

Rend a rendezetlenségből: a folyamatok iránya

Az Atomoktól a Csillagokig előadássorozat

Vigh Máté

2023. április 13.

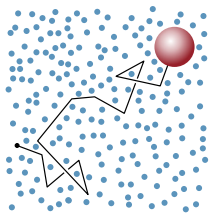
Rend és rende(ze)tlenség köznap értelemben



Rend: a könyvek szabályok szerint, kevés különböző módon helyezhetők el

Rendetlenség: a könyvek szabálytalanul, sok különböző módon helyezhetők el

A Brown-mozgás



Robert Brown
(1773-1858)

- **1827:** A kis mennyiségű vízbe juttatott pollenszemcsék véletlenszerű, bolyongó mozgást végeznek.
- Mi az oka? A virágorban rejtőző élet? **Nem.**
- A Brown-részecske jövőbeli helyzete nem jósolható meg a Newton-törvényekből (információhiány).
- Determinisztikus leírás \longleftrightarrow valószínűségi (sztochasztikus) leírás
- Egyetlen Brown-részecske mozgása visszafelé lejátszva sem furcsa, tehát a mozgás visszafordítható (reverzibilis).
- A mozgás leírása a statisztikus fizika eszköztárával lehetséges.

Statisztikus fizika - csak óvatosan!

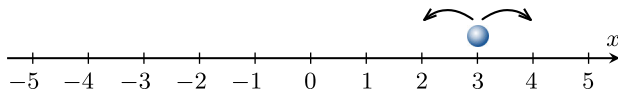
David L. Goodstein - States of Matter:

1.1 INTRODUCTION: THERMODYNAMICS AND STATISTICAL MECHANICS OF THE PERFECT GAS

Ludwig Boltzmann, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study statistical mechanics. Perhaps it will be wise to approach the subject cautiously. We will begin

Véletlen bolyongás a számegyenesen

Tekintsünk egy részecskét, amely az x tengely mentén bolyong az origóból indulva. Minden alkalommal 1 egységnyi lépést tesz a pozitív vagy negatív irányba, azonos (50%) eséllyel:



Kérdés: Várhatóan milyen távol lesz az origótól M lépés után?

Megoldás: Legyen a koordináta M lépés után x_M . A következő lépés után:

$$x_{M+1} = x_M \pm 1$$

Vegyük mindkét oldal négyzetét, majd átlagoljunk:

$$\langle x_{M+1}^2 \rangle = \langle (x_M \pm 1)^2 \rangle = \langle x_M^2 \pm 2x_M + 1 \rangle = \langle x_M^2 \rangle + 0 + 1$$

Tehát:

$$\langle x_{M+1}^2 \rangle = \langle x_M^2 \rangle + 1 \quad \longrightarrow \quad \langle x_M^2 \rangle = M, \quad \longrightarrow$$

$$\sqrt{\langle x_M^2 \rangle} = \sqrt{M}.$$

A Brown-mozgás időfüggése

A lépések M száma helyett az indulás óta eltelt $t = M\tau$ időre áttérve megkapjuk a Brown-mozgás x irányú elmozdulása négyzetének átlagértékét:

$$\langle x_M^2 \rangle = M \quad \longrightarrow \quad \langle x^2(t) \rangle = 2D \cdot t,$$

ahol D a *diffúziós állandó*.

Három dimenzióban:

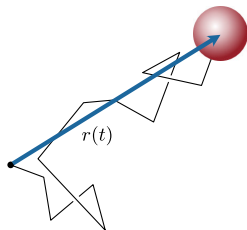
$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle.$$

A három irány egyformán viselkedik, ezért $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$

$$\langle r^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle = 3 \cdot 2Dt = 6Dt.$$

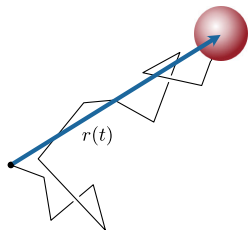
Az origótól való távolság négyzetes átlagértéke az idő **négyzetgyökével** arányos!

