תרמית - סיכום

I

הגדרות בסיסיות

בפיזיקה תרמית אנחנו מסתכלים על מערכות גדולות מאוד של ~N חלקיקים (למרות שמתבצעים ובדוגמאות המערכות יהיו קטנות יותר לשם נוחות החישובים). מבדילים בין מצבים מיקרוסקופיים של המערכת לבין מצבים מאקרוסקופיים. מצבי המאקרו מאופיינים ע"י הגדלים U (אנרגיה), V (נפח), מס' חלקיקים (N) וכו'. מצבי המיקרו לא מאופיינים בגדלים עצמם, אלא רק במספר שמאפיין מצב מאקרו מסוים.

- <u>פונקצית ריבוי</u>: <u>$g(N,V,U)$ - פונקציה שסופרת כמה מצבים מיקרו יש עבור משתנים מאקרו ספציפיים</u>. את g מחשבים בעזרת קומבינטוריקה. למשל, הדוגמה הבסיסית ביותר:

* אוסף של ספינים בלתי-תלויים: מס' חלקיקים - N; ספין כללי - s.

1 $N = N_\uparrow + N_\downarrow$

2 $g(N,s) = \binom{N}{N_\uparrow} = \dfrac{N!}{N_\uparrow!\,N_\downarrow!}$

3 $s = \sum_i s_i = \frac{1}{2}N_\uparrow - \frac{1}{2}N_\downarrow$

$\Rightarrow \quad N_\uparrow = s + \frac{1}{2}N$

$N_\downarrow = -s + \frac{1}{2}N$

$$g(N,s) = \frac{N!}{(s+\frac{1}{2}N)!\,(-s+\frac{1}{2}N)!}$$

במקום שעם g כזה לא נח לעבוד. כל הזמן אנחנו נעבוד עם $\log g$ (לכן נבחר בהמשך את האנטרופיה) וקיים קירוב - קירוב סטירלינג - שמפשט את העבודה:

זו ההגדרה של $n!$ בעזרת פונקצית גאמא: 1 $n! = \Gamma(n+1) \equiv \int_0^\infty x^n e^{-x}\,dx$

זה קירוב סטירלינג המקוצר: 2 $n! \simeq n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$

וזה הקירוב השימושי: 3 $\boxed{\log n! = n\log n + \frac{1}{2}\log(2\pi n) - n + \frac{1}{12n} + O(n^{-2})}$

את מס' האיברים שאנחנו לוקחים בפיתוח צריך לבחור כל פעם בצורה נכונה...

בעזרת קירוב סטירלינג אפשר לפתח את $g(N,s)$ עבור מערכת הספינים ולקבל שתי תוצאות מעניינות:

1) התפלגות נורמלית: 1 $g(N,s) \simeq \dfrac{2^N}{\sqrt{2\pi N}} e^{-\frac{2s^2}{N}} = g(N,0)\, e^{-\frac{2s^2}{N}}$

2) השונות, הרוחב היחסי של ההתפלגות, תלויה כמו $\frac{1}{\sqrt{N}}$, שזה מאוד קטן. מפה מגדירים:

- <u>מצב שיווי משקל</u>: המצב עם מס' המצבים המיקרוסקופיים הגדול ביותר: $\max\{g\}$.
- <u>מערכת סגורה</u>: מערכת שאין לה אינטראקציה עם הסביבה. במערכת סגורה אנו מניחים שהסיכוי לכל אחד מהמצבים המיקרוסקופיים הוא זהה.
- <u>מגע תרמי</u>: מגע כלש שאפשר להעביר רק אנרגיה ממערכת אחת לשנייה. המצבים המיקרוסקופיים לא משתנים.

- <u>גודל אקסטנסיבי</u>: גודל שערכו מתכונתי לגודל המערכת N: U, σ ...

<u>גודל אינטנסיבי</u>: גודל שערכו לא מתכונתי לגודל המערכת N: τ ...

II אנטרופיה, טמפרטורה וההנחה היסודית

I <u>ההנחה היסודית</u>: הבהרנו אותה אז קודם: למערכת סגורה (שאין לה אינטראקציה עם הסביבה) יש הסתברות שווה להימצא בכל אחד מהמצבים המיקרוסקופיים המצויים לה.

II <u>אנטרופיה</u>

אולי הגודל החשוב ביותר בתרמית. האנטרופיה היא מדד למספר המצבים הזמין לנו: במצב שיווי המשקל - המצב המסתבר ביותר - בו מס' המצבים המיקרוסקופיים הוא הגדול ביותר, האנטרופיה תהיה מקסימלית.

$$\boxed{\sigma = \log g}$$

<u>האנטרופיה היא אדיטיבית</u>: במערכת משולבת גדולה, פונקצית הריבוי היא בעצם מכפלת פונקציות הריבוי של המערכות הנפרדות (כי g היא בעצם הסתברות):

$$1 \quad g(N,U) = \sum_{U_1} g_1(N_1,U_1)\, g_2(N_2, U-U_1)$$

$$2 \quad \sigma(N,U) = \log g(N,U) = \log g_1(N_1,U_1) + \log g_2(N_2,U_2) = \sigma_1 + \sigma_2$$

מכאן מגיעים לחוק ~~[illegible]~~ השני של התרמודינמיקה: <u>במערכת סגורה האנטרופיה יכולה רק לגדול</u>

III <u>טמפרטורה</u>

$$\boxed{\frac{\partial \sigma}{\partial U} = \frac{1}{\tau} = \beta}$$

טמפרטורה מוחלטת נמדדת ביחידות של אנרגיה:

$$\boxed{\tau = k_B T}$$

הקישור בין הטמפ' האבסולוטית τ לבין הטמפ' בקלווין T:

כשמביאים שתי מערכות בטמפ' τ שונות לידי מגע תרמי המערכת המשולבת לא תהיה בשיווי משקל. אנרגיה תעבור בין המערכות עד שהאנטרופיה הכוללת תגיע לערך מקסימלי. <u>במצב זה של שיווי משקל שתי המערכות יהיו באותה טמפ' τ</u>.

נשים לב ש-τ יכול להיות שלילי ולכן במצבים מסוימים אנרגיה תזרום ממערכת בטמפ' שלילית למערכת בטמפ' חיובית. β הוא מדד טוב יותר: <u>אנרגיה תזרום ממערכת עם β נמוך למערכת עם β גבוה</u>.

III התפלגות בולצמן והאנרגיה החופשית של הלמהולץ

I התפלגות בולצמן

1) אמבט חום R: מערכת מאד גדולה שנמצאת על טמפ' τ קבועה למרות חילופי אנרגיה עם מערכת כלשהי שנמצאת איתה במגע תרמי. לאחר מספיק זמן הטמפ' של המערכת הנוספת גם תגיע לזו של τ אמבט החום.

במערכת H המחוברת לאמבט החום הסיכוי להימצא בכל אחד מהמצבים המיקרו' כבר לא שווה (כי לא מערכת סגורה), אלא מתפלג לפי התפלגות בולצמן: $P(s)\propto e^{-\varepsilon_s/\tau}$

כאשר ε_s הוא האנרגיה של המצב ה-s. לשם הנוחות עובדים עם β: $\boxed{P(s)\propto e^{-\varepsilon_s\beta}}$

2) פונקצית החלוקה הקנונית: כדי לחשב גדלים שונים במערכת H צריך לנרמל את התפלגות בולצמן. פונקצית הנרמול Z היא סכום המצבים השונים $e^{-\varepsilon_s\beta}$, כאשר כל מצב מוכפל בפונקצית הניוון שלו $g(\varepsilon_s)$ - כלומר, כמה פעמים מצב האנרגיה הזה מופיע במערכת שלנו:

$$\boxed{Z=\sum_s g(\varepsilon_s)\,e^{-\varepsilon_s\beta}}$$

ואז ההתפלגות מוגדרת על-ידי:

$$\boxed{P(s)=\frac{1}{Z}e^{-\varepsilon_s\beta}}$$

חישוב פונקצית החלוקה

1) קודם מחשבים את Z_1 עבור חלקיק אחד במערכת: $Z_1=\sum_s g(\varepsilon_s)\,e^{-\varepsilon_s\beta}$

2) עבור N חלקיקים:

אם החלקיקים מובחנים: $Z_N=(Z_1)^N$

אם החלקיקים לא מובחנים: $Z_N\cong\frac{1}{N!}(Z_1)^N$

3) חישוב גדלים במערכת H

1) האנרגיה הממוצעת: חישוב הסכום, קצת מסורבל: $\langle\varepsilon\rangle=\sum_s \varepsilon_s P(s)$

מאד שימושי: $\boxed{\langle\varepsilon\rangle=U=-\frac{\partial\ln Z_N}{\partial\beta}}$

2) גבולות טמפרטורה: דרך מאד נחמדה לבדוק את החישובים שלנו נכונים היא לבדוק אותם בגבולות שהטמפ' τ מאד קטנה ומאד גדולה. τ ביחידות של אנרגיה, לכן הסקלה צריכה להיות מתאימה לאנרגיה של המצבים השונים. מה מצפים?

טמפ' נמוכות: האנרגיה מנצחת את האנטרופיה - האנרגיה שואפת למינימום (החלקיקים בקושי זזים), כלומר למצב היסוד שלה.

טמפ' גבוהות: האנטרופיה מנצחת את האנרגיה - המערכת תשאף למצב הכי מבולבל, כלומר עם פונקצית הניוון g הגדולה ביותר. נקבל את האנרגיה של מצב זה.

3) <u>קיבול חום</u>: כמות החום שצריך להשקיע $đQ$ ביחידת מסה כדי להעלות את הטמפ' שלה dT ביחידה אחת:

$$C = \frac{đQ}{dT}$$

בד"כ מסתכלים על קיבול חום בנפח קבוע:

$$\boxed{C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_{V,N} = -k_B\beta^2 \frac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial\beta}}$$

קיבול החום נמדד ביחידות של $\frac{J}{kg \cdot K}$.

4) <u>השונות של האנרגיה הממוצעת</u>:

$$\boxed{Var(U) = \langle U^2\rangle - \langle U\rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial\beta^2}}$$

וקיים גם קשר בין השונות לבין קיבול החום:

$$\boxed{Var(U) = k_B T^2 C_V}$$

5) <u>לחץ</u>: כשמסתכלים על תהליך אדיאבטי העבודה שנעשית על המערכת שקולה לגידול באנרגיה כתוצאה מהשינוי האינפיניטסימלי בנפח, ושקולה ללחץ שמופעל על המערכת (שזה הלחץ שהמערכת מפעילה על הסביבה):

$$\left.\begin{aligned} &\varepsilon_s(V-\Delta V) = \varepsilon_s(V) - \frac{d\varepsilon_s}{dV}\Delta V + \dots \\ &\Delta W \equiv P_s A(\Delta x + \Delta y + \Delta z) = P_s \Delta V = -\frac{d\varepsilon_s}{dV}\Delta V \end{aligned}\right\} \quad \boxed{P \equiv \langle P_s\rangle = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma}$$

מה שצריך זה לקבל אנרגיה שתלויה איכשהו באורך צלע המיכל, להכניס את זה לנפח, לחשב אנרגיה ממוצעת $\langle\varepsilon_s\rangle$ ואז לגזור.

4) <u>הנגזרות החלקיות של $\sigma(U,V)$ ו- $U(\sigma,V)$</u>

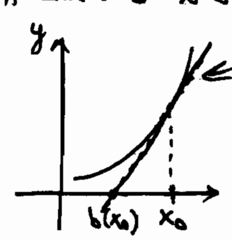
מכל מה שהגדרנו למעלה אפשר להפיק קשרים עבור הפוטנציאלים של האנרגיה ושל האנטרופיה.

