תרמו 1 203-1-2161
מרצה: מיכאל גדלין, מתרגל: ברק אזולאי
מועד ב׳ 14.02.2019
משך המבחן 4 שעות
חומר עזר: דף נוסחאות מצורף, מחשבון אסור
בהצלחה !

1) תיאוריה: מערכת קטנה נמצאת בשיווי משקל תרמי עם מאגר חום גדול. מעבר אנרגיה בין המערכת לסביבה מותר אך גודל המערכת ומספר החלקיקים בה קבועים. איזה מכלול זה? פתחו ביטוי להסתברות למצוא את המערכת במצב מיקרוסקופי עם אנרגיה E. בטאו את פלוקטואציות האנרגיה באמצעות קיבול חום.

---

2) חישבו קיבול חום של אדים לאורך קו שיווי משקל נוזל-גז (קו דו קיום נוזל - גז)

$$C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{phase-eq}, \quad P = P(T)$$

התייחסו לאדים כאל גז אידאלי והזניחו את הנפח הסגולי של הנוזל ביחס לנפח הסגולי של הגז. בטאו באמצעות טמפרטורה, לחץ וחום כמוס q.

---

3) מוצק-על של אינשטיין הוא מערכת של N אתרים. כל אחד מהאתרים יכול להיות באחד מהמצבים עם אנרגיות $\varepsilon_{m_1,m_2,m_3} = m_1\varepsilon_1 + m_2\varepsilon_2 + m_3\varepsilon_3$, כאשר $m_i = 0, 1, \ldots, \infty$, $i = 1, 2, 3$. מצאו קיבול חום ותנתחו את התלות שלו בטמפרטורה כאשר $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2 \ll \varepsilon_3$.

---

4) גז קלסי אידאלי מוחזק בקופסה שנפחה V. בדפנות של הקופסה ישנם N_0 אתרים שיכולים לספח מולקולות של הגז. כל אתר יכול לספח לא יותר משתי מולקולות, כאשר אנרגיה של כל אחת היא ε, $\varepsilon < 0$, באופן בלתי תלוי. כלומר, כל מולקולה שנספחה למשטח מקבלת אנרגיה זו ללא תלות האם כבר קיימת שם מולקולה או לא. מספר החלקיקים הכולל הוא N, $N > 2N_0$. מצאו את משוואת המצב ומספר ממוצע של מולקולות ספוחות.

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 · 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) מאגר חום שייך למכלול מיקרו-קנוני, כי הוא מבודד משאר היקום או כולל את כל היקום. המערכת המדוברת שייכת למכלול קנוני, כאשר מתעניינים בהסתברויות למצוא מערכת במצבי מיקרו עם אנרגיות שונות אבל אותו גודל ומספר חלקיקים קבועים. נסמן את מאגר חום ב- R, הפרמטרים שלו U_R, X_R, N_R. את המערכת בעניין נסמן ב- $A(E_a, X_a, N_a)$. אז $R = A + R'$. מיכוון שכל הפרמטרים פשיטים, $R'(U - E_a, X - X_a, N - N_a)$.

יהי $r \in R$ מצב מיקרו של המאגר, ו- $a \in A$ מצב מיקרו של מערכת A. אז תמיד $r = \{a, r'\}$ כאשר $r' \in R'$ הוא מצב מיקרו של R'. הסתברות של מצב r היא

$$p(r) = e^{-S(U_R, X_R, N_R)} \tag{1}$$

(מכלול מיקרו-קנוני). מצד שני,

$$p(r) = p(r'/a) p_a \tag{2}$$

כאשר $p(a)$ היא התסברות למצוא את המצב a ו- $p(r'/a)$ היא הסתברות מותנת של מצב r' בתנאי ש-A נמצאת במצב a. הסתברות זאת היא

$$p(r'/a) = e^{-S(U_R - E_a, X_R - X_a, N_R - N_a)} \tag{3}$$

ולכן

$$p_a = \frac{p(r)}{p(r'/a)} = e^{S(U_R - E_a, X_R - X_a, N_R - N_a) - S(U_R, X_R, N_R)} \tag{4}$$

מאחר שהמערכת A היא חלק קטן ממאגר גדול, הסתברויות לא זניחות רק כאשר $E_a \ll U, X_a \ll X, N_a \ll N$, לכן

$$p_a = \exp\left[-\left(\frac{\partial S}{\partial U_R}\right)_{X_R, N_R} E_a - \left(\frac{\partial S}{\partial X_R}\right)_{U_R, N_R} X_a - \left(\frac{\partial S}{\partial N_R}\right)_{X_R, U_R} N_a\right] \tag{5}$$

$$= \exp\left[-\frac{E_a}{T} + \frac{Y}{T} X_a + \frac{\mu}{T} N_a\right] \tag{6}$$

אם נשאיר את $X_a = X$ ואת $N_a = N$ קבועים, אז

$$\mu N + YX = G + YX = F \tag{7}$$

ונקבל

$$p_a = e^{(F-E_a)/T} = e^{\beta(F-E_a)} = \frac{e^{-\beta E_a}}{Z} \tag{8}$$

$$Z = \sum_a e^{-\beta E_a} = e^{-\beta F} \tag{9}$$

אנרגיה ממוצעת וקיבול חום הם

$$U = \langle E \rangle_a = -\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_{N,X} \tag{10}$$

$$C_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,X} = -\beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{N,X} \tag{11}$$

$$= \beta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \beta}\right)_{N,X} \left[\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_{N,X}\right] \tag{12}$$

$$= \beta^2 \left[\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}\right)_{N,X} - \left[\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_{N,X}\right]^2\right] \tag{13}$$

