

מצבים של מערכות מודל

1.1 מערכת ספינים

מערכת ספינים היא מערכת בה יש N חלקיקים, כאשר כל אחד מהם יכול להיות עם ספין למעלה או למטה. נסמן ב- N_\uparrow וב- N_\downarrow את מספר החלקיקים עם ספין למעלה ועם ספין למטה בהתאמה. **עודף הספינים** $2s$ הוא:

$$2s \equiv N_\uparrow - N_\downarrow$$

פונקציית הריבוי $g(N, s)$ נותנת את מספר המצבים של המערכת המתאימים לערך מסוים של s :

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

ומתקיים:

$$\sum_{s=-\frac{1}{2}N}^{\frac{1}{2}N} g(N, s) = 2^N$$

בגבול $N \gg 1, N \gg s$ ניתן להשתמש בקירוב הגאוסיאני:

$$g(N, s) \approx \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N \exp\left(-\frac{2s^2}{N}\right)$$

אם כל המצבים במערכת הספינים הם סבירים באותה מידה, הערך הממוצע של s^2 יהיה (בקירוב הגאוסיאני):

$$\langle s^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} s^2 g(N, s) ds}{\int_{-\infty}^{\infty} g(N, s) ds} = \frac{N}{4}$$

סטיית התקן (התנודות) בעודף הספינים תהיה $\sigma_{2s} = \sqrt{N}$ והרוחב היחסי יהיה:

$$\mathcal{F} \equiv \frac{\sigma_{2s}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

האנרגיה של אינטראקציה בין מומנט מגנטי \mathbf{m} לבין שדה מגנטי \mathbf{B} היא:

$$U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$$

האנרגיה של מערכת ספינים בעלת עודף ספינים $2s$ היא:

$$U(s) = -2smB = -MB$$

כאשר m הוא המומנט המגנטי של ספין אחד, B הוא השדה המגנטי ו- $M \equiv 2sm$ הוא המומנט המגנטי הכולל.

1.2 שאלה ממבחן: הפרדת פאזות על שרשרת

שאלה ממבחן 2009a: נתונים $N + 1$ אטומים על שרשרת חד-ממדית. כל אטום עושה אינטראקציה רק עם שכניו הקרובים (מימינו ומשמאלו) כך שיש N אינטראקציות. נניח כי מספר גדול מאוד ביחס ל-1 וקירוב סטירלינג הוא מצוי: $\log(N!) \approx N \log N - N$. ישנם שני סוגי אטומים על השרשרת, A ו- B . אנרגיית האינטראקציה בין שני אטומים זהים (AA או BB) היא $-\varepsilon$ (אינטראקציה מושכת $\varepsilon > 0$) ועבור AB היא $-\varepsilon/2$. השרשרת במגע תרמי עם אמבט חום בטמפרטורה τ . החלפת חום עם האמבט נעשית על-ידי שינוי המיקום של האטומים (אין אנרגיה קינטית). נסמן ב- x את החלק של אטומי B בשרשרת כך ש- $N_B = xN$ ו- $N_A = (1-x)N$.

א. חשבו את האנרגיה, האנטרופיה ואנרגיית הלמהולץ בגבול של טמפרטורות גבוהות $\tau \gg \varepsilon$.

ב. חזרו על סעיף א' בגבול $\tau = 0$.

ג. באופן כללי המערכת יכולה להיות במצב הדומה לסעיף א' (תערובת אחידה) או במצב הדומה לסעיף ב'. מצאו את טמפרטורת המעבר שמפרידה בין שני המצבים.

פתרון סעיף א': בטמפרטורה גבוהה, האטומים מסודרים באקראי. עבור כל אחד מ- N הזוגות של אטומים שכנים, יש הסתברות של $(1-x)^2$ לקבל שני אטומי A , x^2 לקבל שני אטומי B , ו- $2x(1-x)$ לקבל שני אטומים שונים, AB או BA (יש חשיבות לסדר!). לכן האנרגיה הכוללת היא בקירוב:

$$U = N \left(-\varepsilon \left((1-x)^2 + x^2 \right) - \frac{\varepsilon}{2} \cdot 2x(1-x) \right) = -\varepsilon N (1-x+x^2)$$

פונקציית הריבוי נותנת את מספר המצבים של המערכת:

$$g = \binom{N}{N_A} = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

האנטרופיה היא פשוט הלוגריתם של פונקציית הריבוי:

$$\sigma = \log g \approx -N \left((1-x) \log(1-x) + x \log x \right)$$

והאנרגיה החופשית של הלמהולץ היא:

$$F = U - \tau \sigma = N \left(\tau \left((1-x) \log(1-x) + x \log x \right) - \varepsilon (1-x+x^2) \right)$$

פתרון סעיף ב': בטמפרטורה נמוכה, האנרגיה תהיה מינימלית. למצב כזה ניתן להגיע אם האטומים מסתדרים כך: $AB \dots B$, כלומר, כל אטומי A ברצף ואח"כ כל אטומי B ברצף. יש בסה"כ $N-1$ אינטראקציות של אטומים מאותו סוג ואינטראקציה אחת של אטומים משני הסוגים, לכן:

$$U = -\varepsilon(N-1) - \frac{\varepsilon}{2} = -\varepsilon N + \frac{\varepsilon}{2} \approx -\varepsilon N$$