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\partial U}{\partial\sigma}\right)_V = \tau \\ &\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma = -P \end{aligned}\right\} \quad \boxed{dU = \tau d\sigma - PdV} \Rightarrow \boxed{d\sigma = \frac{1}{\tau}dU + \frac{P}{\tau}dV} \Rightarrow \left\{\begin{aligned} &\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{\tau} \\ &\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{\tau} \end{aligned}\right.$$

II <u>האנרגיה החופשית של הלמהולץ</u>

1) <u>טרנספורמצית לז'נדר</u>

נסתכל על פונקציה $f(x)$ ועל הנגזרת שלה $f'(x)$. נגדיר $y \equiv f'(x)$. הרעיון הוא לעבור ממשוואה של x למשוואה של y. כדי להגדיר את $f(x_0)$ עבור נק' x_0 במרחב אנחנו צריכים גם את הנגזרת וגם נק' חיתוך עם ציר y שנקרא לה $b(x_0)$.



עכשיו נקבל הגדרה חד-ערכית: $f(x_0) = x_0 f'(x_0) + b(x_0)$

שצריכה להיות נכונה לכל x: $f(x) = x f'(x) + b(x)$

עכשיו: $f'(x)$ הוא המשתנה החדש y. את x מגדירים מחדש באמצעות y:

$$y = f'(x) = \frac{df}{dx} \equiv g(x) \quad \Rightarrow \quad x = g^{-1}(y)$$

ואז מגדירים מחדש את $b(x)$ בתור $b[g^{-1}(y)]$ ומקבלים: $\phi(y) = f(x) - xy = b(x)$

או בצורה המלאה:

$$\boxed{\phi(y) \equiv b[g^{-1}(y)] = f[g^{-1}(y)] - y\, g^{-1}(y)}$$

2) האנרגיה החופשית של הלמהולץ

זו פונקציה מסוימת של המערכת שמתארת את המצב המקרו' של מערכת H במגע תרמי עם אמבט חום R בטמפ' τ:

$$\boxed{F \equiv U - \tau\sigma = U - TS}$$

אפשר לעבור מ-U ל-F בעזרת טרנספורמציית לז'נדר!

נראה את העברת דיפרנציאל האנרגיה בגוף הקודם:

$$dU = \tau d\sigma - PdV$$

$$F(\tau,V) = U[\sigma(\tau,V),V] - \tau\sigma(\tau,V)$$

$$\Rightarrow \boxed{dF(\tau,V) = -\sigma d\tau - PdV} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V = -\sigma \ , \ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\tau = -P}$$

החשיבות של F: בין כל הקונפיגורציות האפשריות של המערכת המשולבת H+R, המסתברת ביותר היא זו שעבורה F מינימלית.

ה-F המינימלי מתקבל כשהמערכת בשיווי משקל: האנרגיה U בין אנרגיית המערכת U_H והטמפ' של H משתווה לטמפ' אמבט החום $\tau = \tau_H$. ב-F רואים בדיוק את ה"קרב" בין האנרגיה לבין האנטרופיה.

$$\boxed{F_{eq}(\tau,V) = U_H(\tau,V) - \tau\sigma_H[U_H(\tau,V),V]}$$

3) הקשר בין F לבין Z

נשים לב ש-F היא פונקציה תרמודינמית בסיסית שמכילה מידע על המצב המקרוסקופי של המערכת. Z מכילה מידע על המצב המיקרוסקופי של המערכת. קיים קשר בין שתי הפונקציות שבעצם מקשר בין מכניקה סטטיסטית (Z) לבין תרמודינמיקה (F):

$$\boxed{F = -\tau \log Z}$$

IV קרינה תרמית, נוסחת פלנק ופונונים במוצק

I קרינה תרמית

1) גוף שחור: נגדיר גוף שחור כחלל סגור שמוחזק בטמפ' קבועה. השדה האלקטרו-מגנ' בתוך החלל הזה מורכב מאוסף אופני תנודה נורמליים בתדירות אופיינית ω. בכל תדירות כזאת יש מס' שלם s של פוטונים, כל אחד עם $\hbar\omega$ אנרגיה. את פונקציית החלוקה של המערכת היא:

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega\beta} = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

ולכן מס' הפוטונים הממוצע הוא:

$$\langle s\rangle = \sum_s sP(s) = \frac{1}{Z}\sum_{s=0}^{\infty} s e^{-\beta s\hbar\omega} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

מכאן מגיעים להגדרה של פלנק לאנרגיה הממוצעת:

$$\langle \varepsilon\rangle = \langle s\rangle\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

מכאן, לאחר שמסכמים את כל האנרגיה של אופני התנודה השונים מגיעים לביטויים הבאים:

$$\frac{U}{V} = \frac{\hbar}{\pi^2c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} = \int u_\omega d\omega \Rightarrow \boxed{u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}}$$

חוק סטפן בולצמן: $\boxed{\frac{U}{V} = \frac{\pi^2(k_BT)^4}{15(\hbar c)^3}}$

u_ω הוא חוק הקרינה של פלנק שנותן את צפיפות האנרגיה האלקטרומגנטית ליח' נפח ותדירות.

בגבול הקלאסי, כאשר $\tau \gg \hbar\omega$ מאבדים את $\hbar$ ומקבלים את חוק Raleigh-Jeans: $\boxed{u_\omega = \frac{\tau\omega^2}{\pi^2c^3}}$

2) חוק Wien:

$$u_\omega = \frac{\hbar\omega^3/\pi^2c^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{(\beta\hbar\omega)^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\frac{\tau^3}{\hbar^2\pi^2c^3} = \frac{\tau^3}{\hbar^2\pi^2c^3} f\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right) \longrightarrow f(x) = \frac{x^3}{e^x-1}$$

השיא של u_ω נקבע לפי השיא של $f(x)$ שמתקבל (נומרית) כאשר $x \cong 2.82$.

מכאן מקבלים שהתדירות בשיא הספקטרום מקיימת: $\boxed{\hbar\omega_m \approx 2.82\tau}$

II) קיבול חום של מוצקים וקירוב Debye

1) פונונים: בדומה לחלקיקי קול, כמו שפוטונים הם חלקיקי אור - כמו בפוטונים, לפי נוסחת פלנק בכל אופן תנודה אקוסטי בעל תדירות ω יש, בממוצע, $\langle s\rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$ פונונים.

וכך, כדי לקבל את האנרגיה הטוטאלית הממוצעת בטמפ' T סוכמים את האנרגיה הממוצעת של כל אופני התנודה:

$$U = \sum_n \frac{\hbar\omega_n}{e^{\beta\hbar\omega_n}-1} = 3\times\sum_{n_x,n_y,n_z>0}\frac{\hbar\omega_n}{e^{\beta\hbar\omega_n}-1}$$

$$\Rightarrow U = \frac{3}{8}\int d^3n\, \frac{\hbar\omega_n}{e^{\beta\hbar\omega_n}-1} = \frac{3}{8}\int_0^\infty 4\pi n^2 dn\, \frac{\hbar\omega_n}{e^{\beta\hbar\omega_n}-1}$$

פקטור 3 נובע פה בגלל שלושת אופני הקיטוב השונים של גלי הקול. ובאנלוגיה למקרה האלקטרומגנטי, מקבלים עבור גלי הקול $\omega_n = \pi v n/L$, כאשר v מהירות הקול.

נשים לב שלעומת אינסוף אופני התנודה של גלי אלמ"ג, אופני התנודה האקוסטיים סופיים ושווים למספר דרגות החופש של המערכת: $3N$ עבור מוצק N-חלקיקי.

2) קירוב Debye

מניחים שהספקטרום האקוסטי ליניארי, אבל יש לו נקודת קיטעון - תדירות או וקטור גל (k) שמעליו אין עוד אופני תנודה. הקיטעון $|\vec n| = n_{max}$ עבור הגודל של $\vec n$ נקבע ע"י הדרישה שהמספר הכולל של אופני התנודה הוא $3N$ ולשם הנוחות נניח שלשלושת הקיטובים אותה מהירות v:

$$3N = \sum_{|n|=0}^{n_{max}} 1 \Rightarrow \frac{3}{8}4\pi\int_0^{n_{max}} n^2 dn = \frac{3}{8}\frac{4\pi}{3}n_{max}^3 \Rightarrow \boxed{n_{max} = \left(\frac{6N}{\pi}\right)^{1/3}}$$

באותה צורה אפשר לחשב את האנרגיה U:

$$U = \sum_n \frac{\hbar\omega_n}{e^{\beta\hbar\omega_n}-1} \Rightarrow \frac{3}{8}4\pi\int_0^{n_{max}} dn\, n^2\, \frac{\pi\hbar v n/L}{e^{\beta\pi\hbar v n/L}-1} = \frac{1}{\beta^4}\frac{3\pi}{2}\left(\frac{L}{\pi\hbar v}\right)\int_0^{x_0}\frac{x^3dx}{e^x-1}$$

$$x_0 \equiv \frac{\beta\pi\hbar v n_{max}}{L} = \frac{\pi\hbar v}{k_BT}\left(\frac{6N}{\pi V}\right)^{1/3} \equiv \frac{\Theta}{T} \qquad \boxed{\Theta \equiv \frac{\hbar v}{k_B}\left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{1/3}}$$

Θ היא טמפ' דבאי, היא קבוע אופייני של החומר וברוב המוצקים היא מסדר גודל של 100K.

כש- $T \ll \Theta$ אפשר לחשב במדויק את האינטגרל $\int_0^{x_0}\frac{x^3dx}{e^x-1}\to\int_0^{\infty}\frac{x^3dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15}$

ולקבל קירוב טוב עבור האנרגיה בטמפ' נמוכות:

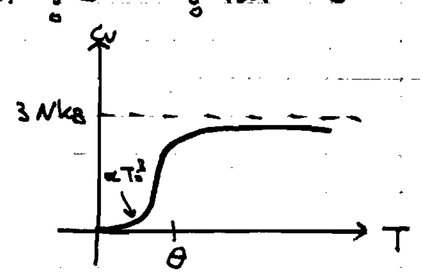
$$\boxed{U \cong \frac{3\pi^4 Nk_B}{5\Theta^3}T^4}$$

מכאן אפשר לקבל את קיבול החום בטמפ' נמוכה:

$$\boxed{C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3}$$

זה נקרא חוק דבאי T^3. כאשר $\Theta \ll T$ אז $x_0 \ll 1$ ואפשר לפתח בטיילור ולקבל: $\int_0^{x_0}\frac{x^3dx}{e^x-1} \cong \int_0^{x_0}x^2dx = \frac{x_0^3}{3}$ ולקבל את התוצאה הקלאסית המוכרת: $U \cong \frac{3\pi}{2\beta}\int_0^{n_{max}}n^2dn = \frac{\pi n_{max}^3}{2\beta} = \frac{6N}{2\beta} = 3Nk_BT$

ואז מקבלים $C_V \cong 3Nk_B$ - חוק דולונג-פטיט.



V פוטנציאל כימי והתפלגות גיבס

נעבור לדבר על מערכות עם מספר משתנה של חלקיקים. נגדיר את המושגים איתם נעבוד:

I מגע תרמי ← מגע דיפוזיוני: חלקיקים יכולים לעבור בין שתי מערכות, אבל המצבים המיקרוסקופיים המותרים של המערכות לא משתנים.

