Ekaia, 2023, 44, 137-152
https://doi.org/10.1387/ekaia.24252

ekaia
ZIENTZIA eta TEKNOLOGIA ALDIZKARIA

ISSN 0214-9001 – eISSN 2444-3255

Nanotermodinamika

(Nanothermodynamics)

Mikel Garitano Telleria, Josu Mirena Igartua Aldamiz*

Zientzia eta Teknologia Fakultatea (ZTF/FCT),
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

LABURPENA: Lan honetan, Termodinamika Klasikotik haratago doan teoria aurkeztuko dugu: Terrell Hill fisikariak 1960ko hamarkadan sortutako eta garatutako Nanotermodinamika. Funtsean, sistema txikien azterketarako nahitaezkoa den tresneria biltzen du, banatze-potentzial deritzon potentzial termodinamikoa dela medio. Hain zuzen, horrek ahalbidetzen du, besteak beste, banatzearekin lotutako askatasun-gradu berezia abian jartzeaz bat, multzo estatistiko nanokanonikoaren eraikuntza. Adibideen bidez, eskualde nanotermodinamikoan kasuan kasuko tamaina finituko efektuek duten esanguran sakonduko dugu. Horiek horrela, Termodinamika eta Fisika Estatistikoa irakasgaiko ikasleei arras aberasgarria gertatuko zaie, alde batetik, *ohiko* Termodinamikaren irismenaz ohartzea, eta, bestetik, Nanotermodinamikaren nondik norakoak ulertzea eta barneratzea. Aipatzekoa da ezen urte luzez baztertuta egon bada ere, egun Hill-en teoria baliagarria gertatu zaiela hainbat esparrutako zientzialariei; esate baterako, kimika fisikoan eta biologian.

HITZ GAKOAK: banatze-potentziala, multzo nanokanonikoa, sistema txikia, tamaina finituko efektuak.

ABSTRACT: *This work presents a theory that goes beyond the scope of Classical Thermodynamics. It has been named Nanothermodynamics, and it was created and developed by physicist Terrell Hill in the 1960s. In essence, it includes the necessary tools for the study of small systems, by means of a thermodynamic potential known as the subdivision potential. In fact, it enables the construction of the «nanocanonical» statistical ensemble, by introducing a distinctive degree of freedom related to its distribution of small systems. With the aid of examples, we shall emphasize the importance of taking account of finite size effects in the nanothermodynamic region. With that being said, undergraduates pursuing a course in Thermodynamics and Statistical Mechanics will find it rewarding to understand and internalize the fundamentals of Nanothermodynamics. Even if it has remained abandoned and left aside for many years, Hill's theory has nowadays proved useful to scientists of wide-ranging areas for the advancement of their research, such as in Chemical Physics and Biology.*

KEYWORDS: subdivision potential, nanocanonical ensemble, small system, finite-size effects.

**** Harremanetan jartzeko / Corresponding author:*** Mikel Garitano Telleria. Fisika Aplikatua II Sail Atala, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, UPV/EHU. Sarriena auzoa, z/g (48940 Leioa). – mgaritano003@ikasle.ehu.eus – https://orcid.org/0009-0005-4459-8141

Nola aipatu / How to cite: Garitano Telleria, Mikel; Igartua Aldamiz, Josu Mirena (2023). «Nanotermodinamika». *Ekaia*, 44, 2023, 137-152. (https://doi.org/10.1387/ekaia.24252).

Jasotze-data: 2023, urtarrilak 25; Onartze-data: 2023, martxoak 15.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2023 UPV/EHU

Lan hau *Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa* lizentzia baten mende dago

1. **SARRERA**

Termodinamika, ezbairik gabe, zientzian hedadura handieneko teoria da gaur-gaurkoz, bere postulatuak alor orotara barreiatzen baitira, atomoen barnetik hasiz eta unibertsora zabalduz. Izan ere, Fisika Estatistikoa bidelagun duela, zientzialariak naturaren izaera termikoa ulertzeko nahitaezkoak diren hurbilketez eta lanabesez zuzkitzen ditu. Hain zuzen, edozein sistemak erakusten duen portaerak Termodinamikaren oinarrizko bi legeri segitzen die; energiaren kontserbazioari, alde batetik, eta entropiaren etengabeko igoerari, bestetik. Era berean, aintzakotzat izan beharrekoa da ezen sistema batean burutzen diren azterketa termodinamikoak bi hurbilketa nagusitan oinarritzen direla eskuarki; sistema hori makroskopikotzat eta homogeneotzat hartzean, alegia. Bada, esan beharrekoa da, baldintza horiek dakartzaten mugei eutsita ere, teoria horrek egundoko arrakasta izan duela sistema gehientsuen deskribapenean.

Dena dela ere, historian barrena izan da hasiera batean tinkoak ziruditen irizpideok kolokan jarri dituen zenbait gertaera. Esate baterako, XIX. mende amaieran erreakzio kimikoetan lehen legea hausten zela ohartu ziren. Horren harira, 1876an Gibbs-ek zuzenketa garrantzitsua txertatu zuen, μ potentzial kimikoak ezaugarritzen duen molekulen gehikuntzaren ondoriozko energiarako ekarpena, preseski. Horrek, 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, esaterako, *simetria lokala* eta *tamaina finituko efektuak*. Baina haien eragina ez zegoen erabat azaltzerik ordura arteko Termodinamika Klasikoaren bitartez.

Arazo horiei irtenbidea emateko, teoria klasikoari zuzenketak gehitu dizkioten tresnak sortu dira, hala nola fluktuazio-teoremak zein termodinamika estokastikoa. Dena den, badago efektu horiei beste ikuspuntu batetik heltzen dien teoria, zeina, tamalez, hain entzutetsua izan ez den. Aztergai izango dugun teoria horrek ***Sistema Txikien Termodinamika*** du izena, eta **Terrell Leslie Hill** fisikari eta biologoak (1917-2014) garatu zuen 1960ko hamarkadaren hasieran.



