תרמו 1

$203-1-2161$

מרצה: מיכאל גדלין

מתרגל: ברק אזולאי

מועד א׳ 07/02/2020

משך המבחן 4 שעות

חומר עזר: דף נוסחאות מצורף, מחשבון אסור

נא לכתוב במסודר בלבד על דף הבחינה, לאחר פתרון מלא בדפי הטיוטא, שאינם נבדקים.

מה צריך להיות בדף הבחינה: א) כל ההסברים הפיזיקליים ההכרחיים, ב) כל הביטויים העיקריים, ג) הסבר קצר לפעולות הנדרשות, ד) כל הפעולות המתמטיות החשובות להבנה פיזיקלית של הנעשה, ה) תשובה סופית.

מה לא צריך להיות בדף הבחינה : א) פיתוחים תאורטיים (למעט שאלה תאורטית ושאלה בנושא הקריאה), ב) פעולות מתמטיות טכניות (העברת אגפים, פתרון משוואות, חישוב אינטרגלים וכו׳), ג) סיפורים שלא קשורים לשאלה, ד) נוסחאות שלא קשורות לשאלה.

בשאלה תאורטית אין לדלג על שלבים פיזיקליים (הנחות, קירובים, שיטות). בשאלה על נושא הקריאה יש לפתח מהתחלה ולא להשתמש בנוסחה מוכנה.

ניקוד: שאלות 1, 3, 4, 5 – 20 נק׳ כל אחת, שאלה 2 – 10 נק׳.

בהצלחה !

1) תיאוריה: פתחו את הקשר בין ריכוזי הרכיבים n_a בתגובה כימית בגז

$$\sum_{a,i} \nu_{a,i}[B_{a,i}] \ldots \leftrightarrow \sum_{a,f} \nu_{a,f}[B_{a,f}]$$

כאשר i מסמן רכיבים $[B_a]$ "התחלתיים" ואילו f מסמן רכיבים "סופיים". מה התנאי לשינוי שיווי משקל בכיוון "סופי" כאשר הלחץ גדל ?

---

2) משוואת המצב של גז מסתורי היא

$$P(V - Nb) = NT$$

האם בתהליך השינוק (Throttling) גז זה מתקרר או מתחמם (יש לפתח מהתחלה) ?

---

3) מצאו את מקדם ההתפשטות התרמית $\alpha_{coex} = (1/v)\left(\frac{dv}{dT}\right)_{coex}$ לגז שנמצא בשיווי משקל עם הפאזה הנוזלית שלו. פיתחו ביטוי מפורש בקירוב של גז אידאלי.

---

4) מיכל מחולק ל N תאים, לכל אחד נפח v. במיכל נמצאים חלקיקם לא ניתנים להבחנה. לתא ריק או תא עם חלקיק אחד אנרגיה אפס. לתא עם שני חלקיקים אנרגיה ε. תא לא יכול לכלול יותר משני חלקיקים. מצאו את האנרגיה הממוצעת של תא, את הריכוז הממוצע c ואת הלחץ כפונקציות של טמפרטורה ופוטנציאל כימי. נתחו את המקרים של ריכוז נמוך וגבוה.

---

5) מצאו את המשוואה המקשרת את בין הפוטנציאל הכימי של גז פרמיונים לא יחסותי דו-ממדי כפונקציה של טמפרטורה לבין צפיפות הפנים $n = N/A$ ואת משוואת המצב של הגז. נתחו בגבול גז מנוון $T \to 0$ ובגבול קלסי.

---

1. For a gas mixture

$$G = \sum_a N_a \mu_a = \sum_{a,i} N_{a,i}\mu_{a,i} + \sum_{a,f} N_{a,f}\mu_{a,f}(T,P) \tag{1}$$

where the sum is over all species in initial and final states and μ depend on T, P, and relative concentrations. In the equilibrium G must be minimum, that is, stationary with respect to a variation of all N_a. Since the system is isolated, a variation of one component immediately causes variations of all other components so that

$$\delta N_{a,f}/\nu_{a,f} = -\delta N_{a,i}/\nu_{a,i} = \xi \tag{2}$$

Thus,

$$\delta G = \left[\sum_{a,f} \nu_{a,f}\mu_{a,f} - \sum_{a,i} \nu_{a,i}\mu_{a,i}\right]\xi = 0 \tag{3}$$

which gives the equilibrium condition in the form

$$\left[\sum_{a,f} \nu_{a,f}\mu_{a,f} - \sum_{a,i} \nu_{a,i}\mu_{a,i}\right] = 0 \tag{4}$$