בדרך-כלל, אם יש מגע דיפוזיוני בין שתי מערכות, יש גם מגע תרמי. כדי ששתי מערכות A,B יהיו בשיווי-משקל תרמי ודיפוזיוני, מחברים אותן לאמבט חום R ודורשים:

1) שוויון טמפרטורות של שתי המערכות: $\boxed{\tau_A=\tau_B=\tau}$

2) מינימיזציה של האנרגיה החופשית של המכלול: $F_{A+B}=F_A(\tau,N_A)+F_B(\tau,N_B)=min$

כאשר $N_A+N_B=N=const$ והאנרגיות נקבעות מכך שלא משנים את המצבים המיקרוסקופיים.

מכאן מקבלים את התנאי: $\boxed{\frac{\partial F_A}{\partial N_A}-\frac{\partial F_B}{\partial N_B}=0} \Rightarrow \boxed{\mu_A=\mu_B=\mu}$

ומכאן מגיעים להגדרה של הפוטנציאל הכימי: $\boxed{\mu=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)}$

II טמפרטורה ← פוטנציאל כימי: האנרגיה הדרושה להוסיף חלקיק למערכת.

חלקיקים יעברו תמיד מפוטנציאל כימי גבוה לפוטנציאל כימי נמוך.

בבעיות מורכבות יותר, הפוטנציאל הכימי מורכב מפוטנציאל כימי אינטרינזי μ_{int} (שהוא אותו μ מהבעיה הפשוטה) ומאיבר שנובע מאנרגיה פוטנציאלית שנוספת למערכת. $\boxed{\mu_{tot}=\mu_{int}+V(r)}$

קשרים נוספים של הפוטנציאל הכימי:

1) $dF=-SdT-PdV+\mu dN \Rightarrow \boxed{\mu=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}}$

2) $dU=d(F+TS)=TdS-PdV+\mu dN \Rightarrow \boxed{\mu=\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}}$

3) $dS=\frac{1}{T}dU+\frac{P}{T}dV-\frac{\mu}{T}dN \Rightarrow \boxed{-\frac{\mu}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}}$

III אמבט חום ← אמבט חלקיקים: זוהי מערכת גדולה מאוד שיכולה לקלוט ולפלוט חלקיקים בלי שינוי בפוטנציאל הכימי שלה.

התפלגות גיבס

בדומה להתפלגות בולצמן, התפלגות גיבס מחשבת את ההסתברות שמערכת H תימצא במצב מיקרוסקופי (רב-חלקיקי) בעל, בה, N חלקיקים ואנרגיה $\varepsilon_\Delta(N)$. בהתפלגות בולצמן אמרנו $P(\Delta)=\frac{1}{Z}e^{-\varepsilon_\Delta\beta}$ כאשר Z היתה פונקצית החלוקה הקנונית $Z=\sum_\Delta g(\varepsilon_\Delta)e^{-\varepsilon_\Delta\beta}$ ו-$g(\varepsilon_\Delta)$ הניוון של אותה רמת אנרגיה Δ. בצורה דומה מקבלים שהתפלגות גיבס תלויה גם בפוטנציאל הכימי ומוגדרת:

$$\boxed{P(N,\varepsilon_\Delta(N))=\frac{1}{Z(\mu,\tau)}e^{[\beta(\mu N-\varepsilon_\Delta(N))]}}$$

ו-$Z(\mu,\tau)$ הוא פונקצית החלוקה הגרנד-קאנונית:

$$\boxed{Z(\mu,\tau)\equiv\sum_N\sum_\Delta e^{\beta(\mu N-\varepsilon_\Delta)}}$$

ונהוג לסמן את האקטיביות המוחלטת:

$$\boxed{\lambda\equiv e^{\beta\mu}}$$

בעזרת התפלגות גמא ו-Z אפשר לחשב את מס' החלקיקים הממוצע $\langle N\rangle$ ואת האנרגיה הממוצעת:

מס' חלקיקים ממוצע: $\boxed{\langle N\rangle = \sum_N \sum_a N P(N,\varepsilon_a) = \tau \frac{\partial}{\partial\mu}\log Z(\mu,\tau)}$

אנרגיה ממוצעת: $\boxed{\langle U\rangle = \left(\frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu} - \frac{\partial}{\partial\beta}\right)\log Z(\mu,\tau)}$

IV אנרגיה חופשית של הלמהולץ F ← פוטנציאל (תרמודינמי) גרנד-קנוני Φ

עבור מערכת H במגע עם אמבט חום וחלקיקים R: $\boxed{\Phi \equiv U - \tau\sigma - \mu N = F - \mu N}$

כאשר τ,μ הם הפרמטרים של האמבט.

$\frac{\Phi}{\tau}$ מינימלית כשהמערכת המשולבת $H+R$ נמצאת בקונפיגורציה המסתברת ביותר שלה, כלומר בשיווי משקל. זה מוביל שוב לתנאים של השוואת טמפרטורות ופוטנציאלים כימיים.

מההגדרה של Φ מקבלים את הנגזרות החלקיות: $d\Phi = -\sigma d\tau - p dV - N d\mu$

$$\Rightarrow \boxed{\sigma = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\tau}\right)_{V,\mu}} \; ; \; \boxed{p = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{\tau,\mu}} \; ; \; \boxed{N = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{\tau,V}}$$

הקשר בין Z לבין Φ

1. $F(\tau,N) = -\tau\log Z_N$

2. $Z(\tau,\mu) = \sum_N\sum_a e^{\beta(\mu N-\varepsilon_a)} = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_N =$
$$= \sum_N e^{\beta\mu N} e^{-\beta F(\tau,N)} = \sum_N e^{-\beta\Phi(\tau,\mu,N)} \cong e^{-\beta\Phi(\tau,\mu)}$$

3. $\Rightarrow \boxed{\Phi = -\tau\log Z(\tau,\mu)}$

את הרוחב של ההתפלגות של N אפשר לקבל כך:

4. $\boxed{\langle\Delta N^2\rangle = \tau\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{\tau,V}}$

VI גז אידיאלי קוונטי

מדובר על מערכת של חלקיקים זהים שאין ביניהם כל אינטראקציה. החלקיקים מתחלקים לשני סוגים:

1) בוזונים - מתאפיינים בספין שלם, ואין הגבלה על מספר החלקיקים שיכולים לאכלס מצב חד-חלקיקי מסוים. לדוגמה - פוטונים, פונונים, פיונים ועוד.

2) פרמיונים - מתאפיינים בספין חצי-שלם. וחל עליהם חוק האיסור של פאולי - שני פרמיונים לא יכולים לאכלס את אותו המצב החד-חלקיקי. לדוגמה, אלקטרונים, פרוטונים וכו'.

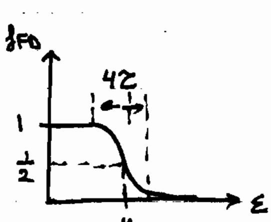
- חלקיקים מורכבים הם פרמיונים או בוזונים בהתאם למספר הפרמיונים שמרכיבים אותם:

זוגי = בוזון ; אי-זוגי = פרמיון.

I התפלגות פרמי-דירק

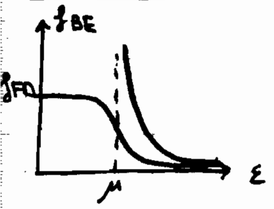
$$\boxed{f_{FD}(\varepsilon,\mu,\beta) = \frac{1}{1+e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} = \langle N\rangle}$$

מתארת את האכלוס הממוצע של מערכת פרמיונים בעלי אנרגיה ε, במגע תרמי/דיפוזיוני עם אמבט חום/חלקיקים בטמפ' β ופוטנציאל כימי μ.



נשים לב: $f_{FD}(\mu) = \frac{1}{2}$. זה עבור $\tau>0$. ב-$\tau=0$ מקבלים פונ' מדרגה מושלמת.

$$\boxed{f_{BE}(\varepsilon,\mu,\beta) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}}$$



II הִתפלגות בוזה-איינשטיין

מתארת את האכלוס הממוצע של בוזונים.

באנרגיות גבוהות וטמפ' גבוהות שתי הפונקציות מקבלות את אותה הצורה - התנהגות שמתאימה להתפלגות בולצמן. כך, בעצם, הגבול הקלאסי שמחזיר אותנו לגז האידיאלי הקלאסי.

-עבור שתי ההתפלגויות אפשר לחשב אנרגיה ממוצעת בקלות:

$$\boxed{\langle E\rangle = \varepsilon\langle N\rangle}$$

III גדלים אופייניים לגז אידיאלי קוונטי חד-אטומי

צפיפות קוונטית:

1) $n_Q = \cancel{\left(\frac{\beta\varepsilon}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}} = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$

האנרגיה החופשית של הלמהולץ:

2) $F = N\tau\left[\log\left(\frac{n}{n_Q}\right)-1\right] \; ; \; n = \frac{N}{V}$

הפוטנציאל הכימי:

3) $\mu = \tau\log\left(\frac{n}{n_Q}\right)$

פונקציית החלוקה החד-חלקיקית:

4) $Z_1 = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$

האנרגיה הממוצעת (בדומה לקלאסי):

5) $U = \langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^N = \frac{3}{2}N\tau$

הלחץ (בדומה לקלאסי):

6) $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau,N} = \frac{N\tau}{V}$

האנטרופיה (סאקור-טטרודה):

7) $\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial\tau}\right)_{V,N} = N\left[\log\left(\frac{n_Q}{n}\right)+\frac{5}{2}\right]$

קיבול החום בנפח קבוע:

8) $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}Nk_B$

קיבול החום בלחץ קבוע: $C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,N} + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = C_V + \frac{PV}{T} = C_V + Nk_B = \frac{5}{2}Nk_B$

IV גדלים אופייניים לגז אידיאלי קוונטי רב-חלקיקי

ההבדל הגס' הוא שעכשיו האנרגיה ε מורכבת מאנרגיית ההעתקה ε_n והאנרגיה של דרגות החופש הנוספות (רוטציות, ויברציות): ε_{int}. $\varepsilon = \varepsilon_n + \varepsilon_{int}$. אנחנו פועלים במשטר הקלאסי, שבו האכלוס המקסימלי של כל מצב חד-חלקיקי הוא 1. ולכן פונקציית החלוקה היא:

$$Z = 1 + e^{\beta\mu}\sum_{int} e^{-\beta(\varepsilon_n+\varepsilon_{int})} = 1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon_n}\sum_{int} e^{-\beta\varepsilon_{int}} = 1 + \lambda Z_{int}\, e^{-\beta\varepsilon_n}$$

ולכן ההסתברות לאכלוס היא:

$$P(\varepsilon_n) = \frac{\lambda Z_{int}\, e^{-\beta\varepsilon_n}}{1+\lambda Z_{int}\, e^{-\beta\varepsilon_n}} \cong \lambda Z_{int}\, e^{-\beta\varepsilon_n} \ll 1$$

ולכן מספר החלקיקים הכולל:

$$N = \lambda Z_{int}\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = \lambda Z_{int} Z_1 = \lambda Z_{int} V n_Q$$

ומכאן λ מקבל תיקון למקרה החד-אטומי:

$$\Rightarrow \lambda = \frac{N}{V}\frac{1}{n_Q Z_{int}} = \frac{n}{n_Q Z_{int}}$$

$$\Rightarrow \mu = \tau\log\lambda = \tau\left[\ln\left(\frac{n}{n_Q}\right) - \log Z_{int}\right] = \mu_{mono} + \mu_{int}$$

$$F = F_{mono} + N\tau\log Z_{int}$$

$$\sigma = \sigma_{mono} - \left(\frac{\partial F_{int}}{\partial\tau}\right)_V$$

$$C_V = C_{V\,mono} + T\frac{\partial S_{int}}{\partial T}$$

$$P = P_{mono} = \frac{N\tau}{V}$$

V תהליכים בגז אידיאלי קוונטי

1) התפשטות איזותרמית הפיכה $V_1 \to V_2$

בהתפשטות נפחית בטמפ' קבועה האנטרופיה תגדל: $\sigma = N\log V + const$

כי הגז, כי בנפח גדול יותר יש יותר מצבים זמינים: $\Rightarrow (\sigma_2-\sigma_1) = N\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

