

GRADU AMAIERAKO LANA / TRABAJO de FIN de GRADO
Fisikako eta Ingeniaritza Elektronikoko Gradu Bikoitza /
/ Doble Grado en Física e Ingeniería Electrónica
(**Fisikako Gradua / Grado en Física**)

NANOTERMODINAMIKA

Teoria eta aplikazioak

Egilea / Autor:
MIKEL GARITANO TELLERIA

Zuzendaria / Director:
JOSU MIRENA IGARTUA ALDAMIZ

© 2022, Mikel Garitano Telleria

Leioa, 2022ko ekainaren 23a / Leioa, 23 de junio de 2022

Gaien Aurkibidea

1	Sarrera eta helburuak	1
2	Nanotermodinamikara sarrera	3
3	Sistema Txikien Termodinamika	6
3.1	Hill-en teoria	6
3.2	Hill-Gibbs ekuazioaren orokorpena eta aldaki-energia	8
4	Multzo Isotermo-Isobaroa: (T, p, N) ingurune-aldagaiak	9
4.1	Multzoaren azterketa	9
4.2	Adibidea: “Helize-haril” trantsizioa	11
4.3	Adibidea: Gas ideal klasikoa, multzo isotermo-isobaroan	14
5	Sistema txikietako fase-trantsizioak	15
5.1	Itzulgarritasuna eta oreka-baldintzak	15
5.2	Lehen ordenako fase-trantsizioak, (T, p, N) sistema txikietan	16
5.2.1	Adibide erraza	19
5.2.2	Klastoaren fusioa	20
6	Multzo Nanokanonikoa: (T, p, μ) ingurune-aldagaiak	21
6.1	Multzoaren azterketa	21
6.2	Adibidea: Agregatu lineala	22
6.3	Adibidea: Gas ideal klasikoa multzo nanokanonikoan	24
6.4	Banatze-potentziala eta egonkortasuna	26
7	Gas ideala eta adsorbatzaile esferiko txikia	28
7.1	Sistemaren azterketa	28
7.2	Elkarrekintza-potentziala eta emaitzak	29
8	Ondorioak	32
A	<i>Eulerren ekuazioa</i>	33
B	<i>Entropiaren esangura</i>	34
C	<i>Gas ideal klasikoa, multzo kanonikoan</i>	35

Classical thermodynamics... is the only physical theory of universal content which I am convinced that, within the framework of the applicability of its basic concepts, will never be overthrown.

Albert Einstein

1 Sarrera eta helburuak

Termodinamika, ez bairik gabe, zientzian hedadura handieneko teoria da gaur-gaurkoz, bere postulatuak alor orotara barreiatzen baitira, atomoen barnetik hasiz eta unibertsoa zabalduz. Izan ere, fisika estatistikoa bidelagun duela, zientzialariak naturaren izaera termikoa ulertzeko nahitaezkoak diren hurbilketez eta lanabesez zuzkitzen ditu. Hain zuzen, jakina denez, edozein sistemak erakusten duen portaerak termodinamikaren oinarritzko bi legeei segitzen die; energiaren kontserbazioari, alde batetik, eta entropiaren etengabeko igoerari, bestetik. Azken puntu horri datxekio, hein handi batean, Einsteinek bere baieztapenean azaltzen duen irmotasuna.

Era berean, aintzakotzat izan beharrekoa da ezen sistema batean burutzen diren azterketa termodinamikoak bi hurbilketa nagusitan dautzala eskuarki; sistema hori makroskopikotzat eta homogeneousat hartzean, alegia. Bada, esan beharrekoa da, baldintza horiek dakartzaten mugei eutsita ere, kasu gehientsuetan teoria horrek egundoko arrakasta izan duela, arestian aipatutakoa indartuz.

Dena dela ere, historikoki izan da hasiera batean tinkoak ziruditen irizpideok kolokan jarri dituen zenbait gertaera. XIX. mende amaieran, esaterako, erreazio kimikoetan lehen legea hausten zela ohartu ziren. Horren harira, Gibbs-ek 1876an zuzenketa garrantzitsua txertatu zuen, μ potentzial kimikoak ezaugarritzen duen molekulen gehikuntzaren ondoriozko energiako ekarpena, preseski [1]. Berorrek, energiaren kontserbazioa berrezartzeaz gain, termodinamikaren eremua handitu egin zuen. XX. mendea heldutakoan, teoria kuantikoaren sorkuntzak eta garapenak sistema are txikiagoen azterketa ahalbidetu zuen. Hori dela eta, faktore eragile berriak azaldu ziren, esate baterako, *simetria lokala* eta *tamaina finituko efektuak*. Baina berorien eragina ez zegoen ordura arteko termodinamika klasikoaren bitartez erabat azaltzerik. Adibidez, saiakuntza espektroskopiko batzuetan nanometroaren eskalan tenperatura-banaketa heterogeneoak aurkitu dira [2]. Horrek, zer esanik ez, lege makroskopikoek T tenperaturari ematen dioten izaera homogeneoa eta intentsiboa zapuzten du.

Arazo horiei irtenbidea emateko, teoria klasikoari zuzenketak gehitu dizkioten tresnak sortu dira, hala nola fluktuazio-teorema zein termodinamika estokastikoa, zeintzuek ekarpen eta ospe esanguratsua izan baitute. Baina teoria horiek sistema bero-iturri homogeneo batekin ukipen termikoan egotea eskatzen dute, eta material gehienek kasuan (likidoak, kristalak, polimeroak...) ez da posible azken baldintza hori betearaztea [3].

Dena den, badago efektu horiei beste ikuspuntu batetik heltzen dien teoria, zeina, tamalez, hain entzutetsua izan ez den. Lan honetan aztergai izango dugun teoria horrek ***Sistema Txikien Termodinamika*** du izena, eta **Terrell Leslie Hill** fisikari eta biologoak (1917-2014) garatu zuen 1960. hamarkadaren hasieran.

Hill-ek 1962an *Thermodynamics of Small Systems* artikulua [4], eta, hortik bi urtera, izen bera daraman liburu-parea [5] plazaratu zituen, nanotermodinamikaren¹ oinarri matematikoak zein aplikazioak azalduz. Hala ere, urte gutxiren buruan, esparru horretako lana bertan behera utzi, eta biologia molekularrean ikeritzeari ekin zion. Zoritxarrez, azken sei hamarkadetan ez da bere lanari jarraipen nabarmena eman dion fisikaririk izan. Edonola ere, aipatu beharrekoa da, 2020az geroztik, Norvegiako NTNU unibertsitateko ikerlari-talde batek [7] badiharduela Hill-en lana berrabiarazi eta bultzatu nahian, eta, teoria laburbiltzen duen liburua argitaratzeaz gain [8], berori saiakuntzetara eta simulazio molekularretara eraman dutela, emaitza adierazgarriak erdietsiz; adibidez, adsortzioaren kasuan [9, 10].



1.1. irudia: T. L. Hill
(Iturria: C&EN)

Funtsean, Hill-en teoria termodinamikak sistema aske, heterogeneo eta nahi bezain txikiak zehaztasun handiagoz ezaugarritzea posible egiten duen orokorpena da. Bestela esanda, sistema txikiek baitezpadako dituzten hedapen finituko zuzenketak eta moldaketak eransten dizkie ekuazio klasikoei. Beroriek ezaugarritzeko, aurrerago aurkeztuko dugun potentzial termodinamiko berria sortu zuen. Nolanahi ere, sistemak handituz doazen heinean, ekarpenok ahulduz doaz, eta adierazpen makroskopikoak berreskuratzen dira.

Ildo horretatik, gradu amaierako lan honen lehenengo zatia (2 - 6 atalak) bereziki Termodinamika eta Fisika Estatistikoa irakasgaira dago bideratuta, eta, hain zuzen, lehenengo paragrafoan aipatutakoan sakontzea du helburutzat. Azalpen teorikoak aurkeztuz, eta tarteka adibide adierazgarriak sartuz, ikasleak *ohiko* termodinamikatik haratago eramatea, eta nanotermodinamikak sistema txikien azterketan duen eraginaz ohartaraztea da xedea, teoria horren nondik norakoez jabetu daitezten bidenabar. Horiek horrela, euren ikaskuntzan aurrerapauso nabaria egingo dute.

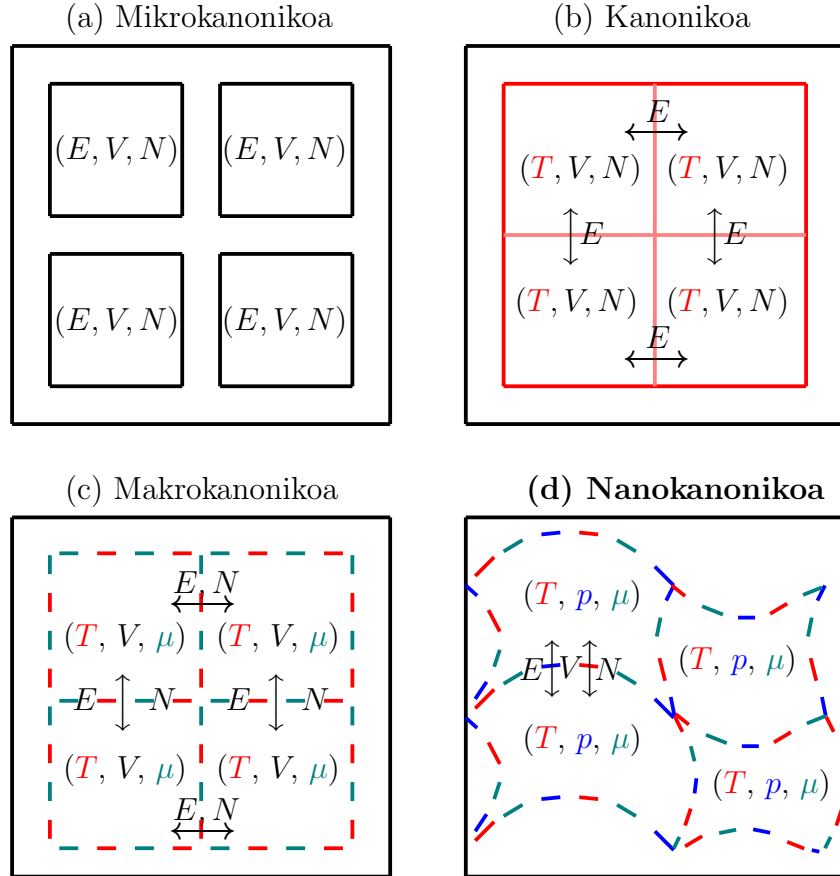
Hasteko, 2. zatian zubi-lanetan jardungo dugu, dagoeneko ikasia dugun mekanika estatistikokoaren oinarriak gogora ekarri [11, 12, 13], eta berorrek nanotermodinamikarekin duen lotura ezartzeko. Behin ideia nagusiak finkatuz gero, 3. atalburuan Hill-en formalismoan sartuko gara [5, 8]. Hortik abiatuz, 4. kapituluan garrantzi handia duen multzo isotermo-isobaroan lehenbiziko adibideak landuko ditugu, eta tamaina finituko ekarpenen ondorio bitxiei hurbiletik erreparatuko diegu. Jarraian, 5. gaian etenaldi berezia egingo dugu, sistema txikietako fase-trantsizioak aztertuko. Teoriarekin amaitzeko, 6. atalean ildo nagusira bihurtuko gara. Termodinamikaz haratago doan multzo estatistiko *berria* aurkezteaz bat, bertan adibide bereziak berraztertuko ditugu, esangura handiko emaitzak erdietsiz. Amaitzeko, 7. atalean adibide mardulagoa aztertuko dugu, [10] artikuluari jarraikiz. Berori Hill-en teoriaren egungo erabilgarritasunaren adierazle garbia da, eta, zalantza izpirik gabe, 1960. hamarkadaz haratago heltzen ari denaren seinale.

Bada, luzamendutan ibili barik, *ohiko* termodinamikatik nanotermodinamikara eramango gaituen zubia gurutzatzeari ekingo diogu.

¹Hill-ek ez darabil *nanotermodinamika* hitza bere lanetan. Izan ere, 1960. hamarkadan oraindik sistema esperimental gutxi batzuen azterketari egokitu zekizkioken bere ideiak. Hala, autoreak gerora txertatu zuen termino hori (2000. urtean), bere lanari xarma berezia emango ziolakoan [6].

2 Nanotermodinamikara sarrera

Mekanika estatistikoak esku artean dugun sistemaren fisika bere osagai mikroskopikoen dinamikaren bidez deskribatzea du erronkatzat; horretarako, sistemaren aldakiz (edo kopiaz) osaturiko multzo estatistikoez baliatzen da. Aldaki-kopurua oso handia bada, denboran geldikortasuna eta oreka estatistikoa bermatzen dira, azterketa termodinamikoa abian jartzeko ezinbesteko baldintzak, egiazki. Berebat, jakin dakigunez, kanpotik ezarritako askatasun-baldintzen arabera, multzoari berari izaera jakina eman diezaikegu.



2.1. irudia: Multzo mikrokanonikoa, kanonikoa eta makrokanonikoa hagitx ezagunak dira, eta termodinamikan zabalki erabiliak. Nanokanonikoa, ordea, lehen begiratuan arrotza gerta lekiguke.

Lehenbizi, 2.1a irudian azpisistema erabat isolatuz osaturiko multzo mikrokanonikoa dugu. Bertan, sistemaren aldakiek ez dute elkar ikusten, hots, horietako bakoitzean aldagai estentsibo guztiek (E barne-energiak, V bolumenak eta N partikula-kopuruak) finko dira. Gauzak horrela, sistema aztertzeo abiapuntua makroskopikoki behatuko den *makrogoeraren* baliokideak diren *mikrogoeren* kopurua, $\Omega(E, V, N)$, *zenbatzea* da. Jarraian, Boltzmann-en ekuazioak, k_B Boltzmann-en konstantearen bidez, entropia itzuliko digu:² $S(E, V, N) := k_B \ln \Omega$. Azpisistemen arteko energia-trukaketa baimenduz gero, multzo kanonikora egingo dugu jauzi (2.1b). Tenperatura kontrolpean izango dugu, eta baimendutako E_i energia bakoitzarekin bateragarriak diren mikrogoeren sorta dagokion pisuarekin batukarian txertatuz, partizio-funtzio kanonikoa kalkulatzera helduko gara:

²Hainbat ekuaziotan ageriko den $:=$ ikurrak bi adierazpen definizioz bat datozela esan nahi du.

$Q(T, V, N) := \sum_{E_i} \Omega(E_i, V, N) e^{-E_i/k_B T}$. Aipatutako pisua Boltzmann-en faktoreak fin-
katuko du, hain zuzen, sistema E_i energiadun egoeran egoteko probabilitatea adieraziz.
Horrek Helmholtz-en energia askea (bero-iturri batekin ukipen termikoan dagoen sistema
isotermoaren lan erabilgarria) kalkulatzera garamatza:³ $A(T, V, N) := -k_B T \ln Q$. Az-
kenik, aldakiei elkarren artean energia ez ezik, materia ere trukatzera onartuko balitzaie,
multzo are askeagoa erdietsiko genuke, makrokanonikoa, alegia (2.1c). Askatasun-gradu
kimikoari dagokion Legendreren transformazioa aplikatuz, partizio-funtzio makrokan-
onikoa eraikiko dugu: $\Xi(T, V, \mu) := \sum_{N_i} Q(T, V, N_i) e^{\mu N_i/k_B T}$, eta, hortik, multzo horren
egoera-funtzioa den gran-potentziala: $\Psi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi$.

Arestian esandakoari helduz, horiek dira termodinamikako liburuetan azaltzen diren mul-
tzo estatistikoak. Egia da, bai, badugula aldaera gehiago definitzerik; esaterako, (T, p, N)
ingurune-aldagaiek ezaugarritzen duten multzo isotermo-isobaroa. Aurrerago ikusiko du-
gunez, multzo horrek berebiziko esangura du sistema txikien termodinamikan.

Baina kontua zera da: oraingoz azaldu zaizkigun multzo estatistiko guztietan aldagai
estentsibo bat, gutxienez, inguruneak zehazten du (E, V edota N). Are gehiago, **Gibbs-
Duhem** erlazioari jarraituz, badirudi sistema makroskopikoari ezin dakizkiokeela hiru
aldagai intentsiboak aldi berean, bakoitza bere kabuz, finkatu. Hori argiroago ikuste-
ko, sistema makroskopiko baten barne-energiaren aldakuntzak betetzen duen **Gibbs-en
ekuazioa** idatziko dugu:

$$dE(S, V, N) = TdS - pdV + \mu dN . \quad (2.1)$$

Integratuz,

$$E(S, V, N) = TS - pV + \mu N \quad (2.2)$$

adierazpenera iritsiko gara. Diferentzial totala hartuz,

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu ,$$

eta berori (2.1) ekuazioarekin berdinduz gero, Gibbs-Duhem erlazioa lortuko dugu:

$$\boxed{Nd\mu = -SdT + Vdp} . \quad (2.3)$$

Gaineko (2.3) ekuazioak aurrez esandakoa berresten du, muga garrantzitsua ezarriz: μ po-
tentzial kimikoak, T tenperaturak eta p presioak ez dute, hirurek batera, aske izaterik. Ho-
rietatik bi aukeratuz gero, hirugarrena berorien funtziopean zehaztuta geratuko da. Bada,
orain arte azalduetako ideiak sendotasun handikoak eta urraezinak dela pentsa genezake.
Aztergai dugun irudi-sortan badago, alabaina, aurreko hori inola ere iradokitzen ez duen,
eta oraindik aurkeztu ez dugun multzo estatistikoak.

Arretaz errepara bekio 2.1d irudiari. Osagai bakarreko azpisistemei askatasun-gradu
guztiak abiarazi zaizkie, ingurune aldagai-sortatzat (T, p, μ) dute eta. Hori dela eta, el-
karren artean energia, partikulak eta bolumena truka ditzakete ezein kanpo-galarazpenik
gabe!

³**Argibide garrantzitsua:** Lan guztian zehar Hill-ek bere liburuan erabiltzen duen antzinako edo ezohi-
ko notazioari eutsiko diogu. Hala, potentzial termodinamikoak hizki hauen bidez izendatuko ditugu:
Barne-energia $\rightarrow E$; Helmholtz-en energia askea $\rightarrow A$; Entalpia $\rightarrow H$; Gibbs-en energia askea $\rightarrow F$.
Eraldaketa horiek ez biezaiote irakurleari nahasmena sorraz.

