

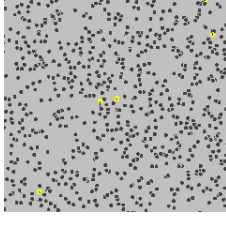
A termodinamika 2. főtétele kis rendszerekben

Osváth Szabolcs

Semmelweis Egyetem

Brown mozgás

Az anyag nem folytonos, hanem részecskékből áll.



Statisztikus mechanika

statisztikus mechanika:
a makroszkopikus rendszerek tulajdonságait értelmezi a valószínűségszámítás és mechanikai eszközeit alkalmazva a mikrovilágra (atomok, molekulák)



Ludwig Eduard Boltzmann
(1844 – 1906)

A mechanika mozgásegyenletei

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}$$

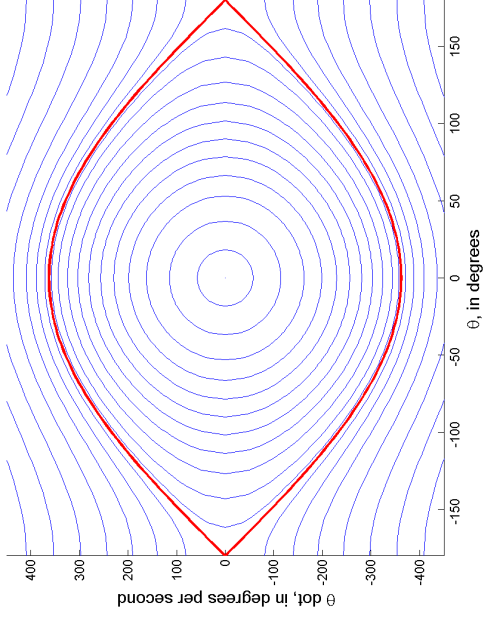
$$H = K + V$$

$$K = \frac{p^2}{2m}$$

$$V = V(q)$$

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$$

Fázistér



Sokatomos rendszer fázistere

N részecskéből álló rendszer állapotát megadja egy pont a $6N$ -dimenziós fázistérben q_i koordinátákkal, p_i momentumokkal kifejezve.

Feltéve, hogy az energia (E) állandó, a jellemző pont a fázistérben egy pályát ír le az $E(q_i, p_i) = \text{állandó}$ felszínen.

Liouville egyenlet

$\rho(q, p)$ valószínűség sűrűség függvény a fázistérben

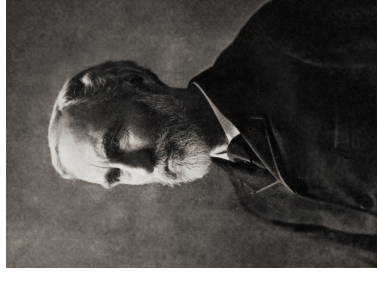
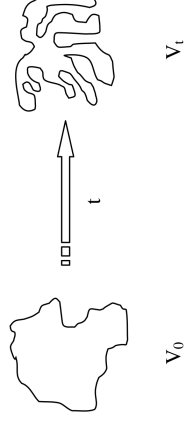
$\rho(q, p)$ $d^N q d^N p$ annak a valószínűsége, hogy a rendszert a (q, p) körüli infinitezimálisan kicsi $d^N q d^N p$ térfogatban találjuk

$\rho(q, p; t)$ -nek a t időbeli fejlődését a Liouville egyenlet adja meg

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0$$

Liouville tétele

Ha a fázistér egy tetszőleges V_0 tartományát, mint kezdeti feltételek halmazát tekintjük, akkor a trajektóriák bármely t pillanatban egy ugyanilyen térfogatú V_t halmazt alkotnak



Josiah Willard Gibbs
(1839 –1903)

Ergodikusz hipotézis

Az izolált rendszert jellemző pont pályája a fázistérben az

$E(q_i, p_i) = \text{állandó}$ felszínen (altérben) mozog.

Ergodikusz hipotézis:

- Az az idő, amit a rendszer a felszín egy adott tartományában tölt arányos a tartomány térfogatának nagyságával.