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{6Dt} \sim \sqrt{t}.$$

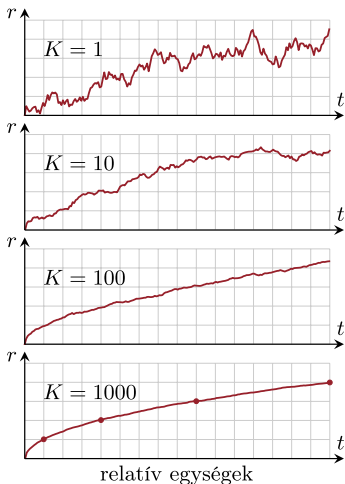


Mit jelent ez? Szimuláljuk számítógépen!

K = az összeátlagolt szimulációk száma



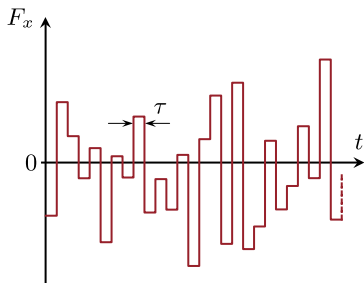
$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{6Dt}.$$



Mi mozgatja a Brown-részecskét?

Nehézségi erő hiányában a vízben mozgó pollenszemcsére csak két erő hat:

- a közegellenállási (Stokes-) erő: $\mathbf{F}_{\text{köz}} = -\gamma \mathbf{v}$
- a vízmolekulákkal történő ütközésekből származó, gyorsan és véletlenszerűen változó erő: $\mathbf{F}_{\text{rand}}(t)$



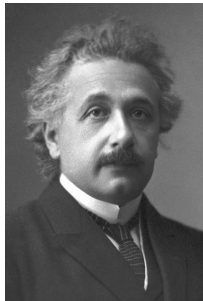
Newton II. törvénye az m tömegű pollenszemcsére a következőképp írható fel:

$$-\gamma \mathbf{v}(t) + \mathbf{F}_{\text{rand}}(t) = m \mathbf{a}(t).$$

Mitől függ a diffúziós együttható?

A csillapítástól (γ), a részecske tömegétől (m) és a folyton nyüzsgő vízmolekulák átlagos ε mozgási energiájától. Dimenzióanalízis:

$$[D] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}, \quad [m] = \text{kg}, \quad [\gamma] = \frac{\text{kg}}{\text{s}}, \quad [\varepsilon] = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$$



Albert Einstein
(1879-1955)

Ezekből csak egyféleképpen „keverhető ki” megfelelő formula:

$$D \sim \frac{\varepsilon}{\gamma}$$

A vízrészecskék annál hevesebben nyüzsgenek, minél magasabb a hőmérséklet, ezért ε egyenesen arányos a hőmérséklettel:

$$D = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (\text{Einstein-reláció})$$

Brown-részecskék kollektív mozgása: a diffúzió

Tegyünk sok egyforma Brown-részecskét egy vízszintes üvegcső közepére! Hogyan jellemezhető a kollektív mozgás?

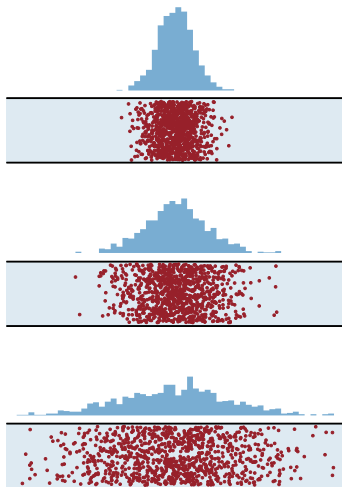
Két alapvető mennyiség:

ϕ : **koncentráció**, amely megadja a kicsiny ΔV térfogatban található kolloidrészecskék ΔN számát:

$$\phi = \frac{\Delta N}{\Delta V}.$$

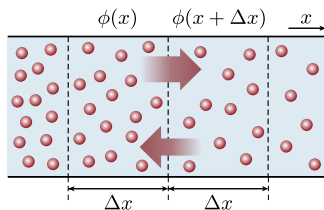
j : **áramsűrűség**, amely megadja, hogy a cső A nagyságú keresztmetszetén Δt idő alatt *eredő* értelemben hány darab részecske lép át:

$$\Delta N = jA \Delta t, \quad \text{azaz} \quad j = \frac{\Delta N}{A \Delta t}.$$



A diffúzió hajtóereje

Osszuk fel gondolatban a csövet egyforma Δx szélességű rekeszekre! Az x koordinátájú rekeszben $\phi(x)A \Delta x$ darab részecske található.



