e = Ts - \frac{\mathsf{P}}{\rho} : \epsilon + \mu.$$

Sűrűség Gibbs- és Euler-relációk, $\mathrm{s}(\mathrm{e}, \epsilon, \rho)$:

$$d\mathrm{e} = Td\mathrm{s} - \mathsf{P} : d\epsilon + \left(\mu - \frac{\mathsf{P} : \epsilon}{\rho}\right) d\rho, \qquad \mathrm{e} = T\mathrm{s} - \mathsf{P} : \epsilon + \mu\rho.$$

Kontinuum mechanika szabadenergia sűrűséggel: $\mathrm{f}(T, \epsilon, \rho)$

$$d\mathrm{f} = -\mathrm{s}dT - \mathsf{P} : d\epsilon + \left(\mu - \frac{\mathsf{P} : \epsilon}{\rho}\right) d\rho, \qquad \mathrm{f} = \mu\rho - \mathsf{P} : \epsilon.$$

- Izotróp, ideális rugalmas termosztika: $\mathsf{P} = -\mu\epsilon - \lambda Tr\epsilon \mathsf{I}$

Gravitáció: $s(e, \rho, \varphi)$

Fajlagos Gibbs-reláció: $s(e, \rho, \varphi, \nabla\varphi)$

$$du = Tds + \frac{p}{\rho^2}d\rho = d(e - \varphi).$$

Tömeg, lendület és belső energia mérlegek:

$$\dot{\rho} + \rho\nabla \cdot \mathrm{v} = 0,$$
$$\rho\dot{\mathrm{v}} + \nabla \cdot \mathrm{P} = -\rho\nabla\varphi = \mathrm{f},$$
$$\rho\dot{e} + \nabla \cdot \mathrm{q} = -\mathrm{P} : \nabla\mathrm{v} + \rho\nabla\varphi \cdot \mathrm{v}.$$

$$\boxed{\rho\dot{s} + \nabla \cdot \mathrm{J} = \Sigma = ... + \mathrm{f} \cdot \mathrm{v} \geq 0}$$

Módszer: divergencialeválasztás: $\dot{s}(e, \rho, \varphi, \nabla\varphi)$ + mérlegek.

Folyadék és skalár belső változó: $s(e, \rho, \varphi, \nabla\varphi)$

Fajlagos Gibbs-reláció: $s(e, \rho, \varphi, \nabla\varphi)$

$$du = Tds + \frac{p}{\rho^2}d\rho = de - d\left(\varphi + \frac{\nabla\varphi\cdot\nabla\varphi}{8\pi G\rho}\right).$$

Tömeg, lendület és belső energia mérlegek:

$$\dot{\rho} + \rho\nabla\cdot\mathsf{v} = 0,$$
$$\rho\dot{\mathsf{v}} + \nabla\cdot\mathsf{P} = 0,$$
$$\rho\dot{e} + \nabla\cdot\mathsf{q} = -\mathsf{P} : \nabla\mathsf{v}.$$

$$\boxed{\rho\dot{s} + \nabla\cdot\mathsf{J} = \Sigma \geq 0}$$

Módszer: divergencia leválasztás: $\dot{s}(e, \rho, \varphi, \nabla\varphi)$ + mérlegek.

Gyengén nemlokális belső energia: $s(e, \rho, \varphi, \nabla\varphi)$

$$\dot\rho + \rho\nabla\cdot\mathrm{v} = 0, \quad \rho\dot e + \nabla\cdot\mathrm{q} = -\mathrm{P} : \nabla\mathrm{v}$$

$$\rho\dot s = \rho\left(\partial_e s\dot e + \partial_\rho s\dot\rho + \partial_\varphi s\dot\varphi + \partial_{\nabla\varphi}s(\nabla\varphi)^{\cdot}\right) =$$

$$= \frac{1}{T}\rho\dot e + \frac{p}{T}\frac{\dot\rho}{\rho} - \frac{\rho}{T}\dot\varphi - \frac{1}{8\pi G T\rho}(\nabla\varphi)^2\dot\rho - \frac{1}{4\pi G T}\nabla\varphi\cdot(\nabla\varphi)^{\cdot} =$$

$$\cdots$$

$$= -\nabla\cdot\left[\frac{1}{T}\left(\mathrm{q} + \frac{\dot\varphi}{4\pi G}\nabla\varphi\right)\right]$$

$$+ \left(\mathrm{q} + \frac{\dot\varphi}{4\pi G}\nabla\varphi\right)\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$+ \frac{\dot\varphi}{4\pi G T}\left(\Delta\varphi - 4\pi G\rho\right)$$

$$-\left[\mathrm{P} - p\mathrm{I} - \frac{1}{4\pi G}\left(\nabla\varphi\nabla\varphi - \frac{1}{2}\nabla\varphi\cdot\nabla\varphi\mathrm{I}\right)\right] : \frac{\nabla\mathrm{v}}{T} \geq 0$$

Termikus, mechanikus és gravitációs termodinamikai erők és áramok.