- A rendszert jellemző pont pályája a fázistérben az $E(q_i, p_i) =$

állandó felszínen mozogva véges idő után a felszín minden pontjához tetszőlegesen közel kerül.

Ergodikusz hipotézis

Az ergodikusz hipotézis a sokaságra és az időre vett átlagolás ekvivalenciáját jelenti. (Egyedi molekula vonatkozások.)

$$\langle f \rangle = \int f d\mu$$

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(x(t)) dt$$

$$\bar{f} = \langle f \rangle$$

Poincaré visszatérési tétel

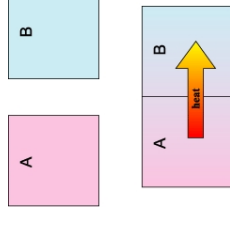
Zárt konzervatív rendszerek majdnem minden trajektóriája végtelen sokszor visszatér a kezdőfeltétel tetszőleges ε sugarú környezetébe a fázistérben.

Jules Henri Poincaré
(1854–1912)



Termodinamikai hőmérséklet

hőtranszfer iránya a két hőkontaktusba hozott rendszer között



$$P(t_0 + \Delta t) > P(t_0)$$

$$\ln(P(t_0 + \Delta t)) > \ln(P(t_0)); P \sim \Omega; \Omega_{AUB} = \Omega_A \cdot \Omega_B$$

$$\ln(\Omega_A(t_0 + \Delta t) \cdot \Omega_B(t_0 + \Delta t)) > \ln(\Omega_A(t_0) \cdot \Omega_B(t_0))$$

$$\ln(\Omega_A(t_0 + \Delta t)) + \ln(\Omega_B(t_0 + \Delta t)) > \ln(\Omega_A(t_0)) + \ln(\Omega_B(t_0))$$

$$\ln(\Omega_A(t_0 + \Delta t)) - \ln(\Omega_A(t_0)) + \ln(\Omega_B(t_0 + \Delta t)) - \ln(\Omega_B(t_0)) > 0$$

$$d \ln(\Omega_A) + d \ln(\Omega_B) > 0$$

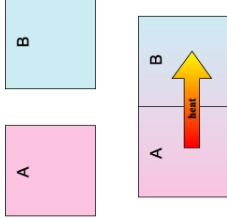
Termodinamikai hőmérséklet

$$\frac{\partial \ln(\Omega_A)}{\partial E} (-dE) + \frac{\partial \ln(\Omega_B)}{\partial E} dE > 0$$

$$\frac{\partial \ln(\Omega_B)}{\partial E} > \frac{\partial \ln(\Omega_A)}{\partial E}$$

$$\beta = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E}$$

$$\frac{1}{k_B T} \equiv \beta$$



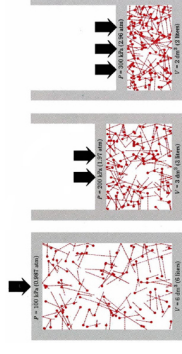
Statisztikus sokaságok

Summary of ensembles	Ensembles	
	Microcanonical	Canonical
Variables (suppressed constant for ensemble)	E, N, V	T, N, V
Microscopic features	Number of microstates Ω	Canonical partition function $Z = \sum_k e^{-\beta E_k}$
Macroscopic function	$S = k_B \ln \Omega$	Grand canonical partition function $\Xi = \sum_k e^{-\beta(E_k - \mu N_k)}$
	$F = -k_B T \ln Z$	$F - \mu N = -k_B T \ln \Xi$

Nyomás

Nyomás: a tartály falával ütköző molekulák, a falra erőt fejtenek ki

Az ütközésben a részecske sebességének a falal párhuzamos összetevője változatlan marad, a falra merőleges összetevő iránya ellenkezőjére változik, miközben nagysága ugyanakkora marad.