A Brown-mozgás időfüggése szerint $\Delta t = \Delta x^2 / (2D)$ idő alatt ezen részecskék fele jobbra, fele balra lép ki a rekeszből. Így a két szomszédos rekesz határán (a pozitív x irányban) átlépő részecskék eredő mennyisége:

$$\Delta N = \frac{1}{2} [\phi(x) - \phi(x + \Delta x)] A \Delta x$$

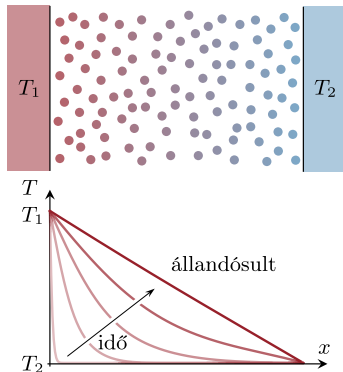
A részecskeáramlás áramsűrűsége tehát:

$$j = \frac{1}{2} [\phi(x) - \phi(x + \Delta x)] \frac{\Delta x}{\Delta t} = -D \frac{\Delta \phi}{\Delta x}.$$

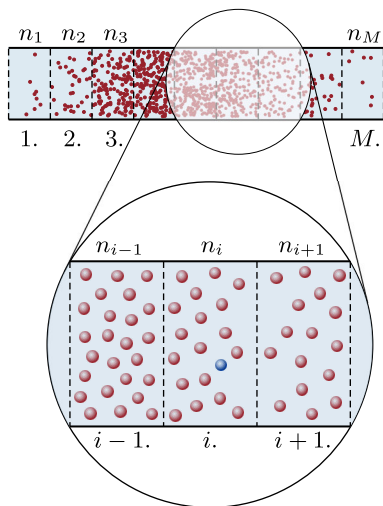
Miért olyan fontos a diffúzió?

Mert mindenhol velünk van: a testünkben (pl. O_2 felszívódása a vér-áramba), a sejten belüli és sejtek közötti transzportban, a mindennapi környezetünkben (léggömbből kiszökő He, parfüm, szennyezés)...

...és még a hővezetésben is szerepe van:



A rendezetlenség jellemzése



Hogyan dönthetjük el egy pillanatképről, hogy mikor készült?

Osszuk fel a tartályt M egyforma rekeszre!

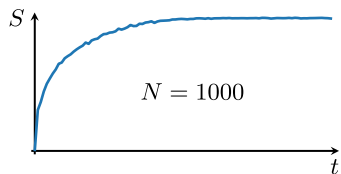
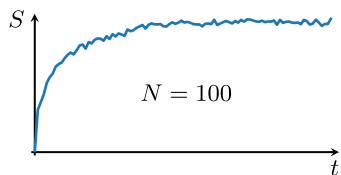
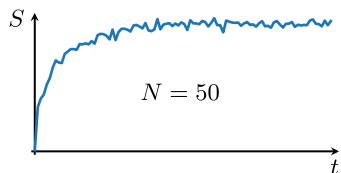
Annak az esélye, hogy egy kiszemelt részecske (pl. az ábrán a **kék**) az i . rekeszben helyezkedjen el:

$$p_i = \frac{n_i}{N} \sim \phi_i$$

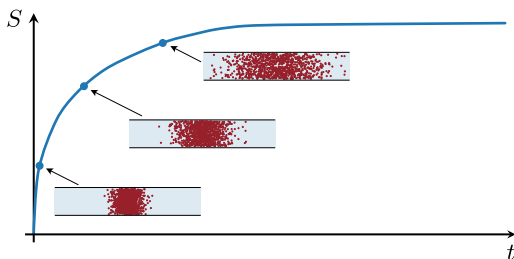
Tekintsük a következő mennyiséget:

$$S = - \sum_i p_i \log p_i$$

A rendezetlenség jellemzése



$$S = - \sum_i p_i \log p_i$$



Sok részecske esetén ($N \sim 10^{23}$) az S mennyiség megállíthatatlanul növekszik a diffúzió során.

