תרמו 1 203–1–2161
מרצה: מיכאל גדלין, מתרגל: ברק אזולאי
מועד א׳ 25.01.2019
משך המבחן 4 שעות
חומר עזר: דף נוסחאות מצורף, מחשבון אסור
בהצלחה !

---

1) תיאוריה: הוכיחו שאם מערכת נמצאת בשיווי משקל תרמודינמי בטמפרטורה קבועה, האנרגיה החופשית שלה מינימלית. הוכיחו, שכתוצאה מכך, מתקיימים התנאים הבאים

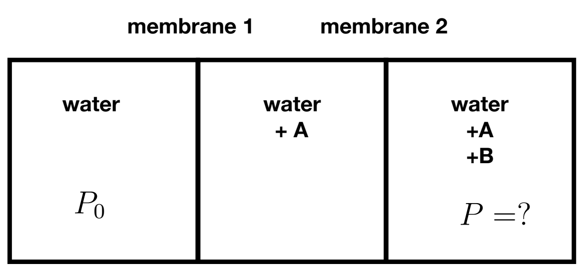
$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T} < 0, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} > 0$$

---

2) מתקן טיהור מים בשיטת אוסמוזה הפוכה משתמש בשתי ממברנות כדי לסנן שני מלחים (ראו איור). ריכוזים מולריים יחסיים של המלחים במים בכניסה למתקן (תא ימני באיור) הם

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_W}, \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_W}$$

בהתאמה. כאן n_A, n_B, n_W הם מספר המולים של המלחים והמים, בהתאמה. נתון כי $x_A \ll 1$, $x_B \ll 1$. מים מטוהרים (תא שמאלי באיור) חייבים להיות בלחץ P_0. מה צריך להיות הלחץ המופעל בתא של מים מלוחים (תא ימני באיור) אם כל המערכת מוחזקת בטמפרטורה T ? בפיתוח פוטנציאל גיבס של תמהילים השתמשו בקירוב תערובת גזים אידיאליים.



---

3) מערכת בשיווי משקל תרמי בטמפרטורה T מורכבת מ- N חלקיקים ניתנים להבחנה. כל חלקיק יכול לקבל אנרגיות $\varepsilon_n = n\varepsilon$, $n = 0, 1, \ldots, \infty$. ניוון (מספר המצבים) של רמת האנרגיה ε_n הוא $g_n = m^n$, כאשר m הוא קבוע. מיצאו קיבול חום ופוטנציאל כימי של המערכת.

---

4) גז מורכב מחלקיקים זהים לא ניתנים להבחנה. לחלקיקי הגז סטטיסטיקה מיוחדת: מותרים עד m חלקיקים באותו מצב פיזיקלי חד–חלקיקי. מצאו משוואה המקשרת פוטנציל כימי לצפיפות ונתחו תלות לחץ הגז בצפיפותו בטמפרטורות נמוכות וגבוהות. תנו הסבר למושגים ״טמפרטורה גבוהה״ ו״טמפרטורה נמוכה״.

Constants	Notation and value
Avogadro number	$N_A = 6 \times 10^{23}$mol^{-1}
Boltzmann constant	$k_B = 1.38\times$10^{-23} J/ K
Gas constant	$R = k_B N_A = 8.3$ J/(mol·K)
Planck constant	$h = 6.626 \times 10^{-34}$ J $\cdot$ s
Atomic mass unit	$m_u = 1.66 \times 10^{-27}$ kg
Standard temperature and pressure (STP)	T=273.15 K, P= 1 atm
Molar volume of ideal gas at STP	22.4 litre
"Room temperature"	300 K
Conversions	
	1 atm $= 1. \times 10^5$ Pa= 760 mm Hg
	1 Pa $= 1$ N/m^2,
	1 bar= 10^5 Pa =750 mm Hg
	1 cal $= 4.19$ J
	1 litre $= 10^{-3}$ m^3
	1 eV $\approx$ 11000 K
Thermodynamic potentials	Notation and definition
Internal energy	U
Enthalpy	$H = U - XY$
Free energy	$F = U - TS$
Gibbs potential	$G = U - TS - XY$
Grand potential	$\Omega = U - TS - N\mu$
Useful math	
Stirling formula	$\ln n! \approx n \ln n - n, \quad n \gg 1$
Jacobians	$\frac{D(x_1,x_2,\ldots,x_n)}{D(y_1,y_2,\ldots,y_n)} = \det\left(\frac{\partial x_i}{\partial y_j}\right)$
	$\frac{D(x_1,x_2,\ldots,x_n)}{D(y_1,y_2,\ldots,y_n)} = \left(\frac{D(x_1,x_2,\ldots,x_n)}{D(z_1,z_2,\ldots,z_n)}\right)\left(\frac{D(z_1,z_2,\ldots,z_n)}{D(y_1,y_2,\ldots,y_n)}\right)$