Termodinamikai mennyiségek származtatása a kanonikus eloszlásból

Helmholtz free energy:	$F = -\frac{\ln Z}{\beta}$
Internal energy:	$U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{N,V}$
Pressure:	$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{N,T}$
Entropy:	$S = k(\ln Z + \beta U)$
Gibbs free energy:	$G = F + PV = -\frac{\ln Z}{\beta} + \frac{V}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{N,T}$
Enthalpy:	$H = U + PV$
Constant volume heat capacity:	$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}$
Constant pressure heat capacity:	$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{N,P}$
Chemical potential:	$\mu_i = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_i}\right)_{T,V,N}$

Termodinamikai mennyiségek származtatása
a nagykanonikus eloszlásból

Grand potential:	$\Phi_G = -\frac{\ln \Xi}{\beta}$
Internal energy:	$U = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_\mu + \sum_i \frac{\mu_i}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_i}\right)_\beta$
Particle number:	$N_i = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_i}\right)_\beta$
Entropy:	$S = k(\ln \Xi + \beta U - \beta \sum_i \mu_i N_i)$
Helmholtz free energy:	$F = \Phi_G + \sum_i \mu_i N_i = -\frac{\ln \Xi}{\beta} + \sum_i \frac{\mu_i}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_i}\right)_\beta$

Loschmidt paradoxona

Johann Josef Loschmidt (1876)

Az időben szimmetrikus mechanikai mozgásegyenletekből nem következhetnek irreverzibilis folyamatok.

A termodinamika második főtétele egyértelműen aszimmetrikus időben.

Paradoxon: Mind a mechanika mind a termodinamika komoly elméleti és kísérleti alapokkal rendelkezik, de a kettő ellentmondani látszik egymásnak.

Az idő folyásának iránya

az idő folyásának termodinamikai iránya a második főtétel alapján

Nincs olyan folyamat, amelynek egyetlen eredménye, hogy hő megy át hidegebb testről melegebbre.

Monotermikus körfolyamat nem végezhet munkát.

Zárt rendszer entrópiája nem csökkenhet.

Boltzmann H-tétele

$$H = \int \rho(q, p, t) \ln \rho(q, p, t) d^n q d^n p$$

Ludvig Boltzmann (1872)

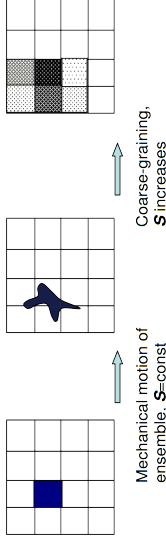
H a t idővel állandóan csökken vagy legfeljebb állandó marad, ha H elérte minimumát.

hallgatólagos feltevés (a molekuláris káosz hipotézise): az egyes gázmolekulák impulzusai korrelálatlanok és a helytől függetlenek az ütközés előtt

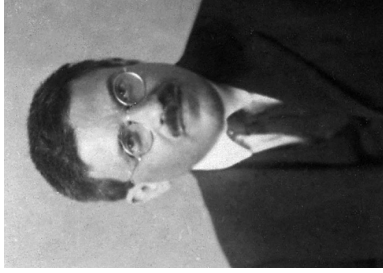
$$S = -n \cdot k_B \cdot H$$

Coarse graining

Paul Ehrenfest (1911)



Paul Ehrenfest
(1880 – 1933)



A Landauer elv

Szoros kapcsolat van az információ és az entrópia között.

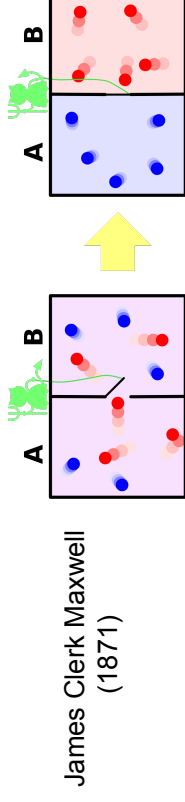
informare (latin) - formálni, alakítani a másik gondolatait

Egy bit információ törlésekor keletkező hő:

$$\langle Q \rangle = -T \Delta S = k_B T \ln 2 = Q_{\text{Landauer}}$$

$$Q_{\text{Landauer}} = 3 \cdot 10^{-21} \text{ J} , \text{ ha } T = 300 \text{ K}$$