Diffúzió nehézségi erőterben

Egy vízszintes felületen áthaladó részecskeáram:

$$j_{\text{diffúzió}} + j_{\text{esés}} = 0.$$

A részecskék átlagosan mg/γ sebességgel esnek:

$$j_{\text{esés}} = -\frac{mg}{\gamma}\phi(z).$$

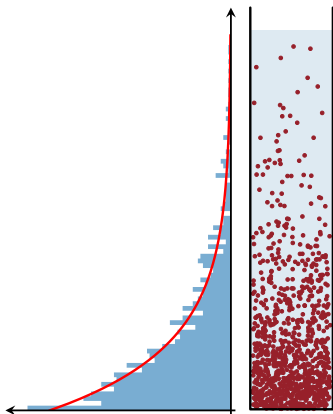
Ezt visszaírva a teljes részecskeáram egyenletébe:

$$-D\frac{d\phi}{dz} - \frac{mg}{\gamma}\phi(z) = 0,$$

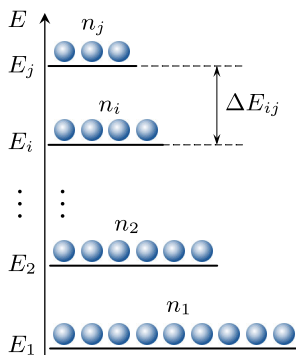
majd felhasználva a $D = k_B T/\gamma$ Einstein-relációt:

$$\frac{d\phi}{dz} = -\frac{mg}{k_B T}\phi(z) \quad \longrightarrow$$

$$\phi(z) = \phi(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$



A Boltzmann-eloszlás



Ha egy T hőmérsékletű sokrészecskés rendszer lehetséges energiaszintjei $E_1 < E_2 < E_3 < \dots$, akkor annak p_i valószínűsége, hogy a rendszer egy részecskéje az E_i energiájú állapotban helyezkedik el, egyenesen arányos az ún. Boltzmann-faktorral:

$$p_i \sim \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right).$$

Másképp: Egy termodinamikai egyensúlyban lévő rendszerben az E_j és E_i energiaszinteken helyet foglaló részecskék n_j és n_i számának aránya:

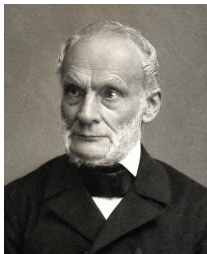
$$\frac{n_j}{n_i} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E_{i,j}}{k_B T}\right).$$

Az entrópia, mint a folyamatok irányának jelzője

A diffúziónál a

$$S = - \sum_i p_i \log p_i$$

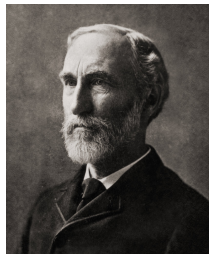
mennyiséget használtuk a folyamat irányának jellemzésére. Vajon lehet-e ezt általánosítani? **Igen, ez az entrópia (legalább háromféle).**



Rudolf Clausius



Ludwig Boltzmann



Josiah Willard Gibbs

A Gibbs- és a Boltzmann-féle entrópia

Gibbs: A termodinamikai rendszernek a környezettel való kölcsönhatás során különböző (nem feltétlenül egyensúlyi) állapotai lehetségesek. Ezen állapotokhoz különböző p_n megvalósulási valószínűségek tartoznak. A rendszer entrópiája:

$$S_{\text{Gibbs}} = -k_B \sum_n p_n \ln p_n.$$

Boltzmann: A termodinamikai *egyensúlyban* a rendszernek egyetlen, jól meghatározott (energiájú, sűrűségeloszlású stb.) makroállapota létezik, amelyet a molekulák sokféle összesen w számú) különböző konfigurációja valósít meg (mikroállapotok). Ezek a mikroállapotok egyenlő eséllyel valósulnak meg, így mindegyik valószínűsége $p = 1/w$:

$$S_{\text{Boltzmann}} = -k_B \sum_n p_n \ln p_n = -k_B \sum \frac{1}{w} \ln \frac{1}{w} = w \cdot k_B \frac{1}{w} \ln w.$$