1. irudia. T. L. Hill (iturria: C&EN).

Hill-ek *Thermodynamics of Small Systems* artikulua [2] eta izen bera daraman liburu parea [3] plazaratu zituen, Nanotermodinamikaren[1] oinarri matematikoak zein aplikazioak azaltzeko. Hala ere, urte gutxiren buruan, esparru horretako lana bertan behera utzi zuen. Zoritxarrez, azken sei hamarkadetan ez da haren lanari jarraipen nabarmena eman dion fisikaririk izan. Edonola ere, aipatu beharrekoa da ezen 2020az geroztik, Norvegiako NTNU unibertsitateko ikertzaile-talde batek badiharduela Hill-en lana berrabiarazi eta bultzatu nahian, eta, teoria laburbiltzen duen liburua argitaratzeaz gainera [5], simulazio molekularretara eraman dutela.

Funtsean, Hill-en teoria Termodinamikak sistema txiki eta heterogeneoak zehaztasun handiagoz ezaugarritzea posible egiten duen orokorpena da. Bestela esanda, hedapen finituko zuzenketak eta moldaketak eransten dizkie ekuazio klasikoei, eta, halakoak ezaugarritzeko, aurrerago aurkeztuko dugun potentzial termodinamiko berria sortu zuen. Nolanahi dela ere, sistemak handituz doazen heinean, adierazpen makroskopikoak gailentzen dira.

Bada, luzamendutan ibili barik, *ohiko* Termodinamikatik Nanotermodinamikara eramango gaituen zubia gurutzatzeari ekingo diogu.

2. **NANOTERMODINAMIKARA SARRERA**

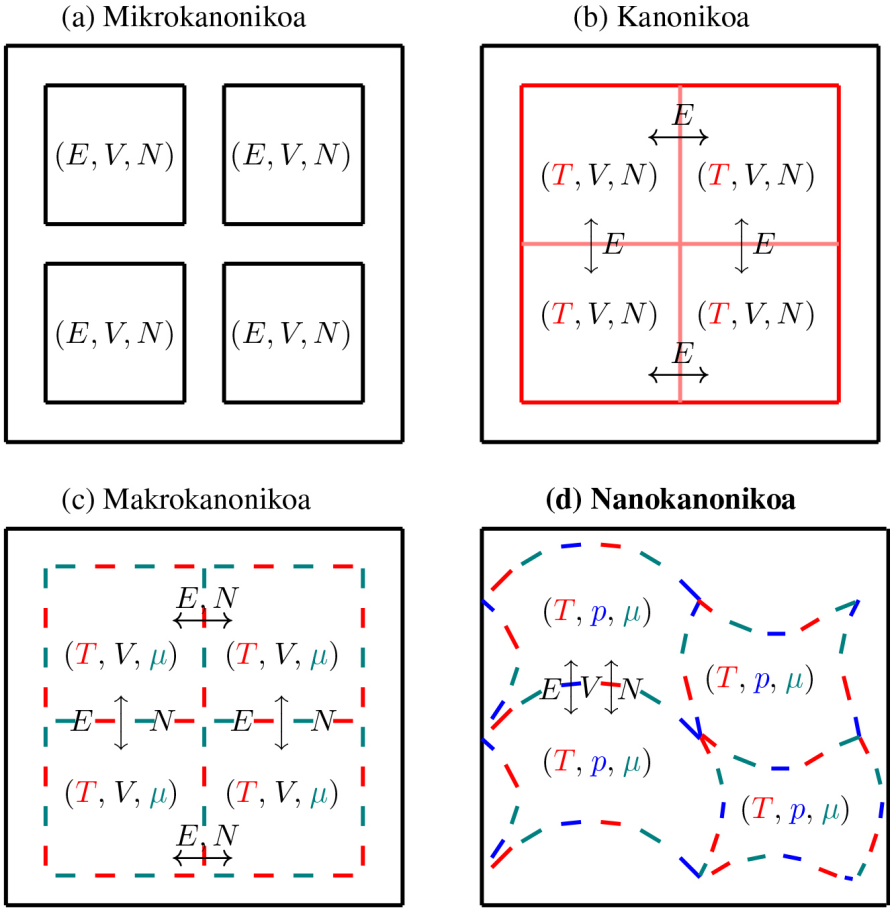
Mekanika Estatistikoaren erronka esku artean dugun sistemaren fisika bere osagai mikroskopikoen dinamikaren bidez deskribatzea da; horretarako, sistemaren aldakiz osaturiko multzo estatistikoez baliatzen da. Aldaki-kopuru aski handiak denboran geldikortasuna eta oreka estatistikoa bermatzen ditu, azterketa termodinamikoa abian jartzeko ezinbesteko baldintzak, egiazki. Berebat, kanpotik ezarritako askatasun-baldintzen arabera, multzoari izaera jakina eman diezaiokegu.

Lehenbizi, 2a 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 diraute. Gauzak horrela, mundu makroskopikoan behatuko den *makroegoeraren* baliokideak diren *mikroegoeren* kopurua, $\Omega(E, V, N)$, *zenbatzea* da abiapuntua. Jarraian, Boltzmann-en ekuazioak, k_B Boltzmann-en konstantearen bidez, entropia itzuliko digu: $S(E, V, N) = k_B \ln \Omega$. Azpisistemen arteko energia-trukaketa baimenduz gero, multzo *kanonikora* egingo dugu jauzi (2b). Baimendutako Ei energiarekin bateragarriak diren mikroegoeren sorta Boltzmann-en faktorearekin batera batukarian txertatuz, partizio-funtzio kanonikoa kalkulatuko dugu: $Q(T, V, N) = \Sigma_{E_i} \Omega(E_i, V, N) e^{-E_i/k_B T}$. Horrek Helmholtz-en

[1] Hill-ek 2000. urtean sortu zuen *Nanotermodinamika* hitza, haren lanari xarma berezia emango ziolakoan [4].

https://doi.org/10.1387/ekaia.24252

energia askea kalkulatzera garamatza[2]: $A(T, V, N) = -k_B T \ln Q$. Azkenik, (T, V, μ) aldagaiek ezaugarritzen duten multzo *makrokanonikoa*n, aldakiei elkarren artean energia ez ezik, materia ere trukatzea onartzen zaie (2c).



