

(1) תיאוריה: פתחו את המשוואה המתארת את מצב דו-קיום של שתי פאזות (מצבי צבירה) עבור חומר הומוגני (טהור) במישור $T - P$, זאת בהנחה כי ניתן להזניח את התלות של חום כמוס ונפח מולרי בטמפרטורה ובלחץ. מצאו את התלות של הלחץ הטמפרטורה עבור קו דו-קיום הפאזות.

(2) מטלת הקריאה:
פתחו משוואה המתארת שיווי משקל בתגובות כימיות בגז.
נתונה תגובה אנדותרמית



באיזה כיוון משתנה שיווי משקל אם מגדילים לחץ? אם מגדילים טמפרטורה?

(3) מערכת מורכבת משני גופים זהים בעלי קיבולי חום שווים $C_1 = C_2 = C$. המערכת מסוגלת לבצע עבודה על הסביבה אך אין מעבר חום בין המערכת לסביבה. הטמפרטורות ההתחלתיות של הגופים הן T_{10} ו- T_{20} . איזו עבודה מקסימלית יכולה לבצע המערכת כאשר בסוף התהליך שני הגופים נשארים בשיווי משקל תרמי הדדי? מהי הטמפרטורה שלהם בשיווי המשקל בתנאי שנעשתה עבודה מקסימלית? לאיזו טמפרטורה מינימלית יכולים להגיע הגופים? לאיזו טמפרטורה מקסימלית הם יכולים להגיע?

(4) (א) האם הביטוי לאנטרופיה $S = C(U^2V^2/N)^{1/3}$ הוא ביטוי חוקי? נמקו.
(ב) יש להעביר את המערכת A ממצב התחלתי כלשהו למצב סופי אחר בדרך הפיכה. זמין מאגר חום בטמפרטורה T_r והמערכת יכולה לבצע עבודה הפיכה על הסביבה, אבל לא ניתן להשתמש במערכות עזר נוספות. האם ניתן לבצע את המהלך? נמקו.
(ג) מערכת הומוגנית מתוארת ע"י פרמטרים פשיטים (אקסטנסיביים) U, V, N . מה בקשר בין $P(\lambda U, \lambda V, \lambda N)$ לבין $P(U, V, N)$? זה לחץ $\lambda < 1$ הוא קבוע שרירותי.
(ד) סוללה מספקת זרם למעגל חשמלי חיצוני ובכך עושה עבודה חשמלית. הסוללה נשארת בטמפרטורה קבועה תוך כדי ספיגת חום מהסביבה. מתברר כי כל החום שנספג הופך לעבודה, האם הדבר סותר את החוק השני של התרמודינמיקה? נמקו.

(5) שריג כולל M אתרים נמצא בשיווי משקל עם גז קלאסי בטמפרטורה T ולחץ P . כל אתר יכול לספח מולקולה אחת בלבד במצבים עם אנרגיות E_1 או E_2 . איזה חלק מהשריג נשאר ללא מולקולות מסופחות?

(6) (א) ריבוב (מספר המצבים המיקרוסקופיים) של מערכת ניתן ע"י הביטוי $\Gamma(E, V, N) = e^{aE^2N/V^2}$. האם זה אפשרי?
(ב) מערכת מורכבת מ $N \gg 1$ חלקיקים ניתנים להבחנה. אנרגיית של כל חלקיק יכולה להיות 0 או ε . המערכת נמצאת במגע עם מאגר בטמפרטורה $T \gg \varepsilon$. מהי האנרגיה הממוצעת של חלקיק אחד? השתדלו לענות ללא חישוב.
(ג) הסבירו למה פלקטואציות של איכלוס במערכת פרמיונים בטמפרטורה $T \rightarrow 0$ קטנות משמעותית מאשר במערכת בוזונים דומה. השתדלו לענות ללא חישוב.

(ד) האם הטענה שמכלול מיקרוקנוני ומכלול קנוני אקוויולנטיים תרמודינמית קובעת שאנרגיה חופשית $F(E, X, N)$ אשר מחושבת למכלול מיקרוקנוני שווה לאנרגיה חופשית $F(T, X, N)$ של מכלול קנוני אם $U(T) = E$ כאשר $U(T)$ היא האנרגיה התרמודינמית של מכלול קנוני?

1.

$$G = \min, \quad N_1 + N_2 = \text{const} \quad (2)$$

$$N_1 \rightarrow N_1 + \delta N, \quad N_2 \rightarrow N_2 - \delta N \quad (3)$$

$$\delta G = \frac{\partial G}{\partial N_1} \delta N - \frac{\partial G}{\partial N_1} \delta N = (\mu_1 - \mu_2) \delta N = 0 \quad (4)$$

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{curve coexistence the at } P = P(T) \quad (5)$$

$$d\mu_1 = d\mu_2 \quad \text{curve coexistence the along } dP = \frac{dP}{dT_{coex}} dT \quad (6)$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} dP = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} dP \quad (7)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s, \quad \frac{\partial \mu}{\partial P} = v \quad (8)$$

$$\frac{dP}{dT_{coex}} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (9)$$

$$T(s_2 - s_1) = q \quad (10)$$

$$\frac{dP}{dT_{coex}} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} \quad (11)$$