העבודה שהמערכת עושה: $W_{by} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2}\frac{N\tau}{V}dV = N\tau\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \tau\Delta\sigma$

האנרגיה הפנימית $U=\frac{3}{2}N\tau$ לא משתנה: $\Delta U = W+Q = 0 \Rightarrow Q = -W_{on} = W_{by} = \tau\Delta\sigma$

2) התפשטות איזנטרופית הפיכה (אין זרימת חום)

באופן כללי, עבור גז אידיאלי חד-אטומי ללא דרגות חופש פנימיות: $\sigma(\tau,V) = N(\log\tau^{3/2} + \log V + const)$

כיוון שאין זרימת חום האנטרופיה נשארת קבועה, ולכן: $\log(\tau^{3/2}\cdot V) = const \Rightarrow \tau^{3/2}V = const$

מכאן, במשתנים אחרים שונים, מגיעים לקשר המוכר: $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = const$

$$PV^\gamma = const \Rightarrow \tau V^{\gamma-1} = const \; ; \; \tau^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}\frac{1}{P} = const$$

3) התפשטות חופשית לתוך חלל ריק $V_1\to V_2$

המערכת לא בשיווי משקל, ולכן התהליך בלתי-הפיך. בגז אידיאלי לגידול באנטרופיה: $\Delta\sigma = N\log\frac{V_2}{V_1} > 0$

אין עבודה ואין זרימת חום: $Q=W=0 \Rightarrow \Delta U = 0$

בגז אידיאלי ← אין שינוי בטמפ'. בגז לא אידיאלי ← ירידה בטמפ'.

4) ערבוב הפיך של שני גזים שונים

לוקחים שני גזים שלא מתרכבים בכלל זה, למשל הגזים האצילים He ו-Ar ומכניסים אותם בשתי תיבות בעלות דפנות דיפוזיביות. אם שתי התיבות האלה מאחדים, בתהליך קוואזי-סטטי, לתיבה אחת. נניח ששתי התיבות היו בנפח V, כך שלתיבה המאוחדת גם יש נפח V. לפני האיחוד קל להגדיר לכל גז את האנרגיה החופשית שלו:

$$F_{He} = -k_BT\log\frac{Z_{He}}{N_{He}!} \quad , \quad F_{Ar} = -k_BT\log\frac{Z_{Ar}}{N_{Ar}!}$$

אחרי האיחוד, פונקציית החלוקה הקנונית תהיה מכפלה של שתי הפונקציות המקוריות (כי אין אינטראקציה): $Z_{tot} \approx \frac{Z_{He}}{N_{He}!}\frac{Z_{Ar}}{N_{Ar}!}$

ולכן נקבל שהאנרגיה החופשית הכוללת היא סכום האנרגיות: $\boxed{F_{tot} = F_{He}+F_{Ar}}$

ומכאן מגיעים ישירות לכך ש: $P_{tot} = P_{He}+P_{Ar}$, $\sigma_{tot} = \sigma_{He}+\sigma_{Ar}$, $U_{tot} = U_{He}+U_{Ar}$

מה שאומר ש-σ_{tot} לא השתנה בתהליך, כך שזהו תהליך הפיך, מה שאומר שלא היתה זרימת חום, וכיוון שגם $\Delta U=0$, מקבלים ש-$\Delta T=0$, ויותר מכך - שלא הוצאה עבודה.

5) ערבוב בלתי-הפיך של גזים שונים

מסתכלים על אותה קונפיגורציה כמו בסעיף הקודם, אבל הפעם התהליך הוא לא קוואזי-סטטי. מה זה אומר? בסעיף הקודם בסוף התהליך הנפח של כל גז נשאר V כמו בתחילת התהליך. הפעם, כיוון שהתהליך מהיר, כבר בתחילתו כל גז יכול לתפוס נפח של 2V, ולכן: $F(T,2V,N_{He},N_{Ar}) = F_{He}(T,2V,N_{He}) + F_{Ar}(T,2V,N_{Ar}) =$

$$= F_{He}(V) - k_B T N_{He} \log 2 + F_{Ar}(V) - k_B T N_{Ar} \log(2)$$

ולכן הפעם כן מקבלים גידול באנטרופיה: $\Delta S = (N_{He}+N_{Ar})\log 2 = N_{tot} \log 2$

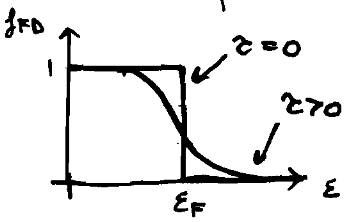
האנטרופיה גדלה כיוון שהנפח גדל - לכל גז יש עכשיו יותר מצבים מיקרו' זמינים.
עם זאת, האנרגיה הטוטלית לא משתנה ולא נעשתה עבודה על המערכת, כך שלא הייתה הכנסת חום $\Leftarrow$ לא היה שינוי טמפ'. לכן אנטרופית הסביבה לא גדלה, אבל אנטרופית המערכת - כן.

$\boxed{VII}$ גזים קוונטים מנוונים

בגז אידיאלי קוונטי עסקנו במשטר קלאסי, שבו התנאי הבסיסי היה שהאכלוס הממוצע של המצב החד-חלקיקי קטן מאוד מ-1, כלומר: $f_{FD}(\varepsilon), f_{BE}(\varepsilon) \ll 1$. במקרה הזה ניתן להראות שצפיפות הגז n קטנה מאוד מהצפיפות הקוונטית $n \ll n_Q$.
גז קוונטי מנוון הוא גז שבו האכלוס הממוצע של המצב החד-חלקיקי איננו קטן מאוד מ-1, וזה קורה כאשר $n \not\ll n_Q$. בגז קוונטי מנוון, לכן, יש הבדל גדול בין גז פרמיונים לבין גז בוזונים.

$\boxed{I}$ גז פרמיונים מנוון

נסתכל על התפלגות פרמי-דיראק; בצפיפות, כאשר $\tau \to 0$, מקבלים פונקציית מדרגה:



כאשר $\tau=0$ מקבלים שכל המצבים מאוכלסים, עד לאנרגיה מקסימלית שנקראת אנרגיית פרמי ε_F. מעל אנרגיה זו כל המצבים ריקים.

המצב בעל האנרגיה ε_F הוא מצב היסוד של המערכת הרב-חלקיקית ואז הפוטנציאל הכימי מקבל את הערך $\mu_0 = \varepsilon_F$. נחשב את אנרגיית פרמי:

1) נזכור שהאנרגיות העצמיות של מערכת קוונטית תלת-מימדית פשוטה (כמו חלקיק בקופסא) הן: $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2} n^2$, $n = \sqrt{n_x^2+n_y^2+n_z^2}$, L - אורך התיבה

אם כך, אנרגיית פרמי תוגדר: $\boxed{\varepsilon_F \equiv \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2} n_F^2}$

2) n_F הוא בעצם רדיוס של כדור במרחב הוקטורים של n, שמכיל את כל הנקודות החיוביות (כי $n_x,n_y,n_z>0$) שמייצגות מצבים חד-חלקיקיים מאוכלסים. מספר המצבים בתוך הכדור הזה (שנקרא הכדור של פרמי) שווה למס' הכולל של החלקיקים N, ולכן:

$$N=\underbrace{2}_{\text{ספין}}\cdot\underbrace{\frac{1}{8}}_{(n_x,n_y,n_z>0)}\cdot\frac{4\pi}{3}n_F^3 \quad\Rightarrow\quad \boxed{n_F=\left(\frac{3N}{\pi}\right)^{1/3}} \quad\Rightarrow\quad \boxed{\varepsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3}}$$

3) מכאן אפשר לקבל את האנרגיה הכוללית (בטמפ' $\tau=0$):

$$U(\tau=0)\equiv U_0=\overset{\text{ספין}}{2}\sum_{|n|<n_F}\varepsilon_n=2\cdot\frac{1}{8}\cdot4\pi\int_0^{n_F}n^2dn\,\varepsilon_n=\frac{\pi^3}{10m}\left(\frac{\hbar}{L}\right)^2 n_F^5=\frac{3}{5}N\varepsilon_F$$

מה שאומר שהאנרגיה תלויה לא רק ב-τ, אלא גם ב-n.

אפשר גם לחשב את הלחץ P_0, כיוון ש-U_0 לא תלוי ב-σ או ב-τ:

$$P_0=-\left(\frac{\partial U_0}{\partial V}\right)_N=\frac{2}{3}\frac{U_0}{V}=\frac{2}{5}n\varepsilon_F$$

II צפיפות המצבים החד-חלקיקיים

נגדיר את פונקצית החלוקה $g(\varepsilon)$ לפי פונקציה של צפיפות מצבים: $g(\varepsilon)\equiv\int_{-\infty}^{\varepsilon}D(\varepsilon)\,d\varepsilon$

כלומר, המספר הטוטלי של מצבים חד-חלקיקיים עם אנרגיה $\leq\varepsilon$.

מה שאומר, בעצם, ש: $\boxed{D(\varepsilon)=\frac{d}{d\varepsilon}g(\varepsilon)}$

1) כדי לחשב את $D(\varepsilon)$ צריך קודם לחשב את $g(\varepsilon)$ ואז לגזור.

2) את $g(\varepsilon)$ מחשבים בעזרת $n(\varepsilon)$, כמו שעשינו באנרגיית פרמי. $n(\varepsilon)$ הוא בעצם רדיוס, שנקבע לפי מספר המימדים במערכת, וקיים הקשר הקוונטי לאנרגיה: $n(\varepsilon)=\frac{L}{\pi}\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{1/2}$

לכן, ב-3D למשל:

$$g(\varepsilon)=\underbrace{2}_{\text{ספין}}\cdot\underbrace{\frac{1}{8}}_{\text{שמינית כדור חיובית}}\cdot\overbrace{\frac{4\pi}{3}\underbrace{[n(\varepsilon)]}_{\text{רדיוס}}{}^3}^{\text{נפח כדור}}=\frac{\pi}{3}\left(\frac{L}{\pi}\right)^3\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2}=\frac{V(2m\varepsilon)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}$$

3) ואז גוזרים את $g(\varepsilon)$:

$$D(\varepsilon)=g'(\varepsilon)=\frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\varepsilon^{1/2}=\frac{3}{2}\frac{g(\varepsilon)}{\varepsilon}$$

*) נסכם עבור 1-3 מימדים:

תמיד: $n(\varepsilon)=\frac{L}{\pi}\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{1/2}$

$$3D:\quad g(\varepsilon)=2\cdot\frac{1}{8}\cdot\frac{4\pi}{3}[n(\varepsilon)]^3$$

$$2D:\quad g(\varepsilon)=2\cdot\frac{1}{4}\cdot\pi[n(\varepsilon)]^2$$

$$1D:\quad g(\varepsilon)=2\cdot\frac{1}{2}\cdot n(\varepsilon)$$

- בעזרת $D(\varepsilon)$ אפשר לחשב גדלים נוספים:

$$\boxed{N=\int d\varepsilon\, D(\varepsilon)f_{FD}(\varepsilon)}$$

$$\boxed{U=\int d\varepsilon\,\varepsilon D(\varepsilon)f_{FD}(\varepsilon)}$$

- נשים לב שב-3D הגענו לתוצאה $D(\varepsilon)=\frac{3}{2}\frac{g(\varepsilon)}{\varepsilon}$. עבור ε_F נקבל:

$$\boxed{D(\varepsilon_F)=\frac{3}{2}\frac{N}{\varepsilon_F}}$$

- נחשב גם את הפוטנציאל הגרנד-קנוני:

פרמיונים

$$\boxed{\Phi=\mp\tau\int d\varepsilon\,D(\varepsilon)\log\left[1\pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right]}$$

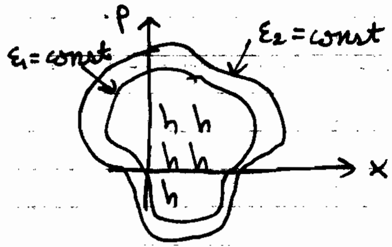
בוזונים

וקיים גם קשר פשוט עבור הלחץ:

$$\boxed{P=-\frac{\Phi}{V}}$$

- ## שיטה נוספת לחישוב $D(\varepsilon)$

אפשר לחשב את $D(\varepsilon)$ גם בעזרת מרחב הפאזות הסמי-קלאסי p-x. במרחב הזה כל ריבוע $dp\,dx$ הוא בעל שטח $h=2\pi\hbar$ וכל ריבוע כזה מייצג מצב קוונטי אחד.