2. irudia. Multzo mikrokanonikoa, kanonikoa eta makrokanonikoa hagitz ezagunak dira, eta Termodinamikan zabalki erabiliak. Nanokanonikoa, ordea, lehen begiratuan arrotza gerta lekiguke. Parentesien barnean multzo bakoitzean kontrolpean izango ditugun azpisistemen mailako aldagaiak daude. Azpisistemek noranzko biko gezien ondoan ageri diren magnitude estentsiboak elkartrukatzeko askatasuna dute. Argi dago, beraz, multzo nanokanonikoa dela lauretatik askeena.

[2] **Argibide garrantzitsua**: Lan guztian zehar Hill-ek bere liburuan erabiltzen duen antzinako notazioari eutsiko diogu. Hala, potentzial termodinamikoak hizki hauen bidez izendatuko ditugu: Barne-energia → E ; Helmholtz-en energia askea → A ; Entalpia → H ; Gibbs-en energia askea → F.

Arestian esandakoari helduz, oraingoz azaldu zaizkigun multzo estatistiko guztietan aldagai estentsibo bat, gutxienez, inguruneak zehazten du (E, V edota N). Izan ere, badirudi sistema makroskopikoari ezin dakizkiokeela hiru aldagai intentsiboak (T tenperatura, p presioa eta μ potentzial kimikoa) aldi berean, bakoitza bere kabuz, finkatu.

$$\boxed{N\,\mathrm{d}\mu = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p} \qquad (1)$$

Gaineko (1) **Gibbs-Duhem** erlazioak aurrez esandakoa berresten du, muga garrantzitsua ezarriz: (T, p, μ) sortatik bi aldagai aukeratuko bagenitu, hirugarrena haien baitan zehaztuta geratuko litzateke. Bada, aurkeztu dugun azken ondorioa sendotasun handikoa dela pentsa genezake. Aztergai dugun irudi-sortan badago, alabaina, *aurreko hori inola ere iradokitzen* ***ez*** *duen,* eta oraindik aurkeztu ez dugun multzo estatistikoa.

Arretaz errepara bekio 2d irudiari. Osagai bakarreko azpisistemei askatasun-gradu guztiak abiarazi zaizkie, inguruneko aldagai-sortatzat (T, p, μ) dute eta. Hori dela eta, elkarren artean energia, partikulak eta bolumena truka ditzakete ezein kanpo-galarazpenik gabe!

Aurrekoaren harira, bi arazori aurre egin beharrean gaude. Baina, horretarako, Nanotermodinamikan murgiltzen hasi beharko dugu ezinbestean. Kezka-iturriok honako hauek dira: alde batetik, argi dago **multzo nanokanonikoak** (edo multzo orokortuak) (1) 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).

Bestetik, (T, p, μ) aldagaiak hirurak batera askeak izan daitezen, eta, horrela, haien bidez multzo nanokanonikoa zehazteko gai izateko, sistema txiki horri nahitaez beste askatasun-gradu bat gaineratu beharko zaio, lehengoekin batera (1) 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 baten gainontzeko aldagai estentsiboak (S, V, N) aldaezin mantentzen ditugularik, multzo horren **banatzean eragiteak** bere barne-energiari erasango dio. Horren ondorioz, Gibbs-en ekuazioari beste ekarpen bat gehitu beharko diogu. Azken esaldiak $\mathcal{N}$ magnitudearen konjugatu intentsiboa aurkeztera garamatza: $\mathcal{E}$ hizkiaren bidez adieraziko dugun **banatze-potentziala**.

Banatze-potentzialak sistemaren gainazal- eta ertz-efektuak, zein azpisistemen biraketa edota translazioa hartzen ditu aintzakotzat. Sistema

txikien kasuan eragileok baztergarritzat jotzeak energia kontserbatzea eragotziko luke, baita entropia maximizatzea ere. 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, *haien aldagai konjugatuek intentsibo izateari utziko diote*. Efektu horien eraginez, sistema txiki baten *funtzio termodinamikoak multzoz multzo aldatuko dira*, azterketan erabiliko diren ingurune-aldagaien arabera. Noski, sistema handitu ahala, ekarpen finituak biltzen dituen banatze-potentziala are baztergarriago bilakatuko litzateke. Horrek, mailaz maila, *ohiko* Termodinamikarantz ekarriko gintuzke itzulian. Bertan, hain zuzen, barne-energiak $E \gg \mathcal{E}$ beteko luke, baita beste magnitude *handiek* ere.

3. SISTEMA TXIKIEN TERMODINAMIKA

3.1. Hill-en teoria

Sistema txiki baten azterketa burutzeko abiapuntua haren $\mathcal{N}$ aldakiz osatutako multzoa eraikitzea da. Aldaki guztiak baliokideak, bereizgarriak eta askeak dira; hots, ez dago elkarrekintzarik. Bada, $\mathcal{N}$ oso handia dela onartuz gero ($\mathcal{N} \to \infty$), sistemak nahi bezain txikiak izanik ere, *multzoa* bera sistema *makroskopikotzat* har dezakegu. Hori dela eta, Termodinamika Klasikoa erabiliz abiatuko gara makrosistema bere osotasunean aztertzeko. Hori bai, kontuan izan dezagun laugarren askatasun-gradu bat duela abian multzoak, eta, beraz, bere barne-energiak $E_t = E_t(S_t, V_t, N_t, \mathcal{N})$ erlazioa beteko duela[3]. Gauzak horrela, Gibbs-en ekuazioari beste aldagai konjugatu pare bat erantsi beharko diogu, **Hill-Gibbs ekuazioa** eraikitzeko:

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

Edo, era trinkoan idatziz gero,

$$\boxed{dE_t(S_t, V_t, N_t, \mathcal{N}) = TdS_t - pdV_t + \mu dN_t + \mathcal{E}d\mathcal{N}}. \qquad (2)$$

Bi ekuazioek agerian uzten dute banatze-potentzialak betetzen duen adierazpena. Nabarmendu beharrekoa da S_t, V_t eta N_t aldagaiak birbanatu

[3] Multzoaren aldagai estentsiboak t azpiindizeaz idatziko ditugu.

egingo direla aldaki bat gehitzean. Hurrengo urratsa, (2) ekuaziotik barne-energiaren adierazpena erdiestea da:

$$E_t = \left(\int dE_t = T \int dS_t - p \int dV_t + \mu \int dN_t + \mathcal{E} \int d\mathcal{N} \right) = TS_t - pV_t + \mu N_t + \mathcal{E}\mathcal{N}. \quad (3)$$

Gure jomuga sistema txiki bakarra da. Bere funtzioak multzoaren aldagaien aldaki-kopuruarekiko batez bestekoak balira bezala adieraziko ditugu. Beraz, $\bar{E} \equiv E_t/\mathcal{N}$; $S \equiv S_t/\mathcal{N}$; $\bar{V} \equiv V_t/\mathcal{N}$; $\bar{N} \equiv N_t/\mathcal{N}$ definituz, multzoaren azpisistema bakoitzak ekuazio hauek beteko lituzke:

$$\bar{E} = TS - p\bar{V} + \mu\bar{N} + \mathcal{E}, \quad (4)$$

$$d\bar{E} = TdS - pd\bar{V} + \mu d\bar{N}. \quad (5)$$

Orain, (4) ekuazioaren diferentzial osoa hartu, eta (5) adierazpenarekin berdinduko dugu, horrela **Hill-Gibbs-Duhem** ekuazioa lortzeko:

$$\boxed{d\mathcal{E}\,(T, p, \mu) = -SdT + \bar{V}dp - \bar{N}d\mu}. \quad (6)$$

Erlazio horrek matematikoki erakustera ematen du banatze-potentzialak askatasun-gradu bat abiaraziko duela. Hartara, zilegi izango zaigu, (T, p, μ) aldagai-sorta finkatzeaz bat, multzo nanokanonikoa eraikitzea. Era berean, (4) ekuazioan azaltzen den $\mathcal{E}$ gaiak ez du baimentzen (5) adierazpeneko aldagaiekin (3) espresioan parentesi artean agertzen dena burutzea; alegia, sistema txikiaren funtzio termodinamikoak ez dira homogeneoak.

3.2. **Hill-Gibbs ekuazioaren orokorpena eta aldaki-energia**

Orain arte, multzoari aldaki bat sartzean, bere gainontzeko propietate estentsiboak (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 sorrarazten dion aldakuntza. Hala ere, kontura gaitezen ezen multzoaren aldagaien birbanatzeak sistema txiki soilaren propietateei erasango 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 edozein (A, B, C) ingurune-aldagaien aurrean $\mathcal{E}(T, p, \mu)$ potentzialaren orokorpena definitzera behartuko gaitu. Hura $X(A, B, C)$ hizkiaren bidez izendatuko dugun, eta kasuan kasuko inguruneari egokituko zaion **aldaki-energia** da. Esandakoa argitze aldera, lehengo azterketa *multzo isotermo-isobarora* eramango dugu.

4. MULTZO ISOTERMO-ISOBAROA: (T, p, N) INGURUNE-ALDAGAIAK

Multzo honetako sistema txikiek

$$\bar{E} = E_t/\mathcal{N},\ \bar{V} = V_t/\mathcal{N} \text{ eta } N = N_t/\mathcal{N}$$

aldagai estentsiboak izango dituzte. Aipatzekoa da N partikula-kopuruak ez daramala marratxoa, kasu honetan ez baita batez besteko magnitudea. Jarraian, (2) ekuazioa berridatziko dugu, oraingoan, ordea, N agerraraziz ($dN_t = \mathcal{N}dN + Nd\mathcal{N}$):

$$dE_t(S_t, V_t, N, \mathcal{N}) = TdS_t - pdV_t + \mu\mathcal{N}dN + (\mathcal{E} + \mu N)d\mathcal{N}. \tag{7}$$

Hortik definituko dugu aldaki-energia:

$$X(T, p, N) = \mathcal{E} + \mu N = \left(\frac{\partial E_t}{\partial \mathcal{N}}\right)_{S_t, V_t, N} = \hat{\mu}N. \tag{8}$$

Potentzial moldatua multzo honen izaeraren isla da. Esaterako, multzoari aldaki bat gehituko bagenio, bere guztizko bolumena zein energia birbanatu egingo lirateke, sistema txikiei aldagaiok askatasun osoz eralda baitiezazkiekegu. Aitzitik, N partikula-kopuruak aldaezin iraun behar duenez sistema orotan, multzoaren barne-energiak $\hat{\mu}$ potentzial kimikoak ezaugarritzen duen ekarpen kimikoa ere jasango luke, bere ikuspuntutik N partikuladun sorta berri bat gehitzen ariko baikintzaizkioke kanpotik. Beraz, multzoaren N_t aldatu egingo da. Jakina, $\mu \neq \hat{\mu}$, potentzial bien energiarako ekarpenek ez baitute esangura bera: lehenengoarena sistema txikiei dagokie, eta bigarrenarena multzo osora hedatzen da. Tamaina finituko ekarpenek bereizi egingo dituzte, eta soilik limite termodinamikoan etorriko dira bat.