Maxwell démon

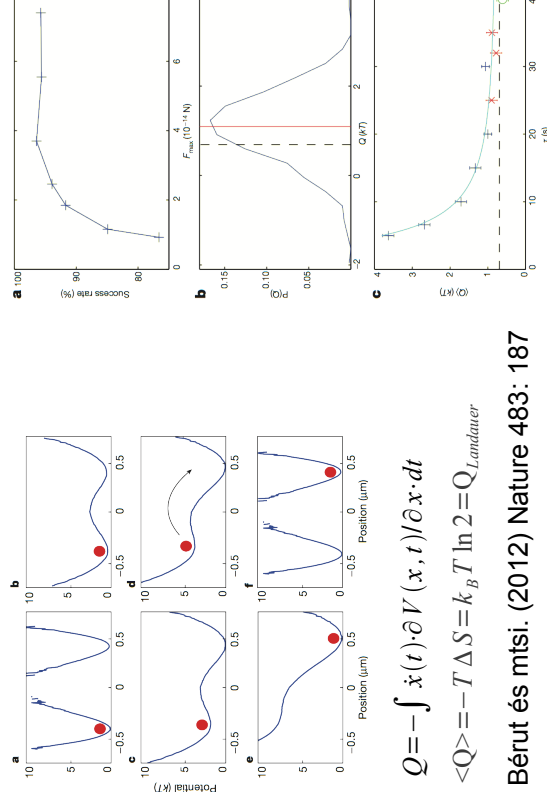


Szilárd Leó (1929): a Maxwell démonnak mérnie kell ami energia befektetést igényel. A démon-gáz együttes rendszer entrópiája nő.

Rolf Landauer (1960): Nem a mérés, hanem a begyűjtött információ törlése jár szükségképpen entrópia növekedéssel:
bitenként $\Delta S = k_B \cdot \ln 2$

John Earman és John Norton (1998): Mindkét fenti magyarázat felteszi, hogy a Maxwell démonra igaz a termodinamika 2. főtétele, és ezt felhasználva vezeti le a termodinamika 2. főtétele.

A Landauer elv kísérleti igazolása



$$Q = - \int \dot{x}(t) \cdot \partial V(x, t) / \partial x \cdot dt$$

$$\langle Q \rangle = -T \Delta S = k_B T \ln 2 = Q_{\text{Landauer}}$$

Bérut és mtsi. (2012) Nature 483: 187

Kis rendszerek fluktuáinak

N darab ideális gáz atom

az atomok mozgási energiája Maxwell-Boltzmann eloszlást követ.

$$\langle E_{össz} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\text{Var}(E_{össz}) = \frac{3}{2} N (k_B T)^2$$

$$\text{Szórás}(E_{össz}) = \sqrt{\frac{3}{2} N (k_B T)^2}$$

a fluktuáció \sqrt{N} nagyságrendű

Nem-egyensúlyi rendszerek

Ha $\rho(q, p)$ a rendszer valószínűség sűrűség függvénye a fázistérben

$$\text{termodinamikai egyensúlyban: } \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} = 0$$

$$\text{nem-egyensúlyi rendszerre: } \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} \neq 0$$

- ha energiacsere zajlik, a rendszer nincs egyensúlyban
- az élő rendszerek nincsenek egyensúlyban
- a klasszikus termodinamika nem alkalmazható a nemegyensúlyi rendszerekre

Evans-Searles fluktuációs tétel

Denis J Evans, Ezechiel DG Cohen, Gary P Morriss (1993)
 Denis J Evans, Debra J Searles (1994)

$$\frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = e^{At}$$

ahol $\bar{\Omega}_t$ az entrópiatermelés t időre vett időátlaga

Fluktuációs tétel kiinduló feltevései

- az állapotok kezdeti eloszlása szimmetrikus az idő irányának megfordítására
- reverzibilis mikroszkópikus dinamika
- ergodikusan konzisztens
- nem-egyensúlyi kiinduló állapot
- determinisztikus rendszer
- kaotikus hipotézis (az ergodikus hipotézis általánosítása nem-egyensúlyi állapotokra)

