

# A termodinamika 2. főtétele kis rendszerekben

Osváth Szabolcs

Semmelweis Egyetem

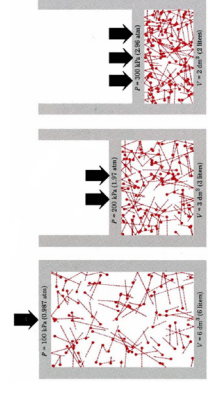
## Statisztikus sokaságok

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

## Nyomás

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

Az ütközésben a részecske sebességének a fallal 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:	$F = \Phi_G + \sum_i \mu_i N_i = -\frac{\ln \Xi}{\beta} + \sum_i \frac{\mu_i}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_i}\right)_\beta$

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.

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.

Boltzmann H-tétele

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

Ludvig Boltzmann (1872)

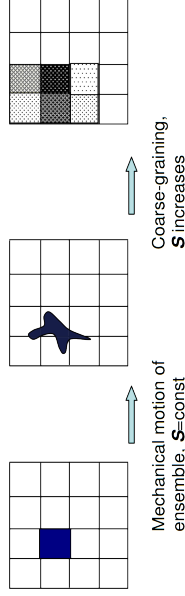
H a t idővel állandóan csökken vagy legfeljebb állandó marad, ha H elérte minimumát.

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

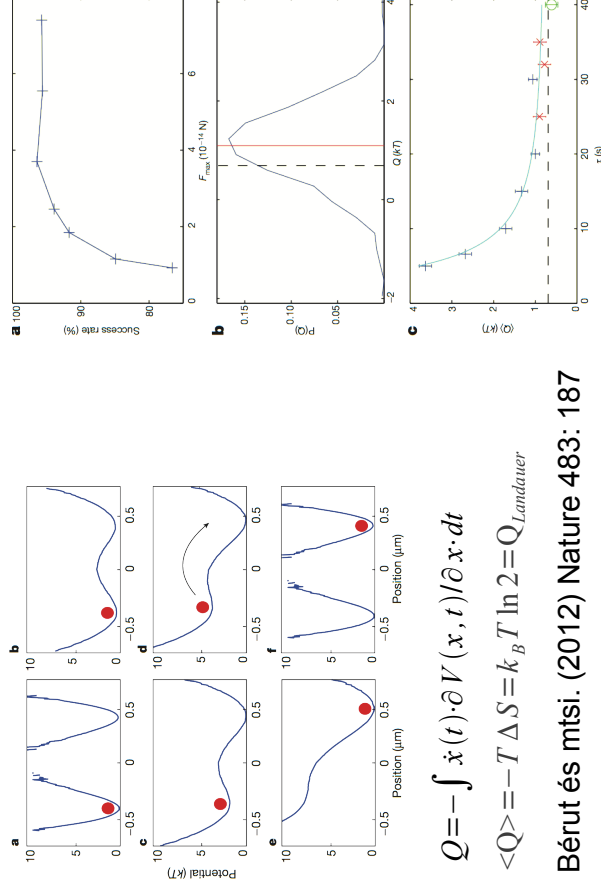
Paul Ehrenfest (1911)



Paul Ehrenfest  
(1880 – 1933)



## A Landauer elv kísérleti igazolása



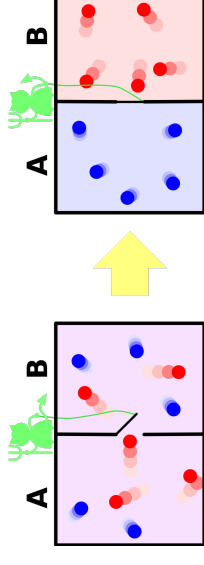
$$Q = - \int \dot{x}(t) \cdot \partial V(x, t) / \partial x \cdot dt$$

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

Bérut és mtsi. (2012) Nature 483: 187

## Maxwell démon

James Clerk Maxwell  
(1871)



Sziliárd 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. főtételét.

## Kis rendszerek fluktuálnak

N darab ideális gáz atom

az atomok mozgási energiája Maxwell-Boltzmann eloszlást követ.