Segidan, (8) ekuazioa erabiliz, eta lehengo ataleko prozedurari jarraituz, espresio hauetara iritsiko gara:

$$\bar{E}_t = TS - p\bar{V} + \hat{\mu}N, \tag{9}$$

$$d\bar{E} = TdS - pd\bar{V} + \hat{\mu}dN. \tag{10}$$

Begien bistakoa da $\bar{E}$ ez dela funtzio Euler-homogeneoa, μ eta $\hat{\mu}$ potentzial kimikoen arteko desberdintza tarteko. Jarraian, hari Legendreren bi transformazio aplikatuz,

$$d(\hat{\mu}N) = dF(T, p, N) = -SdT + \bar{V}dp + \mu dN \tag{11}$$

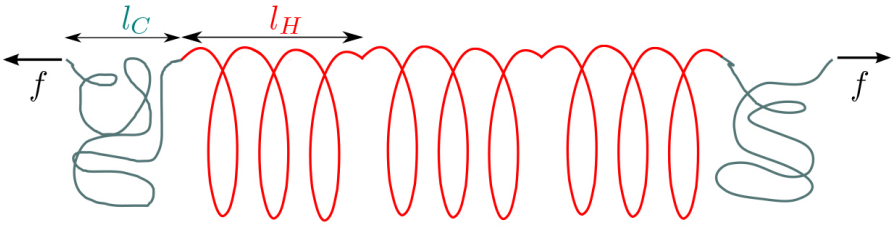
izango dugu. Ekuazio horrek agerian uzten du $\hat{\mu}$ potentzialak Gibbs-en energia askea finkatzen duela. Berebat, μ potentzialarekin duen erlazioa ere lor dezakegu:

$$\mu = \left[\frac{\partial(\hat{\mu}N)}{\partial N}\right]_{T,p} = \hat{\mu} + N\left(\frac{\partial\hat{\mu}}{\partial N}\right)_{T,p} \quad ; \quad \mathcal{E} = (\hat{\mu} - \mu)N. \tag{12}$$

Gauzak horrela, $\hat{\mu}$ **potentzial kimiko integrala** eta μ **potentzial kimiko diferentziala** izendatuko ditugu. Horiek bereizten dituzten ez-linealtasunaren ondoriozko ekarpen *txikiak* banatze-potentzialak biltzen ditu. Bada, 4.1. adibidean μ eta $\hat{\mu}$ ekuazio-bikotea kalkulatu, eta, goiko adierazpenen laguntzaz, banatze-potentzialaren eitea behatuko dugu.

4.1. **Adibidea: «Helize-haril» trantsizioa**

Esku artean dugun sistema 3. irudiko dimentsio bakarreko soka da. Azterketa termodinamikoa (T, f, N) aldagai-sortaren bitartez gauzatuko dugu, f indarraren konjugatu estentsiboa $\bar{l}$, unitateen batez besteko luzera, hartuta.



3. irudia. «Helize-haril» kateak l_H luzeradun n_H helize-unitate eta l_C luzeradun $n_C = N - n_H$ haril-unitate dauka. Mutur banatan f indarra eragingo diogu. Guztizko unitate-kopuruari dagokionez, $N \to \infty$ hurbilketa asintotikora jotzen ez badugu, katean sistema txikien berezitasunak azaleratuko dira.

Hemendik aurrera, hurbilketa nahiko gordina erabiliko dugu: unitate guztiak soilik H egoeran edo soilik C egoeran egon daitezke ($N = n_H$ edo $N = n_C$). Hortaz, C- eta H-unitateen partizio-funtzioak $q_H(T)$ eta $q_C(T)$ izendatuz, kate osoaren partizio funtzio kanonikoa

$$Q = q_C^{n_C} q_H^{n_H}$$

litzateke. Horiek horrela, $\Delta(T, f, N)$ partizio-funtzioa eraikiko dugu:

$$\Delta(T,f,N) = \sum_l Q(T,l,N)e^{fl/k_BT} = q_C^N e^{Nl_C f/k_BT} + q_H^N e^{Nl_H f/k_BT} = r_C^N\left(1 + r^N\right). \tag{13}$$

https://doi.org/10.1387/ekaia.24252

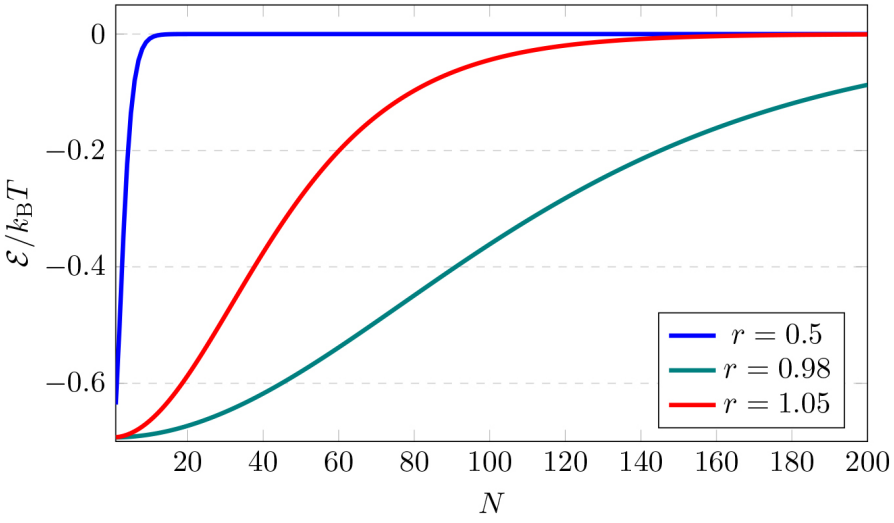
Ekuazioa $r_{C,H}(T,f) = q_{C,H}(T)\exp(fl_{C,H}/k_{\mathrm{B}}T)$ eta $r = r_H/r_C$ erlazioak txertatuz trinkotu dugu. Aipatzekoa da (13) partizio-funtzioak adierazten duen eredu sinplifikatua ez-errealista izanagatik, adibide didaktiko honen xedeari ez diola eragingo. Hurrengo pausoa, (13) ekuaziotik abiatuz, sistemaren Termodinamika ondorioztatzea da. Lehenbizi, $F(T, f, N) = -k_{\mathrm{B}}T \ln \Delta$ dugu Gibbs-en energia askea. Hortaz,

$$\hat{\mu} = \frac{F}{N} = -k_{\mathrm{B}}T\left[\ln r_C + \frac{1}{N}\ln\left(1+r^N\right)\right], \tag{14}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,f} = -k_{\mathrm{B}}T\left[\ln r_C + \frac{r^N \ln r}{1+r^N}\right], \tag{15}$$

$$\mathcal{E} = -k_{\mathrm{B}}T\left[\ln\left(1+r^N\right) - N\frac{r^N \ln r}{1+r^N}\right]. \tag{16}$$