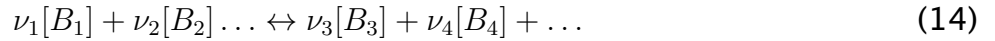
For q, v_1, v_2 independent of T and P :

$$P - P_0 = \frac{q}{v_2 - v_1} \ln \frac{T}{T_0} \quad (12)$$

or

$$T \propto e^{P(v_2 - v_1)/q} \quad (13)$$

2. Chemical reaction



ν on the left hand side are negative and on the right hand side are positive. The Gibbs potential of the mixture is $G = \sum_m N_m \mu_m(P, T)$. Variation of the Gibbs potential from equilibrium $N_m \rightarrow N_m + \delta N_m$, $\delta N_m = \nu_m \xi$

$$\delta G = \sum_m \left(\frac{\partial G}{\partial N_m} \right) \delta N_m = \sum_m \mu_m(P, T) \delta N_m = \sum_m \nu_m \mu_m \delta \xi \quad (15)$$

Equilibrium:

$$\delta G = 0 \rightarrow \sum_m \nu_m \mu_m = 0 \quad (16)$$

For gases

$$\mu_m = \mu_m^{(0)}(T) + T \ln(x_m), \quad x_m = N_m/N \quad (17)$$

$$\sum_m \nu_m [\mu_m^{(0)}(T, P) + T \ln x_m] = 0 \quad (18)$$

$$\sum_m \nu_m \ln x_m = -\frac{1}{T} \sum_m \nu_m \mu_m^{(0)}(T, P) = f(T, P) \quad (19)$$

For changes of T and P :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_P f = \frac{\sum_m \nu_m h_m^{(0)}}{T^2} \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_T f = -\frac{\sum_m \nu_m v_m^{(0)}}{T} \quad (21)$$

$$(22)$$

For an endothermic reaction $\Delta H = \sum_m \nu_m h_m^{(0)} > 0$ and increase of temperature shifts the reaction toward the final state (right hand side). Since in the beginning there are two moles and in the end there are two moles, and the molar volume is the same for ideal gases, the total mean molar volume change $\sum_m \nu_m v_m^{(0)} = 0$, so that pressure change will not make any effect.

3. For each system

$$U = C(T - T_{ref}) \quad (23)$$

$$S = C \ln \frac{T}{T_{ref}} \quad (24)$$

where T_{ref} is some reference temperature which does not affect the differences.

Since there is no heat exchange with the surroundings, the entropy change of the universe is equal to the entropy change of the two bodies:

$$S_f - S_i = C \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C \ln \frac{T_f}{T_{20}} \quad (25)$$

$$- \Delta U = C(T_{10} - T_f) + C(T_{20} - T_f) = W \quad (26)$$

The maximum delivered work occurs in a reversible process, $S_f = S_i$, and in this case this is also the maximum energy taken from the system and the minimum accessible temperature:

$$T_{min} = \sqrt{T_{10}T_{20}} \quad (27)$$

$$W = C \left(\sqrt{T_{10}} - \sqrt{T_{20}} \right)^2 \quad (28)$$

Maximum temperature is achieved when the system does not lose energy, so that

$$T_{max} = \frac{1}{2}(T_{10} + T_{20}) \quad (29)$$

The entropy change is

$$S_f - S_i = C \ln \frac{T_{10} + T_{20}}{2\sqrt{T_{10}T_{20}}} > 0 \quad (30)$$

4a. The expression is extensive, $S = N(u^2v^2)^{1/3}$. The derivative with respect to U is positive. Second derivatives with respect to U and V are negative. Second derivative with respect to N is positive. When $T \rightarrow 0$ we have $U \rightarrow 0$ and $S \rightarrow 0$. One stability condition is not satisfied.

4b. A possible process would include using reversible work to bring the system to the temperature of the reservoir (quasistatic adiabatic process), then exchange heat with the reservoir at constant temperature (quasistatic isothermal process), and again quasistatic adiabatic process to bring to the required final state. Since isothermal and adiabatic curves always intersect in one point, this is possible.

4c. Pressure is an intensive variable, so that $P(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = P(U, V, N)$.

4d. An irreversible chemical reaction occurs inside the battery, so that there is no contradiction with the second law. The second law states that a process, the only result of which is complete conversion of heat to work, is impossible. Note the only result.

5. The partition function for the lattice is

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_1^M \quad (31)$$

$$\mathcal{Z}_1 = 1 + e^{\beta(\mu - E_1)} + e^{\beta(\mu - E_2)} \quad (32)$$

The mean number of the empty states is

$$N_{empty} = \frac{M}{\mathcal{Z}_1} \quad (33)$$

The chemical potential is that of the gas:

$$\mu = T \ln(n \lambda_T^3) \quad (34)$$

6a. $S = \ln \Gamma \propto E^2$ and the second derivative is positive. Another argument: the canonical partition function

$$Z = \sum_E \Gamma(E) e^{-\beta E} = \sum_E e^{\alpha E^2 - \beta E} \quad (35)$$

does not converge.

6b. At high temperatures there is almost no difference in occupation numbers of the two states. Therefore, the mean energy is $\varepsilon/2$.

6c. At low temperatures the occupation number of fermions in most single-particle state is either 1 or 0. In both cases the fluctuations are zero or nearly zero. For bosons the occupation numbers are large and their fluctuations are not limited by anything but the occupation number.

6d. This is exactly the statement of thermodynamical equivalence of statistical ensembles.