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

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

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

a fluktuáció  $\sqrt{N}$  nagyságrendű

## Nem-egyensúlyi rendszerek

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

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

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

## Fluktuációs tétel alapfeltevései

Denis Evans, Debra Searles (1994)

nem-egyensúlyi kiinduló állapot

determinisztikus rendszer

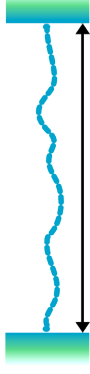
idő-szimmetrikus trajektóriák a fázistérben

kaotikus hipotézis (az ergodikus hipotézis általánosítása nem-egyensúlyi állapotokra)

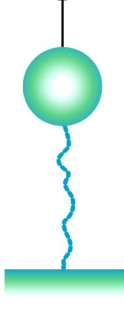
## A kis rendszer állapota

a kontroll paraméter megadja a rendszer állapotát

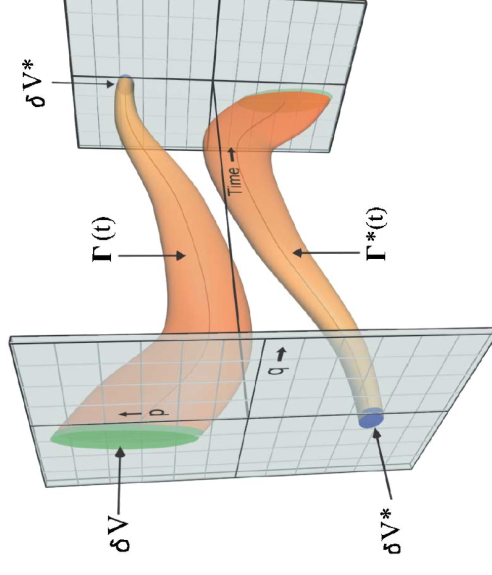
Control parameter: length



Control parameter: force



## A rendszer fejlődése a fázistérben



## Evans fluktuációs tétel

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

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

ahol  $\bar{\Sigma}_t$  az entrópiatermelés  $t$  időre vett időátlag

## Crooks fluktuációs tétel

Termosztáttal kapcsolatban lévő kis rendszer esetén

Gavin E Crookes (1998)

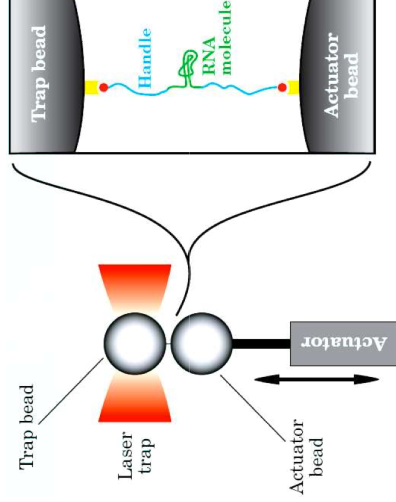
$$\frac{P(A \rightarrow B)}{P(A \leftarrow B)} = e^{\frac{W - \Delta G}{k_B T}}$$

ahol  $W$  az a munka amit akkor végzünk, amikor a rendszert az  $A$  pontból a  $B$  pontba visszük  
 $\Delta G$  az  $A$  és  $B$  pontok közötti szabadentalpia különbség

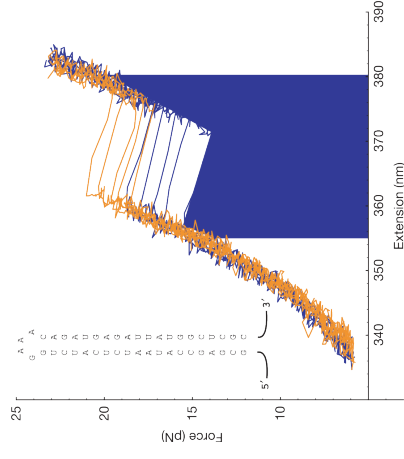
## Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése

$$\frac{P(A \rightarrow B)}{P(A \leftarrow B)} = e^{\frac{W - \Delta G}{k_B T}}$$

$$W = \sum F_i \cdot \Delta x_i$$



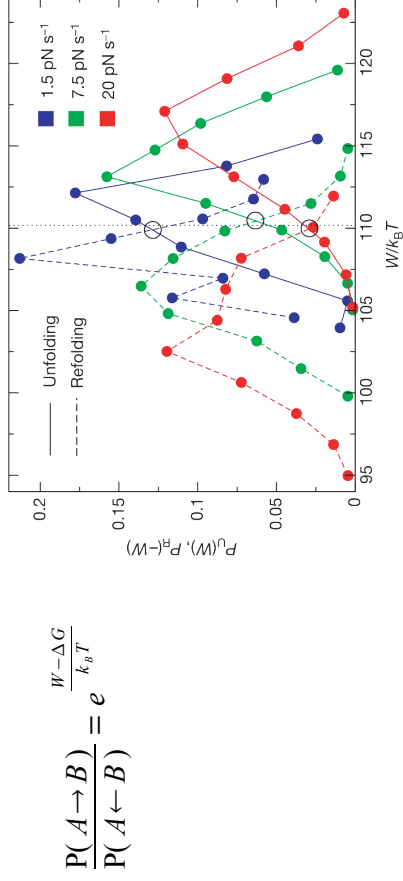
## Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése



Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

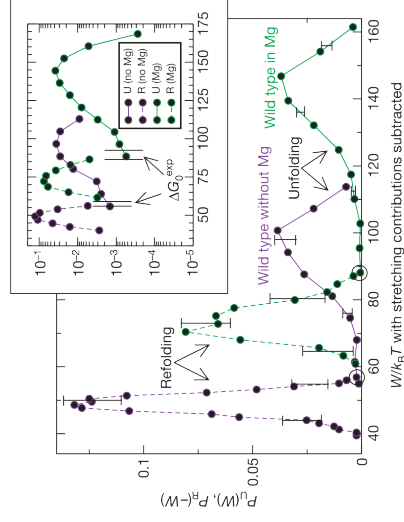
Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

## Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése



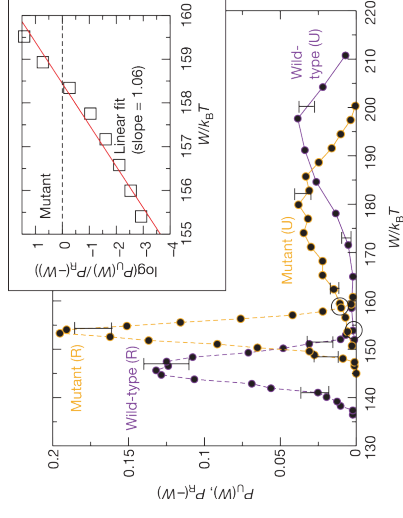
Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

## Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése



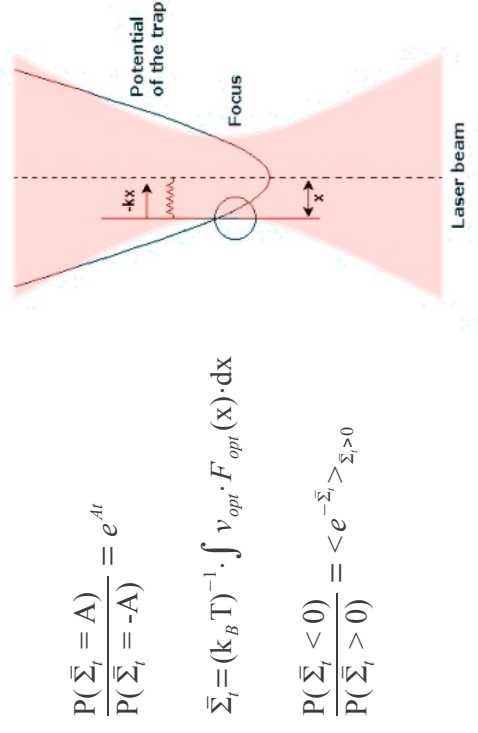
Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

## Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése



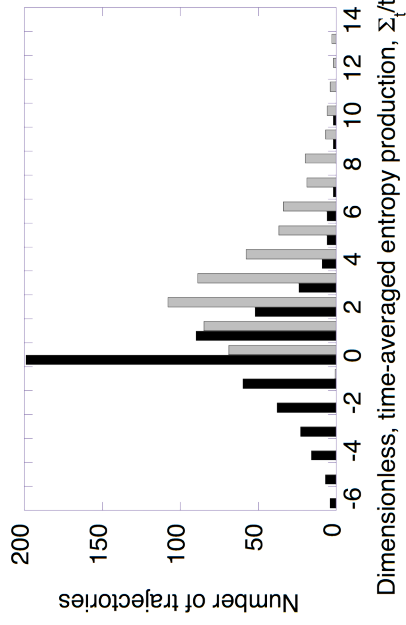
Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