Aurrekoaren harira, bi arazori aurre egin beharrean gaude. Baina, horretarako, nanotermodinamikan murgiltzen hasi beharko dugu ezinbestean. Kezka-iturriok honakoak dira: alde batetik, argi dago **multzo nanokanonikoak** (2.3) baldintza hausten duela. Beraz, esan berri duguna aintzat hartuz, multzo horren bidez ez dugu sistema makroskopiko bat deskribatzerik izango. Hill-ek horri honela ihardetsiko lioke: (T, p, μ) sortak soilik **sistema txikiak** ezaugarritzeko balio du (tamaina finitukoak). Bide horretatik, 3.1. zatian azalduko dugu Hill-en arabera zein den, zehazki, sistema bat *txiki* izatearen esangura, fisikaren nahiz matematikaren ikuspuntutik.

Bestetik, (T, p, μ) aldagaiak hirurak batera askeak izan daitezzen, eta, horrela, berorien bidez multzo nanokanonikoa zehazteko gai izateko, sistema txiki horri nahitaez beste askatasun-gradu bat gaineratu beharko zaio, lehengoekin batera (2.3) bezalako ekuazio eraldatu bati jarrai diezaion. Bada, berariazko askatasun-gradu hori, hain zuzen ere, Hill-ek txertatu zuen, eta, tamaina finituko efektuen eragina kontuan izanik, aztergai dugun sistemaren aldakiz osatutako multzoak bere barnean dituen aldaki horien kopurua (\mathcal{N}) aldatzeko duen gaitasunari dagokio. Bestela esanda, multzo estatistiko txiki batean, gainontzeko aldagai estentsiboak (S, V, N) aldaezin mantentzen ditugularik, multzo horren **banatzean eragiteak** bere barne-energiari erasango dio. Horren ondorioz, Gibbs-en (2.1) ekuazioari beste ekarpen bat gehitu beharko diogu. Azken esaldiak \mathcal{N} magnitudearen konjokatu intentsiboa aurkeztera gakartza nahitaez: \mathcal{E} hizkiaren bidez adieraziko dugun **banatze-potentziala**.

Multzo nanokanonikoaren fisika estatistikoari dagokion tresneria 6. atalean eraikiko dugu. Aitzitik, eztabaida honi hausnarketa kualitatibo baten bidez emango diogu itxiera.

Banatze-potentzialak sistemaren gainazal- eta ertz-efektuak, zein azpisisitemen biraketa edota translazioa hartzen ditu aintzakotzat. Sistema txikien kasuan eragileok ezin dira baztergarritzat jo, hori energiaren kontserbazioaren aurka bailihoake, eta, gainera, entropiaren maximazioa eragotziko bailuke. Halaber, aipaturiko zuzenketek makroskopikoki estentsiboak diren propietateen izaera birdefinituko dute, beti ezingo baitugu onartu N magnitudearekin linealki aldatuko direnik. Zenbaitetan $\propto N^{2/3}$ edo $\propto N^{1/3}$ erlazioak ere kontuan izan beharko dira. Aurrekoarekin batera, berorien aldagai konjokatuek intentsibo izateari utziko diote; esate baterako, arrotza gerta balekiguke ere, sistema txiki baten presioak eta tenperaturak tamainarekiko menpekotasuna dute (5.2 atalean adibidea). Horren ondorioz, estentsibotasunari dagokion aldagaien sailkapen-irizpidea beroriek *makroskopikoki* daukaten izaeran oinarritu beharko dugu aurrerantzean.

Efektu horiek guztiek mundu makroskopikoan behatzen ez den ondorio batera garamatzate: sistema txiki baten funtzio termodinamikoak multzoz multzo aldatu egingo dira, azterketan erabiliko diren ingurune-aldagaien arabera. Esaldi hori arras esanguratsua da. Esaterako, gas idealaren entropia multzo estatistiko egokian kalkulatzeko Gibbs-en paradoxari konponbide berritzailea eman diezaioke [3] (6.3 atala). Noski, sistema handituz joango balitz, ekarpen finituak biltzen dituen banatze-potentziala are baztergarriago bilakatuko litzateke. Horrek, mailaz maila, *ohiko* termodinamikarantz gindekarzke itzulian. Bertan, hain zuzen, barne-energiak $E \gg \mathcal{E}$ beteko luke, baita gainontzeko gai *handiek* ere.

Hori da, erabat esateko, Hill-en teoriaren muina. Hurrengo atalean, berori aurkeztu ez ezik, erlazio termodinamikoari zer-nolako eraldaketak dakartzkien aztertzeari ekingo diogu.

3 Sistema Txikien Termodinamika

3.1 Hill-en teoria

Sistema txiki baten azterketa burutzeko Hill-ek darabilen abiapuntua, sistema horren \mathcal{N} aldakiz osatutako multzoa eraikitzea da. Sistema guztiak baliokideak, bereizgarriak eta askeak dira, hots, ez dago elkarrekintzarik. Bada, aldaki-kopurua oso handia dela onartuz gero ($\mathcal{N} \rightarrow \infty$), sistemak nahi bezain txikiak izanik ere, multzoa bera sistema makroskopikotzat hartzea izango dugu. Baieztapen horrek egundoko garrantzia du; izan ere, hori dela eta, termodinamika klasikoa erabiliz abiatu gaitzke makrosistema bere osotasunean aztertzeko. Ondoren, sistema txiki bakarraren propietateak multzo osoaren aldagaien aldakiko batez bestekoak⁴ kalkulatu lortuko ditugu. Horretan datza, hain zuzen, Hill-en metodoa.

Multzoaren azterketari ekin aurretik, kontuan izan dezagun laugarren askatasun-gradu bat duela abian eta, beraz, bere barne-energiak $E_t = E_t(S_t, V_t, N_t, \mathcal{N})$ erlazioa betetzen duela.⁵ Gauzak horrela, (2.1) ekuazioari beste aldagai konjokatu-pare bat erantsi beharko diogu, **Hill-Gibbs ekuazioa** eraikitzeko:

$$dE_t = \left(\frac{\partial E_t}{\partial S_t} \right)_{V_t, N_t, \mathcal{N}} dS_t + \left(\frac{\partial E_t}{\partial V_t} \right)_{S_t, N_t, \mathcal{N}} dV_t + \left(\frac{\partial E_t}{\partial N_t} \right)_{S_t, V_t, \mathcal{N}} dN_t + \left(\frac{\partial E_t}{\partial \mathcal{N}} \right)_{S_t, V_t, N_t} d\mathcal{N} .$$

Edo, era trinkoan idatziz gero,

$$\boxed{dE_t(S_t, V_t, N_t, \mathcal{N}) = TdS_t - pdV_t + \mu dN_t + \mathcal{E}d\mathcal{N}} . \quad (3.1)$$

Bi ekuazioek agerian uzten dute banatze-potentzialak betetzen duen adierazpena. Berebat, lehengo ataleko multzo nanokanonikoaren inguruko azalpen lausoak argitzeko lagungarriak gerta daitezke. Ikusten denez, \mathcal{E} potentzialak μ aldagaiaren eitea aurkezten du, eta, nolabait, azpisistemekin lotutako potentzial kimikotzat har liteke [14]. Aldaki bat gehitutakoan, S_t, V_t eta N_t aldagaiek konstante jarraituko dute, baina birbanatu egingo dira. Hurrengo urratsa, (3.1) ekuaziotik barne-energiaren adierazpena erdiestea litzateke. Integratuz,

$$E_t \left(= \int dE_t = T \int dS_t - p \int dV_t + \mu \int dN_t + \mathcal{E} \int d\mathcal{N} \right) = TS_t - pV_t + \mu N_t + \mathcal{E} \mathcal{N} . \quad (3.2)$$

Azken pausoak berehalakoa dirudien arren, ohartu gaitzen horren atzean funtsezko propietate matematikoa datzala: *Euler-homogeneotasuna* (ikus A eranskina). Hain zuzen, E_t, S_t, V_t, N_t eta \mathcal{N} lehen ordenako funtzio Euler-homogeneoak dira V zein N aldagaie-kiko. Are gehiago, tenperatura, presioa eta partikula-kopurua aldagai horiekiko zero ordenako funtzioak dira, hots, intentsiboak. Azken bi ezaugarri horiek ahalbidetzen dute, integraletatik (T, p, μ, \mathcal{E}) sorta ateratzeaz bat, lehenengo ekuaziotik bigarrenera igarotzea. Alabaina, sistema txikietan arestiko guztia ez da beteko, segituan ikusiko dugun legez.

⁴Hill-en teoriak ere **hipotesi ergodiko**ari deitso: propietate baten ibilbide dinamikoan zeharreko denboran batez bestekoa bat dator multzo estatistikoan barrenekoarekin.

⁵Multzoaren barne-energia, entropia, bolumena eta partikula-kopurua t azipiendizeaz idatziko ditugu.

Lehengo hariari ekinez, sistema txiki baten ezaugarriak ondorioztatzea da helburua, beroriek multzo osoaren funtzioen aldaki-kopuruarekiko batez bestekoak bailiran adieraziz. Beraz, $\bar{E} \equiv E_t/\mathcal{N}$; $\bar{S} \equiv S_t/\mathcal{N}$; $\bar{V} \equiv V_t/\mathcal{N}$; $\bar{N} \equiv N_t/\mathcal{N}$ definituz, multzoaren azpisistema bakarrak ekuazio honi segituko lioke:

$$\boxed{\bar{E} = TS - p\bar{V} + \mu\bar{N} + \mathcal{E}}. \quad (3.3)$$

Jarraian, (3.3) ekuazioa zein aurkeztu berri ditugun propietateak (3.1) adierazpenean ordezkatzuz,

$$\mathcal{N}d\bar{E} + (TS - p\bar{V} + \mu\bar{N} + \mathcal{E})d\mathcal{N} = Td(\mathcal{N}\bar{S}) - pd(\mathcal{N}\bar{V}) + \mu d(\mathcal{N}\bar{N}) + \mathcal{E}d\mathcal{N}.$$

Eragiketak eginez gero, sistema txikiaren Gibbs-en ekuaziora helduko gara:

$$d\bar{E} = Td\bar{S} - p d\bar{V} + \mu d\bar{N}. \quad (3.4)$$

Orain, (3.3) ekuazioaren diferentzial osoa hartu eta (3.4) adierazpenarekin berdinduko dugu, horrela **Hill-Gibbs-Duhem** ekuazioa lortzeko:

$$\boxed{d\mathcal{E}(T, p, \mu) = -SdT + \bar{V}dp - \bar{N}d\mu}. \quad (3.5)$$

Erlazio horrek matematikoki erakustera ematen du 2. zatian esaten aritu garena, agerikoa baita banatze-potentzialak askatasun-gradu bat abiaraziko duela. Hartara, zilegi izango zaigu, (T, p, μ) aldagai-sorta finkatzeaz bat, multzo nanokanonikoa eraikitzea. Berorren bidez sistema txikiaren propietateei xehetasun handiagoz hurreratuko gatzaizkie. Bestalde, (3.4) adierazpenaren itxurak hasieran aurkeztu dugun (2.1) ekuazio berera heldu garelako pentsaraz liezaguke. Baina adi egon behar dugu, bertako aldagaien ez-homogeneotasunak ez baitu baimentzen (3.2) espresioan parentesi artean agertzen dena burutzea; horren adierazle da (3.3) ekuazioan azaltzen den \mathcal{E} gaia. Jakina, banatze-potentziala baztergarria balitz, S , \bar{V} eta \bar{N} aldagaiek zein berorien konjokatuek izaera homogeneoa berreskuratuko lukete. Horrek multzo nanokanonikoa suntsituko luke, ekuazioak maila makroskopikora baileramazke: (3.3) \rightarrow (2.2), (3.4) \rightarrow (2.1) eta (3.5) \rightarrow (2.3).

Ikusten dugunez, termodinamikaren ohiko ekuazioen eraldaketen bidez, aurrez kualitatiboki aipatutako kontzeptuei azalpen mardulagoak eta landuagoak eman dizkiegu. Horrek sailkapen-irizpide zorrotza eraikitzea ahalbidetzen du: *Sistema bat txikia, da baldin eta bere banatze-potentziala finitua eta bazterrezina bada.*

Aurrera egin baino lehen, sistema txikiaren entropiaren inguruko ohartarazpena egin beharrean gaude. Izan ere, dagoeneko hainbatetan aipatu dugu sistema bakarraren propietateak multzoaren aldakiko batez besteko balioak direla. Hala, \bar{E} , S , \bar{V} eta \bar{N} aurkeztu ditugu. Lauretatik guztiek marratxoa daramate soinean, $S = S_t/\mathcal{N}$ aldagaiak izan ezik. Bada, argi gelditu bedi ezen aurrekoa ez dela oharkabeko akatsa izan, horren atzean entropiaren esangura baitatza (ikus B eranskina).

Atal honi amaiera emateko, multzo estatistiko jakinek sistema txikiaren banatze-potentzialari nola eragiten dioten aztertzen hasiko gara. Horrek bide emango die jarraian datozen 4., 5. eta 6. atalei, eta bertan agertzen diren adibide azpimarragarriei. Halaber, aurreko zatiko kontzeptu garrantzitsuenean murgiltzen hasiko gara: funtzio termodinamikoez ingurune-aldagaien araberako zuzenketak pairatzen dituzte.

3.2 Hill-Gibbs ekuazioaren orokorpena eta aldaki-energia

Orain arte, sistema txiki baten banatzeari dagokion askatasun-graduaren eragina aztertzerakoan, aldaki bat sartutakoan multzoaren propietate estentsibo guztiak (S_t, V_t, N_t) aldaezin mantendu ditugu. Horrela, banatze-potentziala definitu dugu: aldaki-kopuruan eragiteak soilik, eta ez beste ezerk, multzo osoaren energiari dakarkion aldakuntza. Hala ere, kontura gaitzezen ezen multzoaren aldagaien birbanatzeak sistema txiki soilaren propietateei zuzenean erasaten diela, E, V eta N finko mantentzea galarazten baitu. Ondorioz, sistema txikiei (T, p, μ) aldagaiak esleitu behar izan dizkiegu nahitaez.

Jakina, beti ez dugu aldagai horietara sarbidea izango. Horrek arestiko eztabaida orokortzera gakartza ezinbestean. Preseski, (A, B, C, \dots) ingurune-aldagaien aurrean $\mathcal{E}(T, p, \mu)$ banatze-potentzialaren orokorpena definitu beharrean gaude. Berori $X(A, B, C, \dots)$ hizkiaren bidez izendatuko dugun, eta kasuan kasuko inguruneari egokituko zaion **aldaki-energia** da. Noski, multzo nanokanonikoaren kasuan $X(T, p, \mu) = \mathcal{E}(T, p, \mu)$ genuke, baina, oro har, ez da hori beteko.

Esandakoa argitze aldera, lehenik, lehengo azterketa multzo makrokanonikora eramango dugu, hau da, sistema txikien aldagaiak (T, V, μ) izango dira. Gauzak horrela, $E_t = \mathcal{N}\bar{E}$, $S_t = \mathcal{N}S$, $V_t = \mathcal{N}V$ eta $N_t = \mathcal{N}\bar{N}$ izango ditugu. Aipatzekoa da V bolumenak ez darabala marratxoa, kasu honetan berori ez baita batez besteko magnitudea. Jarraian, (3.1) berridatziko dugu, oraingoa, ordea, V agerraraziz ($dV_t = \mathcal{N}dV + Vd\mathcal{N}$):

$$dE_t(S_t, V, N_t, \mathcal{N}) = TdS_t - p\mathcal{N}dV + \mu dN_t + (\mathcal{E} - pV)d\mathcal{N} . \quad (3.6)$$

Hortik aipaturiko aldaki-energia definituko dugu:

$$X(T, V, \mu) = \mathcal{E} - pV := \left(\frac{\partial E_t}{\partial \mathcal{N}} \right)_{S_t, V, N_t} := -\hat{p}V . \quad (3.7)$$

Esanak esan, (3.7) ekuazioari so eginez gero, X ingurune honetan \mathcal{E} baino aldagai are aproposagoa dela ikusiko dugu, berorrek baitarama multzo makrokanonikoaren berezko izaera. Hain zuzen, aldaki bat sartzean, multzo osoaren V_t bolumena aldatu egingo da, horrek bermatuko baitu sistema txiki bakoitzaren V bolumenak aldaezin iraungo duela. Beraz, multzo zehatz honetako aldaki-energia, multzoak hautemango duen eta \hat{p} presioak erduztatuko duen lan mekanikotzat har daiteke: $-\hat{p}V$. Jakina, $p \neq \hat{p}$, presio bien energiako ekarpenek ez baitute esangura bera: lehenengoarena sistema txikiei dagokie, eta bigarrenarena multzo osora hedatzen da. Ondorioz, efektu finituak direla eta, sistema txikien kasuan adierazpen desberdinak izango dituzte, eta eskualde termodinamikoan bat etorriko dira.

Segidan, (3.7) ekuazioa erabiliz, eta lehengo ataleko prozedura jarraituz, espresio hauetara iritsiko gara:

$$\bar{E} = TS - \hat{p}V + \mu\bar{N} , \quad (3.8)$$

$$d\bar{E} = TdS - pdV + \mu d\bar{N} . \quad (3.9)$$

Horiek agerian uzten dute, p eta \hat{p} presioen arteko desberdintza dela eta, \bar{E} ez dela funtzio Euler-homogeneoa. Jarraian, Legendreren bi transformazio aplikatuz,

$$d(-\hat{p}V) := d\Psi(T, V, \mu) = -SdT - p dV - \bar{N}d\mu . \quad (3.10)$$

Bertatik, hitzez azaldutakoa laburbildu ez ezik, beharrezkoa duen adierazgarritasuna emango dioten adierazpenak erdietsiko ditugu:

$$\boxed{-\hat{p} := \frac{-\hat{p}V}{V} \neq -p := \left[\frac{\partial(-\hat{p}V)}{\partial V} \right]_{T, \mu} ; \quad \mathcal{E} = -(\hat{p} - p)V .} \quad (3.11)$$

Hala, \hat{p} **presio integral** eta p **presio diferentzial** izendatuko ditugu. Beroriek bereizten dituzten ez-linealtasunaren ondoriozko ekarpen *txikiak* banatze-potentzialak biltzen ditu.

