

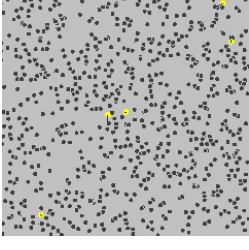
A termodinamika 2. főtétele kis rendszerekben

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

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

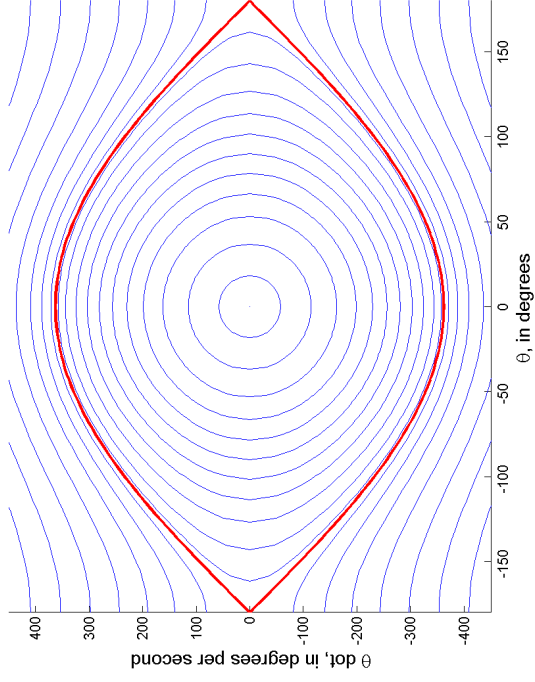
$$H = K + V$$

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

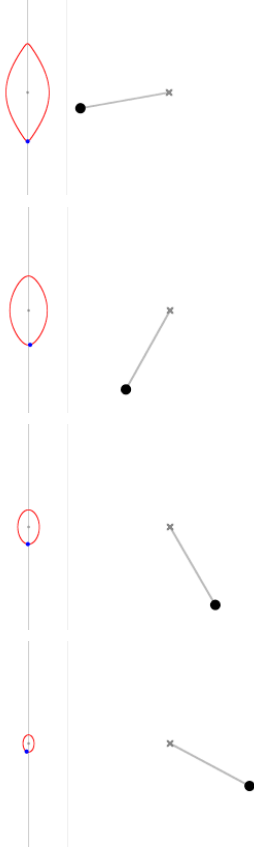
$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$$

$$V = V(q)$$

Fázistér



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

Liouville egyenlet

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

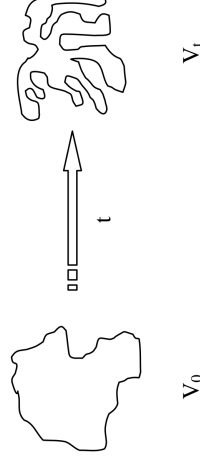
$\rho(q, p)$ $d^n q d^n p$ annak a valószínűsége, hogy a rendszert a (q, p) körütti infinitezimálisan kicsi $d^n q d^n p$ térfogatban találjuk

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

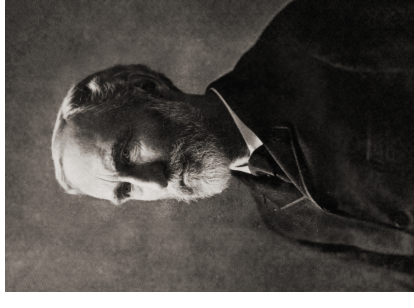
$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0$$

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)



Ergodikus hipotézis

Az izolált rendszert jellemző pont pályája a fázistérben az

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

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

Ergodikus hipotézis

Ergodikus hipotézis: a rendszert jellemző pont pályája a

fázistérben az

$E(q_i, p_i) = \text{állandó}$ felszínen (altérben) mozogva véges idő után a felszín minden pontjához tetszőlegesen közel kerül.

Ergodikusan hipotézis

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

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

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

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

Termodinamikai hőmérséklet

hőtranszfer iránya a két hőkontakthusba hozott rendszer között

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

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

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

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

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

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

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

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

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

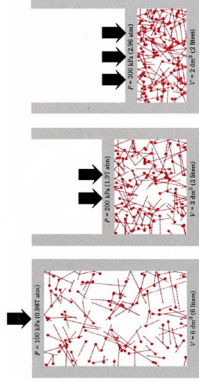
$$\beta = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E}$$

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

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:	$\mu_i = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_i}\right)_{T,V,N}$

Statisztikus sokaságok

Summary of ensembles	Ensembles		
	Microcanonical	Canonical	Grand canonical
Variables (suppressed constant for ensemble)	E, N, V	T, N, V	T, μ, V
Microscopic features	Number of microstates Ω	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	$S = k_B \ln \Omega$	$F = -k_B T \ln Z$	$F - \mu N = -k_B T \ln \Xi$

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.

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.

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

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

Loschmidt paradoxona

Johann Josef Loschmidt (1876)

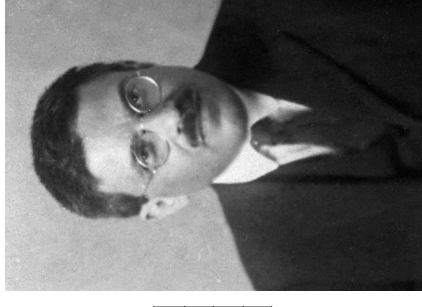
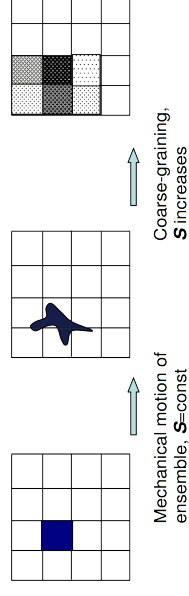
Az időben szimmetrikus mechanikai mozgásegyenletekből nem következhetnek irreverzibilis folyamatok.