פתרונות

1) קודם נוכיח שאנרגיה חופשית מגיע למינימום במערכת אשר מוחזקת בטמפרטורה קבועה, נפח קבוע ומספר חלקיקים קבוע ועבודה לא הפיכה לא מותרת. מעבר חום כן מותר, לכן, אם המערכת איננה בשיווי משקל תרמי, בכל שינוי ספונטני לקראת שיווי משקל

$$\delta F = \delta(U - TS) = \delta U - T\delta S, \quad T = \text{const} \tag{1}$$

$$\delta U = Q + \delta W, \quad \delta W = 0 \to \delta U = Q \tag{2}$$

$$\delta F = Q - T\delta S \tag{3}$$

לפי חוק שני

$$Q - T\delta S \le 0 \to \delta F < 0 \tag{4}$$

המערכת מגיעה לשיווי משקל כאשר אין יותר אפשרות להקטין אנרגיה חופשית בסמגרת האילוצים הנ״ל, ז״א כאשר אנרגיה חופשית מקבלת את הערך המינימלי האפשרי.

עכשיו נניח שמערכת אחידה נמצאת בשיווי משקל תרמי בתנאים הנ״ל. יהיו T הטמפרטורה, V הנפח ו- N מספר החלקיקים שלה, כולם קבועים. נדמיין את המערכת כמורכבת משתי תת-מערכות עם T, V_1, N_1, T, V_2, N_2, אשר נמצאות בשיווי משקל תרמי, כאשר $V_1 + V_2 = V$, $N_1 + N_2 = N$. אנרגיה חופשית היא פרמטר פשיט,

$$F(T, N, V) = F_1(T, N_1, V_1) + F_2(T, N_2, V_2) \tag{5}$$

אם מתקיימם שינוי ספונטני $\delta V_1 = -\delta V_2$, $\delta N_1 = -\delta N_2$, שינוי זה חייב להוביל להגדלת אנרגיה חופשית:

$$F_1(T, N_1 + \delta N_1, V_1 + \delta V_1) + F_2(T, N_2 + \delta N_2, V_2 + \delta V_2) - F_1(T, N_1, V_1) + F_2(T, N_2, V_2) \ge 0 \tag{6}$$

לשינוי קטן

$$\delta F = \left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_{N_1,T} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_{N_2,T} \right] \delta V_1 \tag{7}$$

$$= \left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{V_1,T} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{V_2,T} \right] \delta N_1 \tag{8}$$

$$+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial V_1^2} \right)_{N_1,T} + \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial V_2^2} \right)_{N_2,T} \right] (\delta V_1)^2 \tag{9}$$

$$+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial N_1^2} \right)_{V_1,T} + \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial N_2^2} \right)_{V_2,T} \right] (\delta N_1)^2 \tag{10}$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial V_1 \partial N_1} \right)_{T} + \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial V_2 \partial N_2} \right)_{T} \right] (\delta V_1 \delta N_1) \geq 0 \tag{11}$$

זה מחייב

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{V_1,T} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{V_2,T} = -P \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{V_1,T} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{V_2,T} = \mu \tag{13}$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{N,T} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} \geq 0 \tag{14}$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V,T} \geq 0 \tag{15}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T} = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} \right]^{-1} < 0 \tag{16}$$

2) נסמן: תא 1 (מים מטוהרים), תא 2 (מים עם מלח אחד), תא 3 (מים מלוחים עם שני מלחים). בשלושת התאים המים נמצאים שיווי משקל דיפוזיוני, לכן

$$\mu_W^{(1)} = \mu_W^{(2)} = \mu_W^{(3)} \tag{17}$$

התא 2 הוא "תא מתווך" בלבד. מהקשר

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{18}$$

או מ–

$$G = \sum_i n_i \mu_i, \quad i = W, A, B \tag{19}$$

לתערובת גזים אדיאליים

$$G = \sum_i n_i \Big[\mu_i^{(0)}(P,T) + T\ln x_i\Big], \quad i = W, A, B \tag{20}$$