Evans-Searles fluktuációs tétel alkalmazása

- dinamikus egyensúlyban lévő rendszerekben megmondja a második főtétel sérülésének gyakoriságát
- nem disszipatív rendszerekben leírja a rendszer szabad relaxációját az egyensúly felé

Evans-Searles fluktuációs tétel különböző alakjai

Isokinetic dynamics

$$\ln \frac{p(A, \dot{J} = A)}{p(A, \dot{J} = -A)} = -AtF_c \beta V$$

Isothermal-isobaric^c

$$\ln \frac{p(\overline{J}, T, P = A)}{p(\overline{J}, T, P = -A)} = -AtF_c \beta$$

Isoenergetic

$$\ln \frac{p(\overline{J}, E = A)}{p(\overline{J}, E = -A)} = -AtF_c \beta V$$

$$\text{or } \ln \frac{p(A_t = A)}{p(A_t = -A)} = -At$$

Isoenergetic boundary driven flow

$$\ln \frac{p(\overline{A}_t = A)}{p(\overline{A}_t = -A)} = -At$$

Noé-Hoover (canonical) dynamics

$$\ln \frac{p(\overline{J}, \overline{A} = A)}{p(\overline{J}, \overline{A} = -A)} = -AtF_c \beta V$$

Wall ergostatted field driven flow^e

$$\ln \frac{p(\overline{J}, \overline{A}_{\text{wall}} = A)}{p(\overline{J}, \overline{A}_{\text{wall}} = -A)} = -AtF_c V \text{ or } \ln \frac{p(\overline{A}_{\text{wall}} = A)}{p(\overline{A}_{\text{wall}} = -A)} = -At$$

Wall thermostatted field driven flow^f

$$\ln \frac{p(\overline{J}, A)}{p(\overline{J}, -A)} = -AtF_c \beta V - \ln \left(\frac{\exp[\overline{A} V (1 - \beta_{\text{Hose}} / \beta_{\text{wall}})]}{\beta_{\text{wall}}} \right)_{A=-A}$$

Relaxation of a system with a non-homogeneous density profile imposed using a potential $\Phi_x(\mathbf{q})$; initial canonical distribution

$$\ln \frac{p \left(\int_0^L dx \Phi_x(s) = A \right)}{p \left(\int_0^L dx \Phi_x(s) = -A \right)} = -At \beta$$

Adiabatic response to a colour field

$$\ln \frac{p(\overline{J}, A)}{p(\overline{J}, -A)} = -AtF_c \beta V$$

Isoenergetic dynamics with a stochastic force^d

$$\ln \frac{p(\overline{J}, A)}{p(\overline{J}, -A)} = -AtF_c \beta V \text{ or } \ln \frac{p(\overline{A} = A)}{p(\overline{A} = -A)} = -At$$

Steady state isoelectric dynamics^e

$$\ln \frac{p(\overline{J}, A)}{p(\overline{J}, -A)} = -AtF_c V - \ln \left(\left(\exp \left[F_c V \left(\int_0^L \beta(s) \beta(s) ds + \int_{t_0+t}^{t_0+L} J(s) \beta(s) ds \right) \right] \right)_{J_0, -A} \right)$$

Evans-Searles fluktuációs tétel levezetése

- determinisztikus
- stochasztikus

Evans-Searles fluktuációs tétel jelentősége

- a második főtétel kiterjesztése
- analitikus kifejezést ad a jelenségek valószínűségére
- érvényes az egyensúlytól távoli (nemlineáris) tartományban
- érvényes kicsi rendszerekre (nincs termodinamikai limit)
- nagyon általános, sokféle rendszerre és disszipációra kidolgozott változata létezik
- a nano-rendszerek nem a makroszkopikus megfelelőjüknek a lekcinyított változatai, alapvetően másképp viselkednek