Disszipatív gravitáció?

Mozgásegyenlet:

$$\dot{\varphi} = \frac{l_1}{T}\left(\frac{\Delta\varphi}{4\pi G} - \rho\right) - \frac{l_{12}}{T}\nabla\cdot\mathrm{v}.$$

Ideális gravitáció: Poisson-egyenlet

$$\Delta\varphi = 4\pi G\rho,$$

$$\mathrm{P} = p\mathrm{I} + \frac{1}{4\pi G}\left(\nabla\varphi\nabla\varphi - \frac{1}{2}\nabla\varphi\cdot\nabla\varphi\mathrm{I}\right)$$

Felületi vagy térfogati?

$$\rho\dot{\mathrm{v}} + \nabla\cdot\mathrm{P} = 0,$$

$$\nabla\cdot\left(\frac{1}{4\pi G}\left(\nabla\varphi\nabla\varphi - \frac{1}{2}\nabla\varphi\cdot\nabla\varphi\mathrm{I}\right)\right) = \rho\nabla\phi,$$

$$\rho\dot{\mathrm{v}} + \nabla\cdot\mathrm{P}_{NS} = -\rho\nabla\phi.$$

Extenzív vagy nem?

Módosított hőmérséklet?

$$du = d\left[e_{tot} - \frac{v^2}{2} - \varphi - \frac{\nabla\varphi \cdot \nabla\varphi}{8\pi G\rho}\right] = Tds - pdv$$

Gravitációs mező energiája?

sűrűség: $\rho_{fgrav} = \dfrac{(\nabla\varphi)^2}{8\pi G}$, fajlagos: $e_{fgrav} = \dfrac{(\nabla\varphi)^2}{8\pi G\rho}$

Hosszútávú erők $\rightarrow$ nem extenzív.

Kontinuumból homogén: alakfüggés

$$\lambda S(E, V, M) = S(\lambda E, \lambda V, \lambda M) \leftrightarrow \exists s(e, v) \leftrightarrow E = TS - pV + \mu M$$

$$s(e, v, ..) \overset{homogenits}{\longleftrightarrow} \lambda S(E, V, M) = S(\lambda E, \lambda V, \lambda M)$$

Thermodynamic method IV. Korteweg fluids

$$\mathrm{P}_{\mathrm{K}} = \frac{\rho^2}{2}\left(\nabla \cdot \frac{\partial s}{\partial \nabla \rho}\boldsymbol{I} + \nabla \frac{\partial s}{\partial \nabla \rho}\right)$$

- 'Holographic' property:

$$\boxed{\nabla \cdot P_K = \rho \nabla \phi}, \quad \text{where} \quad \phi = \nabla \cdot \frac{\partial(\rho s)}{\partial \nabla \rho} - \frac{\partial \rho s}{\partial \rho} = -\delta_\rho(\rho s)$$

- Momentum balance

$$\rho \dot{\mathrm{v}} + \nabla \cdot \boldsymbol{P_K} = \rho(\dot{\mathrm{v}} + \nabla \phi) = 0 \quad \rightarrow \quad \dot{\mathrm{v}} = -\nabla \phi$$

- Mass scale free square-gradient energy → general Gross-Pitaevskii eq.

$$s(e, \rho, \nabla \rho) = s_Q\left(e - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{(\nabla \rho)^2}{4\rho^2}\right) \rightarrow \boxed{m\dot{\mathrm{v}} = -\nabla\left(\frac{\hbar^2}{2}\frac{\Delta\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}}\right)}$$

Bohm potential → inverse Madelung → a nonlinear Schrödinger equation

Még egy idézet.

"The law that entropy always increases holds, I think, the supreme position among the laws of Nature. If someone points out to you that your pet theory of the universe is in disagreement with Maxwell's equations - then so much the worse for Maxwell's equations. If it is found to be contradicted by observation - well, these experimentalists do bungle things sometimes. But if your theory is found to be against the Second Law of Thermodynamics I can give you no hope; there is nothing for it to collapse in deepest humiliation."

Arthur Eddington, New Pathways in Science