4 Multzo Isotermo-Isobaroa: (T, p, N) ingurune-aldagaiak

Kapitulu honen fisikari heldu baino lehen, honako honi erreparatu behar diogu: 6. atalean ikusiko dugunez, multzo nanokanonikorako (T, p, μ) trantsizioa $Q(T, V, N)$ partizio-funtzio kanonikotik abiatzen dugu normalean, Legendreren transformazioen laguntzaz. Kontua da tarteko multzotzat makrokanonikoa (T, V, μ) hautatuz gero, zenbaitetan bidea malkartsua gertatuko zaigula. Bada, bolumenean barreneko integrala barik N partikula-kopuruan zeharreko batukaria kalkulatzeko lana arinduko digu. Hala, ibilbide hori multzo isotermo-isobaroan (T, p, N) barrena burutzea mesedegarria izango zaigu oso. Bestetik, ingurune-aldagai horien bidez T eta p finkatzen dituen ingurune batean makromolekula edo koloide konprimaezin eta hedagarria ezaugarritu daiteke. Ildo horretatik, 4.2 azpiatleanean lan honetako lehenbiziko adibideari helduko diogu, hurbilketa bereziekin bada ere.

Horiek horrela, multzo estatistiko honi azterketa sakonagoa eskaintzea merezi du.

4.1 Multzoaren azterketa

Kontrol-aldagaitzat (T, p, N) dituzten sistema txikiek $\bar{E} = E_t/\mathcal{N}$, $\bar{V} = V_t/\mathcal{N}$ eta $N = N_t/\mathcal{N}$ aldagai estentsiboak izango dituzte. Aurreko zatian jadanik birritan jarraitutako prozedura erabiliz, honako ekuazio-sorta lortuko dugu:

$$X(T, p, N) = \mathcal{E} + \mu N := \left(\frac{\partial E_t}{\partial \mathcal{N}} \right)_{S_t, V_t, N} := \hat{\mu} N , \quad (4.1)$$

$$\bar{E} = TS - p\bar{V} + \hat{\mu}N , \quad (4.2)$$

$$d\bar{E} = TdS - p d\bar{V} + \mu dN , \quad (4.3)$$

$$d(\hat{\mu}N) := dF(T, p, N) = -SdT + \bar{V}dp + \mu dN , \quad (4.4)$$

$$\boxed{\mu := \left[\frac{\partial(\hat{\mu}N)}{\partial N} \right]_{T, p} = \hat{\mu} + N \left(\frac{\partial \hat{\mu}}{\partial N} \right)_{T, p} ; \quad \mathcal{E} = (\hat{\mu} - \mu)N .} \quad (4.5)$$

Aurreneko (4.1) ekuazioko aldaki-energia multzo honen izaeraren isla da. Hala, aldaki bat txertatzean, guztizko bolumena zein energia birbanatu egingo dira, sistema txikiei aldagaiok askatasun osoz eraldatu baitiezazkiekegu. Aitzitik, N partikula-kopuruak aldaezin iraun behar duenez sistema orotan, multzoaren barne-energiak ekarpen kimikoa ere jasango luke, bere ikuspuntutik kanpotik N partikuladun sorta berri bat gehitzen genbilz-kioke eta. Gainean dugun (4.4) ekuazioak sistema txikiaren Gibbs-en energia askearen eta **potenzial kimiko integralaren** arteko erlazioa erakusten du: $F := \hat{\mu}N$. Azken horrek, μ **potenzial kimiko diferentzialarekin** batera, banatze-potenziala finkatzen du. Ekuazio hori era honetan berridatz daiteke:

$$\boxed{d\hat{\mu} = -\frac{S}{N}dT + \frac{\bar{V}}{N}dp - \frac{\mathcal{E}}{N^2}dN} . \quad (4.6)$$

Interesgarria litzateke $d\mu$ potenzialari ere tankerako adierazpen bat esleitzea. Horretarako, (4.4) adierazpenetik Maxwell-en erlazioak lortu behar ditugu, deribatuen trukatzepropietateak erabiliz, adibidez,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,N} := \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,N} := -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} .$$

Hortaz,

$$\boxed{d\mu = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} dT + \left(\frac{\partial\bar{V}}{\partial N}\right)_{T,p} dp - \frac{1}{N} \left(\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial N}\right)_{T,p} dN} . \quad (4.7)$$

Ikus daitekeen legez, (4.6) eta (4.7) ekuazioek bi potenzial kimikoen izaera integrala eta diferentziala azaleratu dituzte, hurrenez hurren. Berebat, aldagai estentsiboek N aldagaiarekiko azaltzen duten ez-linealtasunaren erakusle dira. Halaber, (4.7) ekuazioko azkenengo gaia $(\partial\mu/\partial N)_{T,p} dN$ dugu, zeina ez baita nulua. Horrek μ potenzial kimikoak orokorki jokaera ez-intentsiboa duela diosku, hau da, $\mu = \mu(T, p, N)$ erlazioari darraikiola. Eskualde makroskopikoan bi adierazpenok bat etorriko dira, hain zuzen, (2.3) erlazioarekin (Gibbs-Duhem).

Horiez gain, entalpia $H(S, p, N) := F(T, p, N) + TS := \hat{\mu}N + TS$ dela aintzat hartuz,

$$\hat{\mu} = \frac{H}{N} - T\frac{S}{N} , \quad (4.8)$$

eta

$$\mu := \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{T,p} - T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} . \quad (4.9)$$

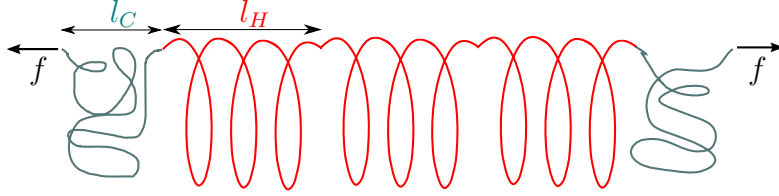
Bertatik honakoa lor daiteke:

$$\left(\frac{\partial\hat{\mu}/T}{\partial T}\right)_{p,N} = -\frac{1}{T^2} \frac{H}{N} \neq \left(\frac{\partial\mu/T}{\partial T}\right)_{p,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{T,p} . \quad (4.10)$$

Jarraian datorkigun 4.2 adibidean (4.10) ekuazio-bikotea kalkulatu, eta kasu zehatz horretan beroriek bereizten dituzten ekarpen finituen eitea behatuko dugu.

4.2 Adibidea: “Helize-haril” trantsizioa

Esku artean dugun sistema 4.1. irudiko dimentsio bakarreko soka da. Berori, hurrenez hurren, l_H eta l_C luzerako n_H helize- eta $n_C = N - n_H$ haril-umitatez osatuta dago. Bestalde, bero-iturri batekin ukipen termikoan dagoela onartuko dugu, eta N aldaezin mantenduko dela. Azterketa termodinamikoa (T, f, N) aldagai-sortaren bitartez gauzatuko dugu, f indarraren konjokatu estentsiboa \bar{l} , umitateen batez besteko luzera, hartuta.



4.1. irudia: “Helize-haril” kateak helize-umitateak (H) eta haril-umitateak (C) dauzka. Mutur banatan f indarra eragingo diogu. Guztizko umitate-kopuruari dagokionez, $N \rightarrow \infty$ hurbilketa asintotikoa ez badarabilgu, katean sistema txikien berezitasunak azaleratuko dira. Oroz gain, beroriek makroskopikoki intentsiboak diren aldagaiei nabarmenki erasango diete.

Demagun orain haril-umitateak (C) soilik muturretan koka daitezkeela. Irudiko kasuan, hortaz, aukera hauek genituzke eskura: $C H H H C$; $C C H H H$; $H H H C C$. Orokortuz, baldintza horrek sistemari $g(n_H) = N - n_H + 1$ endekapena lekarkioke. Jakina, H -umitaterik ez balego, $g = 1$ izango genuke, sistemak bakarrik C -umitateak baileuzkake. C - eta H -umitateen partizio-funtzio kanonikoak $q_H(T)$ eta $q_C(T)$ izendatuko ditugu. Beraz, kate osora zabalduz, $Q(T, l, N) = q_C^{n_C} q_H^{n_H}$ genuke. Horiek horrela, (T, f, N) partizio-funtzioa eraikiko dugu:

$$\Delta(T, f, N) := \sum_l Q(T, l, N) e^{fl/k_B T} = \sum_{n_H=0}^N g(n_H) q_C^{N-n_H} q_H^{n_H} e^{[(N-n_H)l_C + n_H l_H] f/k_B T}. \quad (4.11)$$

Batukariaren kalkulua saihesteko, eta, batez ere, bertatik eratortzen diren magnitudeen adierazpenak laburbiltzeko, hurbilketa nahiko gordina erabiliko dugu: umitate guztiak soilik H egoeran edo soilik C egoeran egon daitezke. Irudiko adibidean, esaterako, $H H H H H$ eta $C C C C C$ sortak izan ahalko genituzke. Horrela, bada, batukaritik $n_H = 0$ eta $n_H = N$ gaiak erauziz, eta gai bakoitzaren endekapena aintzakotzat hartuz, hona iritsiko gara:

$$\Delta = q_C^N e^{N l_C f/k_B T} + q_H^N e^{N l_H f/k_B T} = r_C^N (1 + r^N). \quad (4.12)$$

Ekuazioa $r_{C,H}(T, f) = q_{C,H}(T) \exp(fl_{C,H}/k_B T)$ eta $r = r_H/r_C$ txertatuz trinkotu dugu. Aipatzekoa da (4.12) partizio-funtzioak adierazten duen eredu sinplifikatua ez-errealista izanagatik, adibide didaktiko honen xedeari ez diola eragingo.

Ezer baino lehen, azter dezagun partizio-funtzioaren $N \rightarrow \infty$ limitea:

$$\Delta(T, f, N) = \begin{cases} r_C^N & r < 1 \text{ bada. } \Rightarrow N = n_C \\ r_H^N & r > 1 \text{ bada. } \Rightarrow N = n_H \end{cases}$$

Hortik agerikoa da $r = 1$ denean, katean bat-bateko helize-haril **fase-trantsizioa** gertatuko dela (limite termodinamikoan).

Hurrengo pausoa, (4.12) ekuaziotik abiatuz, sistemaren termodinamika ondorioztatzea da. Lehenbizi, Gibbs-en energia askea $F(T, f, N) := -k_B T \ln \Delta$ dugu. Hortaz,

$$\hat{\mu} := \frac{F}{N} = -k_B T \left[\ln r_C + \frac{1}{N} \ln(1 + r^N) \right], \quad (4.13)$$

eta,

$$\mu := \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,f} = -k_B T \left[\ln r_C + \frac{r^N \ln r}{1 + r^N} \right] \quad (4.14)$$

ditugu. Orain, aurrez hitzeman bezala, (4.10) erlazioen kalkulua burutuko dugu:

$$\left(\frac{\partial \hat{\mu}/T}{\partial T} \right)_{f,N} = -k_B \left(\frac{1}{r_C} \frac{\partial r_C}{\partial T} + \frac{r^{N-1}}{1 + r^N} \frac{\partial r}{\partial T} \right), \quad (4.15)$$

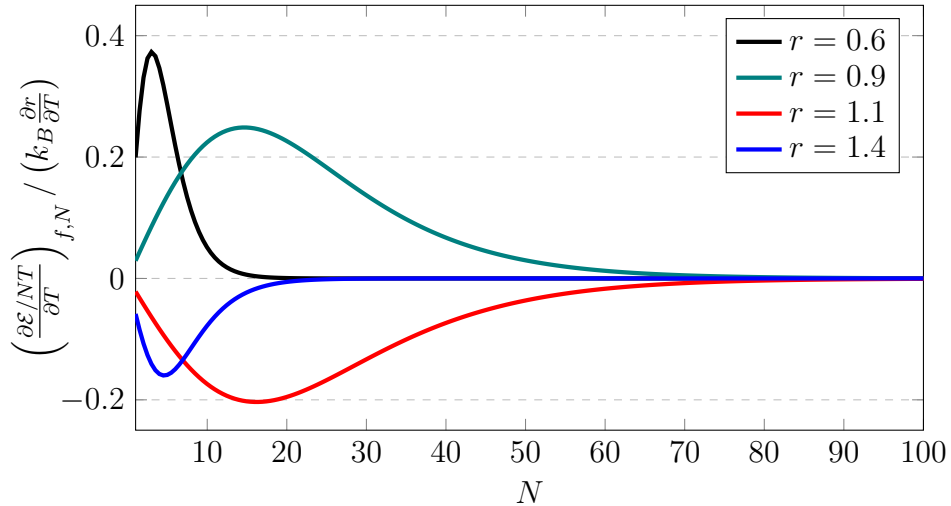
$$\left(\frac{\partial \mu/T}{\partial T} \right)_{f,N} = -k_B \left[\frac{1}{r_C} \frac{\partial r_C}{\partial T} + N \frac{r^{N-1}}{1 + r^N} \left(\frac{1}{N} + \ln r - \frac{r^N \ln r}{1 + r^N} \right) \frac{\partial r}{\partial T} \right]. \quad (4.16)$$

Limite makroskopikoan,

$$\left(\frac{\partial \hat{\mu}/T}{\partial T} \right)_{f,N} = \left(\frac{\partial \mu/T}{\partial T} \right)_{f,N} = \begin{cases} -k_B \left(\frac{1}{r_C} \frac{\partial r_C}{\partial T} + \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial T} \right) & r > 1 \text{ bada.} \\ -k_B \frac{1}{r_C} \frac{\partial r_C}{\partial T} & r < 1 \text{ bada.} \end{cases} \quad (4.17)$$

Aitzitik, maila mikroskopikotik alde egin gabe, beha ditzagun orain espresio biak bereizten dituzten gaiak. Goiko (4.5) sortako $\mathcal{E} = (\hat{\mu} - \mu)N$ erabiliz,

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial \mathcal{E}/NT}{\partial T} \left(\frac{\partial \mathcal{E}/NT}{\partial T} \right)_{f,N} = -N \frac{r^{N-1}}{1 + r^N} \ln r \left[1 - \frac{r^N}{1 + r^N} \right]. \quad (4.18)$$



4.2. irudia: Ekarpen finituen bilakaerak banatze-potentzialarekin lotura zuzena du. Ezkerreko eremuan, $N < 50$ denean, eskualde nanotermodinamikoan gaude. Tamaina handitu ahala, banatze-potentzialaren indarra ahulduz doa, eta $N = 100$ puntuan jada sistemak ia-ia izaera makroskopikoa darakutsa. Gainera, sistemaren eremu mikroskopikoaren hedadura r erlazioaren baitan dago.

Ekuazioaren portaera 4.2 irudian islatu dugu. Hari bertsutik, adibide honen esan-
 gura handieneko alderdiari helduko diogu, kateak r erlazioarekin duen bilakaera helize-
 unitateen batez besteko frakzioaren bidez ereduztatuz: \bar{n}_H/N . Orain arte ez bezala,
 aurrerantzean n_H kopuruari marratxoa erantsiko diogu, berorrek zehaztuko baitu, hain
 zuzen, katearen batez besteko luzera: $\bar{l} = (N - \bar{n}_H)l_C + \bar{n}_H l_H$. Bada, horretarako, \bar{n}_H bera
 eskuratu behar dugu, sistemaren partizio-funtziotik abiatuz. Hasteko, (4.11) ekuazioko
 batukaririk $n_H = 0$ gaia atera eta Δ honela berriedatuz dugu:

$$\Delta = r_C^N \left[1 + \sum_{n_H=1}^N (N - n_H + 1) r^{n_H} \right].$$

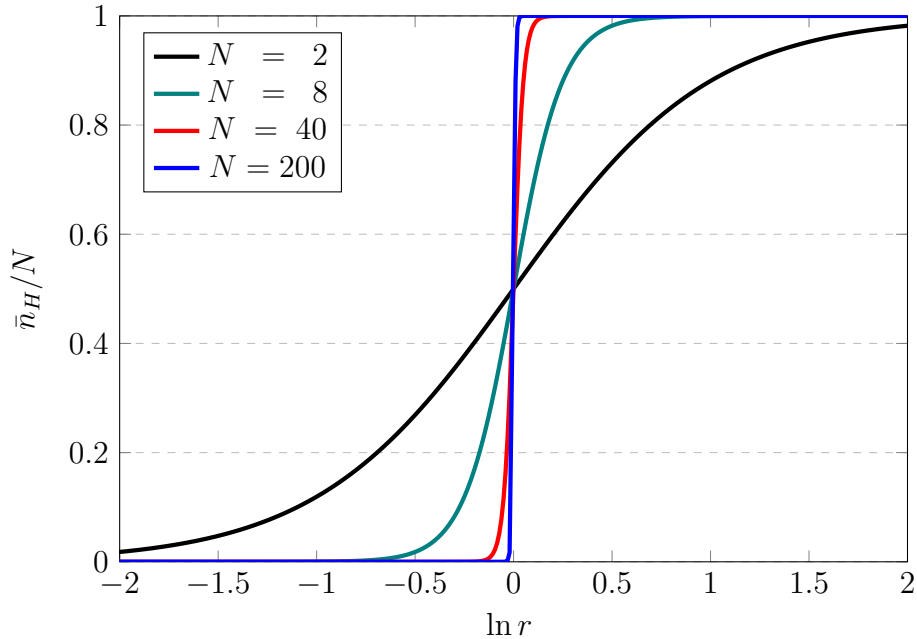
Horrela,

$$\bar{n}_H := \frac{r_C^N \left[0 + \sum_{n_H=1}^N n_H (N - n_H + 1) r^{n_H} \right]}{\Delta} = r \frac{\partial}{\partial r} \ln \Delta. \quad (4.19)$$

Azkenik, (4.19) eta (4.12) erabiliz,

$$\boxed{\frac{\bar{n}_H}{N} = \frac{r}{N} \frac{\partial}{\partial r} \ln [r_C^N (1 + r^N)] = \frac{r^N}{1 + r^N}}. \quad (4.20)$$

Errepara diezaiogun orain ekuazio horren adierazpen grafikoari:



4.3. irudia: Helize-unitateen batez besteko frakzioaren kurbek eite bitxia eta susmagarria dute. Izan ere, badirudi intentsibotasuna ez dela dirudien bezain kontzeptu tinkoa.

Lortutako emaitzak direla eta, baitezpada berehalako geldialdia egin beharrean gaude.