כאשר $\mu_i^{(0)}(P,T)$ הוא פוטנציאל כימי של חומר טהור והתוספות $T\ln x_i$ הן תיקוני ערבוב.

$$\mu_W^{(1)} = \mu_W^{(0)}(P_0, T) \tag{21}$$

$$\mu_W^{(3)} = \mu_W^{(0)}(P,T) + T\ln x_W = \mu_W^{(0)}(P,T) + T\ln(1 - x_A - x_B) \approx \mu_W^{(0)}(P,T) - (x_A + x_B)T \tag{22}$$

$$\mu_W^{(0)}(P,T) - \mu_W^{(0)}(P_0,T) = (x_A + x_B)T \tag{23}$$

$$\mu_W^{(0)}(P,T) - \mu_W^{(0)}(P_0,T) = \int_{P_0}^{P} \left(\frac{\partial \mu_W^{(0)}}{\partial P}\right)_T dP = \int_{P_0}^{P} v_W dP \approx v_W (P - P_0) \tag{24}$$

$$v_W(P - P_0) = (x_A + x_B)T \tag{25}$$

$$P = P_0 + (x_A + x_B)v_W T = P_0 + (n_A + n_B)RT \tag{26}$$

(3

החלקיקים ניתנים להבחנה, לכן

$$Z = Z_1^N \tag{27}$$

$$Z_1 = \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_{n=0}^{\infty} m^n e^{-n\beta\varepsilon} = \left[1 - me^{-\beta\varepsilon}\right]^{-1} \tag{28}$$

$$me^{-\beta\varepsilon} < 1 \tag{29}$$

$$U = -N\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta}\right) = \frac{N\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - m} \tag{30}$$

$$C_N = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N = -N\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial\beta^2}\right) = \frac{Nm\varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{T^2(e^{\beta\varepsilon} - m)^2} \tag{31}$$

$$F = -T\ln Z = NT\ln\left[1 - me^{-\varepsilon/T}\right] \tag{32}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_T = T\ln\left[1 - me^{-\varepsilon/T}\right] \tag{33}$$

$$\xi \equiv e^{\beta\mu} = e^{\mu/T}, \quad c_l \equiv \xi e^{-\beta\epsilon_l} \tag{34}$$

$$\mathbb{Z}_l = \sum_{i=0}^{m} c_l^m = \frac{1-c_l^{m+1}}{1-c_l} \tag{35}$$

$$c_l = c_{\boldsymbol{p}} = e^{(\mu-\varepsilon_l)/T} = \xi e^{-p^2/2MT} \tag{36}$$

$$\langle n_l \rangle = \frac{c_l}{1-c_l} - \frac{(m+1)c_l^{m+1}}{1-c_l^{m+1}} \tag{37}$$

$$N = \frac{V}{h^3}\int_0^\infty 4\pi p^2 dp \langle n_{\boldsymbol{p}} \rangle \tag{38}$$

$$\langle n_{\boldsymbol{p}} \rangle = \frac{\xi e^{-p^2/2MT}}{1-\xi e^{-p^2/2MT}} - \frac{(m+1)\xi^{m+1} e^{-(m+1)p^2/2MT}}{1-\xi^{m+1} e^{-(m+1)p^2/2MT}} \tag{39}$$

כאן M היא מסת החלקיק. משוואה (38) ביחד עם משאווה (39) היא המשוואה המקשרת צפיפות ופוטנציאל כימי.

א) טמפרטורות נמוכות: $T \ll \mu$:

$$c_l = \begin{cases} \infty & p^2/2m < \mu \\ 0 & p^2/2m > \mu \end{cases} \tag{40}$$

$$\langle n_l \rangle = \begin{cases} 0 & p^2/2m > \mu \\ m & p^2/2m < \mu \end{cases} \tag{41}$$

כמו גז פרמיונים מנוון עם מקדם m:

$$N = \frac{4\pi V m}{3h^3} p_F^3 \tag{42}$$

$$U = \frac{4\pi V m}{5h^3 M} p_F^5 \tag{43}$$

$$p \propto n^{5/3}, \quad n = N/V \tag{44}$$

ב) טמפרטורות גבוהות $\langle n_l \rangle \ll 1$:

$$\langle n_l \rangle \approx c_l = \xi e^{-p^2/2MT} \tag{45}$$

זה גז אידאלי קלסי, לכן

$$P = nT, \quad \mu = T \ln n\lambda_T^3 \tag{46}$$

התנאי הוא $n\lambda_T^3 \ll 1$.