Ikus dezagun (16) ekuazioak zer-nolako itxura aurkezten duen (4. irudia).

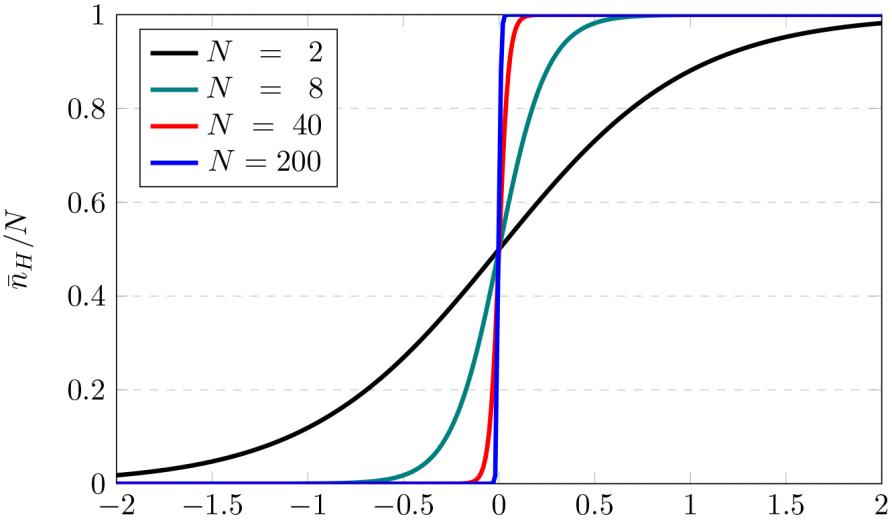


4. irudia. Ekarpen finituen bilakaera banatze-potentzialaren indarraren baitan dago. Tamaina handitu ahala ($N \uparrow$), $\mathcal{E}$ ahulduz doa, eta sistemak eremu makroskopikorantz jotzen du. Era berean, r erlazioak eskualde nanotermodinamikoaren hedaduran eragin zuzena dauka.

Hari bertsutik, kateak r erlazioarekin duen bilakaera helize-unitateen batez besteko frakzioaren bidez behatuko dugu: $\bar{n}_H/N$. Partizio-funtziotik

abiatuz, definizioz $\bar{n}_H = r\partial_r \ln \Delta$ ekuazioari segitzen diola frogatu daiteke. Jarraian, (13) adierazpena sartuz, aipatutako frakzioa eraikiko dugu:

$$\boxed{\frac{\bar{n}_H}{N} = \frac{r}{N}\frac{\partial}{\partial r}\ln\left[r_C^N\left(1+r^N\right)\right] = \frac{r^N}{1+r^N}} \quad . \tag{17}$$



5. irudia. Helize-unitateen batez besteko frakzioaren bilakaera susmagarria da. Izan ere, N tamainarekin batera $\bar{n}_H/N$ kurben eitea aldatu egiten da.

Orrialde honetako 5. irudian dugu (17) ekuazioaren adierazpen grafikoa. Bada, lortutako emaitzak direla bide, baitezpada berehalako geldialdia egin behar dugu.

Hurrera gakizkion, zolitasunez, 5. irudiko kurba-sortari. Izatez, Termodinamikaren ikuspuntutik, batez besteko frakzioak izaera INTENTSIBOA beharko luke izan. 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. irudiak islatzen duen banatze-potentzialaren bilakaera dago. Bada, sailkapen zorrotzari atxikiz, soilik $N \to \infty$ limiteak deuseztatuko ditu erabat tamaina finituko efektuak, maila makroskopikora jauzi egitea ahalbidetuz. Osterantzean, helize-haril katea sistema txikia da.

https://doi.org/10.1387/ekaia.24252

4.2. **Adibidea: gas ideal klasikoa, multzo isotermo-isobaroan**

Sistema honen lehenengo azterketa multzo kanonikotik abiatuko dugu. Bada, V bolumenean dagoen eta m masadun N partikula monoatomiko aske eta bereizezinek osatzen duten gasaren partizio-funtzio kanonikoa honako hau da:

$$Q(T,V,N) = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}}, \tag{18}$$

non $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ uhin-luzera termikoa den. Bertatik, sistemaren entropia kalkula dezakegu, Helmholtz-en energia askea erabiliz ($A(T, V, N) = -k_B T \ln Q$)[4]:

$$\boxed{S(T,V,N,) = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B\left[\ln\left(\frac{V}{\Lambda^3 N}\right)+\frac{5}{2}\right] - k_B\left[\ln\sqrt{2\pi N}+\frac{1}{12N}\right]} \tag{19}$$

Ingurune-aldagai horiek sorrarazitako tamaina finituko efektuak banatze-potentzialak biltzen ditu:

$$\mathcal{E} = k_B T\left[\ln\left(\frac{\sqrt{2\pi N}}{e}\right)+\frac{7}{12N}\right] > 0. \tag{20}$$