צפיפות המצבים במרחב הזה היא $\frac{1}{h}=\frac{1}{2\pi\hbar}$

אם יוצאים מהם המשטחים שווי האנרגיה במרחב הפאזה (ε_1 למשל), אז אפשר לתרגם את הצפיפות הבסיסית $\frac{1}{h}$

לצפיפות מצבים ליח' אנרגיה. לפי זה, מס' המצבים הקוונטיים

בתוך (למשל) נפח הוא $\frac{1}{h^3}d^3x\,d^3p$. עבור חלקיק חופשי בתוך קופסה האנרגיה היא $H=\frac{p^2}{2m}$

ולא תלויה ב-x. לכן, d^3x נותן את הנפח V. את d^3p נהוג להעביר למרחב של k

(מס' הגל) שקשור ל-p לפי ההנחה של דה-ברולי: $\boxed{p=k\hbar}$

ולכן, $\frac{1}{h^3}d^3x\,d^3p=\frac{V}{h^3}d^3p=\frac{V}{(2\pi)^3}d^3k$; ואת k מקשרים לאנרגיה: $\varepsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$

ואז מגיעים ל-D:

$$D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{V}{(2\pi)^3}\frac{d^3k}{d\varepsilon}d\varepsilon=\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2\frac{dk}{d\varepsilon}d\varepsilon=\frac{Vmk}{2\pi^2\hbar^2}d\varepsilon=$$

$$=\frac{V(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}}{4\pi^2\hbar^3}d\varepsilon=\left[\begin{array}{c}\text{התחשבות}\\\text{בספין}\end{array}\right]=\frac{V(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}}{2\pi^2\hbar^3}d\varepsilon$$

נשים לב שיש פה חוקיות כללית מאוד לכל מס' מימדים שנרצה:

$$\boxed{\begin{array}{l}D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{V}{(2\pi)^N}\frac{d^Nk}{d\varepsilon}d\varepsilon\\ \varepsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{\hbar^2k^2}{2m}\end{array}}$$

כאשר N מס' המימדים.

כמו כן, נשים לב שצורת המיכל בו נמצא החלקיק לא חשובה, <u>רק הנפח הכולל חשוב</u>.

- ## חזרה לפוטנציאל הגרנד-קנוני

קצת מיהרתי כשרשמתי אותו בעמוד הקודם...

קודם נכתוב את פונקצית החלוקה של מערכת רב-חלקיקית:

$$Z(\beta,\mu)=\sum_{n_1,n_2}e^{-\beta[(n_1\varepsilon_1+n_2\varepsilon_2+\dots)-\mu(n_1+n_2+\dots)]}=\prod_s\sum_{n_s}e^{-\beta n_s(\varepsilon_s-\mu)}$$

את הסכום הזה, משום מה, אפשר להפוך לסכום הפשוט יותר:

$$\boxed{Z(\beta,\mu)=\prod_s Z_s(\beta,\mu)\quad,\quad Z_s(\beta,\mu)=\sum_n e^{-\beta n(\varepsilon_s-\mu)}}$$

מפה מגיעים לפוטנציאל הגרנד-קנוני:

$$\Phi(\tau,V,\mu)=-\tau\log Z=-\tau\sum_s\log Z_s$$

$$\boxed{\Phi(\tau,V,\mu)=\mp\tau\int d\varepsilon\,D(\varepsilon)\log\left[1\pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right]}$$

$$\boxed{P=-\frac{\Phi}{V}}$$

ומכאן משתמש לקשרים הנחמדים עבור הלחץ ועבור האנטרופיה:

$$\boxed{\sigma_F=-\int d\varepsilon\,D(\varepsilon)\left[f_{FD}\log(f_{FD})+(1-f_{FD})\log(1-f_{FD})\right]}$$

מהקשר עבור σ_F רואים שכאשר $\tau\ll\varepsilon_F$ חשובה רק צפיפות המצבים ברמת פרמי $D(\varepsilon_F)$

וכאשר $\tau=0$ ו-f_{FD} פונקצית מדרגה מקבלים $\sigma_F(\tau=0)=0$.

- **קבול החום של גז אידיאלי פרמיוני מנוון ($\tau \ll \epsilon_F$)**

את החישוב המלא (והמעיק) ניתן למצוא בעמ' 51-52 בספר של פרופ' גרבמן.

אני אסתפק בערך : $\boxed{C_V = k_B \frac{\pi^2}{3} \tau D(\mu)\left[1+O\left(\frac{\tau^2}{\mu^2}\right)\right] = k_B \frac{\pi^2}{3} \tau D(\epsilon_F)\left[1+O\left(\frac{\tau^2}{\epsilon_F^2}\right)\right]}$

III גז בוזונים מנוון - התעבות בוזה-איינשטיין

נזכור שעל בוזונים לא חל חוק האיסור של פאולי, ולכן באותה רמת אנרגיה יכולים להימצא כמה חלקיקים שרק בא לנו. מסתבר שבטמפרטורות מאוד נמוכות, בהן $\tau \to 0$ כל החלקיקים יורדים לרמת היסוד של המערכת. נסביר:

1) נזכור ש- $f_{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}-1}$, רק שברמת היסוד $\epsilon=0$ μ חייב להיות שלילי, אחרת נקבל $f_{BE}<0$ וזה לא הגיוני (אכלוס ממוצע חייב להיות ≥ 0).

2) נזכור גם ש- $N=\int d\epsilon\, D(\epsilon) f_{BE}(\epsilon)$. נסתכל על מערכת בעלת ספין 0, ואז $D(\epsilon)$ תהיה: $D(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}}{\hbar^3}$. זה יתן לנו פונקציה N שמתאפסת ברמת היסוד $\epsilon=0$:

$$N = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}-1}$$

מה שאומר שבמצבים כאלה, כאשר $\mu=0$, אין חלקיקים ברמת היסוד.

3) את מס' החלקיקים ברמת היסוד, כאשר $\mu \neq 0$, נחשב בנפרד (כאשר נשאיף $\mu \to 0^-$):

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu}-1} \cong [e^{-\beta\mu} \ll 1] \cong -\frac{1}{\beta\mu}$$

4) את מס' החלקיקים שלא ברמת היסוד נסמן N_e ונחשב אותו כאשר $\mu \to 0^-$:

$$N_e = \lim_{\mu \to 0^-} \int_0^\infty d\epsilon\, f_{BE}(\epsilon) D(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta\epsilon}-1} = [x=\beta\epsilon] =$$

$$= \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \tau^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x-1} \cong 2.612\, n_Q$$

נשים לב ש- N_e תלוי באופן ישיר ב- $\tau^{3/2}$.

5) מס' החלקיקים הכולל הוא $N=N_0+N_e$. נשים לב שכאשר $\tau \to 0$ N_e שואף לאפס הרבה יותר מהר מ- N_0 (בגלל ש- $\tau^{3/2} < \tau$) ולכן תהיה טמפ' קריטית T_c שאחריה (כלומר, מתחתיה) כל החלקיקים ירדו לרמת היסוד ואז $N_0 \to N$.

הערך של T_c נקבע לפי $n=n_e(\tau_c)$, כאשר $n_e(\tau_c) \cong 2.612\, n_Q(\tau_c)$, ולכן:

$$T_c = k_B \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{n}{2.612}\right)^{2/3}$$

VIII תרמודינמיקה

I 4 חוקי התרמודינמיקה

<u>חוק ה-0</u>: אם שתי מערכות A,B נמצאות בשיווי משקל, וגם B,C נמצאות בשיווי משקל, אזי גם A,C נמצאות בשיווי משקל.

<u>החוק ה-1</u>: חום הוא הצורה שבה מועברת אנרגיה ללא ביצוע עבודה או מעבר של חומר, כלומר כתוצאה של מגע תרמי. בכל תהליך מתקיים: $\boxed{dU = dW + dQ}$

<u>החוק ה-2</u>: בתהליך כלשהו שמתרחש במערכת סגורה, <u>האנטרופיה יכולה רק לגדול</u>.

<u>החוק ה-3</u>: כאשר $\tau \to 0$, אזי $\log g_0 \to \sigma$, כאשר g_0 היא פונקצית הריבוי של מצב היסוד הקוונטי של המערכת:

$$g_0 = \sum_{s,\varepsilon_s=0} 1 = \lim_{\tau \to 0} \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} = Z(\tau=0)$$

II תהליכים הפיכים ולא-הפיכים

1) <u>תהליך הפיך</u>: הינו תהליך שניתן להפוך את כיוונו ע"י שינוי אינפיניטסימלי של התנאים החיצוניים. תנאי הכרחי (אך לא מספיק) הוא שהתהליך יהיה קוואזי-סטטי - כלומר שבכל שלב של התהליך המערכת תהיה בשיווי משקל.

עבור תהליך הפיך מתקיים: $\boxed{dW = -PdV} \Rightarrow \boxed{dQ = dU + PdV = \tau d\sigma}$

דוגמה לתהליך הפיך הוא תהליך אדיאבטי שבו אין הכנסת חום, ולכן גם אין שינוי באנטרופיה.

2) <u>תהליך לא-הפיך</u>: בתהליך לא-הפיך תמיד יחול גידול באנטרופיה, ללא קשר להכנסת חום. למעשה, בתהליך לא-הפיך צריך להכניס פחות חום לתוך המערכת, כי חלק מהגידול באנטרופיה נובע מייצור של אנטרופיה חדשה. מצד שני, צריך להשקיע יותר עבודה במערכת, כי חלק מהעבודה היא דיסיפטיבית (כדי להתגבר על חיכוך/צמיגות/התנגדות חשמלית).