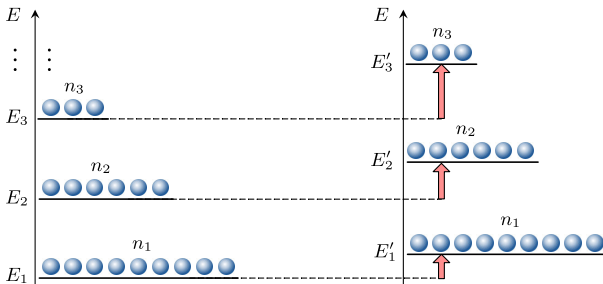
$$S_{\text{Boltzmann}} = k_B \ln w.$$

Munka és hő: mi a különbség?

A hőtan első főtétele szerint egy rendszer energiáját kétféleképpen lehet megváltoztatni: **hőközléssel** (Q) vagy **munkavégzéssel** (W):

$$\Delta E = Q + W.$$

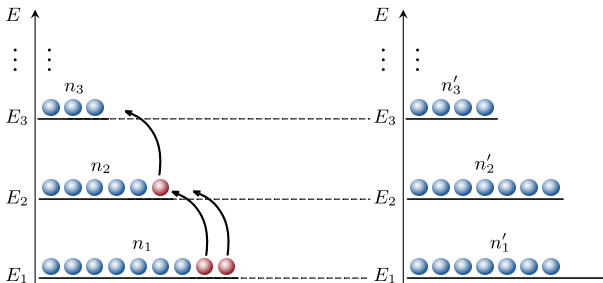
Mi az a munka? Az energiaközlés „rendezett módja”. Mit jelent ez?



A lassú (adiabatikus) munkavégzés a részecskék/állapotok eloszlását nem változtatja meg, csak az energiaszinteket tolja el.

Munka és hő: mi a különbség?

Mi az a hő? Az energiaközlés „rendezetlen módja”. Mit jelent ez?



A hőközlés az energiaszinteket nem tolja el, viszont a betöltöttségüket igen, emiatt változik a részecskék/állapotok eloszlása.

A hőközlés megváltoztatja a rendszer entrópiáját.

A Clausius-féle entrópia

Állítás: Ha egy T hőmérsékletű rendszerrel Q hőt közlünk, az entrópiájának megváltozása

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

Bizonyítás: A Gibbs-féle entrópia:

$$S = -k_B \sum p_n \ln p_n.$$

Ennek kis megváltozása:

$$\delta S = -k_B \sum \delta p_n \ln p_n - k_B \underbrace{\sum \delta p_n}_{=0}$$

Ha a **Boltzmann-eloszlás teljesül** (termikus egyensúly):

$$\delta S = -k_B \sum \delta p_n \left(-\frac{E_n}{k_B T} \right),$$

azaz

$$\delta S = \frac{1}{T} \sum E_n \delta p_n = \frac{\delta Q}{T}.$$

A hőtan második főtétele

Ahogy a diffúziós példa is szemléltette, az entrópia az idő előrehaladtával egyre nő vagy stagnál. Az entrópia csökkenése nulla valószínűségű folyamat, ami az idő nyilának megfordítását jelentené. Ez nem lehetséges.

A termodinamika II. főtétele (egyik megfogalmazásban)

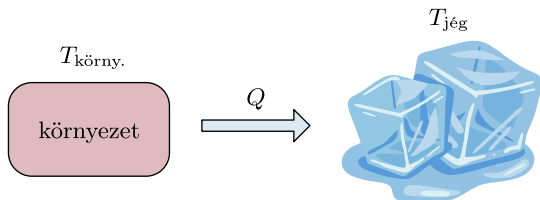
Egy zárt (azaz a külvilágtól izolált) rendszer entrópiája nem csökkenhet.

Ez alapján a folyamatok két csoportba oszthatók:

- $\Delta S_{\text{rendszer}} > 0$ \longrightarrow irreverzibilis (nem megfordítható),
- $\Delta S_{\text{rendszer}} = 0$ \longrightarrow reverzibilis (megfordítható),
- $\Delta S_{\text{rendszer}} < 0$ \longrightarrow nem lehetséges.