Horiek horrela, jarraian multzo isotermo-isobarora eramango dugu analisia. Sistemari askatasun-gradu kimikoa abiaraziko diogu, (18) partizio-funtzioari dagokion Legendreren transformazioa aplikatuz. Hortik abiatuta, entropiaren adierazpen berria idatziko dugu:

$$\Delta(T,p,N) = \int_0^\infty d\left(\frac{pV}{k_B T}\right) Q(T,V,N) e^{-pV/k_B T} = \left(\frac{k_B T}{p\Lambda^3}\right)^N, \tag{21}$$

$$\boxed{S(T,p,N) = \frac{\partial}{\partial T}\left(k_B T \ln\Delta\right) = Nk_B\left[\ln\left(\frac{\bar{V}}{\Lambda^3 N}\right)+\frac{5}{2}\right]}, \tag{22}$$

$$\mathcal{E} = 0. \tag{23}$$

Hori berori (19) ekuazioarekin alderatuz, eta $Nk_B T/p = \bar{V} = V$ onartuz, Sackur-Tetrode adierazpena berreskuratu dugula ohartuko gara, azken gai negatiboak ez baitira agertzen; alegia, multzo kanonikoaren aldean, askata-

[4] Entropiaren ekuazioa idazterakoan, Stirling-en ln $N!$ serieko lehenengo lau gaiak hartu ditugu aintzakotzat.

sun-gradu bat abiarazteak banatze-potentziala desagerrarazi, eta, horrekin batera, entropia handitu egin du.

5. MULTZO NANOKANONIKOA: (T, P, μ) INGURUNE-ALDAGAIAK

Aipatzekoa da multzo honi dagozkion adierazpen gehienak 3.1. atalean eraiki ditugula, horixe baita, hain zuzen, Hill-en teoriari heltzeko abiapuntu aproposa. Bada, (6) ekuazioa berridatziz, S entropia, $\bar{V}$ bolumena eta $\bar{N}$ partikula-kopuruaren erlazioetara iritsiko gara:

$$d\mathcal{E}(T,p,\mu) = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{p,\mu} dT + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p}\right)_{T,\mu} dp + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mu}\right)_{T,p} d\mu\,. \tag{24}$$

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:

$$\mathcal{E}\,(T, p, \mu) = -k_{\mathrm{B}}T \ln \Upsilon. \tag{25}$$

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

$$\Upsilon(T,p,\mu) = \sum_{E,V,N} \Omega(E,V,N)\, e^{-E/k_{\mathrm{B}}T} e^{-pV/k_{\mathrm{B}}T} e^{\mu N/k_{\mathrm{B}}T} \equiv \sum_{N} \Delta(T,p,N)\, e^{\mu N/k_{\mathrm{B}}T}\,. \tag{26}$$

5.1. Adibidea: gas ideal klasikoa, multzo nanokanonikoan

Sistema honen bigarren berrazterketaren abiaburua 4. ataleko (21) ekuazioa da. Hala, $\Delta\,(T, p, N)$ partizio-funtzioari askatasun-gradu kimikoa abiarazteak dakarren Legendreren transformazioa erantsiz,

$$\Upsilon(T,p,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{k_{\mathrm{B}}T\lambda}{p\Lambda^3}\right)^{N\left|\frac{k_{\mathrm{B}}T\lambda}{p\Lambda^3}\right|<1} = \frac{1}{1-\dfrac{k_{\mathrm{B}}T\lambda}{p\Lambda^3}} \tag{27}$$

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

$$\mathcal{E}(T,p,\mu) = k_{\mathrm{B}}T \ln\left(1-\frac{k_{\mathrm{B}}T\lambda}{p\Lambda^3}\right) \overset{(29)}{=} -k_{\mathrm{B}}T \ln\left(\bar{N}+1\right) < 0\,. \tag{28}$$

https://doi.org/10.1387/ekaia.24252

Segidan, (24) ekuazioari jarraituz,

$$\bar{N} = \frac{1}{\dfrac{p\Lambda^3}{k_{\mathrm{B}}T\lambda} - 1} \quad , \quad \bar{V} = \frac{\bar{N}k_{\mathrm{B}}T}{p} \, , \tag{29}$$

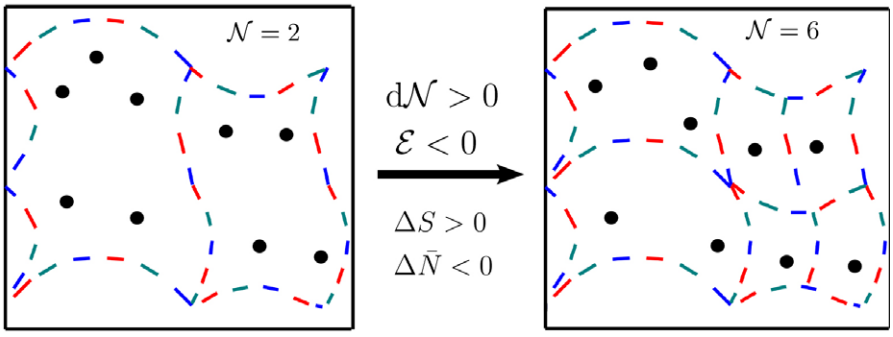
eta, (29) ekuazio-bikotearen laguntzaz,

$$\boxed{S(T,p,\mu) = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{p,\mu} = \bar{N}\,k_{\mathrm{B}}\left[\ln\left(\frac{\bar{V}}{\Lambda^3\bar{N}}\right) + \frac{5}{2}\right] + k_{\mathrm{B}}\ln\left(\bar{N}+1\right)} \, . \tag{30}$$

Errepara diezaiogun multzo nanokanonikoak itzulitako entropiari. Halaber, etor bekizkigu gogora multzo kanonikotik eta isotermo-isobarotik eskuratutako (19) eta (22) adierazpenak, eta ipin ditzagun hirurak parez pare. Guztietan Sackur-Tetrode adierazpen *estentsiboa* (S_0) da gai nagusia. Baina, aurreneko bien aldean, (30) ekuazioak bigarren gai *positibo* bat duela hauteman daiteke; horren eraginez, sistema txikietan hori izango da nagusi. Gainera, (28) ekuazioaren eskuinaldeak entropiarako gehikuntza hori banatze-potentzialaren ekarpen *negatibo* eta *ez-estentsiboaren* ondoriozkoa dela aditzera ematen du, alegia,

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

Hill-en liburuari segituz [3], $\mathcal{E} < 0$ izateak multzoaren barruan aldakikopurua handitzea dakar, hau da, $\mathcal{E}\mathrm{d}N < 0$ betetzen da (6. irudia).