תהליך לא-הפיך יכול גם להיות תהליך מהיר (לא קוואזי-סטטי), או תהליך של הולכת חום בין שני גופים בטמפרטורות שונות: $d\sigma_{tot} = d\sigma_1 + d\sigma_2 = dQ_1\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}\right) > 0$

III פוטנציאלים תרמודינמיים

בנוסף לפוטנציאלים שכבר הכרנו $[U(\sigma,V,N),\ F(\tau,V,N),\ \Phi(\tau,V,\mu)]$ נכיר עכשיו שני פוטנציאלים נוספים: האנתלפיה $H(\sigma,P,N)$ והאנרגיה החופשית של גיבס $G(\tau,P,N)$:

1) <u>אנתלפיה H</u>

נתחיל מכך שנציין שבתהליך הפיך, במגע עם אמבט חום τ, מתקיים:

$$dW = dU - dQ = dU - \tau d\sigma = d(U - \tau\sigma) = dF$$

ואם התהליך לא הפיך, אזי יתקיים $dW \geq dF$. עכשיו, אם התהליך בוצע בלחץ קבוע, בגלל <u>מגע מכני</u> (הסבר בהמשך) עם אמבט לחץ P, אז חלק מהעבודה תהיה התפשטות נגד

לכל האמור). העבודה הזאת לא מועילה, כי אי אפשר לנצל אותה. נגדיר את יתר העבודה "עבודה אפקטיבית" W', ואז מתקיים:

$$dW' = dW - (-PdV) = dW + d(PV) = dU - dQ + d(PV) \equiv dH - dQ$$

מתוך הקשר הנ"ל נגדיר את האנתלפיה:

$$\boxed{H \equiv U + PV}$$

ואת הדיפרנציאל שלה:

$$\boxed{dH = TdS + VdP + \mu dN}$$

נשים לב שבלחץ ו-N קבועים, השינוי באנתלפיה הוא בעצם החום שמוכנס למערכת בתהליך הפיך:

$$(dH)_{P,N} = TdS = dQ_{eq}$$

זה אומר שאפשר למדוד את האנתלפיה של מערכת, בתנאי שמכניסים בתהליך הפיך ובלחץ קבוע:

$$H(T,P,N) - H(T_0,P,N) = (Q)_{P,N} = \int_{T_0}^{T} T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} dT = \int_{T_0}^{T} C_P(T)\,dT$$

זה גם אומר שמצאנו הגדרה נוספת ל-C_P:

$$\boxed{C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N}}$$

2) <u>האנרגיה החופשית של גיבס G</u>

נמשיך לעבוד על התהליך מהסעיף הקודם. נניח שהוא מבוצע ב-T,P קבועים:

$$dW' = dF - (-PdV) = dF + d(PV) = d(U - \tau\sigma + PV) \equiv dG$$

אז נגדיר את <u>האנרגיה החופשית של גיבס</u>:

$$\boxed{G \equiv U - \tau\sigma + PV}$$

הדיפרנציאל בהנחה שיש רק סוג אחד של חלקיקים במערכת:

$$\boxed{dG = -\sigma d\tau + VdP + \mu dN}$$

בהנחה שבמערכת חלקיקים מסוגים שונים:

$$\boxed{dG = -\sigma d\tau + VdP + \sum_i \mu_i dN_i}$$

נשים לב למס' תכונות מעניינות:

א) כיוון ש-G,N אקסטנסיביים ואילו τ,P אינטנסיביים:

$$G(\tau,P,N) = N\,G(\tau,P,1)$$

ולכן ניתן לרשום:

$$\boxed{\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau,P} = \frac{G}{N} = \mu(T,P)}$$

כלומר, במערכת עם סוג אחד בלבד של חלקיקים, הפוטנציאל הכימי שווה לאנרגיית גיבס פר חלקיק, והוא תלוי רק במשתנים האינטנסיביים T,P.

ב) במערכת של מס' סוגי חלקיקים לכל סוג יש פוטנציאל כימי משלו: $\boxed{\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P}}$

ג) עבור מערכת H הנמצאת במגע עם אמבט חום ולחץ R, G/τ יהיה מינימלי במצב של שיווי משקל.

3) <u>מגע מכני</u>: שתי מערכות נמצאות במגע מכני כשהן יכולות <u>להחליף</u> ביניהן נפח, כלומר כשהנפח של מערכת אחת יכול לגדול על חשבון הנפח של השנייה.

4) נגדיר שלושה פוטנציאלים נוספים:

$$\Psi(S,V,\mu) \equiv U - \mu N \Rightarrow d\Psi = TdS - PdV - Nd\mu$$

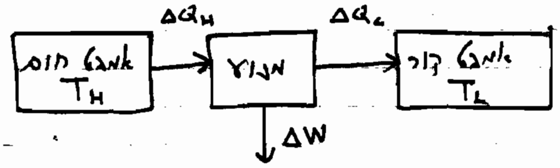
$$\Omega(S,P,\mu) \equiv H - \mu N \Rightarrow d\Omega = TdS + VdP - Nd\mu$$

$$\Theta(T,P,\mu) \equiv G - \mu N \equiv 0$$

IV מנועים

מנוע הם בעצם תהליכים מעגליים שהופכים במידות מסוימות של חום לעבודה, או ההיפך.

1) מנוע חום



מנוע חום קולט חום ממקור אחד בטמפ' T_H, הופך חלק ממנו לעבודה ΔW ופולט את השאר למקור אחר בטמפ' T_L. בכל מנוע רק חלק מהחום הופך לעבודה.

לכל מנוע יש מקדם יעילות שמוגדר:

$$\boxed{\eta \equiv \frac{\text{תועלת}}{\text{השקעה}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_H}}$$

אם התהליך של המנוע הוא תהליך הפיך, לא יהיה שינוי באנטרופיה של המערכת כולה, ולכן האנטרופיה $\frac{Q_H}{T_H}$ שיורדת מאמבט החום תהיה שווה לאנטרופיה $\frac{Q_L}{T_L}$ שנוספת לאמבט הקור, כך שנקבל:

$$-W = Q_H - Q_L \Leftarrow 0 = \Delta U = Q_H - Q_L + W \Leftarrow \frac{Q_L}{T_L} = \frac{Q_H}{T_H}$$

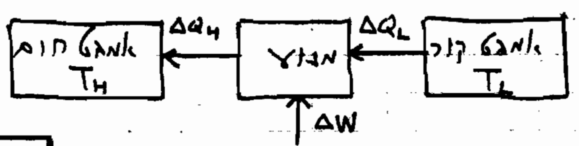
כאשר W היא העבודה של הסביבה על המערכת. מכאן נקבל את היעילות של מנוע הפיך, שהיא היעילות המירבית של מנוע חום, ונקראת יעילות קרנו:

$$\boxed{\eta_c = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H}}$$

עבור תהליכים לא-הפיכים, בהם האנטרופיה גדלה; היעילות תהיה קטנה יותר, היות והמערכת צריכה לפלוט יותר חום לאמבט הקור:

$$\boxed{\eta \le \eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} < 1}$$

2) מקרר



זה בעצם מנוע חום הפוך.

יעילות המקרר נמדדת ע"י מקדם הביצוע/מקדם הקירור:

$$\boxed{\gamma \equiv \frac{Q_L}{W}}$$

במקרר הפיך מקבלים מקבלים יעילות מקסימלית:

$$\boxed{\gamma_c = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{T_L}{T_H - T_L}}$$

במקרר בלתי-הפיך האנטרופיה גדלה, ולכן:

$$\boxed{\gamma \le \gamma_c}$$

אפשר להסתכל לא רק על יעילות קירור האמבט הקר, אלא גם על יעילות חימום האמבט החם (למשל, כשמשתמשים במזגן כדי לחמם חדר), ואז:

$$\boxed{\omega \equiv \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L}}$$

3) תהליכים תרמודינמיים

התהליכים הבאים חשובים באופן כללי, וגם יעזרו בניתוח מנועים למיניהם:

א) תהליך איזוכורי: $\boxed{Q = C_V(T_f - T_i)}$, $\boxed{\Delta U = Q} \Leftarrow W=0 \Leftarrow dV=0 \Leftarrow V=const$

ב) תהליך איזוברי: $\boxed{Q = C_p(T_f - T_i)}$, $\boxed{W = P(V_{final} - V_{initial})} \Leftarrow P=const$

ג) תהליך איזותרמי: $\boxed{W = nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nRT\ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)} \Leftarrow T=const$

ד) תהליך אדיאבטי: $\boxed{\Delta U = -W} \Leftarrow Q=0$

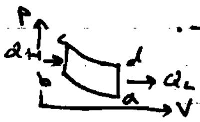
ה) תהליך מעגלי: $\boxed{Q = W} \Leftarrow \Delta U = 0$

ובמערכת מבודדת לחלוטין: $\boxed{Q = W = 0}$

4) דוגמאות למנועים

א) מנוע קרנו: שתי איזותרמות ושתי אדיאבטות. המנוע היעיל ביותר: $\eta_c = 1-\frac{T_L}{T_H}$

ב) מנוע סטירלינג: שתי איזותרמות ושתי איזוכורות.



ג) מנוע אוטו: שתי אדיאבטות ושתי איזוכורות: $\eta_o = 1-\frac{T_d-T_a}{T_c-T_b}$

V ריאקציות כימיות

ריאקציה כימית מתוארת ע"י הסכום: $\boxed{\sum_i \nu_i A_i = 0}$, כאשר A_i הוא כימי המולקולה מסוג i ו-ν_i הוא כמות המולקולה (או "המקדם הסטוכיומטרי"). למשל, עבור הריאקציה $2H_2+O_2-2H_2O=0$ ν_i הם $2,1,-2$ ו-A_i הם H_2, O_2, H_2O בהתאמה.

בגבול שכשהגדרנו את האנרגיה החופשית של גיבס הגענו לקשר: $(dG)_{T,P}=\sum_i \mu_i dN_i$ עבור מערכת שכוללת סוגים שונים של חלקיקים. כיוון שיש ריאקציה בין המרכיבים השונים, מס' המולקולות מכל סוג אינו קבוע ואת השינוי dN_i כתוצאה מהריאקציה אפשר לרשום כך: $\boxed{dN_i=\nu_i d\tilde N}$, כאשר $\tilde N$ נקרא פרמטר הריאקציה" והוא סופר כמה פעמים התרחשה הריאקציה הבסיסית. מכאן: $(dG)_{T,P}=\left(\sum_i\mu_i\nu_i\right)d\tilde N$

בגבול שהתנאי לשווי משקל הוא מינימיזציה של G, ולכן $dG=0$. לכן, ריאקציה כימית תהיה בשווי משקל כאשר מתקיים: $\boxed{\sum_i \mu_i\nu_i=0}$. אם התנאי הזה לא מתקיים, אז הסימן של $d\tilde N$ צריך להיות הפוך לסימן הסכום כדי לשמור ש- $dG<0$.

דוגמא לריאקציה בעמ' 63 בספר של פרופ' ברגמן.

VI קשרי מקסוול

הרעיון הוא לקחת את הדיפרנציאלים התרמודינמיים השונים ולשחק עם נגזרות שניות שלהם, כדי לקבל קשרים חדשים. ניקח, למשל: $dU=TdS-PdV+\mu dN$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$$

את המשחק הזה בנגזרות השניות ניתן לעשות כל עוד מתקיים התנאי: המשתנים המוחזקים קבועים לסירוגין בשתי הנגזרות חייבים להתחלף עם משתני הגזירה: $\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y\right]_x$

בנספח ה' בספר של פרופ' ברגמן יש פירוט רב יותר על חוקי הנגזרת החלקית.

חלק מהקשרים היותר חשובים:

1) נוסחת הנגזרת של פונקציה סתומה: $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_F = -\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y\Big/\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$

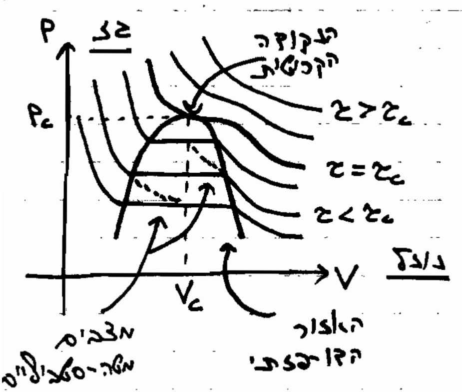
כאשר: $F(x,y)=const$ נתונה בצורה סתומה.