For a gas mixture

$$\mu_a = \mu_a^{(0)}(T,P) + T\ln x_a, \qquad x_a = \frac{N_a}{N_{tot}} \tag{5}$$

Therefore,

$$\sum_{a,f} \nu_{a,f}\ln x_{a,f} - \sum_{a,i} \nu_{a,i}\ln x_{a,i} = -\frac{1}{T}\left[\sum_{a,f} \nu_{a,f}\mu_{a,f}^{(0)}(T,P) - \sum_{a,i} \nu_{a,i}\mu_{a,i}^{(0)}(T,P)\right] \equiv K(T,P) \tag{6}$$

$$\frac{\prod_{a,f} x_{a,f}^{\nu_{a,f}}}{\prod_{a,i} x_{a,i}^{\nu_{a,i}}} = e^K \tag{7}$$

Dependence of the reaction direction on pressure is determined by

$$\left(\frac{\partial K}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{T}\left[\sum_{a,f} \nu_{a,f}\left(\frac{\partial \mu_{a,f}^{(0)}}{\partial P}\right)_T - \sum_{a,i} \nu_{a,i}\left(\frac{\partial \mu_{a,i}^{(0)}}{\partial P}\right)_T\right] \tag{8}$$

$$= -\frac{1}{T}\left[\sum_{a,f} \nu_{a,f} v_{a,f} - \sum_{a,i} \nu_{a,i} v_{a,i}\right] \tag{9}$$

where $v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$ is the specific volume. In other words, increase of pressure shifts the equilibrium toward lower volume state.

2. During throttling $Q = 0$ and $dU = -PdV$ with $P =$ const, so that $dU = -d(PV)$ and $dH = 0$. Thus, we are interested in $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$

$$dH = TdS + VdP = 0 \tag{10}$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right] dP = 0 \tag{11}$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right] \tag{13}$$

$$dG = -SdT + VdP \to \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha_P \tag{14}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P}(\alpha_P T - 1) \tag{15}$$

For $P(V - Nb) = NT$ one has

$$V = \frac{NT}{P} + Nb, \quad P = \frac{NT}{V - Nb} \tag{16}$$

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{N}{PV} = \frac{V - Nb}{TV} \tag{17}$$

$$\alpha_P T - 1 = -\frac{Nb}{V} \tag{18}$$

For $b > 0$

$$\alpha_P T - 1 < 0 \tag{19}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H < 0 \tag{20}$$

and the gas will heat up for $b > 0$.

3.

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

$$Pv_g = T \tag{22}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{coex} = \frac{qP}{T^2} \tag{23}$$

$$\ln v_g = \ln T - \ln P \tag{24}$$

$$\frac{1}{v_g}\left(\frac{dv_g}{dT}\right)_{coex} = \frac{1}{T} - \frac{1}{P}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{coex} = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{q}{T}\right) \tag{25}$$

4.

$$\mathbb{Z}_1 = \left(1 + \xi + \xi^2 e^{-\beta\varepsilon}\right), \quad \mathbb{Z} = \mathbb{Z}_1^N, \quad \xi = e^{\beta\mu} \tag{26}$$

$$U = -\left(\frac{\partial \ln \mathbb{Z}}{\partial \beta}\right)_\xi = \frac{N\varepsilon\xi^2 e^{-\beta\varepsilon}}{\mathbb{Z}_1} \tag{27}$$

$$c = \frac{\langle n \rangle}{V} = \frac{1}{Nv}\left(\frac{\partial \ln \mathbb{Z}}{\partial \ln \xi}\right)_\beta = \frac{1}{v}\left[\frac{\xi + 2\xi^2 e^{-\beta\varepsilon}}{1 + \xi + \xi^2 e^{-\beta\varepsilon}}\right] \tag{28}$$

$$PV = \frac{1}{\beta}\ln \mathbb{Z} = \frac{N}{\beta}\ln \mathbb{Z}_1 \tag{29}$$

$$\frac{Pv}{T} = \ln \mathbb{Z}_1 \tag{30}$$

Consider first $cv \ll 1$ which gives $\xi \approx cv \ll 1$ and

$$\mathbb{Z}_1 \approx 1 + \xi, \quad \ln \mathbb{Z}_1 \approx \xi, \quad U \approx N\varepsilon c^2 v^2 e^{-\beta\varepsilon}, \quad P \approx cT \tag{31}$$