Hurrera gakizkion, zolitasunez, 4.3 irudiko kurba-sortari. Izatez, termodinamikaren ikus-
 puntutik, batez besteko frakzioak izaera INTENTSIBOA beharko luke izan, zero ordenako
 funtzio Euler-homogeneo orok bezalaxe. Baina N aldatu ahala, \bar{n}_H/N kurbaren formak

ez dirau bere horretan!! Horrek, argi eta garbi, aztergai dugun magnitudeak tamainarekiko menpekotasuna duela iradokitzen du, hots, ESTENTSIBOA dela. Preseski, sistema txikia denean ($N = 2$), tamaina laukoiztean, helize-unitateen frakzioak aldaketa bortitza pairatu du, ez haatik $N = 40$ tik $N = 200$ erakoa bezain gogorra. Berezitasun horien atzean 4.2 irudiak islatzen duen banatze-potentzialaren bilakaera datza.

Ondorioz, $N = 200$ inguruan \bar{n}_H/N ren jokaera intentsiboa berrezarri dela esan liteke, arestian aipatutako bat-bateko helize-haril fase-trantsizioa igarri dakioke eta. Nolanahi ere, sailkapen zorrotzari atxikiz, soilik $N \rightarrow \infty$ limiteak deuseztatuko ditu erabat tamaina finituko efektuak, maila makroskopikora jauzi egitea ahalbidetuz. Osterantzean, helize-haril katea sistema txikia da.

Fase-trantsizioen gaian murgildutakoan (5.2.1 atalean) izango dugu 4.3 irudira bihurtzeko beta egokia.

4.3 Adibidea: Gas ideal klasikoa, multzo isoterma-isobaroan

Bigarren sistemaren azterketa C eranskinetako emaitzetatik abiatuko dugu. Hasteko, berorri askatasun-gradu mekanikoa abiarazi, eta multzo kanonikotik isoterma-isobarora igaroko gara, partizio-funtzio berrian (C.1) zaharrari Legendreren transformazioa aplikatuz.⁶

$$\Delta(T, p, N) := \int_0^\infty d\left(\frac{pV}{k_B T}\right) \left[\frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \right] e^{-pV/k_B T} = \left(\frac{k_B T}{p \Lambda^3} \right)^N. \quad (4.21)$$

Aipatzekoa da jada ez dela $N!$ agertzen. Are gehiago, Gibbs-en energia askea idatziz gero,

$$F(T, p, N) = N k_B T \ln \left(\frac{p \Lambda^3}{k_B T} \right), \quad (4.22)$$

berorrek uneoro jokaera makroskopikoa erakusten duela ohartuko gara, lehen mailako funtzio Euler-homogeneoa da eta, hots, lineala. Ondorioz, $\hat{\mu} = \mu$, eta, beraz, $\mathcal{E} = 0$. Aipatzekoa da multzo kanonikoan $\mathcal{E} > 0$ lortu dugula (ikus (C.6) ekuazioa).

Beha dezagun arestiko emaitzok entropian zer-nolako eragina duten:

$$S(T, p, N) := - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, N} = N k_B \left[\ln \left(\frac{\bar{V}}{\Lambda^3 N} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (4.23)$$

Berori (C.4) ekuazioarekin alderatuz (eta $N k_B T/p = \bar{V} = V$ onartuz⁷), azken gai negatiboak ez dagertzala ohartuko gara, Sackur-Tetrode adierazpena berreskuratu baitugu; alegia, multzo kanonikoaren aldean, askatasun-gradu bat abiarazteak banatze-potentziala desagerrarazi, eta, horrekin batera, entropia handitu egin du!

Aurrerago, 6.3 atalean, gas ideala azpisistema erabat askez osaturiko multzo nanokanonikoan berraztertuko dugu. Bertan azalduko diren efektu berriek berebiziko adierazgarritasuna emango diote nanotermodinamikari.

⁶ $\int_0^\infty dx x^n e^{-ax} = \Gamma(n+1) a^{-n-1}$.

⁷ Aurrerago eraikiko dugun 6.2 irudiarekin lotutako arrazoibidea aintzat hartu dugu hemen ere.

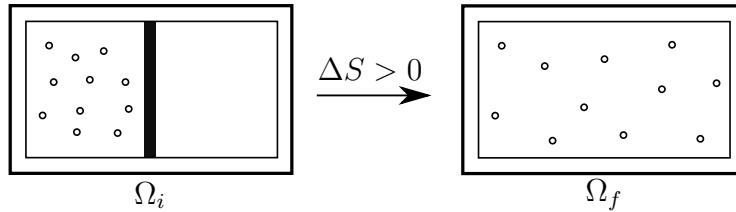
5 Sistema txikietako fase-trantsizioak

Aparteko zati honetan, tamaina finituko efektuek bi oreka-egoeren arteko fase-trantsizioaren jokamoldeari dakarzkieten berezitasunen inguruan jardungo dugu.

5.1 Itzulgarritasuna eta oreka-baldintzak

Hill-en teoriari segituz, $\mathcal{N}(\rightarrow \infty)$ aldakiz osaturiko multzo makroskopikoa aztertuko dugu. Azpisistemei ez diegu askatasun-gradurik abiaraziko, hau da, erabat isolatuta daude, eta (E, V, N) sorta esleituko diegu. Termodinamikaren bigarren legeak dioenez [15], sistemak, lehen oreka-egoeratik bigarreneneranzkora bidean, prozesu infinitesimal itzulezinak pairatuko ditu. Beroriek entropiari ekarpen positiboak sorraraziko dizkiote ($dS_t > 0$), harik eta oreka berrezartzen den arte ($dS_t = 0$). Aurrerantzean jazoko den aldaketa oro itzulgarria izango da, sistemak oreka-egoera berriari eutsiko baitio.

Oro har, prozesu espontaneo bat 5.1 irudiaren bidez ereduza daiteke. Hasiera batean, kanpo-oztopo baten eraginpean dago sistema. Ondorioz, egoera kuantiko posible guztietatik soilik batzuk edukiko du eskuragai: $\Omega_i(E, V, N)$. Kanpo-galarazpen hori kenduz gero, sistemaren egoera aldatu egingo da. Hain zuzen, aldakiek aurrez debekatuta egon diren egoeretara ere sarbidea izango dute; hortaz, bukaeran, $\Omega_f(E, V, N) > \Omega_i(E, V, N)$ izango dugu. Aktibazio-energiaren gutxitzearen edo potentzial baten minimizazioaren bidez gauzatu daiteke prozesu hori. Hasierako eztabaidaren harira, entropia maximizatzeak energia askea minimizatzea dakar.



5.1. irudia: Prozesu espontaneoaren ereduza. Gasak kutzaren ezkeraldetik alde egitea ekiditen du bereizte-hormak. Amaieran ez dago hormarik, eta, horren eraginez, bolumenaren osotasunera hedatu da gasa, era espontaneoan. Hasieratik bukaerara, entropia igo egin da.

Entropiak $S_t = \mathcal{N}k_B \ln \Omega$ betetzen duenez, prozesu finitu eta espontaneoan amaitutakoan,

$$\Delta S_t = S_f^t - S_i^t = \mathcal{N}k_B \ln \left(\frac{\Omega_f}{\Omega_i} \right) > 0. \quad (5.1)$$

Termodinamikaren lege garrantzitsuenetariko baten esangura biltzen du ekuazio horrek. Hain zuzen, aurkako prozesua era espontaneoan jazoko balitz, $\Delta S_t < 0$ izango genuke, eta bigarren printzipioa hautsiko litzateke. Hala eta guztiz ere, $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ onartu dugunez, multzoan, alegia, sistema guzti-guztietan, horrelakorik gertatzeko probabilitatea kasik nulua da, hau da,

$$P_{f \rightarrow i}^t := \frac{\Omega_i}{\Omega_f} = \exp \left(-\frac{\Delta S_t}{\mathcal{N}k_B} \right) \rightarrow 0. \quad (5.2)$$

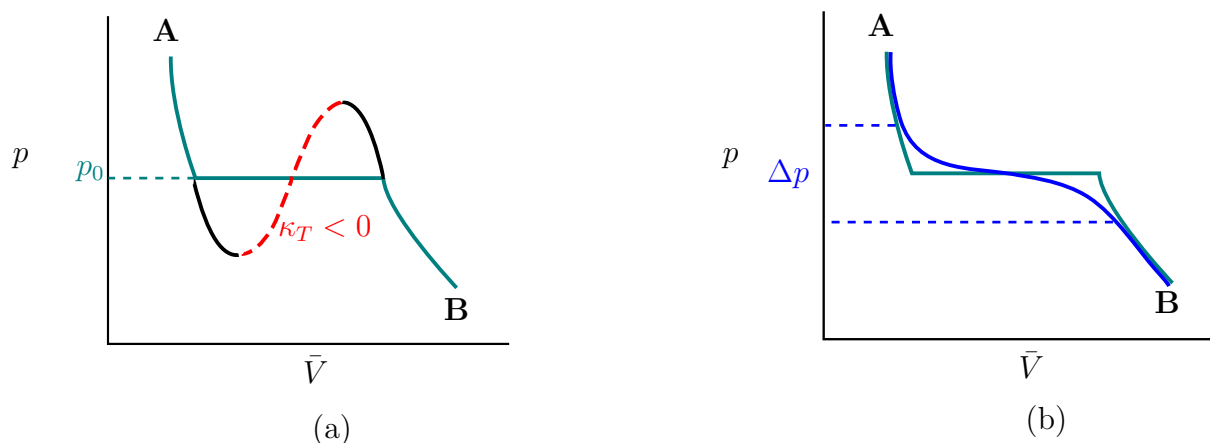
Alabaina, azpisistemetan, \mathcal{N} barik N izango genuke, eta, beraz, $P_{f \rightarrow i} \propto e^{-N}$. Bada, N

magnitudeak ez du zertan izan adierazpenaren balioa baztergarri bihurtzeko bezain handia. Hori dela eta, N oso txikia bada, baliteke sistema txiki jakin batzuetan bigarren printzipioa urratzen duen ($\Delta S < 0$) aurkako prozesua era espontaneoan behatzea! Nolanahi ere, dakargun gogora aldakien propietateak multzotik ondorioztatzean datzala Hill-en teoria. Beraz, hasteko, multzo osoaren entropiaren aldakuntzari erreparatu behar ko diogu, eta bertatik sistema txikietara igaro, $\Delta S = \Delta S_t / N$ betetzen dela aintzat hartuz.

Eztabaida honen harira, 6.4 atalean sistema txikiz osatutako multzoaren banatze-prozesua aztertuko dugu. Berebat, \mathcal{E} banatze-potentzialak prozesu horren itzulgarritasunean duen eraginari erreparatuko diogu.

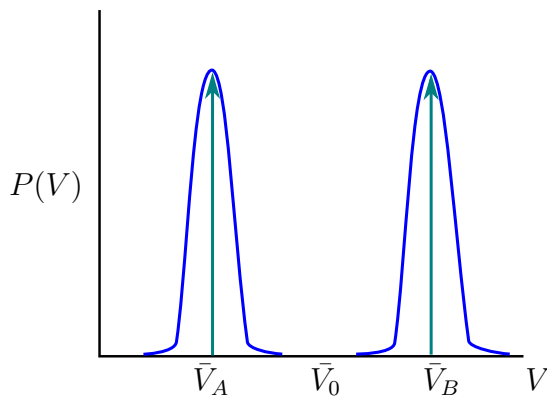
5.2 Lehen ordenako fase-trantsizioak, (T, p, N) sistema txikietan

Demagun sistema makroskopiko bat hasierako faseko egoeratik bukaerako beste batera eraman nahi dugula. Lehenbiziko egoeran, berorren egoera-ekuazioa funtzio jarraitua eta deribagarria da, hots, zuzen definituta dago. Alabaina, aldiuneren batean bigarren faserako bat-bateko aldakuntza jasango du, ez-jarraitutasun bortitzak pairatuz; alegia, sisteman lehen ordenako fase-trantsizioa gertatuko da (5.2a irudia).



5.2. irudia: (a) Limite termodinamikoan, lehen ordenako fase-trantsizioan sistemak $p - \bar{V}$ **lerro isoterma**ri jarraitzen dio, A egoeratik B -ra zuzenean igaroz. Hain zuzen, **kurbak etena** egonkortasunaren aurka doa, bertan komprimagarritasuna negatiboa baita, hots, $\kappa_T = -(\partial p / \partial V)_T < 0$. (b) **Sistema txikien kasuan**, A eta B egoerak aldi berean egongo dira Δp gunean. Limite makroskopikoan, argi eta garbi, $\Delta p \rightarrow p_0$ beteko da.

Sistema txikia baldin balitz, aldiz, trantsizioa ez litzateke hain zorrotza izango, 5.2b irudian behatzen den legez. Aurki ikusiko dugunez, Δp presio-tartearen hedadurak lotura zuzena du sistemaren tamainarekin (N). Baina horri ekin aurretik, bada ildo beretik doan argitu beharreko beste kontu bat. Izan ere, 5.2b irudiak aditzera ematen duenez, hasierako \bar{V}_A eta bukaerako \bar{V}_B bolumenen inguruan agertzen diren fluktuazioak hautemangarriak dira. Beste hitzez esateko, \bar{V}_A eta \bar{V}_B bolumenen inguruetara ere zertxobait aldentuko da $P(V)$ probabilitatea. Bada, azaldutako eboluzioaren isla 5.3 irudia da.



5.3. irudia: Limite termodinamikoan probabilitateak $P(V) = \delta(V - \bar{V}_A) + \delta(V - \bar{V}_B)$ betetzen du. Sistema txiki batean, aldiz, **kurba zabalagoak** lortzen dira. Hortaz, *bi egoeren hurbilketa* deritzonari ez dio hertsiki segituko. Edonola ere, tarteko edozein \bar{V}_0 bolumenean $P(\bar{V}_0)$ baztergarria da. Hori guztia dela eta, fase-trantsizioaren eremua A eta B egoeren arteko konbinazioa dela esan daiteke.

Aurrekoaren harira, $Q(T, V, N)$ partizio-funtzio kanonikotik abiatuz, sistemak V_i bolumena izateko probabilitatea definituko dugu:

$$P(V_i) := \frac{Q(T, V_i, N)e^{-pV_i/k_B T}}{\sum_{V_i} Q(T, V_i, N)e^{-pV_i/k_B T}} = \frac{Q(T, V_i, N)e^{-pV_i/k_B T}}{\Delta(T, p, N)}. \quad (5.3)$$

Orain, 5.3 irudiaren inguruko iruzkinei jarraikiz, $P(\bar{V}_{A,B})/P(\bar{V}_0)$ erlazioa kalkulatu dugu, zeina *bi egoeren hurbilketa* erabileraren zilegitasunaren adierazle izango den. Azterketa fisika estatistikotik bideratuko dugu, [16] liburuaren laguntzaz. Kontua da A eta B egoeren erdian dagoen egoera batean jatorrizko biak ere azalduko direla, bereizte-geruza baten bidez bananduta. Bertako molekula-kopurua $N^{2/3}$ inguru izango da, eta, hortaz, molekula horien arteko elkarrekintzek $A(T, V, N)$ energiako ekarpena izango dute, zeina, hain zuzen, $N^{2/3}k_B T$ ordenakoa izango den. Puntu horren inguruko partizio-funtzioak, hartara, itxura hau izango du:

$$Q(T, \bar{V}_0, N) = e^{-A(T, V, N)/k_B T - N^{2/3}} = Q(T, V, N)e^{-N^{2/3}}.$$

Berori, (5.3) adierazpenari jarraituz, probabilitatearekiko proportzionala denez, honakoa betekoa da, puntu kritiko baten inguruan izan ezik:

$$\frac{P(\bar{V}_{A,B})}{P(\bar{V}_0)} \propto e^{N^{2/3}}. \quad (5.4)$$

Beraz, puntu kritikoak bazter utzita, sistema txikiegia ez bada, probabilitate-banaketarako ekarpen soilak A eta B egoerenak izango dira, eta onartutako hurbilketa zuzena izango da.

Horiek horrela, darabilgun orain sistema txikien termodinamikaren tresnerian oinarritutako arrazoibidea, lorturiko ondorioak berresteko. Eraiki dezagun \mathcal{N} aldaki duen multzo isotermo-isobaroa. A eta B egoeretan, hurrenez hurren, \mathcal{N}_A eta \mathcal{N}_B azpisistema dago. 4.1 ataletik, aldakiko Gibbs-en energia askea $F_{A,B} := N \hat{\mu}_{A,B}$ dela gogora ekarriz, eta banaketa posible guztien ekarpena kontuan hartuz (konfigurazio-mailako entropia),

energia totala hauxe dugu:

$$F_t = \mathcal{N}_A (N \hat{\mu}_A) + \mathcal{N}_B (N \hat{\mu}_B) - k_B T \ln \left(\frac{\mathcal{N}!}{\mathcal{N}_A! \mathcal{N}_B!} \right). \quad (5.5)$$

Multzoak orekan izango duen $\mathcal{N}_A/\mathcal{N}_B$ frakzioari erreparatzea da gure jomuga, bertatik eskuratuko baitugu bigarren analisi honetarako beharrezkoa izango dugun informazioa.

Multzoa bera makroskopikoa denez, zilegi izango zaigu Stirling-en hurbilketa baliatzea, hau da, $\ln \mathcal{N}! \approx \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N}$ idatziko dugu. Hala, oreka-egoeran izango dugu \mathcal{N}_A kopurua finkatuz, eta $\mathcal{N}_B = \mathcal{N} - \mathcal{N}_A$ idatziz,

$$\left(\frac{\partial F_t}{\partial \mathcal{N}_A} \right)_{T,p,N,\mathcal{N}} = 0$$

betearazi, eta, horrela,

$$\frac{\mathcal{N}_A}{\mathcal{N}_B} = \left(\exp \frac{\hat{\mu}_B - \hat{\mu}_A}{k_B T} \right)^N \quad (5.6)$$

berdintzara iritsiko gara. So egin diezaiozun berorri.