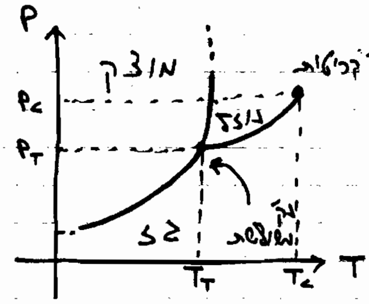
2) נגזרת חלקית כשמחליפים את אחד הארגומנטים: $\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$

כאשר: $F(z,y)\equiv F[x(y,z),y]$

IX מעברי פאזה

I מושגים בסיסיים





מעברי פאזה מתרחשים כשלאחת או יותר מהפונקציות התרמודינמיות יש אי-רציפות או התפצלות. רוב המעברים הם מסדר ראשון, ולא יש תחום של הפרמטרים המקרוסקופיים שבו המצב המקרוסקופי לא הומוגני (הקוים הישרים בתוך האזור הדו-פאזי). בתחום זה החומר מופיע בשתי הפאזות, והן בשווי משקל זו עם זו. באזור זה לפוטנציאלים התרמודינמיים יהיו קפיצות. הקו האדום באיור הימני למעלה הוא קו הדו-קיום בין הפאזות השונות. בשעוברים את קו הדו-קיום בין שתי פאזות יש קפיצה בערכי הנפח, האנטרופיה, האנרגיה וכל גודל אחר שלא מתאפיין קבוע. אם אין הבדל איכותי בין שתי הפאזות (כמו נוזל וגז, כאשר נוזל הוא רק בצפיפות יותר של גז), קו הדו-קיום יסתיים בנקודה קריטית. נשים לב שאפשר לעקוף את הנק' הקריטית בין הגז לבין הנוזל ולא יהיה מעבר חלק בין הפאזות, בלי שהן יתקיימו במקביל. בתוך האזור הדו-פאזי קוי הלחץ השטוחים (האיזותרמות) נקראים לחץ האדים הרוויים $P_v(T)$. באזור זה שתי הפונקציות קיימות במקביל, אך הן לא מתערבבות. משיקולי כובד, שכבת הגז תצוף מעל שכבת הנוזל. המשטח שמפריד את שתי השכבות נקרא מניסקוס. הדיאגרמות למעלה מתארות מערכת פשוטה שבה רק סוג ~~■~~ אחד של מולקולה.

מצבים מטה-סטביליים: אם מעבר הפאזה הוא קוואזי-סטטי אפשר להימנע ממעבר הפאזה עצמו. למשל, אפשר להמשיך לקרר את הגז למצב של קירור יתר, או לחמם את המים לחימום יתר. במקרה כזה בתוך האזור הדו-פאזי לא יהיו איזותרמות שטוחות, אלא אקסטרפולציות של האיזותרמות החיצוניות לאזור. תופעה זו היא תוצאה מכך שכל עוד אין במערכת גרעין כלשהו של הפאזה האחרת חסר המניסקוס בין שתי הפאזות ולא קשה לפאזה האחרת להופיע.

II מעברי פאזה מסדר ראשון

ביוון שמעברי הפאזה מתבצעים בתוך אותה מערכת, אפשר להתייחס לשתי הפאזות כאל שתי מערכות נפרדות במגע תרמי, מכני ודיפוזיוני. אז בכדי להיות בשיווי משקל: $\boxed{\tau_l=\tau_g,\ P_l=P_g,\ \mu_l=\mu_g}$.

נזכור שבמערכת פשוטה $G(\tau,P,N)=N\mu(\tau,P)$. בכל פאזה הפונקציה $\mu(\tau,P)$ תהיה שונה. המערכת שבה $\mu(\tau,P)$ יהיה קטן יותר (ולכן G קטן יותר) תהיה המערכת היציבה ולשם תנוע המערכת השנייה. השוואת שתי הפונקציות $\mu_l(\tau,P)=\mu_g(\tau,P)$ תתרחש במצב שיווי המשקל ותקבע את לחץ האדים הרוויים $P_v(T)$ (שהוא בעצם קו הדו-קיום).

במעבר פזה לא יותר לעבוד עם פונקציות תרמודינמיות סגוליות, כיוון שהתכונות החשובות

של כל פאזה לא תלויות במס' החלקיקים N: $\boxed{v \equiv \frac{V}{N} \; ; \; u \equiv \frac{U}{N} \; ; \; f \equiv \frac{F}{N} \; ; \; s \equiv \frac{S}{N}}$

ולכן הדיפרנציאלים לא יכילו את איבר ה-μdN:

$$\boxed{\begin{aligned} du &= Tds - Pdv \\ df &= -sdT - Pdv \\ dg &= d\mu = -sdT + vdP \\ dh &= Tds + vdP \end{aligned}}$$

נוסחת קלאוזיוס-קלייפרון

נפתח את μ_ℓ, μ_g מסביב לנק' כלשהי (T,P) על קו דו-קיום:

$$\begin{cases} \mu_\ell(T+\delta T, P+\delta P) \cong \mu_\ell(T,P) - s_\ell(T,P)\delta T + v_\ell(T,P)\delta P \\ \mu_g(T+\delta T, P+\delta P) \cong \mu_g(T,P) - s_g(T,P)\delta T + v_g(T,P)dP \end{cases}$$

לאורך קו דו-הקיום מתקיים $\mu_\ell=\mu_g$, ולכן:

$$(s_g - s_\ell)\delta T = (v_g - v_\ell)\delta P$$

$$\Rightarrow \frac{\delta P}{\delta T} = \frac{d}{dT}P_v(T) = \frac{s_g - s_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

נגדיר גודל חדש: <u>חום כמוס</u> - כמות החום הדרוש לבצע את מעבר הפזה: $\boxed{L \equiv T\Delta s}$

מעבר פזה מתבצע בלחץ וטמפ' קבועים, ולכן דומה מאוד לריאקציה כימית. בתהליכים

באלה מתקיים $\Delta H = \Delta Q = T\Delta S$, כך שבעצם $\boxed{\Delta h = L}$: החום הכמוס הוא

השינוי באנתלפיה הסגולית בין שתי הפזות. את h אפשר לחשב מתוך קיבול החום

הסגולי בלחץ קבוע c_p:

$$dh = Tds + vdP$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{N} = c_p$$

$$\Rightarrow \boxed{h(T,P) = \int_0^T c_p(T,P)\, dT}$$

אם בתחום האינטגרציה יש מעבר פאזה בטמפ' T_0 זה כאילו ל-$c_p(T)$ יש פונקציית δ

ב-T_0. המקדם של ה-δ הוא החום המעבר לחלקיק L, ולכן $c_p(T)$ יכיל איבר $L\delta(T-T_0)$

עכשיו ש"יש לנו את L אפשר לחזור לביטוי של $\frac{\delta P}{\delta T}$ ולכתוב:

נוסחת קלאוזיוס-קלייפרון: $\boxed{\frac{\delta P}{\delta T} \equiv \frac{d}{dT}P_v(T) = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta v}}$

מציאת נקודות קריטיות

אמרנו שאחרי הנקודה הקריטית אין הבדל בין גז לנוזל, ולכן ניתן למצוא את שניהם מתוך

אותה פונקציית מצב (לדוגמה, עבור גז אידיאלי $PV=nRT$). משוואת המצב נותנת למצוא

את הנקודה הקריטית מתוך הקשרים: $\boxed{\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T_c} = 0 \; ; \; \left.\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right|_{T_c} = 0}$

גז ון דר-ואלס

מיוצג במודל של גז שלוקח בחשבון את נפחן של מולקולות הגז ואת האינטראקציות ביניהן.

לכן, הנפח במודל הוא $V \to V-Nb$ וגם המשיכה בין המולקולות מוסיף ללחץ איבר $-a(\frac{N}{V})^2$.

על כן, משוואת המצב המתוקנת היא:

$$\boxed{p = \frac{N k_B T}{V-Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} = \frac{\tau}{v-b} - \frac{a}{v^2}}$$

<u>גדלים שמשתנים במודל ון דר-ואלס</u>

$$F(\tau, V, N) = -N\tau\left[\log \frac{n_Q(V-Nb)}{N} + 1\right] - \frac{N^2 a}{V}$$

$$f(\tau, v) = -\tau\left[\log n_Q(v-b) + 1\right] - \frac{a}{v}$$

$$\sigma = N\left[\log \frac{n_Q(V-Nb)}{N} + \frac{5}{2}\right]$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau,V} = -\tau \log \frac{n_Q(V-Nb)}{N} + \frac{N\tau b}{V-Nb} - \frac{2Na}{V}$$

$$U = F + \tau\sigma = N\left(\frac{3}{2}\tau - \frac{a}{v}\right)$$

דרך נוספת לכתיבת משוואת המצב:

$$\boxed{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = nRT}$$

<u>יחידות</u>:

$$[b] = m^3 \; ; \; [a] = J \cdot m^3$$

<u>בנקודה הקריטית</u>: גם כאן משתמשים בקשרים $\frac{\partial p}{\partial v}\Big|_{\tau_c} = 0$, $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\Big|_{\tau_c} = 0$ כדי למצוא את הנק' הקריטית ובסופו של דבר (כפתרון בתרגול 12) מקבלים:

$$\boxed{P_c = \frac{a}{27b^2} \; ; \; V_c = 3Nb \; ; \; \tau_c = \frac{8a}{27b}}$$

בעזרת ערכי הנק' הקריטית ניתן להגדיר משתנים מנורמלים:

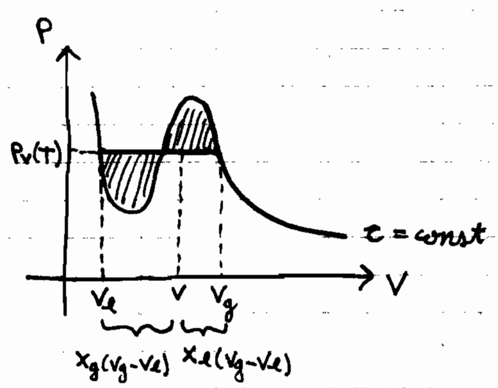
$$\boxed{\hat{p} \equiv \frac{p}{p_c} \; ; \; \hat{V} \equiv \frac{V}{V_c} \; ; \; \hat{\tau} \equiv \frac{\tau}{\tau_c}}$$

ובעזרתם להגדיר את <u>משוואת ון דר-ואלס המנורמלת</u> שאינה תלויה ב- a,b ולכן <u>תקפה לכל גז</u>:

$$\boxed{\left(\hat{p} + \frac{3}{\hat{V}^2}\right)\left(\hat{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\hat{\tau}}$$ או $$\boxed{\hat{p} = \frac{8\hat{\tau}/3}{\hat{V} - 1/3} - \frac{3}{\hat{V}^2}}$$

מכאן נובע <u>חוק המצבים המתואמים</u>: אם נתאר את מצב הגז במשתנים $\hat{p}, \hat{V}, \hat{\tau}$, אזי לכל הגזים תכונות שוות.

<u>חוק השטחים השווים של מקסוול</u>

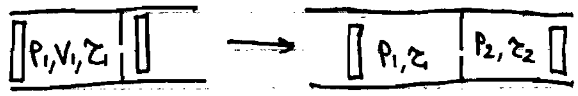


לפי משוואת ון דר-ואלס, האיזותרמה צריכה להיראות כמו הקו האדום בגרף, אבל במציאות היא לא. לחלק מהפונקציה יש נגזרת $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau > 0$, וזה אסור. מה שעושים אמורים לקבל זה את הקו הישר המקביל $P_v(T)$ בין V_ℓ לבין V_g, בו מתרחש מעבר הפאזה. בגבול שלאנרגיה החופשית של גיבס יש שתי נקודות מינימום: האחת ב- V_ℓ והשניה ב- V_g (מתאים ל- μ_ℓ ו- μ_g) ושתי נקודות אלו שוות בשיווי משקל. מתנאי שיקול זה (הסבר מפורט בעמודים 75-77) מגיעים לחוק השטחים השווים של מקסוול שקובע את גובהו של הקו $P_v(T)$ לפי הדרישה שהשטחים המקווקוים בגרף יהיו שווים:

$$\boxed{P_v(T) = \frac{1}{V_g - V_\ell}\int_{V_\ell}^{V_g} P(T,V)\, dV}$$

כאשר $P(T,V)$ נובע ממשוואת ון דר-ואלס.