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.

Coarse graining

Paul Ehrenfest (1911)

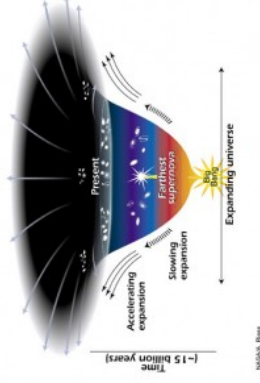


Paul Ehrenfest
(1880 – 1933)

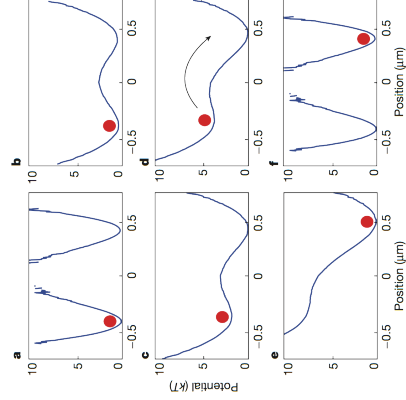
Az Univerzum kezdeti feltételei

Egyenlő súlyok elve
(statisztikus fizika alapfeltevése):

Izolált rendszerben minden
mikroállapot egyenlően
valószínű.



A Landauer elv kísérleti igazolása

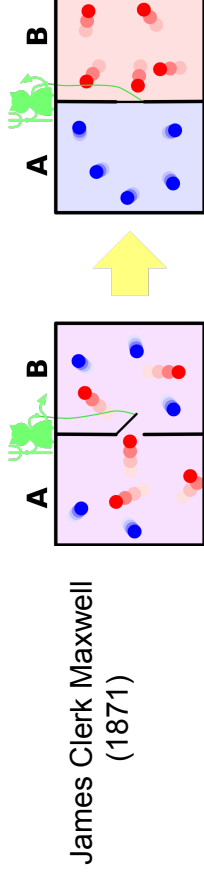


$$Q = - \int \dot{x}(t) \cdot \partial V(x, t) / \partial x \cdot dt$$

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

Bérut és mtsi. (2012) Nature 483: 187

Maxwell démon



James Clerk Maxwell
(1871)

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.

Kis rendszerek fluktuálnak

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

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

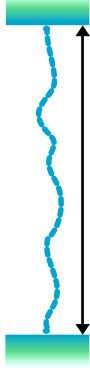
idő-szimmetrikus trajektóriák a fázistérben

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

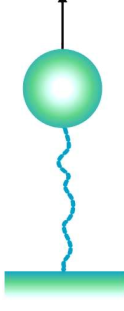
A kis rendszer állapota

a kontroll paraméter megadja a rendszer állapotát

Control parameter: length



Control parameter: force



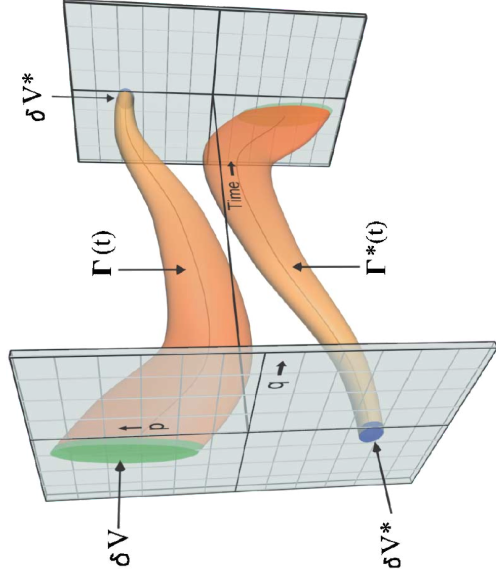
A rendszer fejlődése a fázistérben

Ha a lényegtelen koordináták szerint átlagolunk, akkor

- Liouville tétele nem érvényes (nem a hamiltoni egyenletek írják le a rendszer időbeli fejlődését) azaz a fázistérfogat divergenciája nem nulla

- a rendszert leíró valószínűség sűrűség függvény nem egyenletes eloszlású

A rendszer fejlődése a fázistérben



Sevick és mtsi. (2007) arxiv.org/pdf/0709.3888

Disszipációs függvény

A makroszkopikus reverzibilitástól való eltérés a disszipációs függvénnyel számszerűsíthető:

$$\Omega_t(\Gamma_0) = \ln \left[\frac{f(\Gamma_0, 0)}{f(\Gamma_t^*, 0)} \right] - \int \Lambda(\Gamma_s, s) \cdot ds$$

Makroszkopikus reverzibilitás

A makroszkopikus reverzibilitás feltétele:

$$f(\Gamma_0, 0) \cdot dV(\Gamma_0) = f(\Gamma_t, 0) \cdot dV(\Gamma_t^*)$$

tudjuk, hogy:

$$dV(\Gamma_t^*) = dV(\Gamma_t) = dV(\Gamma_0) \cdot \exp \left(\int \Lambda(\Gamma_s) \cdot ds \right)$$

Vagyis a makroszkopikus reverzibilitás feltétele:

$$\ln \left[\frac{f(\Gamma_0, 0)}{f(\Gamma_t^*, 0)} \right] - \int \Lambda(\Gamma_s, s) \cdot ds = 0$$

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 időátlag