Oro har, 4.1 ataleko azalpeni jarraituz, potentzial kimiko integrala ingurune-aldagaien funtzioa da, hau da, $\hat{\mu}_{A,B} = \hat{\mu}_{A,B}(T, p, N)$. Hortaz, p presioa finka dezakegu, halako molde non bi potentzialak bat etorriko diren ($\hat{\mu}_A = \hat{\mu}_B$). Presioaren balio hori 5.2a irudiko p_0 delakoa da. Era berean, (5.6) ekuazioaren arabera, $\mathcal{N}_A = \mathcal{N}_B$ beteko da. Baina, p_0 baliotik zertxobait aldentuko balitz presioa, halako moduan non $\hat{\mu}_A \gtrsim \hat{\mu}_B$ edo $\hat{\mu}_B \gtrsim \hat{\mu}_A$, $N \rightarrow \infty$ limitean sistema ia guztiek B eta A egoeretara egingo lukete jauzi, hurrenez hurren, eta $\mathcal{N}_B \gg \mathcal{N}_A$ edo $\mathcal{N}_A \gg \mathcal{N}_B$ beteko litzateke. Bestela esanda, (5.6) ekuazioaren limite makroskopikoa bateragarria da *bi egoeren hurbilketaekin*. Edonola ere, N behar bezain handia ez balitz, aurrekoa behatzeko presioa nabarmen aldentu beharko litzateke p_0 puntutik. Hori dela eta, Δp presio-tarte aski zabal batean $\mathcal{N}_B \gtrsim \mathcal{N}_A$ edo $\mathcal{N}_A \gtrsim \mathcal{N}_B$ behatuko genuke, eta egoera batetik besterako jauzia leunagoa litzateke.

Fase-trantsizioen azterketari buru emateko, aipatu beharrezkoa da $p = p_0$ puntuan (T, p, N) ingurune-aldagaiek konstante iraun behar dutela. Orduan, berdintza mantentzen dadin, balio horien inguruko aldakuntzek $d\hat{\mu}_A = d\hat{\mu}_B$ bete behar dute nahitaez. Baldintza hori eta (4.6) ekuazioa erabiliz, hona helduko gara:

$$\frac{S_A - S_B}{N} dT + \frac{V_B - V_A}{N} dp + \frac{(\mu_B - \mu_A) + (\hat{\mu}_A - \hat{\mu}_B)}{N} dN = 0. \quad (5.7)$$

Jakina, aztergai dugun puntuan $\Delta\hat{\mu} = \hat{\mu}_B - \hat{\mu}_A = 0$ betetzen da. Hori kontuan izanik, gainontzeko magnitudeen aldakuntzekin honako erlazioak lortuko ditugu:

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_N = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_p = \frac{\Delta \mu}{N \Delta s} \quad ; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_T = - \frac{\Delta \mu}{N \Delta v}}, \quad (5.8)$$

non $v = V/N$ eta $s = S/N$ diren. Ekuazio-sortako bigarren eta hirugarren erlazioak ez dira termodinamikan ageri. Beroriek argi iradokitzen dute tenperatura eta presioa ez direla, oro har, magnitude intentsiboak. Bada, ildo beretik, eta, aurrerapen gisara, 5.2.2 adibidean, tamainarekiko menpekoa den T tenperatura lortuko dugu.

5.2.1 Adibide erraza

Bi egoeren hurbilketaren zuzentasuna era kuantitatiboan adieraztea da adibide honen xedea. Demagun A eta B egoeretako \bar{v}_A eta \bar{v}_B bolumenak p eta N aldagaiekiko askeak direla. Berebat, $\hat{\mu} = \hat{\mu}_{A,B}(p = p_0)$ idatziko dugu. Bada, (4.6) ekuaziotik $\partial\hat{\mu}_{A,B}/\partial p = \bar{V}_{A,B}/N = \bar{v}_{A,B}$ erlazioa erauziz eta berori integratuz,

$$\hat{\mu}_{A,B} = \hat{\mu} + \bar{v}_{A,B}(p - p_0) \quad (5.9)$$

berdintzetara iritsiko gara. Ekuazio horren bidez (5.6) erlazioa berridatziko dugu:

$$\frac{\mathcal{N}_A}{\mathcal{N}_B} = \exp \left[-N \frac{(\bar{v}_A - \bar{v}_B)(p - p_0)}{kT} \right].$$

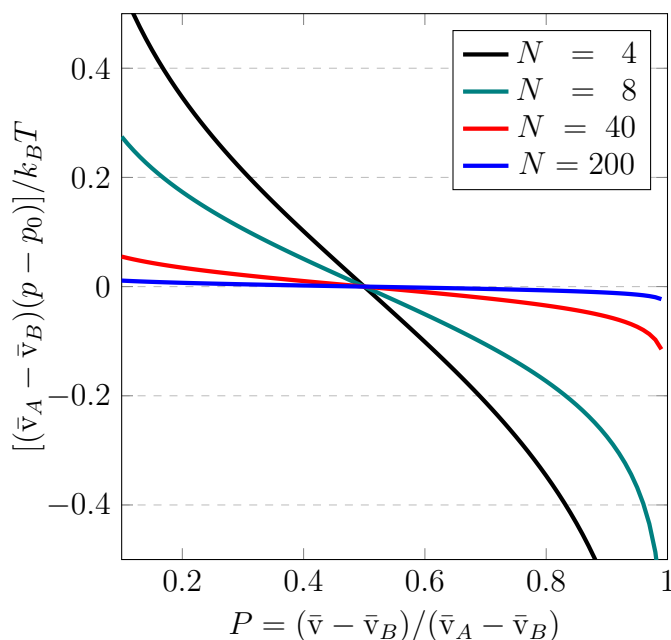
Era berean, ekuazio beretik guztizko bolumena idatziz,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_{T,N} := \bar{V} = \frac{\mathcal{N}_A}{\mathcal{N}} \bar{V}_A + \frac{\mathcal{N}_B}{\mathcal{N}} \bar{V}_B \equiv P_A \bar{V}_A + P_B \bar{V}_B,$$

eta, $P_A = (\bar{v} - \bar{v}_B)/(\bar{v}_A - \bar{v}_B)$ eta $P_B = 1 - P_A$ direla ohartuz, hona iritsiko gara:

$$\frac{(\bar{v}_A - \bar{v}_B)(p - p_0)}{k_B T} = -\frac{1}{N} \ln \left[\frac{(\bar{v} - \bar{v}_B)/(\bar{v}_A - \bar{v}_B)}{1 - (\bar{v} - \bar{v}_B)/(\bar{v}_A - \bar{v}_B)} \right]. \quad (5.10)$$

Eraiki dezagun (5.10) ekuazioaren grafikoa:



5.4. irudia: Sistema txikietako fase-trantsizioen eredu-tapen simple honek agerian uzten du $N < 40$ kasuetako bi kurbetan A eta B egoeren baterako existentziak presio-tarte handia hartzen duela. Era berean, $N = 200$ kurbak jada 5.2a irudiaren tankera aurkezten du.

Errepara bekio 5.4 irudiari. Ohartu gaitezen grafikoa ezkererantz 90° biratuz gero, helize-haril adibideko 4.3 kurba-sortarekin bat etorriko dela. Hori dela eta, bi adibide horiek bateragarriak dira. Bestela esanda, sendotasun handiagoz baieztatu dezakegu helize-haril katean ere bi egoeren arteko fase-trantsizioa gauzatzen dela limite makroskopikoan.

5.2.2 Klastoaren fusioa

Bigarren adibide honetan, klasto esferiko baten fusio-tenperaturaren sistemaren beraren tamainak duen eragina aztertuko dugu. Beraz, *bi egoeren hurbilketa* segituz, A egoera solidoa (S) eta B egoera likidoa (L) ditugu. Sistema txikien Gibbs-en energia askeak gai lineal makroskopikoa ($\propto N$) ez ezik, gainazal-efektuei ($\propto N^{2/3}$) zein errotazioari ($\propto \ln N$) dagozkion ekarpen txikiak ere biltzen ditu, hau da,

$$F(T, p, N) := N\hat{\mu} = Nf(T, p) + N^{2/3}a(T, p) + \ln N b(T). \quad (5.11)$$

Gauzak horrela, multzoan makroskopikoki behatuko diren bi egoeren baterako existentziaren gunean ardatzuko dugu azterketa. Bertako tenperatura eta presioa T_∞ eta p_∞ izendatuko ditugu. Zehazki, oreka-egoera horretan, sistemaren tamainak tenperaturari sorrarazten dizkion desbideraketak kalkulatuko ditugu, presioa konstante mantenduz. Bada, 5.2 ataleko azalpenei jarraikiz, gune horretan $\Delta\hat{\mu} = \hat{\mu}_L - \hat{\mu}_S = 0$ beteko da. Baldintza hori eta (5.11) ekuazioa erabiliz, honako hauxe izango dugu:

$$\Delta\hat{\mu}(T, p_\infty, N) = \Delta f(T, p_\infty) + N^{-1/3}\Delta a(T, p_\infty) + \frac{\ln N}{N}\Delta b(T) = 0. \quad (5.12)$$

Bertan T aldagaia agerrarazteko, Δf eta Δa funtzioen $T = T_\infty$ puntuaren inguruko Taylorren hurbilketa idatzi, eta lehenengo gai ez-nulua ez beste guztiak baztertuko ditugu:⁸

$$\Delta f(T, p_\infty) \approx \left(\frac{\partial \Delta f}{\partial T} \right)_{T_\infty} (T - T_\infty) = -\Delta s_\infty (T - T_\infty)$$

eta

$$\Delta a(T, p_\infty) \approx \Delta a(T_\infty, p_\infty).$$

Adierazpenok (5.12) ekuazioan sartuz, honakoa da tenperaturak beteko duen ekuazioa:

$$\boxed{T = T_\infty + N^{-1/3} \frac{\Delta a(T_\infty, p_\infty)}{\Delta s_\infty} + \frac{\ln N}{N} \frac{\Delta b(T_\infty)}{\Delta s_\infty}}. \quad (5.13)$$

Agerikoa da limite makroskopikoan behatuko den tenperaturari gehitu dizkiogun ekarpen txikiak izaera estentsiboa dutela.

Kapitulu honetan zehar aztertu ditugun fase-trantsizioekin loturiko iruzkinak biziki indartu dute 4.1 atalean auresandakoa. Batik bat, **$\hat{\mu}$ potentzial kimiko integralaren** berezko izaera finkatzeko lagungarriak izan zaizkigu. Hain zuzen, ikusi dugu berori azpisistema osoek pairatzen dituzten aldaketen adierazle dela (5.6 ekuazioa); eta, hartara, sistema txiki horiez osatutako **multzoaren propietateei** erasaten diela. Aitzitik, **μ potentzial kimiko diferentzialak sistema txiki soilei** eragiten dieten banakako molekulen aldakuntzak hartzen ditu aintzakotzat. Nanotermodinamikak zorrozki bereizten ditu bi efektu horiek.

⁸Baterako existentziaren gunean bi egoeren $f_S(T, p)$ eta $f_L(T, p)$ gai makroskopikoak bat datoz. Izan ere, limite termodinamikoan horixe da behatzen duguna: fase batetik besterako bat-bateko jauzia. Bertan azaltzen diren desbideraketak ekarpen txikien ondoriozkoak dira soilik. Hori dela eta, $\Delta f(T_\infty, p_\infty) = 0$ betetzen dela onartu behar dugu.

6 Multzo Nanokanonikoa: (T, p, μ) ingurune-aldagaiak

Azken-aurreko kapitulu honetan teoriaren alor esanguratsuenari ekingo diogu. Demagun esku artean dugun sistema N monomeroz osaturiko polimero agregatua dela, eta berori T tenperaturan eta p presiopean dagoela. Bada, molekulen arteko lotze-indarrak aski sendoak ez balira, luzaroan N molekulen kopuruak ez lirauke finko, fluktuazioak jasango bailituzke. Hori dela eta, sistemari μ potentzial-kimikoa esleitu beharko genioke hirugarren ingurune-aldagaitzat; alegia, azterketa (T, p, μ) aldagaidun azpisistemak biltzen dituen multzo nanokanonikoaren bitartez burutu beharko genuke baitezpada.

Alabaina, har dezagun gogoan 2. atalean aipaturikoa: maila makroskopikoan ez dugu horrelako multzoa definitzerik izango, sistemaren hiru aldagai intentsiboetatik soilik bi izan baitaitezke aske (Gibbs-Duhem erlazioa). Horren harira, sistema txikiek \mathcal{E} banatze-potentzialak ezaugarritzen duen askatasun-gradu berezia dutela onartu dugu. Hala, orain sistemaren tamainak aldagai intentsiboei erasango die. Horrek ahalbidetzen du, hain zuzen, multzo nanokanonikoaren⁹ eraikuntza. Hala ere, askatasun-gradu hori ez da nolana-hikoa. Izan ere, sistema handitu ahala, funtzio termodinamikoetako ekarpen makroskopikoen gailentasunak berori desagerrarazi egingo dute.

Ildo horretatik, 6.2 eta 6.3 adibideetako sistemei askatasun-gradu guztiak abiarazteak sorrarazten dituen ekarpen finituak kalkulatu, eta beroriek **entropian** duten eraginari erreparatuko diogu, ondorio esanahitsuak erdietsiz. Berebat, limite makroskopikoan lortzen diren emaitzak gainontzeko multzo estatistikoenekin bateragarriak direnentz egiaztatuko dugu. Baina, lehenik, 6.1 azpiatalean, azterketarako beharrezkoa izango zaigun tresneria aurkeztuko dugu laburki.

6.1 Multzoaren azterketa

Aipatzekoa da multzo honi dagozkion adierazpen gehienak 3.1 atalean eraiki ditugula, berori baita, hain zuzen, Hill-en teoriari heltzeko abiapuntu aproposa. Bada, (3.5) ekuazioa berridatziz, S entropia, \bar{V} bolumena eta \bar{N} partikula-kopuruaren erlazioetara iritsiko gara:

$$d\mathcal{E}(T, p, \mu) = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{p, \mu} dT + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p} \right)_{T, \mu} dp + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mu} \right)_{T, p} d\mu . \quad (6.1)$$

Jarraian, fisika estatistikoarekin lotura ezartze aldera, $\Upsilon(T, p, \mu)$ hizkiaren bidez adieraziko dugun **partizio-funtzio nanokanonikoaren** eta multzoaren izaeraren isla den banatze-potentzialaren arteko erlazioa idatziko dugu:

$$\mathcal{E}(T, p, \mu) := -k_B T \ln \Upsilon . \quad (6.2)$$

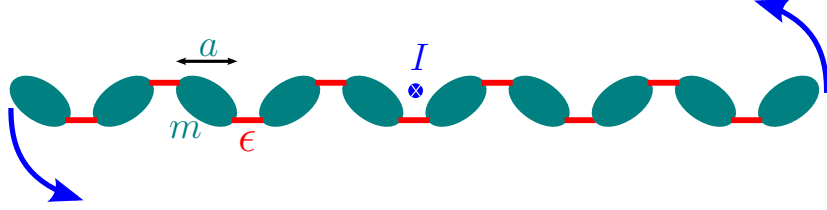
Partizio-funtzio orokortua gainontzekoei kasuan kasuko Legendreren transformazioak aplikatuz kalkulatu dugu. Esate baterako, multzo isotermo-isobarotik abiatuz,

$$\Upsilon(T, p, \mu) := \sum_{E, V, N} \Omega(E, V, N) e^{-E/k_B T} e^{-pV/k_B T} e^{\mu N/k_B T} \equiv \sum_N \Delta(T, p, N) e^{\mu N/k_B T} . \quad (6.3)$$

⁹Hill-ek bere liburuan *multzo orokortu* izena erabiltzen du.

6.2 Adibidea: Agregatu lineala

Adibide honetako sistema txikia 6.1 irudian azaltzen da. Multzo makroskopikoa sistema bereizgarritzat osaturiko gas diluitua dela onartuko dugu. Horrela, aldakien arteko elkarrekintzak baztergarritzat joko dira, eta askatasun-gradu mekanikoa ez da aintzat hartuko.



6.1. irudia: Agregatu lineala N monomeroz osaturiko Nm masadun eta Na luzeradun hagaxka luzea da. Barne-higidurarekin lotutako $j(T)$ partizio-funtzioa dute unitateek; eta lehen auzokoen arteko elkarrekintza-energia ϵ da, negatiboa ($N - 1$ ekarpen). Berebat, zentrutik igarotzen den ardatzarekiko biratu dezake hagaxkak. Inertzia-momentua $I = \frac{1}{12}N^3ma^2$ da.