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

Demagun bi multzo makroskopikok gas berbera daukatela, eta tartean bereizte-horma bat ipini dugula. Horma kenduz gero, bi multzoek bat

egingo dute. Bada, bigarren printzipioari jarraikiz, 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 bereizezintasuna inposatuko dugu, eta, badirudi Gibbs-en $1/N!$ *ad hoc* faktoreak arazoa konpontzen duela...

Aitzitik, Termodinamikak dioenaz haratago joan, eta, Nanotermodinamikan oinarritutako arrazoinamenduari jarraituko bagenio, honako hau ondorioztatuko genuke, 6. irudiko azalpenak aintzat hartuz: bi sistemak elkartzeaz bat, multzoak banatzeari ekingo dio, partikulen bereizgarritasuna areagotuz. Hori dela eta, gasak berdinak diren arren, eskualde nanotermodinamikoan era *itzulezinean nahasiko* dira, eta multzoak nahasketa hori aldakien entropiaren gorakadan islatuko du, egiatako **entropiaren maximizazioa bermatuz**. Horrela, multzo nanokanonikoaren banatzea handituz gero, *sistema txikietan* Gibbs-en paradoxa saihestuko dugu bidenabar [1]. Esan beharrekoa da soluzio berritzailearen atzeko tamaina finituko efektuak $\mathcal{E}$ potentzialaren gidaritzapean daudela.

6. ONDORIOAK

Banatze-potentzialak 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 pentsamoldea sistema txikietara egokitu behar izan dugu.

Hasteko, 4. ataleko 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. Bestalde, bidean aurrera egin ahala, gas idealaren funtzio termodinamikoek kasuan kasuko askatasun-graduen araberako aldakuntzak jasan dituzte. Horren harira, sistema txikien entropia maximizatzeko multzo nanokanonikoa premiazkoa dela ikusi dugu 5. atalean.

Laburbilduz, lan honetan barrena 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: banatze-potentziala Nanotermodinamikaren bizkarrezurra da.

7. NANOTERMODINAMIKA, GAUR EGUN

Sistema Txikien Termodinamikaren teoriari buruz galdetuta, hauxe aurresan zuen Joel Keizer biologoak 1987an: «Hill-en lan gehientsuak beza-

laxe, ideia oso aurreratuak ziren horiek bere garaian, eta baliteke etorkizunean onura handia ateratzea» [6].

Esan beharrekoa da ez zela, ez, motz gelditu. Nanotermodinamika oraindik mundu mailan ezezaguna den arren, NTNU unibertsitateko Pore Lab ikerketa-gunean emaitza eta ondorio sendoak eskuratu dituzte Hill-en formalismoaren bitartez. Adsortzioaren kasuan, esate baterako, adsorbatzaile esferiko txikian gainazal-tentsioak tamainarekin duen aldakuntza simulatzeko gai izan ziren [7]. Horretarako, jakina, magnitude horrek oro har izaera ez-intentsiboa duela onartu behar izan zuten baitezpada, eta bere bilakaera banatze-potentzialaren agindupean dagoela. Termodinamikak ez ditu fenomeno horiek begiesten. Beste simulazio molekular batean, arrailduriko poro batean konfinatutako fluidoa deskribatzeari ekin zioten [8]. Kasu horretan gainazalarekiko menpekoa den presioaren portaera behatu ahal izan zuten. Horren harira, bertako Signe Kjelstrup ikerlariaren hitzetan, ezinbestekoa da, ingurune porotsuak zuzen aztertze aldera, Termodinamika Klasikoaren teoria osatzea eta orokortzea; preseski, sistemaren tamaina eta forma ere aintzat hartuz.

Aurrekoak ia hirurogei urtez baztertuta egon den Nanotermodinamikaren susperraldiaren ebidentzia irmoak dira. Nolanahi ere, Hill-ek ez zuen bere lanaren sustapen nabarmenik ikusterik izan. Ziurrenik, pozgarria gertatuko zitzaiokeen ikustea ikerlari batzuek badihardutela horretan ekinean; Sistema Txikien Termodinamika eman eta zabatzeko *saiatze horretan... ezin gelditu...*

BIBLIOGRAFIA

[1] Chamberlin R. V. *et al*. 2021. «Multiscale Thermodynamics: Energy, Entropy, and Symmetry from Atoms to Bulk Behavior». *Symmetry*, **13**, 721.

[2] Hill T. L. 1962. «Thermodynamics of Small Systems». *The Journal of Chemical Physics*, **36**, 3182-3197.

[3] Hill T. L. 1964. *Thermodynamics of Small Systems. Parts 1 and 2*. Dover Publications, Inc., New York.

[4] Hill T. L. 2001. «Perspective: Nanothermodynamics». *Nano Letters*, **1**, 111-112.

[5] Bedeaux D. *et al*. 2020. *Nanothermodynamics: General Theory*. Porelab, Trondheim, Norvegia.

[6] Chamberlin R. V. 2015. *Terrell L. Hill. Biographical Memoirs*. National Academy of Sciences.

[7] Strøm B. A. *et al*. 2021. «Adsorption of an Ideal Gas on a Small Spherical Adsorbent». *Nanomaterials*, **11**, 9.

[8] Strøm B. A. *et al*. 2021. «Nanothermodynamic Description and Molecular Simulation of a Single-Phase Fluid in a Slit Pore». *Nanomaterials*, **11**, 165.