## Evans fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétele sértése



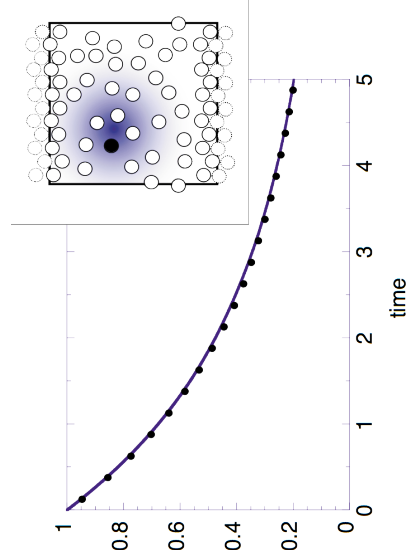
Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

## Evans fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétele sértése



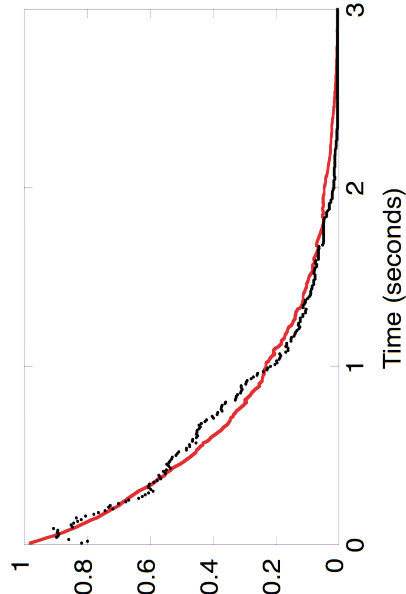
Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

## Evans fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétele sértése



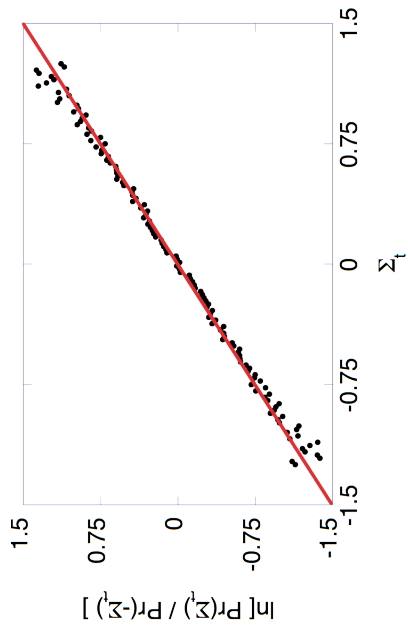
Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

## Evans fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétele sértése



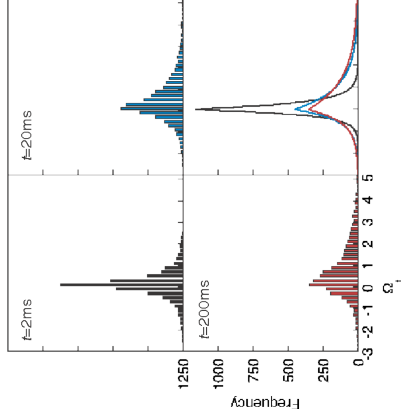
Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

## Evans fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétele sértése



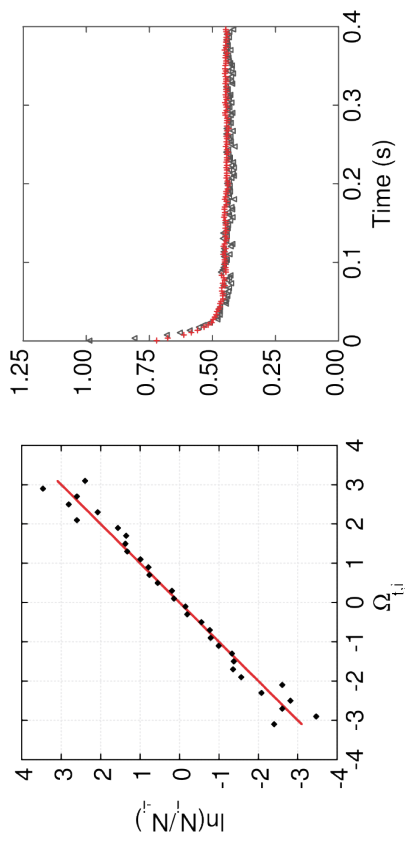
Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

## Evans fluktuációs tétel (DFT): a 2. főtétele sértése



Carberry D.M. és mtsi. (2004) Phys. Rev. Lett. 92: 140601

## Evans fluktuációs tétel (DFT): a 2. főtétele sértése



Carberry D.M. és mtsi. (2004) Phys. Rev. Lett. 92: 140601