פלוקטואציות האנרגיה הן

$$\langle E_a^2 \rangle - \langle E_a \rangle^2 = \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}\right)_{N,X} - \left[\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_{N,X}\right]^2 = C_X T^2 \tag{14}$$

(2

$$C_g = T\left[\left(\frac{\partial S_g}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S_g}{\partial P}\right)_T \left(\frac{dP}{dT}\right)_{coex}\right] \tag{15}$$

$$dG = -SdT + VdP \tag{16}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V_g}{\partial T}\right)_P \tag{17}$$

$$C_g = C_P - T\left(\frac{\partial V_g}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dP}{dT}\right)_{coex} \tag{18}$$

$$\mu_l(P,T) = \mu_g(P,T) \tag{19}$$

$$(v_l - v_g)\left(\frac{dP}{dT}\right)_{coex} - (s_l - s_g) = 0 \tag{20}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{coex} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} = \frac{q}{T(v_g - v_l)} \approx \frac{q}{Tv_g} = \frac{Nq}{TV_g} \tag{21}$$

$$PV_g = NT \rightarrow \left(\frac{\partial V_g}{\partial T}\right)_P = \frac{N}{P} \tag{22}$$

$$C_g = C_P - T\frac{N}{P}\frac{Nq}{TV_g} = C_P - \frac{Nq}{T} \tag{23}$$

כאן q הוא חום כמוס לחלקיק קיבול חום הוא של N חלקיקים.

במבחנים הוצעו גם דרכים אחרות נכונות, כגון: שימוש במשוואה (21) כדי לבטא לחץ באמצעות טמפרטורה, שימוש בביטוי אנטרופיה של גז אידאלי בתוספת (21) וכו'. אולי הדרך הקצרה ביותר היא הבאה:

$$C = \frac{đQ}{dT} \tag{24}$$

$$đQ = dU + PdV = d(U + PV) - VdP = C_P dT - VdP \tag{25}$$

$$C = C_P - V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{coex} = C_P - \frac{Nq}{T} \tag{26}$$

(3

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

$$Z_1 = \sum_{m_1=0}^{\infty}\sum_{m_2=0}^{\infty}\sum_{m_3=0}^{\infty} e^{-\beta(m_1\varepsilon_1+m_2\varepsilon_2+m_3\varepsilon_3)} \tag{28}$$

$$= \left[\sum_{m_1=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_1 m_1}\right]\left[\sum_{m_2=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_2 m_2}\right]\left[\sum_{m_3=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_3 m_3}\right] \tag{29}$$

$$= \left[1-e^{-\beta\varepsilon_1}\right]^{-1}\left[1-e^{-\beta\varepsilon_2}\right]^{-1}\left[1-e^{-\beta\varepsilon_3}\right]^{-1} \tag{30}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = N\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_{i=1}^{3}\ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon_i}\right) \tag{31}$$

$$= N\sum_{i=1}^{3}\frac{\varepsilon_i}{e^{\beta\varepsilon_i}-1} \tag{32}$$

$$C = -\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta}U = N\beta^2\sum_{i=1}^{3}\frac{\varepsilon_i^2 e^{\beta\varepsilon_i}}{\left(e^{\beta\varepsilon_i}-1\right)^2} \tag{33}$$

$$= N\beta^2\left[\frac{\varepsilon_1^2 e^{\beta\varepsilon_1}}{\left(e^{\beta\varepsilon_1}-1\right)^2}\right] + N\beta^2\left[\frac{\varepsilon_2^2 e^{\beta\varepsilon_2}}{\left(e^{\beta\varepsilon_2}-1\right)^2}\right] + N\beta^2\left[\frac{\varepsilon_3^2 e^{\beta\varepsilon_3}}{\left(e^{\beta\varepsilon_3}-1\right)^2}\right] \tag{34}$$

תחומים:

1) $T \ll \varepsilon_1$:

$$C = N\beta^2\sum_{i=1}^{3}\varepsilon_i^2 e^{-\beta\varepsilon_i} \tag{35}$$

2) $\varepsilon_1 \ll T \ll \varepsilon_2 \to C = N$

3) $\varepsilon_2 \ll T \ll \varepsilon_3 \to C = 2N$

4) $\varepsilon_3 \ll T \to C = 3N$

(4

$$\mathbb{Z}_{ads} = \mathbb{Z}_1^{N_0} \tag{36}$$

$$\xi = e^{\mu/T}, \quad c \equiv e^{-\varepsilon/T} \tag{37}$$

$$\mathbb{Z}_1 = 1 + \xi c + \xi^2 c^2 \tag{38}$$

$$N_{ads} = N_0 \left(\frac{\xi c + 2\xi^2 c^2}{1 + \xi c + \xi^2 c^2} \right) \tag{39}$$

$$\mu = T \ln \left(N_g \lambda_T^3 / V \right) \tag{40}$$

$$\xi = N_g \lambda_T^3 / V \tag{41}$$

$$P_g = N_g T / V \tag{42}$$

$$\xi = P \lambda_T^3 / T \tag{43}$$

$$N_g + N_{ads} = N \rightarrow N_{ads} = N - P_g V / T \tag{44}$$

$$P_g V = NT - N_0 T \left(\frac{\xi c + 2\xi^2 c^2}{1 + \xi c + \xi^2 c^2} \right) \tag{45}$$