Lehenbizi, sistema multzo kanonikoan aztertuko dugu. Biraketari dagokion partizio-funtzioa¹⁰

$$Q_{\text{rot}}(T, N) := \frac{4\pi^2}{h^2} I(N) k_B T = \alpha(T) N^3$$

daukagu. Unitateen ekarpen intrintsekoarekin zein berorien arteko elkarrekintzekin batera bilduz biraketaren eragina, partizio-funtzio kanonikoa eraikiko dugu. Bada, adierazpenak laburtze aldera $c = \alpha e^{\epsilon/k_B T}$ definituz,

$$Q(T, N) := j(T)^N \cdot Q_{\text{rot}}(T, N) \cdot e^{-(N-1)\epsilon/k_B T} = c N^3 j(T)^N e^{-N\epsilon/k_B T} \quad (N \geq 1). \quad (6.4)$$

Ohartu gaitezen $N = 0$ denean ez dela ez biraketarik ez, are gutxiago, elkarrekintza-energiarik egongo. Hori dela eta, partizio-funtzio intrintsekotik $Q(T, 0) = j(T)^0 = 1$ izango dugu. Jarraian, (6.4) ekuaziotik potentzial kimikoak eta entropia kalkulatu ditugu:

$$\left. \begin{aligned} \hat{\mu} &= -k_B T \ln j + \frac{N-1}{N} \epsilon - \frac{\ln(\alpha N^3)}{N} k_B T \\ \mu &= -k_B T \ln j + \epsilon - \frac{3}{N} k_B T \end{aligned} \right\} \xrightarrow{(N \rightarrow \infty)} \mu^{(0)} = -k_B T \ln j + \epsilon, \quad (6.5)$$

$$\frac{S(T, N)}{k_B} := -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial N \hat{\mu}}{\partial T} \right)_N = N \ln j + NT \frac{1}{j} \frac{dj}{dT} + \{1 + \ln(\alpha N^3)\}. \quad (6.6)$$

Horiek horrela, askatasun-gradu kimikoa abiarazi, eta multzo nanokanonikora igaroko gara. Hala, adierazpenetan $x = j e^{(\mu - \epsilon)/k_B T}$ erlazioa sartuz, eta (6.3) definizioari jarraikiz,

$$\Upsilon(T, \mu) = 1 + c \sum_{N=1}^{\infty} N^3 x^N \quad |x| \leq 1 \quad 1 + c \left[\frac{6x^2}{(x-1)^4} + \frac{x}{(x-1)^2} \right] \quad (6.7)$$

izango dugu partizio-funtzio orokortua. Bertatik, eta (6.2) berdintza erabiliz,

¹⁰Ikus [13] liburuko 6. kapituluko 11. oin-oharra. Aurrerantzean, $\alpha(T) = \frac{\pi^2 m a^2}{3 h^2} k_B T$ erabiliko dugu.

$$\mathcal{E}(T, \mu) = -k_B T \ln \left\{ 1 + c \left[\frac{6x^2}{(x-1)^4} + \frac{x}{(x-1)^2} \right] \right\} \quad (6.8)$$

da banatze-potentziala. Kontuan izan beharrekoa da, (6.5) ekuazioko $\mu^{(0)}$ potentzialari erreparatuz, $x = e^{(\mu-\mu^{(0)})/k_B T}$ berridaztea daukagula. Hortaz, limite makroskopikoan $x \rightarrow 1$ beteko da. Batez besteko partikula-kopurua hau dugu:

$$\bar{N} := - \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mu} \right)_T = c x P(0) \left[\frac{12x(x-1) - 24x^2}{(x-1)^5} - \frac{x+1}{(x-1)^3} \right]. \quad (6.9)$$

Espero bezala, $\bar{N}(x \rightarrow 1) \rightarrow \infty$ betetzen da. Entropiaren adierazpen berria eraiki, eta (6.9) ekuazioaren laguntzaz trinkotuko dugu:

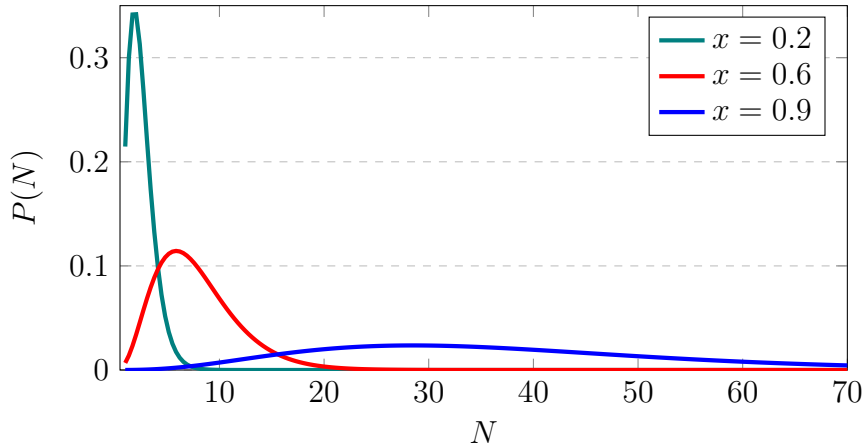
$$\begin{aligned} \frac{S(T, \mu)}{k_B} &:= -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_\mu = \bar{N} \ln j + \bar{N} T \frac{1}{j} \frac{dj}{dT} \\ &+ \left\{ -\bar{N} \ln x - \ln P(0) + c P(0) \left[1 - \frac{\epsilon}{k_B T} \right] \left[\frac{6x^2}{(x-1)^4} + \frac{x}{(x-1)^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (6.10)$$

Ohartu gaitzen aurreko bi ekuazioetan azaltzen den $P(0)$ funtzioa sistemak N unitate izateko probabilitateak betetzen duen adierazpenetik erauzi dugula, alegia,

$$P(N) := \frac{Q(T, N) e^{N\mu/k_B T}}{\Upsilon} \quad (6.11)$$

ekuaziotik. Halaber, $Q(T, 0) = 1$ denez, $P(0) = 1/\Upsilon$ beteko da.

Adibidearen mamiari helduz, erka ditzagun (6.6) eta (6.10) ekuazioak. Lehenengo bi gaiak tankera bera aurkezten dutela dirudi. Alabaina, ernai ibili behar dugu, adierazpen batean N ageri baita; eta, bestean, ordea, batez besteko \bar{N} . Itsumustuan aritu barik, eraiki dezagun $P(N)$ magnitudearen adierazpen grafikoa:



6.2. irudia: Sistema txikien eskualdean ($x \ll 1$), maximo zolia du $N = \bar{N}$ puntuan probabilitate-banaketak, (6.9) ekuazioaren bidez egiazta daitekeenez. Aitzitik, sistema handitu ahala, maximoaren kokapena lausotu egingo da, eta ez da $\max[P(N)] = P(\bar{N})$ beteko.

Orain bai, 6.2 irudiko oharrei atxikiz, zilegi zaigu (6.6) eta (6.10) ekuazioetako lehen bi gaiak bat datozela baieztatzea. Hori argituta, berrar dezagun lehenengo haria. So egin

diezaiegun giltza gorrien artean dagertzan tamaina finituko ekarpenei. Bada, multzo kanonikoko (6.6) ekuazioaren kasuan, soilik biraketari dagokion askatasun-graduaren ondoriozkoak dira ekarpenok. Aitzitik, multzo nanokanonikoko (6.10) adierazpenean gai gehiago agertzen dira, guztiak positiboak.¹¹ Izan ere, errotazioaz bestalde, N partikula-kopuruaren inguruko fluktuazioek entropia areago handituko dute!¹²

Azpiko kutzak adibide honetako ondorio nagusiak laburbiltzen ditu: (a) sistema erabat askean gertatzen den entropiaren handiagotzea, eta, (b) nanotermodinamikaren eta termodinamikaren arteko bateragarritasuna.

$$\begin{aligned} & \text{(a) } S(T, \mu) > S(T, N) \\ & \text{(b) } \frac{S(T, \mu)}{\bar{N}k_B} \equiv \frac{S(T, N)}{Nk_B} = \frac{s^{(0)}}{k_B} = \ln j + T \frac{1}{j} \frac{dj}{dT} \quad (\bar{N}, N \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (6.12)$$

6.3 Adibidea: Gas ideal klasikoa multzo nanokanonikoan

Sistema honen bigarren berrazterketaren abiapuntua 4. ataleko (4.21) ekuazioa da. Hala, $\Delta(T, p, N)$ partizio-funtzioari askatasun-gradu kimikoa abiarazteak dakarren Legendreren transformazioa erantsiz,

$$\Upsilon(T, p, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{k_B T \lambda}{p \Lambda^3} \right)^N \left| \frac{k_B T \lambda}{p \Lambda^3} \right| < 1 \quad \frac{1}{1 - k_B T \lambda / (p \Lambda^3)} \quad (6.13)$$

izango dugu partizio-funtzio orokortua. Bertan $\lambda = e^{\mu/k_B T}$ txertatu dugu. Hortaz,

$$\mathcal{E}(T, p, \mu) = k_B T \ln \left(1 - \frac{k_B T \lambda}{p \Lambda^3} \right) \stackrel{(6.13)}{=} -k_B T \ln(\bar{N} + 1) < 0. \quad (6.14)$$

Segidan, (6.1) ekuazioari jarraituz,

$$\bar{N} = \frac{1}{p \Lambda^3 / (k_B T \lambda) - 1}, \quad \bar{V} = \frac{\bar{N} k_B T}{p}, \quad (6.15)$$

eta, aurreko bi ekuazioen laguntzaz,

$$S(T, p, \mu) = \bar{N} k_B \left[\ln \left(\frac{\bar{V}}{\Lambda^3} \frac{\bar{N} + 1}{\bar{N}^2} \right) + \frac{5}{2} \right] + k_B \ln(\bar{N} + 1). \quad (6.16)$$

Errepara diezaiegun multzo nanokanonikoak itzulitako entropiari. Halaber, betozkigu gogora multzo kanonikotik eta isotermo-isobarotik eskuratutako (C.4) eta (4.23) adierazpenak, eta ipin ditzagun hirurak parez pare. Guztietan Sackur-Tetrode adierazpen estentsiboa (S_0) da gai nagusia. Baina, aurreneko bien aldean, (6.16) ekuazioak bigarren gai positibo bat duela hauteman daiteke, eta, hori dela eta, sistema txikietan berori izango da nagusi. Gainera, (6.14) ekuazioaren eskuinaldeak entropiarako gehikuntza hori

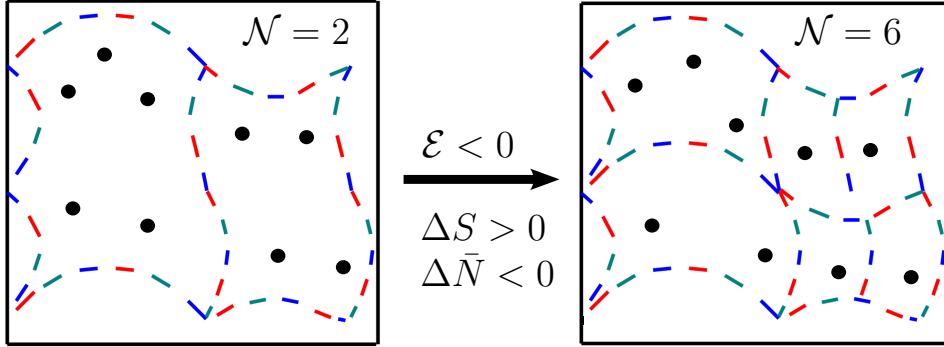
¹¹Oharteman bedi (6.10) ekuazioan $\epsilon < 0$ eta $x, P(0) < 1$ betetzen dela.

¹²Hill-ek [5] liburuko adibidean biraketa ez du aintzat hartzen. Hala, entropiarako gehikuntza fluktuazioekin lotzen du zuzenean, kasu horretan honakoa betetzen baita: $S - S^{(0)} = -k_B \sum_N P(N) \ln P(N)$.

banatze-potentzialaren ekarpen negatibo eta ez-estentsiboaren ondoriozkoa dela diosku, alegia,

$$S(T, p, \mu) = S_0(T, p, \mu) - \mathcal{E}(T, p, \mu)/T .$$

Jarraian datorren 6.4 atalean $\mathcal{E} < 0$ izateak multzoaren barruan aldaki-kopurua handitzea dakarrela ikusiko dugu (6.3 irudia).



6.3. irudia: Multzo nanokanonikoan **banatzearen areagotzeak bereizgarritasuna indartuko du**. Izan ere, hasiera batean bi aldakietako bakoitzean egon diren partikulak bereiztezinak izan dira, hain zuzen, aldakikide izateagatik. Aitzitik, bukaeran, azpisistemen arteko bereizte-hormek bereizgarri bihurtarazi dituzte. Horren ondorioz, entropiak gora egingo du.

Irudia eta (6.16) ekuazioa kontuan hartuz, multzoaren banatzearen ondoriozko ekarpenek entropiaren aldakuntza handituko dute, honako hau beteko baita: $\Delta S = k_B \ln(\bar{N} + 1)$. Banatzeari dagokion orekan, $\bar{N} \rightarrow 0$ eta, hortik, $\Delta S_{\text{oreka}} = 0$. Baina, partikulako entropia hazi egingo da: $\lim_{\bar{N} \rightarrow 0} \Delta S / \bar{N} = 1$.

Aipatu beharrekoa da gaineko 6.3 irudiari lotutako azalpenak arras garrantzitsuak direla, multzo nanokanonikoari berebiziko esangura ematen baitiote. Esate baterako, demagun bi multzo makroskopikok gas berbera daukatela, eta tartean bereizte-horma bat ipini dugula. Horma kenduz gero, bi multzoek bat egingo dute. Bada, termodinamikatik abiatuz hau esango genuke: gasak bereizterik ez dagoenez, prozesuak itzulgarria beharko du izan, eta horrek $\Delta S = 0$ izatea dakar. Alabaina, izatez, bide horretatik jarraituz gero, **Gibbs-en paradoxarekin** egingo dugu topo, entropiak egiatan aldakuntza positiboa jasango du eta. Horri aurre egiteko, partikulen bereiztezingtasuna inposatuko dugu, eta, badirudi Gibbs-en $1/N!$ *ad hoc* faktoreak arazoa konpontzen duela...

Aitzitik, termodinamikak dioenez haratago joan, eta, nanotermodinamikan oinarritutako arrazoinamenduari jarraituko bagenio, honakoa ondorioztatuko genuke: bi sistemak elkartzeaz bat, multzoak banatzeari ekingo dio, partikulen bereizgarritasuna areagotuz. Hori dela eta, gasak berdinak diren arren, eskualde nanotermodinamikoan beroriek era itzulezinean nahasiko dira, eta multzoak nahasketa hori aldakien entropiaren gorakadan islatuko du, berori maximizatuz. Horrela, multzo nanokanonikoaren banatzea handituz, sistema txikietan Gibbs-en paradoxa saihestuko dugu bidenabar [1, 3].

Soluzio berritzailearen atzean dautzan tamaina finituko efektuak \mathcal{E} potentzialaren gidaritzapean daude. Teoriari dagokion azkenengo atala berorri eskainiko diogu osorik, banatzeari dagokion orekan duen paperean sakonduz.

6.4 Banatze-potentziala eta egonkortasuna

Hasteko, dakargun gogora \mathcal{E} potentzialaren definizioa: multzoaren aldaki-kopuruan eragiteak berorren guztizko energiari dakarkion ekarpena, gainontzeko kasuan kasuko ingurune-aldagaiak konstante mantenduz, hau da,

$$\mathcal{E} := \left(\frac{\partial E_t}{\partial \bar{N}} \right)_{S_t, V_t, N_t} \equiv \left(\frac{\partial A_t}{\partial \bar{N}} \right)_{T, V_t, N_t} \equiv \left(\frac{\partial F_t}{\partial \bar{N}} \right)_{T, p, N_t} . \quad (6.17)$$

Bestela esanda, multzo nanokanonikoaren kasuan, aldaki berri bat sorrarazteko multzoari berari egin beharreko lana da.

Horren harira, atal honetan denboran batez besteko \bar{N} aldaki-kopuruak jasango dituen aldakuntzen izaera espontaneoak izango dugu hizpide. Multzoko azpisistemak erabat askeak direla onartuko dugu, baina, gutxienez partikula bat izan beharko dute ($N \geq 1$). Era berean, multzoko inguruneko aldagai-sorta (T, p, N_t) izango dugu, non $N_t = \bar{N} \bar{N}$ den.

Bada, prozesu espontaneoan zehar orekarantz joko du $F_t(T, p, N_t)$ energia askeak, eta, beraz, $dF_t < 0$. Prozesuak dirauela multzoa isolatuta mantentzen bada, \bar{N} ez beste aldagai guztiek bere horretan iraungo dute. Hori dela eta, (6.17) ekuazioaren eskuinaldetik,

$$dF_t = \mathcal{E} d\bar{N} < 0 . \quad (6.18)$$

Adierazpen horrek honakoa iradokitzen du: banatze-potentziala positiboa denean, aldaki-kopuruak behera egingo du, eta, negatiboa denean, aldiz, multzoaren banatzea areagotuko da, aldaki txikiagoak sorraraziz (oroitu gaitezen 6.3 irudiaz). Era berean, orekara heldutakoan, energia minimoan egongo denez,

$$\left(\frac{\partial^2 F_t}{\partial \bar{N}^2} \right)_{T, p, N_t} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \bar{N}} \right)_{T, p, N_t} > 0 . \quad (6.19)$$

Bertatik agerikoa da $d\mathcal{E}$ eta $d\bar{N}$ zeinu berekoak direla. Horrez gain, (6.18) ekuazioa aintzat hartuz, $\mathcal{E} \cdot d\mathcal{E} < 0$ beteko da. Ondorio esanahitsu hori 6.3 adibideko azalpena osatzeko lagungarria izango zaigu: \mathcal{E} eta $d\mathcal{E}$ aurkako zeinudunak direnez, \bar{N} aldatuz doan neurrian, \mathcal{E} potentzialak zerorantz joko du, harik eta orekara heldu arte. **Banatzeari dagokion oreka-egoera** batek $\mathcal{E} = 0$ baldintza bete beharko du.

Esaldi hori dela eta, azken kontu bat argitu beharrean gaude. Berorri heltzeko, gas idealaren adibidea berreskuratuko dugu. Ezer baino lehen, kontuan izan dezagun multzoko sistema txikiei $N \geq 1$ baldintza ezarri diegula. Hortaz, (6.13) ekuaziotik $N = 0$ gaia erauzi beharko dugu. Bada, $x = k_B T \lambda / (p \Lambda^3)$ ordezkatzuz,

$$\Upsilon = \frac{x}{1-x} \quad (6.20)$$

izango da partizio-funtzio eraldatua. Bertatik \mathcal{E} eta \bar{N} magnitudeak birkalkulatuko ditugu:

$$\mathcal{E} = -k_B T \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) \stackrel{(6.22)}{=} -k_B T \ln (\bar{N} - 1) , \quad (6.21)$$

$$\bar{N} = \frac{1}{1-x} = 1 + e^{-\mathcal{E}/k_B T} . \quad (6.22)$$

Demagun orain \bar{N} azpistema-kopuruari eragingo dion prozesu espontaneoan abian jartzen dugula, T eta p konstante mantenduz. Banatzeak dirauela ($d\bar{N} < 0$ edo $d\bar{N} > 0$), entropiak $\Delta S = \pm k_B \ln(\bar{N}/2)$ aldakuntza jasango duela frogatu daiteke. Oreka ailegatatukoan,

$$\mathcal{E}_{\text{oreka}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \bar{N}_{\text{oreka}} = 2 \quad \text{eta} \quad \Delta S_{\text{oreka}} = 0.$$

Gogora dezagun lehen, partizio-funtzioan $N = 0$ gaia sartzegatik, $\bar{N} \rightarrow 0$ baldintzak ginderamatzala oreka, zeinak banatzea etengabekoa dela iradoki baitezake. Horren aldean, orain lorturiko emaitzek esangura eta zentzu fisiko handiagoa dute.

Amaitzeko, argitzeko geratu den alderdiari helduko diogu. Aurreko zenbait ataletan esan bezala, limite makroskopikoan \bar{N} aldagaiarekin erlazio lineala betetzen duten ekarpenak biziki gailenduko dira banatze-potentzialarekiko, eta, beraz, \mathcal{E} baztergarri bilakatuko da. Bada, azken esaldi hori iruzurtia gerta lekiguke, arrazoibide okerretik eraman gintzake eta, honakoa pentsaraziz: sistema makroskopikoak $\mathcal{E} \approx 0$ hautemango duenez, *limite makroskopikoa bera oreka-egoeratzat hartzea daukagu*.