אפקט ג'אול-תומסון



בתהליך הזה מסתכלים על מיכל ובו בוכנות וגז, כאשר מצד אחד יש חור קטן דרכו החומר יכול לנוע באמצעות הפרש לחצים סופי בין שני חלקי המיכל. התהליך הוא קוואזי-סטטי ומתרחש ללא העברת חום מהסביבה, אבל הוא לא-הפיך. כיוון שאין ΔQ: $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$

האנתלפיה נשמרת בתהליך: $\Rightarrow U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 \Rightarrow H_1 = H_2$

השאלה היא איך משתנה הטמפ' בתהליך, כפונקציה של שינוי אינפיניטסימלי בלחץ. בעזרת שני הדיפרנציאלים $dG = -Sd\tau + VdP + \mu dN$, $dH = \tau dS + VdP + \mu dN$ ובעזרת קשרי מקסוול:

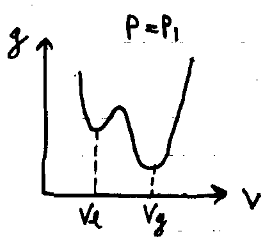
$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_{H,N} = \left[\text{בעזרת כלל 3 מינוסים}\right] = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{\tau,N} \Big/ \left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_{P,N} = -\frac{\tau\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{\tau,N} + V}{\tau\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{P,N}} = \frac{\tau\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_{P,N} - V}{C_P} \equiv \frac{V}{C_P}(\tau\alpha_P - 1)$$

נשים לב שעבור גז אידיאלי $(PV = NR\tau)$, המונה $\tau\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_{P,N} - V$ מתאפס.

עבור גז ון-דר-ואלס, נקבל כעת:
$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_{H,N} = -\frac{V}{C_P}\,\frac{\frac{\tau b}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{P + \frac{\tau b}{(V-b)^2} - \frac{a}{V^2}}$$

<u>המונה של ביטוי זה יכול להיות חיובי או שלילי, כגבול $\tau_I = \frac{2a}{b}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2$ ונקרא לו טמפ' האינברסיה: אם $\tau < \tau_I$, אזי $\tau_1 > \tau_2$ וההיפך.</u> זה אומר שאפשר להשתמש בתהליך הזה כדי לקרר גז ואפילו להפוך אותו לנוזל.

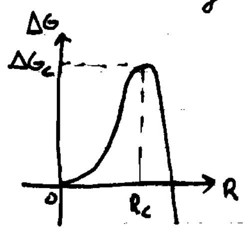
מצבים מטה-סטביליים



אם נשרטט את $g = g(v)$ עבור לחץ שאינו $P_v(\tau)$ נקבל:

במקרה זה ל-$g(v)$ יש שתי נקודות מינימום, ב-v_l, v_g, כאשר v_g נמוכה יותר ולכן מסמנת שהגז הוא המצב היציב יותר אליו המערכת צריכה להגיע. אבל, יתכן שבתהליך מעבר הפאזה "נתקע" במינימום המקומי v_l ונתקשה לצאת ממנו, היות וכל תזוזה ממנו תגדיל את g ותחזיר אותנו חזרה ל-v_l (תנודות הכמוניות). זה מצב של חימום יתר.

נדון בתהליך ההפוך - היווצרות טיפת נוזל בסביבה של גז. למיניסקוס בין הגז לנוזל יש מתח פנים γ ולכן נחשב אותו בחישוב ΔG. נניח שהטיפה כדורית: $\Delta G \equiv G_l - G_g = -\frac{4\pi}{3}R^3 n_l \Delta\mu + 4\pi R^2\gamma$



משוואה זו מראה שבתחום $R < R_c$ האנרגיה עולה ולכן לא כדאי לטיפה להיווצר.

רק אחרי הרדיוס הקריטי הטיפה תלך ותגדל עד שכל הגז יהפך לנוזל.

את הרדיוס הקריטי R_c נקבל מנק' המקסימום $\frac{d}{dR}\Delta G = 0$

מכאן רואים שקשה מאוד לעבור פאזות, אלא אם כן "עוזרים" למערכת - אם בחומר יש "גרעיני התעבות" שמהם מספיקים רדיוס שגדול מ-R_c, לטיפות יהיה קל יותר להיווצר מסביב לאותם גרעינים.

ולכן, חובבים, תמיד כדאי לשים קצת מלח כשמרתיחים מים.

X סיכום

I הדיפרנציאלים

- הדבר הבסיסי שצריך לשים לב אליו הוא מה הקשר בין המערכת הנתונה לסביבה שלה. מערכת יכולה להיות בשלושה סוגים של מגעים עם מערכות אחרות:

1) <u>מגע תרמי</u>: הטמפ' של שתי המערכות ישתנו; נקבל שיווי משקל ב- $\tau_1=\tau_2$; TS לדיפרנציאל.
2) <u>מגע דיפוזיוני</u>: מס' החלקיקים משתנה; שיווי משקל ב- $\mu_1=\mu_2$; μN לדיפרנציאל.
3) <u>מגע מכני</u>: הלחץ משתנה; שיווי משקל ב- $P_1=P_2$; PV לדיפרנציאל.

- כשאומרים שהמערכת מחוברת (למגע) חום/חלקיקים/לחץ זה אומר שבעצם מקבעים את אחד הפרמטרים (בהתאמה, $P=const$ / $N=const$ / $\tau=const$) ולכן אותו איבר יורד מהדיפרנציאל.
- הפוטנציאלים התרמודינאמים כוללים את כל המידע המאקרוסקופי של המערכת ואפשר לעבור ביניהם בעזרת טרנספורמצית לג'נדר.
- הפוטנציאל הבסיסי ביותר הוא האנרגיה החופשית $U(S,V,N)$: הוא מתקבל מפונקצית החלוקה הקנונית שסופרת כמה מצבים מיקרוסקופים יש לכל מצב אנרגיה מסוים של המערכת (זה בעצם גיוון כמות האנרגיה הקוונטי). בפונקצית החלוקה הגרנד-קנונית: $Z(\mu,\tau)=\sum_{N,s} e^{\beta[\mu N-\varepsilon_s(N)]}$

מהפונקציה הזו מוצאים את U: $U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z+\mu N$

מצב שיווי משקל מושג כאשר U מינימלית, משמע במצב היסוד של האנרגיה.

מפוטנציאל זה אפשר לקבל את כל שאר הפוטנציאלים:

שם	דיפרנציאל	פוטנציאל
אנרגיה פנימית	$dU=TdS-PdV+\mu dN$	$U(S,V,N)$
אנרגיית הלמהולץ	$dF=-SdT-PdV+\mu dN$	$F(T,V,N)=U-TS$
אנתלפיה	$dH=TdS+VdP+\mu dN$	$H(S,P,N)=U+PV$
אנרגית גיבס	$dG=-SdT+VdP+\mu dN$	$G(T,P,N)=U-TS+PV$
הפוטנציאל הגרנד קנוני	$d\Phi=-SdT-PdV-Nd\mu$	$\Phi(T,V,\mu)=U-TS-\mu N$

- כל הקשרים בין הגדלים השונים במערכת: N,V,P,S,T,μ מתקבלים ממשחקים בדיפרנציאלים הללו, בהתאם לתנאי המערכת: <u>אילו משתנים מוחזקים קבועים</u>; ובעזרת <u>קשרי מקסוול</u>.
- ישנם גם קשרים בין העולם המקרוסקופי לבין העולם המיקרוסקופי:

האנטרופיה מוגדרת דרך פונקצית הריבוי: $\boxed{S=k_B\sigma=\log g}$

הקשר בין הלמהולץ לבין פ' החלוקה הקנונית: $Z_N=\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s(N)} \Rightarrow F=-\tau\log Z_N$

הקשר הגרנד-קנוני: $Z=\sum_{N,s} e^{-\beta[\varepsilon_s(N)-\mu N]} \Rightarrow \Phi=-\tau\log Z$

II גדלים תרמודינמיים נוספים

קיבול חום בנפח קבוע: $C_V \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$

בלחץ קבוע: $C_P \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,N} + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$

עבור גז אידיאלי קלאסי: $C_P = C_V + Nk_B$

קומפרסביליות איזותרמית: $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{\langle \Delta V^2 \rangle}{\varepsilon V} > 0$

קומפרסביליות איזנטרופית: $\kappa_S \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N}$

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V} \equiv \gamma$$

מקדם ההתפשטות הנפחית: $\alpha_P \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$

$$C_P - C_V = VT\frac{\alpha_P^2}{\kappa_T} > 0$$

III גזים קוונטיים

בגזים יש שתי שאלות בסיסיות: האם מדובר בגז פרמיונים או בגז בוזונים? והאם מדובר במשטר הקלאסי או במשטר הקוונטי (המנוון)?

1) פרמיונים: חלקיקים בעלי ספין חצי-שלם (אלקטרונים, פרוטונים וכו'). חל עליהם חוק האיסור של פאולי שקובע ש- l פרמיונים לא יכולים לאכלס את אותו המצב, כאשר l התנע הזוויתי. במקרה הנפוץ של ספין $\frac{1}{2}$, שני פרמיונים לא יכולים לאכלס את אותו המצב.

מס' הפרמיונים הממוצע מתפלג לפי פרמי-דיראק: $\boxed{f_{FD}(\varepsilon,\mu,\beta) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}}$

2) בוזונים: חלקיקים בעלי ספין שלם (פוטונים, פונונים וכו'). לא חל עליהם חוק האיסור.

מס' הבוזונים הממוצע מתפלג לפי בוזה-איינשטיין: $\boxed{f_{BE}(\varepsilon,\mu,\beta) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}}$

3) המשטר הקלאסי: כאשר האכלוס הממוצע קטן מאוד מ-1, כלומר f_{FD} או $f_{BE} \ll 1$
אומרים שאנו נמצאים במשטר הקלאסי, ואז צפיפות החלקיקים מקיימת $n \ll n_Q$.
תחת תנאים אלה אין ממש הבדל בין גז פרמיונים לבין גז בוזונים. ואם מסתכלים על אנרגיות או טמפרטורות גבוהות אין בכלל הבדל ומחזירים לגז אידיאלי קלאסי.
במשטר הקלאסי מבדילים בין גזים חד-אטומיים לבין גזים רב-חלקיקיים. פירוט בעמ' 9.

4) גז מנוון: כאשר f_{BE} או $f_{FD} \not\ll 1$ אומרים שהגז מנוון, ואז יש הבדלים בין פרמיונים לבין בוזונים. בגזים מנוונים יש שני גדלים חשובים: אנרגיית פרמי ε_F, שהיא האנרגיה המקסימלית של המערכת (לפניה כל המצבים מאוכלסים, אחריה-כלום); ופונקציית צפיפות המצבים $D(\varepsilon)$. שיטות לחישוב ε_F ו- $D(\varepsilon)$ בעמודים 11-12.

בעזרת $D(\varepsilon)$ אפשר לחשב את U: $\boxed{U = \int d\varepsilon\, \varepsilon D(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon)}$

ומכאן, כפי שאמרנו, אפשר לחשב את כל היתר. {התשובה למעלה נכונה גם ל- f_{BE}}