For $cv \to 2,\ cv < 2$, one gets

$$\xi^2 e^{-\beta\varepsilon} \gg \xi, 1 \to \xi e^{-\beta\varepsilon} \gg 1 \tag{32}$$

$$\mathbb{Z}_1 \to \xi^2 e^{-\beta\varepsilon} \tag{33}$$

$$U \to N\varepsilon, \quad \frac{Pv}{T} \to \ln\left(\xi^2 e^{-\beta\varepsilon}\right) \tag{34}$$

5.

$$\langle n_\varepsilon\rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}, \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m} \tag{35}$$

$$\langle N\rangle = \frac{A}{h^2}\int_0^\infty 2\pi p dp \langle n_\varepsilon\rangle = \frac{2\pi A m}{h^2}\int_0^\infty \langle n_\varepsilon\rangle d\varepsilon = \frac{2\pi A m}{h^2}\int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \tag{36}$$

$$= \frac{2\pi A m}{h^2\beta}\int_{-\beta\mu}^\infty \frac{e^{-y}dy}{1+e^{-y}} = -\frac{2\pi A m}{h^2\beta}\ln\left[1+e^{-y}\right]_{-\beta\mu}^\infty = \frac{2T\pi A m}{h^2}\ln\left[1+e^{\mu/T}\right] \tag{37}$$

The last integral has to be solved to get $\mu(n)$, $n = \langle N\rangle/A$:

$$\mu = T\ln\left[e^{nh^2/2\pi mT}-1\right] \tag{38}$$

For $T\to 0$, that is, $\beta\to\infty$ one has

$$\langle n_\varepsilon\rangle = \begin{cases} 1 & \varepsilon<\mu \\ 0 & \varepsilon>0 \end{cases} \tag{39}$$

and

$$nh^2 = \pi p_F^2, \quad p_F^2 = 2m\mu, \quad \mu = \frac{nh^2}{2\pi m} \tag{40}$$

The same can be obtained as follows:

$$nh^2/\pi mT \gg 1, \quad \mu = T\ln\left[e^{nh^2/2\pi mT}\right] = \frac{nh^2}{2\pi m} \tag{41}$$

In the classical limit $\langle n_\varepsilon\rangle = e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \ll 1$ and

$$nh^2 = 2\pi m e^{\beta\mu}\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon = 2\pi m e^{\beta\mu}T \tag{42}$$

$$\mu = T\ln\left(n\lambda_T^2\right) \tag{43}$$

as expected.

For the state equation we have

$$PA = T\ln\mathbb{Z} = \frac{TA}{h^2}\int_0^\infty 2\pi p dp \ln\left[1+e^{-(p^2/2m-\mu)/T}\right] \tag{44}$$

$$P = \frac{2\pi mT}{h^2}\int_0^\infty d\varepsilon\ln\left[1+e^{-(\varepsilon-\mu)/T}\right] = \frac{2\pi m}{h^2}\int_0^\infty \varepsilon\langle n_\varepsilon\rangle d\varepsilon = \frac{U}{A} \tag{45}$$

The last expression is obtained by integration by parts. In the degenerate case

$$P = \frac{2\pi m}{h^2}\int_0^\mu \varepsilon d\varepsilon = \frac{\pi m}{h^2}\left(\frac{nh^2}{2\pi m}\right)^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi m} \tag{46}$$

In the classical limit

$$P = \frac{2\pi m}{h^2}\int_0^\infty \varepsilon e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}d\varepsilon = \frac{2\pi m T^2}{h^2}e^{\beta\mu} = nT \tag{47}$$