Izan ere, horren aurrean erne ibili behar dugu! Esate baterako, gas idealaren kasuan, (6.21) ekuazioak $\bar{N} \rightarrow \infty$ limitean

$$\mathcal{E} = -k_B T \ln \bar{N} \tag{6.23}$$

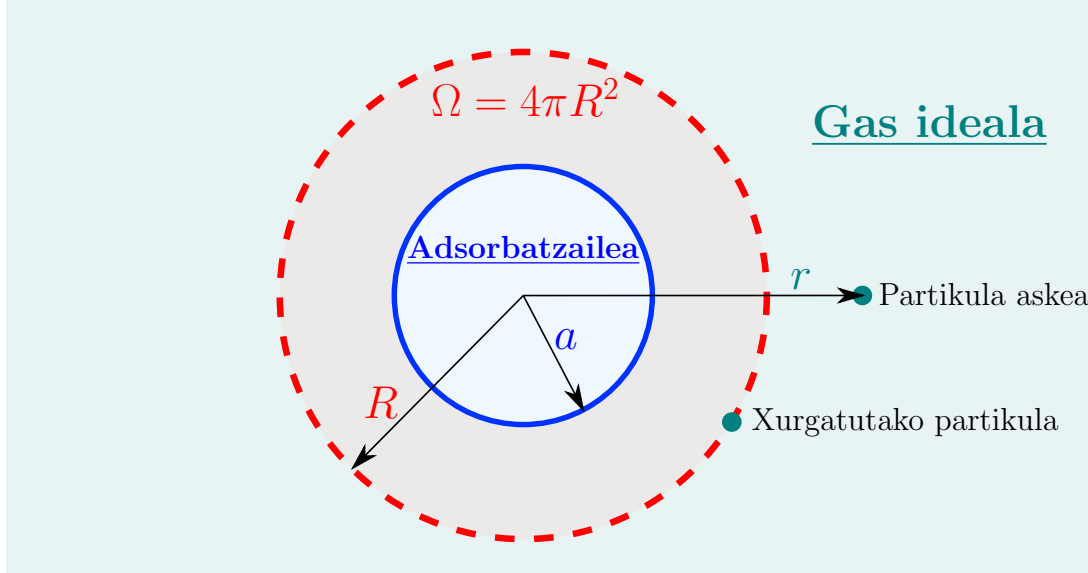
adierazpenari segituko dio, eta, ondorioz, moduluz gora egingo du, astiro bada ere. Egia da, bai, beste zenbait kasutan (4.2 zein 7. ataletako sistemetan, adibidez) eskuratzen diren adierazpenek $\mathcal{E} \rightarrow 0$ betetzen dutela limite makroskopikoan, baina (6.23) ekuazioak argiro diosku oro har ez dela hala gertatuko! Gainera, nabarmendu beharrekoa da banatze-potentzialaren zeroranzko limite horren esanahia ez datorrela bat orekak zorrozki eskatzen duen $\mathcal{E} = 0$ baldintzarekin. Hortaz, eskuarki, ez zaigu zilegi izango egoera makroskopikoa oreka-egoera baten baliokidea dela iradokitzea.

Iruzkina argigarri horiekin itxiko dugu Sistema Txikien Termodinamikari dagokion teoriaren zatia. Lanaren azkenengo atalean 1960. hamarkadatik 2021era jauzi egin, eta dagoeneko luzaz jorratu dugun teoriaren aplikazio garrantzitsu batean murgilduko gara.

7 Gas ideala eta adsorbatzaile esferiko txikia

Amaierako atal honetan, Python programazio-lengoaia erabiliz, [10] artikuluko emaitzak errepikatu eta aztertuko ditugu.

7.1 Sistemaren azterketa



7.1. irudia: Zentrutik r distantziara dagoen gas-partikula askeak a erradioko adsorbatzailearen eragina hautemango du, $U(a, r)$ elkarrekintza-energia dela medio. Hala, xurgatutako partikulek R erradioko geruza osatuko dute. Bada, orekako $U_S = U(a, R)$ potentzialak esferaren Ω azalerraren menpekotasuna izango du, ez ordea T tenperaturarena edo μ potentzial kimikoarena.

Xurgatutako partikulen geruza izango da aurrerantzean aztergai izango dugun sistema termodinamikoa. Berorren azalera Ω da, eta T tenperaturan dagoen bero-iturri batekin ukipenean dago. Era berean, xurgatutako partikulek iturri kimikoa osatzen dutela onartuko dugu. Beraz, sistemaren ingurune aldagai-sorta (T, Ω, μ) da. Adsorbatzailea bera kanpo-eragileztat hartuko dugu. Bada, 7.1 irudiko azalpenei segituz eta Hill-en teorian oinarrituz (3.1 atala), \mathcal{N} aldakiz osatutako multzo makrokanonikoa eraikiko dugu. Bere aldagaiak, hortaz, $S_t = \mathcal{N}S$, $\Omega_t = \mathcal{N}\Omega$ eta $N_t = \mathcal{N}\bar{N}$ dira. Horien bidez, dagokion ekuazioa lortuko dugu:

$$dE_t(S_t, \Omega, N_t, \mathcal{N}) = TdS_t + \gamma\mathcal{N}d\Omega + \mu dN_t + (\mathcal{E} + \gamma\Omega) d\mathcal{N}, \quad (7.1)$$

non γ **gainazal-tentsio diferentziala** den, hau da, Ω aldagaiaren konjokatua, limite makroskopikoan intentsiboa. Berebat, $\hat{\gamma}$ **gainazal-tentsio integralaren** bitartez aldaki-energia eta banatze-potentziala definituko ditugu:

$$X(T, \Omega, \mu) = \mathcal{E} + \gamma\Omega := \left(\frac{\partial E_t}{\partial \mathcal{N}} \right)_{S_t, \Omega, N_t} := \hat{\gamma}\Omega. \quad (7.2)$$

Sistema txikietara igaroz, barne-energiak honakoa beteko du, aldagaien ez-homogeneotasuna agerian utziz:

$$d\bar{E} = TdS + \gamma d\Omega + \mu d\bar{N} \quad ; \quad \bar{E} = TS + \hat{\gamma}\Omega + \mu\bar{N}. \quad (7.3)$$

Ekuazio-bikotetik Hill-Gibbs-Duhem erlaziora helduko gara:

$$d(\hat{\gamma}\Omega) = -SdT + \gamma d\Omega - \bar{N}d\mu . \quad (7.4)$$

Hortik gainazal-tentsioen arteko erlazioa finkatuko dugu (makroskopikoki bat datoz):

$$\gamma := \left[\frac{\partial(\hat{\gamma}\Omega)}{\partial\Omega} \right]_{T,\mu} = \hat{\gamma} + \Omega \left(\frac{\partial\hat{\gamma}}{\partial\Omega} \right)_{T,\mu} . \quad (7.5)$$

Segidan, fisika estatistikora igaroko gara. Xurgatutako geruzaren partizio-funtzio kano-nikoak bi ekarpen bilduko ditu: Ω gainazalera mugatutako gas idealari dagokiona, eta orekako U_S elkarrekintza-energiaren eragina aintzat hartzen duena. Horiek horrela,

$$Q(T, \Omega, N) = \frac{\Omega^N}{N!\Lambda^{2N}} \cdot e^{-NU_S/k_B T} . \quad (7.6)$$

Askatasun-gradu kimikoari dagokion Legendreren transformazioa aplikatuz, partizio-funtzio makrokanonikoa idatziko dugu:

$$\Xi(T, \Omega, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\Omega^N}{N!\Lambda^{2N}} e^{N(\mu-U_S)/k_B T} = \exp \left[\frac{\Omega}{\Lambda^2} e^{(\mu-U_S)/k_B T} \right] . \quad (7.7)$$

Jarraian, $\Psi(T, \Omega, \mu) := \hat{\gamma}\Omega := -k_B T \ln \Xi$ dela gogora ekarriz, grafikoen eraikuntzarako erabiliko ditugun adierazpenak honakoak dira:¹³

$$\boxed{\hat{\gamma} = -\frac{k_B T}{\Lambda^2} e^{(\mu-U_S)/k_B T} \quad ; \quad \gamma = -\frac{k_B T}{\Lambda^2} e^{(\mu-U_S)/k_B T} \left[1 - \frac{\Omega}{k_B T} \left(\frac{\partial U_S}{\partial\Omega} \right)_{T,\mu} \right]} . \quad (7.8)$$

Baina, horretarako, lehenbizi adsorbatzailearen eta gas-partikulen arteko elkarrekintza erduztatu beharrean gaude, hartara $U(a, r)$ eraiki, eta, hortik U_S potentzialera iristeko.

7.2 Elkarrekintza-potentziala eta emaitzak

Adsorbatzailea ρ dentsitateko esfera trinkoa da. Bolumen-elementuak gas-partikula batekin duen elkarrekintza Lennard-Jones-en 12-6 potentzial-ereduarekin erduztatuko dugu:

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] , \quad (7.9)$$

non σ eta ϵ luzera- eta energia-parametroak diren, hurrenez hurren. Berori adsorbatzailearen bolumenean zehar integratuz lortuko dugu $U(a, r)$ potentziala:

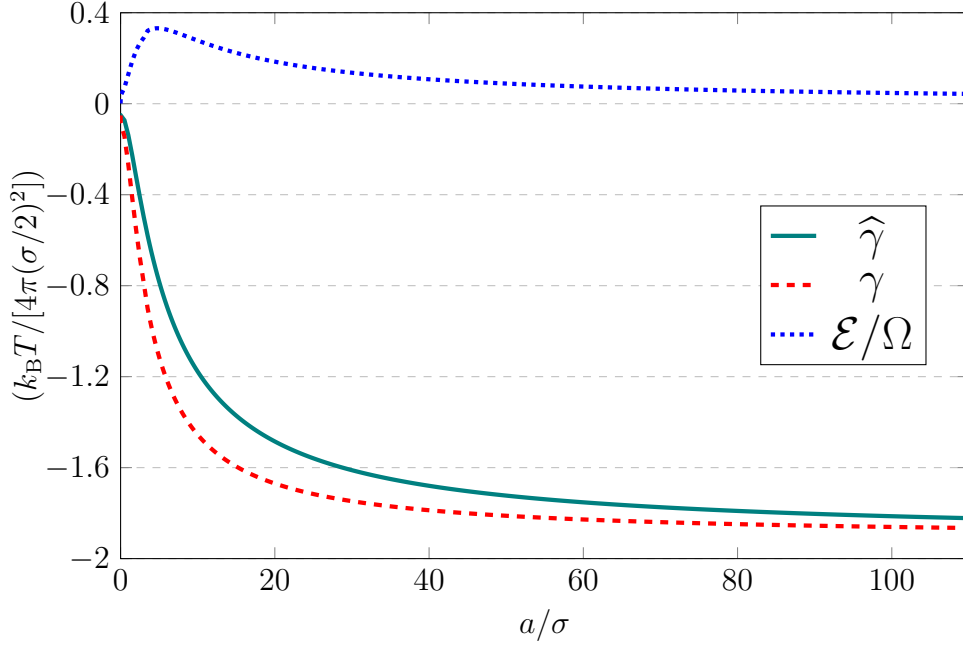
$$U = \int_V d^3\mathbf{r} u(r) = \frac{16\pi\epsilon\rho\sigma^3}{3} \left[\frac{(15a^3r^6 + 63a^5r^4 + 45a^7r^2 + 5a^9) \sigma^9}{15(r^2 - a^2)^9} - \frac{a^3\sigma^3}{(r^2 - a^2)^3} \right] . \quad (7.10)$$

Segidan, (7.10) adierazpena minimizatuko dugu, hartara a eta R erradioen arteko erlazioa ezartzeko, eta, era berean, U_S oreka-potentziala erdiesteko:

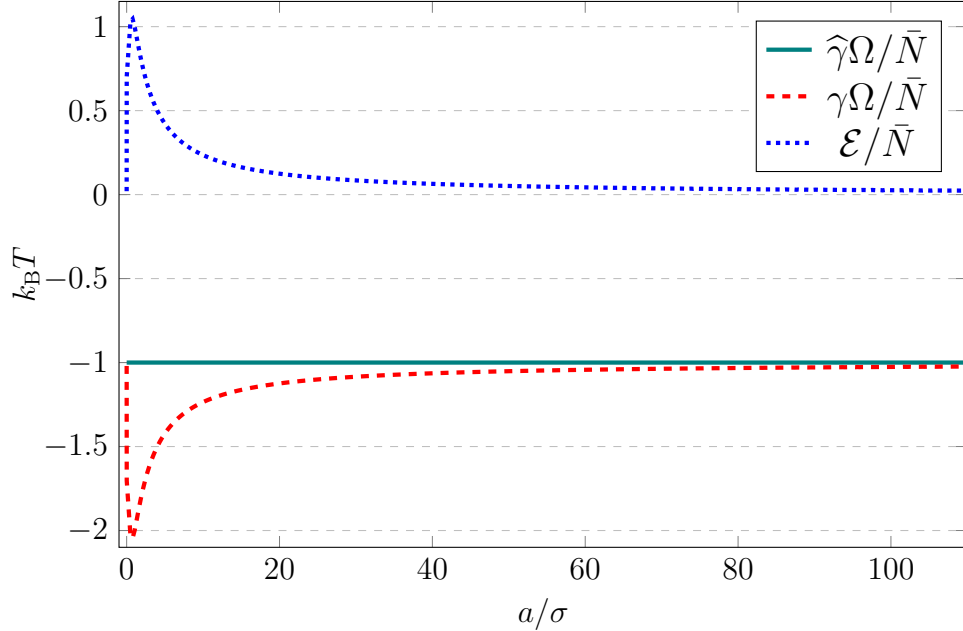
$$U_S = U(a, r = R) = \min [U(a, r)] . \quad (7.11)$$

Amaitzeko, dentsitatea finkatu behar dugu. Artikuluan $\rho = 3/[4\pi(\sigma/2)^3]$ hartzen da. Gauzak horrela, 7.2 grafiko-sortan adsorbatzailearen tamainaren arabera (7.8) ekuazio-parea irudikatuko dugu, baita azalera-unitateko banatze-potentziala ere, $\mathcal{E}/\Omega = \hat{\gamma} - \gamma$ erabilia.

¹³Gainazal-tentsio diferentziala (7.5) ekuazioaren laguntzaz lortu dugu.



7.2. irudia: Sistema txikia denean (esaterako, $a/\sigma < 40$ eremuan), gainazal-tentsioak nabarmenki estentsiboak dira, eta, horrez gain, bi kurbak argi bereiz daitezke. Dena den, adsorbatzailearen tamainak gora egin ahala, banatze-potentziala indargabetuz doa. Hori dela eta, $\hat{\gamma}$ eta γ kurbek gutxinaka izaera intentsiboa berreskuratzen dute, eta, era berean, bat egitera joko dute. Hala, $a/\sigma = 100$ puntuan sistema jada eskualde makroskopikorako trantsiziora gerturatzen da.



7.3. irudia: Adsorbatutako fasearen molekula-unitateko magnitudeek maila makroskopikora trantsizio are bortitzagoa pairatzen dute ($a/\sigma \approx 50$). Halaber, gainazal-tentsio integralak bi dimentsioko gas idealaren legeari segitzen diola ikus daiteke, hots, $-\hat{\gamma}\Omega = \bar{N}k_B T$.

Kurbei egokitutako parametroak argon gasari dagozkio: $\Lambda_{Ar} = 16,7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$; $\sigma_{Ar} = 3,4 \text{ \AA}$; $\epsilon_{Ar} = 0,0104 \text{ eV}$. Horrez gain, artikuluko grafikoaren eskalara egokitze aldera, tenperatura zein potentzial kimikoa ere finkatu ditugu: $T = 140,46 \text{ K}$ eta $\mu = 0,06 \text{ kg\AA}^2/\text{s}^2$.

Era berean, 7.3 irudiko kurbak eraikitzerakoan, (7.4) ekuazioa aintzat hartuz, honako erlazioa erabili dugu:

$$\bar{n} \equiv \frac{\bar{N}}{\Omega} = - \left(\frac{\partial \hat{\gamma}}{\partial \mu} \right)_{T, \Omega} = \frac{1}{\Lambda^2} e^{(\mu - U_S)/k_B T} . \quad (7.12)$$

Hasteko, aipatu beharrekoa da adsorbatzailearen erradioaren zeroranzko limitean berori partikula puntualtzat jo dugula. Hortaz, (7.9) ekuazioa minimizatuz, kasu horretan $R(a \rightarrow 0) = 2^{1/6} \sigma$ erabili dugu.

Bestalde, grafikoetako iruzkinei jarraituz, eta (7.5) zein (7.8) ekuazioei erreparatuz gero, argi dago sistema txikien eskalan $\hat{\gamma}\Omega$ bezalako funtzio termodinamikoek esferaren Ω azalerarekiko menpekotasun ez-lineala aurkezten dutela. Horren eraginez, gainazal-tentsioek jokaera ez-intentsiboa daukate, eta, halaber, berorien arteko aldentzea nabarmena da. Edonola ere, limite makroskopikoak linealtasuna berrezarriko du, eta, hartara, $\partial(\hat{\gamma}\Omega)/\partial\Omega = (\hat{\gamma}\Omega)/\Omega$ berdintza berreskuratuko dugu. Banatze-potentzialak, hain zuzen ere,

$$\mathcal{E} = \hat{\gamma}\Omega - \Omega \left[\frac{\partial(\hat{\gamma}\Omega)}{\partial\Omega} \right]_{T, \mu} \quad (7.13)$$

adierazpena betetzen duen horretan, izaera linealarekiko desbideraketen gidaritzan dago.

Ildo beretik, sistemari askatasun-gradu mekanikoa abian jartzeaz bat, multzo nanokanonikoari aldaki bat gaineratzeak ($\mathcal{E} < 0$) multzoaren Ω_t guztizko azalera birbanatzea lekarke. Hortaz, (T, γ, μ) ingurne-aldagaidun azpisistemetako Ω azalera txikiagotu, eta, berorien gainazalen kurbatura areagotu egingo litzateke. Hill-en postulatuari segituz, banatze-potentziala litzateke multzoaren barne-energiak hautemango lukeen gainazal-efektuon erantzule eta adierazle soila; alegia,

$$\mathcal{E}(T, \gamma, \mu) := \left(\frac{\partial E_t}{\partial \mathcal{N}} \right)_{S_t, \Omega_t, N_t} . \quad (7.14)$$

Azterketari amaiera emateko, aipatu beharrekoa da aplikazio honetan zenbait hurbilketatan oinarritutako adsortzioaren eredu bakuna erabili dugula: alde batetik, gasa idealtzat hartu dugu, eta, bestetik, orekako U_S potentziala soilik gainazalarekiko menpekkoa dela onartu dugu. Dena dela ere, Sistema Txikien Termodinamikaren kontzeptuak adsortziora era ulergarri eta didaktikoan moldatzeko adibide arras egokia da.