Egy hétköznapi példa: jég olvadása

Tekintsünk $T_{\text{jég}} = 273 \text{ K}$ hőmérsékletű jégkockákat, amelyek a $T_{\text{körny.}} > T_{\text{jég}}$ hőmérsékletű környezetben olvadnak.



A folyamat entrópiamérlege:

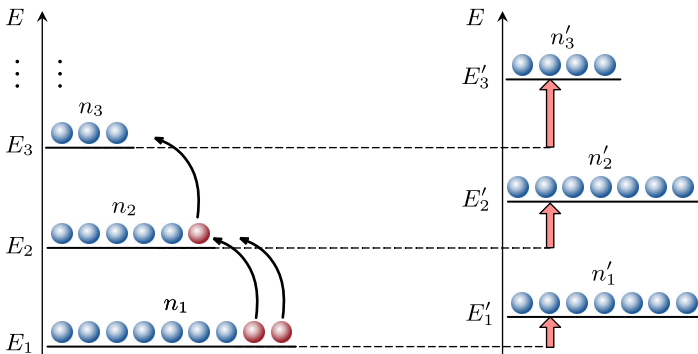
$$\Delta S_{\text{rendszer}} = \Delta S_{\text{jég}} + \Delta S_{\text{körny.}}$$

$$\Delta S_{\text{rendszer}} = \frac{Q}{T_{\text{jég}}} - \frac{Q}{T_{\text{körny.}}} > 0.$$

A folyamat irreverzibilis és spontán módon végbemegy.

Miből fakadhat az irreverzibilitás?

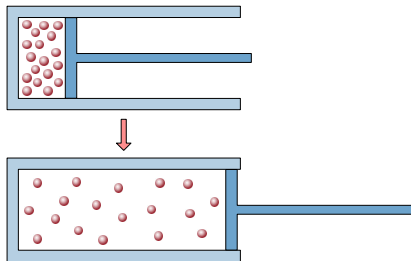
Makroszkopikus szinten: a munkavégzés nem adiabatikus



Mikroszkopikus szinten: Korrelációk kiépülése a részecskék között – egyre több és több kölcsönhatási esemény a részecskék között, melynek következtében bonyolult korrelációs hálózat alakul ki. (Analogia: hírek terjedése.)

Példa: gáz tágulása hőszigetelő edényben ($Q = 0$)

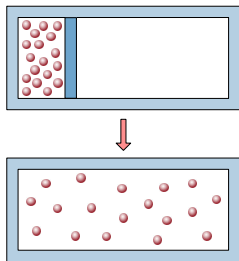
Reverzibilis módon



$$\Delta S = \frac{Q}{T} = 0$$

kvázisztatikus
 $\Delta T < 0$

Irreverzibilis módon



$$\Delta S > 0 \quad (\Delta S \neq \frac{Q}{T})$$

nem kvázisztatikus
 $\Delta T = 0$

Megjegyzés: A reverzibilitás ténye függhet a megfigyelés időtartamától is (pl. inga mozgása).

Sok más, amiről nem esett szó...

- Carnot-folyamat, hőerőgépek hatásfoka, másodfajú örökmozgó
- Gázok entrópiája, fázistér
- Gibbs-paradoxon (részecskék megkülönböztethetlensége)
- Hogyan lehetséges élet (rendeződés) a Földön?
- Hogyan alakult az univerzum entrópiája a történelem során (ősrobbanás, fekete lyukak)?
- Rendezetlenség és komplexitás kapcsolata?

A tanulság?

Egy percre távoztam. Visszahátráltam a szobába és emészteni kezdtem. Csakhamar készen volt az ebéd, az inasom hátrafelé behozta a piszkos tányérokat, én visszaültem a székre és a gyomromból a már elkészült jóféle túróstésztát villával és késsel szépen beleraktam a tányérba. Összeragasztottam a hússzeleteket, ami nagyon jó volt. Miután a levest is kikanalaztam a szájamból, felálltam és megnéztem az órát. Félegy volt, tizenkettőre a hivatalban kellett lennem, gyorsan kihátráltam a szobából. A szájamba dugott cigarettavég mindig nagyobb lett, végre rágyújtottam és beletettem a zsebembe.

Karinthy Frigyes: A tanulság (részlet)

Köszönöm a figyelmet!