8 Ondorioak

Banatzte-potentziala nanotermodinamikara sarbidea eman digun zubiak zutik irauteko baitezpadako duen euskarri sendoa da. Izan ere, berorrek ahalbidetu du multzo estatistiko nanokanonikoaren eraikuntza, baita multzo horren banatzearekin lotutako askatasun-gradu berezia finkatzea ere. Ildo horretatik, 3. atalean Hill-en formalismoan murgildu, eta termodinamikaren ekuazioak itxuraldatu behar izan ditugu. Horrekin batera, gure pentsamoldea sistema txikietara egokitzeaz bat, adibideen bidez tamaina finituko efektu arrotz eta bitxiei gerturatu gatzaizkie.

Hasteko, 4. atalean tamainarekiko izaera ez-lineala duten koefiziente diferentzialak aurkeztutakoan, helize-haril trantsizio-ereduan behatutako emaitzek magnitude intentsiboen tinkotasuna hautsi egin dute. Gainera, jokaera makroskopikoarekiko aldentzea zuzenean ekarpen txiki ez-homogeneoen indarraren baitan dagoela ohartu gara.

Ondorengo 5. atala ildo nagusitik at egon bada ere, Hill-en teoriaren alderdi garrantzitsu bat bereganatze aldera iradokitzailea gertatu da. Izan ere, sistema txikietako fase-trantsizioei erreparatzerakoan, ezinbestekoa izan zaigu azterketa multzoaren osotasunetik abiatzea. Berebat, multzoaren eta azpisistemen arteko bereizketa azaleratu da, magnitude integralak eta diferentzialak direla medio.

Bestalde, bidean aurrera egin ahala, gas idealaren funtzio termodinamikoek kasuan kasuko askatasun-graduen araberako aldakuntzak jasan dituzte. Horren harira, sistema txikien entropiaren maximazioa bermatzeko multzo nanokanonikoa premiazkoa dela ikusi dugu 6. gaian. Era berean, agerian geratu da ezen ekarpen gehigarri horiek, besteak beste, partikula-kopuruaren fluktuazioei edota biraketari leporatu dakizkiekeela.

Bukatzeko, nahiz eta 7. ataleko adsortzioaren eredu aski xumea den, bertako garapenak eta ondorioak Sistema Txikien Termodinamikaren moldakortasunaren adierazle garbiak izan dira. Hain zuzen, gainazal-efektuek sistemaren tamainaren arabera duten bilakaera azaltzeko gai izan gara. Aipatu beharrekoa da [9] artikuluan sistema txikien adsortzioaren eredu landuagoa eta zabalagoa lantzen dela, eta simulazio molekular mardulen bidezko emaitzak aurkezten direla. Beroriek Hill-en teoriaren egokitasunaren ebidentzia sendotzat har daitezke. Halaber, etorkizunera begira, nanotermodinamikan oinarritutako aplikazio garatuagoi bide eman diezaieke.

Laburbilduz, lan honetan barrena egindako ibilaldia aberasgarri gertatu zaigu oso. Izan ere, atalez atal uztartutako kontzeptuek eta arrazoibideek, termodinamikaren irizpideak kolokan jartzeaz bat, gure aurretiko ikuspegia zabaltzeko tresneriaz hornitu gaituzte. Gainera, aurreko paragrafoetan bildutako eragile oro \mathcal{E} potentzialaren agindupean egon da. Hori horrela izanik, hauxe da abian dugun eztabaidari itxiera aproposa emango dion ondorio irmoa: banatzte-potentziala nanotermodinamikaren bizkarrezurra da.

ERANSKINAK

A Eulerren ekuazioa

Matematikan, k ordenako funtzio homogeneo batek honako adierazpena betetzen du:

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n), \quad \forall x_1, \dots, x_n \text{ eta } \lambda \neq 0. \quad (\text{A.1})$$

Callen liburuari jarraituz [11], sistema makroskopiko baten oinarriko ekuazioak lehen ordenako funtzio homogeneoak dira. Horrek adierazpenak oso modu baliagarrian idaztea posible egiten du, Eulerren forman, alegia. Azalpena trinkotze aldera, demagun barne-energia soilik entropiaren eta bolumenaren funtzioa dela. Kasu horretan, λ zeinahi hartuta, eta $k = 1$,

$$E(\lambda S, \lambda V) = \lambda E(S, V) \quad (\text{A.2})$$

litzateke aipaturiko forma. Ekuazio hori deribatuz gero,

$$\frac{\partial E(\lambda S, \lambda V)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial E(\lambda S, \lambda V)}{\partial(\lambda V)} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} = E(S, V)$$

genuke. Bereziki, $\lambda = 1$ hartuz,

$$\frac{\partial E(S, V)}{\partial S} S + \frac{\partial E(S, V)}{\partial V} V = E(S, V). \quad (\text{A.3})$$

Edo, S eta V aldagaien konjokatuak txertatuz,

$$\boxed{E(S, V) = TS - pV}. \quad (\text{A.4})$$

Presioaren eta tenperaturak, bestalde, zero ordenakoak direnez,

$$f(\lambda S, \lambda V) = \lambda^0 f(S, V) = f(S, V) \quad (\text{A.5})$$

beteko dute, hau da, intentsiboak dira.

B Entropiaren esangura

Eranskin honen helburua entropiaren izaera gainerako aldagai estentsiboena ez bezalako delarik ikusaraztea da [5, 17]. Horretarako, sarreran aurkeztutako Boltzmann-en adierazpenetik abiatuko gara: $S = k_B \ln \Omega$. Bada, demagun \mathcal{N} sistemaz osaturiko multzoa dugula. Beroriek n egoera kuantikotan banatuko ditugu. Horietako bakoitzean \mathcal{N}_i sistema egongo da, eta $\sum_{i=1}^n \mathcal{N}_i = \mathcal{N}$. Era berean, $p_i = \mathcal{N}_i/\mathcal{N}$ definituko dugu, hots, partikula bat i egoeran egoteko probabilitatea. Aldaki guztiak baliokideak, askeak eta bereizgarriak direnez,

$$\Omega = \frac{\mathcal{N}!}{\mathcal{N}_1! \cdot \dots \cdot \mathcal{N}_n!} \quad (\text{B.1})$$

idaztea zilegi da. Aldaki-kopuruak $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ betetzen duela onartuz, Stirling-en hurbilketa erabiltzea daukagu: $\ln \mathcal{N}! \approx \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N}$. Beraz,

$$\ln \Omega \approx \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_{i=1}^n \mathcal{N}_i \ln \mathcal{N}_i. \quad (\text{B.2})$$

Eragiketak eginez gero, guztizko entropia era honetan berriidatziko dugu:

$$S_t = -\mathcal{N} k_B \sum_{i=1}^n \frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}} \ln \left(\frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}} \right) = \mathcal{N} \left(-k_B \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i \right) = \mathcal{N} S. \quad (\text{B.3})$$

Lortu berri dugun ekuaziotik bi ondorio nagusi atera daitezke: aldakien S magnitudea *batukorra* da (estentsiboa), ez haatik propietate mekaniko baten batez bestekoa. Hain zuzen, egoera kuantiko bakarrari ezin dakiokete entropia jakina egokitu, berori sistema txiki guztietan zeharreko probabilitate-banaketaren baitan dago eta.

Goiko (B.3) ekuazioak aditzera ematen duenez, makroegoerarekin bateragarriak diren mikroegoeren kopurua altua balitz, probabilitate-banaketa nahikoa uniformea litzateke, hots, mikroegoera jakin baten (edo batzuen) eskuragarritasuna ez litzateke gainontzekoenekiko gailenduko. Hala, p_i guztiak arras txikiak lirateke eta, hortaz, berorien logaritmoak moduluz izugarriak, baina zero azpitik, entropiaren igoera indartuz. Aitzitik, bakarrik egoera gutxi batzuk baldin baleude baimenduta, S_t guztizko entropiak behera legike ($p_i \rightarrow 1$), sistemaren ordena estatistikoa eta, funtsean, auresangarritasuna, areagotuz.

Esandakoa aintzat hartuz, azpisistema bakoitzak batez besteko \bar{S} balio baten inguruko entropia jakin bat duela iradokitzea ez dator bat magnitude honen izaerarekin.

C Gas ideal klasikoa, multzo kanonikoan

Aztergai dugun sistema V bolumenean dagoen eta N partikula monoatomiko aske eta bereiztezin osatzen duten gasa da. Baldintza horiek nabarmen arinduko digute lana, aintzakotzat hartu beharreko energiarako ekarpena zinetikoa besterik ez baita izango: $H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}$. Azterketa fase-espazioan abiatu dugu; partikula bakarraren posizio-eta momentu-koordinatuak (q_i, p_i) dira. Bada, egoera kuantiko baten eta fase-espazioko bolumen-elementu baten arteko erlazioa $d^{3N}q d^{3N}p/(N!h^{3N})$ denez, partizio-funtzioa erai-kiko dugu, [13] liburuari jarraituz eta $\Lambda = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ uhin-luzera termikoa dugula gogora ekarriz:

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3q_i d^3p_i \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{p_i^2}{2m}\right) = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}}. \quad (\text{C.1})$$

Hala, Helmholtz-en energia askea idatziko dugu:

$$A(T, V, N) = k_B T \left(N \ln \frac{\Lambda^3}{V} + \ln N! \right) \quad (\text{C.2})$$

Aurrera egin aurretik, jabetu gaitzen adierazpenean $N!$ ageri zaigula. Limite termodinamikokoan $\ln N! \sim N \ln N - N$ hurbilketa badarabilgu ere, nanotermodinamikan haratago joan beharrean gaude. Stirling-en seriea idatziz,

$$\ln N! = N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} + \frac{1}{12N} - \frac{1}{360N^3} + \frac{1}{1260N^5} - \frac{1}{1680N^7} + \dots, \quad (\text{C.3})$$

N txikia denean, (C.3) ekuazioko eskuinaldeko lehen bi gaiez bestalde, hirugarrena eta laugarrena ere kontuan izan beharko ditugu, gutxienez. Hartutako erabakia entropian islatuko dugu:

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, N} = N k_B \left[\ln \left(\frac{V}{\Lambda^3 N} \right) + \frac{5}{2} \right] - k_B \left[\ln \sqrt{2\pi N} + \frac{1}{12N} \right] \quad (\text{C.4})$$

Horrela, azken bi ekarpen txikiak entropia txikituko dutela ohartuko gara, eta batik bat eskualde nanotermodinamikokoan izango dute eragina. Bide batez, banatze-potentzialari ere erreparatuko diogu. $A(T, V, N)$ energiari Legendreren bi transformazio aplikatuz, $\mathcal{E}(T, p, N) = A + pV - \mu_N N$ dugu. $pV = N k_B T$ betetzen da. μ_N delakoa diferentzia-ekuazio baten bidez definituko dugu: $\mu_N = A_{N+1} - A_N$. Sistema oso txikien kasuan berori ekuazio diferentziala baino aproposagoa da.¹⁴ Taylorren hurbilketa erabiliz ($N+1 \rightarrow N$),

$$\mu_N = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N+1} \frac{V}{\Lambda^3} \right) \approx -k_B T \left[\ln \left(\frac{V}{\Lambda^3 N} \right) - \frac{1}{N} + \frac{1}{2N^2} \right]. \quad (\text{C.5})$$

$$\mathcal{E} \approx k_B T \left[\ln \left(\frac{\sqrt{2\pi N}}{e} \right) + \frac{7}{12N} \right] > 0. \quad (\text{C.6})$$

Datozen ataletan ikusiko dugunez, askatasun-graduak abiarazi ahala, ekarpen horiek ez dira bere horretan mantenduko. Azken esaldi hori nanotermodinamikaren funtsezko ondorio bati darraio: ekuazio termodinamikoak azterketan erabiliko diren multzo estatistikoekin batera aldatu egingo dira.

¹⁴Hill-en liburuan ([5]) azaltzen denez, N aldagai diskretutzat hartu behar da $N < \mathcal{O}(50)$ denean.

Erreferentziak

- [1] R. V. Chamberlin et. al. *An Introduction to Nanothermodynamics: Thermal Equilibrium for Heterogeneous and Finite-Sized Systems*. 2020. DOI: [10.48550/ARXIV.2007.13031](https://doi.org/10.48550/ARXIV.2007.13031).
- [2] R. Richert eta S. Weinstein. “Nonlinear Dielectric Response and Thermodynamic Heterogeneity in Liquids”. Non: *Physical Review Letters* 97 (9 2006), orrk. 095703. DOI: [10.1103/PhysRevLett.97.095703](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.095703).
- [3] R. V. Chamberlin et. al. “Multiscale Thermodynamics: Energy, Entropy, and Symmetry from Atoms to Bulk Behavior”. Non: *Symmetry* 13.4 (2021). DOI: [10.3390/sym13040721](https://doi.org/10.3390/sym13040721).
- [4] T. L. Hill. “Thermodynamics of Small Systems”. Non: *The Journal of Chemical Physics* 36.12 (1962), orrk. 3182-3197. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1732447>.
- [5] T. L. Hill. “Thermodynamics of Small Systems. Part 1 and 2.” Non: Dover Publications, Inc., New York, 1964. Kap. 1-10; 15.
- [6] T. L. Hill. “Perspective: Nanothermodynamics”. Non: *Nano Letters* 1.3 (2001), orrk. 111-112. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl010010d>.
- [7] S. Kjelstrup et al. *Small Systems Thermodynamics*. URL: <https://www.researchgate.net/project/Small-systems-thermodynamics> (azkenekoz ikusia 2022-06-22).
- [8] D. Bedeaux et al. “Nanothermodynamics - General Theory”. Non: PoreLab, Trondheim, Norway, 2020. Kap. 1-4.
- [9] B. A. Strøm et. al. “When Thermodynamic Properties of Adsorbed Films Depend on Size: Fundamental Theory and Case Study”. Non: *Nanomaterials* 10.9 (2020). DOI: [10.3390/nano10091691](https://doi.org/10.3390/nano10091691).
- [10] Bjørn A. Strøm, Dick Bedeaux eta Sondre K. Schnell. “Adsorption of an Ideal Gas on a Small Spherical Adsorbent”. Non: *Nanomaterials* 11.2 (2021). DOI: [10.3390/nano11020431](https://doi.org/10.3390/nano11020431).
- [11] H. B. Callen. “Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd Edition”. Non: Dover Publications, Inc., New York, 1988. Kap. 1-3, 9.
- [12] Y. Verbin D. J. Amit. “Statistical Physics: an Introductory Course”. Non: World Scientific Publishing Co., Singapore, 1999. Kap. 3-4.
- [13] R. K. Pathria. “Statistical Mechanics, 2nd Edition”. Non: ELSEVIER, Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 1996. Kap. 1-4.
- [14] T. L. Hill. “A Different Approach to Nanothermodynamics”. Non: *Nano Letters* 1.5 (2001), orrk. 273-275. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl010027w>.
- [15] T. L. Hill. “An Introduction to Statistical Thermodynamics”. Non: Addison-Wesley, Inc., Massachusetts, 1960. Kap. 2.3.
- [16] T. L. Hill. “Statistical Mechanics - Principles and Selected Applications”. Non: Dover Publications, Inc., New York, 1956. Kap. Appendix 9.
- [17] D. F. Styer. “Insight into Entropy”. Non: *APS* 68 (2000), orrk. 1090-1096. DOI: <https://doi.org/10.1119/1.1287353>.

Esker onak

Lehenik eta behin, Josu Igartuari, lauhilekoan zehar arras lanpeturik egon izanagatik lan honi jarraipen erregularra eta etenezina egin diolako, astez aste; bai lanegunetan, bai jaiegunetan. Gainera, azken hilabeteotan hainbat egitasmoren abiarazlea izan da. Beroriek, esku artean izan dudana proiektua aberasteaz gain, lanaren beraren inguruko ikuspegia nabarmen zabaldu didate; era berean, motibazio-iturri handiak izan dira. Maiatzean, esate baterako, 3. mailako ikasleei nanotermodinamikaren nondik norakoak azaltzeko abagunea izan nuen. Hitz-jarioa luzea izan zen arren, zenbaitek jakin mina erakutsi zuen. Horren harira, Termodinamika eta Fisika Estatistikoa irakasgaira bideratutako materiala sorrazteko asmotan azaldu da Josu, datozen ikasturteei begira. Halaber, *Ekaia* aldizkarian artikulu bat argitaratzeko proposamena luzatu dit.

Horiek horrela, eskertzekoak dira Josuren ekarpen emankor eta suspertzaileak.

Bigarrenik, *Small Systems Thermodynamics* proiektuko kide diren Jean-Marc Simon¹⁵ eta Signe Kjelstrup¹⁶ ikerlariei, posta elektronikoz helarazitako galderei ihardetsi dietelako (ikus atxikitako dokumentua). Euren hitzetan, duela urte gutxi, dentsitate-fluktuazioak ikertzen zihardutela, teoria klasikoak azaltzen ez dituen desbideraketak behatu zituzten emaitzetan. Bada, 1960. hamarkadan lanean aritu ziren lankide batzuek Hill-en lana gogora ekarri, eta, bere ideiei jarraikiz, arrakasta handiz burutu zuten datu-analisia! Hori, jakina, abiapuntua besterik ez zen izan. Simonek dioenez, molekulen inguruko hainbat efektu ulertze aldera lagungarria gertatu zaie. Hori dela eta, 2022. urte amaieran, teoria eta aplikazioak uztartzen dituen liburua argitaratzekoak dira, Hill-en teoria ezagutzera emate aldera.

Terrell Hill 2014an zendu zen, 96 urte zuela. Antza, bere heriotza ez zen Ludwig Boltzmann-ena bezain zorigaiztokoa izan. Nolanahi dela ere, ez du begiesterik izan urte luzez baztertuta egon den bere lanaren sustapenik. Ziurrenik, pozgarri eta atsegingarri gertatuko zitzaiokeen ikustea ikerlari-talde umil batek buru-belarri, su eta gar diharduela ekinean; Sistema Txikien Termodinamika eman eta zabaltzeko *saiatze horretan... ezin gelditu...*

Mikel Garitano

¹⁵Borgoinako Unibertsitatea, Frantzia.

¹⁶NTNU Unibertsitatea, Norvegia.