פונקציית הריבוי תהיה פשוט $g = 2$, כי יש רק שני מצבים בעלי טמפרטורה אפס: A בהתחלה ו- B בסוף, או להפך. לכן:

$$\sigma = \log g = \log 2 \approx 0.7 \approx 0$$

האנרגיה החופשית תהיה:

$$F = U - \tau \sigma = -\varepsilon N$$

פתרון סעיף ג': מכיוון שהמערכת סימטרית להחלפה $A \leftrightarrow B$, הגדלים המאפיינים אותה יהיו סימטריים סביב $x = 1/2$. כלומר, אם החלק של אטומי B בשרשרת הוא $\frac{1}{2} + \Delta x$ אז החלק של אטומי A בשרשרת הוא $\frac{1}{2} - \Delta x$, ואם נחליף את כל אטומי A ב- B ולהפך (ואז $x = 1-x$) נקבל את אותה מערכת בדיוק.

בפרט, האנרגיה החופשית תהיה סימטרית סביב $x = 1/2$, ולכן נקודה זו תהיה נקודת מינימום או מקסימום של האנרגיה. נשים לב כי ערכי x קרובים ל- $1/2$ מתאימים למצב בסעיף א' (תערובת אחידה), ואילו ערכי x רחוקים מ- $1/2$ מתאימים למצב בסעיף ב'. לפיכך, אם $x = 1/2$ היא נקודת מינימום של האנרגיה אז מצב שיווי המשקל (אנרגיה מינימלית) יהיה המצב בסעיף א', ואם היא נקודת מקסימום אז מצב שיווי המשקל יהיה המצב בסעיף ב'.

אם כן, עלינו למצוא את הטמפרטורה בה הנקודה $x = 1/2$ הופכת מנקודת מינימום לנקודת מקסימום, כלומר, את הטמפרטורה בה הנגזרת השנייה לפי x בנקודה $x = 1/2$ מתאפסת:

$$\left. \frac{d^2 F}{dx^2} \right|_{x=1/2} = N(4\tau - 2\varepsilon) = 0 \implies \tau = \frac{\varepsilon}{2}$$

אנטרופיה וטמפרטורה

2.1 ההנחה היסודית

מערכת סגורה היא מערכת בה האנרגיה, מספר החלקיקים, הנפח וכל הפרמטרים החיצוניים שמשפיעים עליה (כולל כבידה, שדה מגנטי וכו') הם כולם גדלים קבועים. **ההנחה היסודית** קובעת כי מערכת סגורה יכולה להיות בכל אחד מהמצבים הקוונטיים הזמינים האפשריים בהסתברות שווה. נתבונן במערכת בעלת g מצבים קוונטיים זמינים. אז ההסתברות למצוא את המערכת במצב s היא:

$$P(s) = \frac{1}{g}, \quad \sum_s P(s) = 1$$

2.2 הקונפיגורציה הסבירה ביותר

נניח כי הצמדנו שתי מערכות S_1, S_2 כך שאנרגיה יכולה לעבור ממערכת אחת לשנייה. המערכות מרכיבות מערכת סגורה $S = S_1 + S_2$ עם אנרגיה קבועה $U = U_1 + U_2$. החלוקה הסבירה ביותר של האנרגיה הכוללת היא זו שבה למערכת S יש מספר מרבי של מצבים זמינים.

נתבונן במקרה הפרטי של שתי מערכות ספינים בעלות N_1, N_2 מגנטים ועודפי ספינים $2s_1, 2s_2$. עודף הספינים של המערכת המשולבת יהיה $2s$, כאשר $s_1 + s_2 = s$. האנרגיה תהיה $U(s) = U_1(s_1) + U_2(s_2) = -2mBs$ ו- $N = N_1 + N_2$ יהיה פונקציית הריבוי של המערכת המשולבת תהיה:

$$g(N, s) = \sum_{s_1} g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1)$$

הקונפיגורציה בה המכפלה $g_1 g_2$ מקבלת ערך מקסימלי נקראת **הקונפיגורציה הסבירה ביותר**. היא מתקבלת עבור ערך מסוים של s_1 , אותו נסמן ב- \hat{s}_1 , ומספר המצבים בה יהיה:

$$g_1(N_1, \hat{s}_1) g_2(N_2, s - \hat{s}_1)$$

לרוב, המקסימום המתקבל הוא חד מאוד, וניתן להסיק מסקנות לגבי המערכת המשולבת באמצעות התבוננות בקונפיגורציה הסבירה ביותר.

ניתן להראות (באמצעות הקירוב הגאוסיאני) כי במקרה של מערכות ספינים, הקונפיגורציה הסבירה ביותר מתקבלת כאשר:

$$\frac{\hat{s}_1}{N_1} = \frac{\hat{s}_2}{N_2} = \frac{s}{N}$$

כלומר, כאשר עודף הספינים היחסי בשתי המערכות הוא זהה.

2.3 שיווי-משקל תרמי ואנטרופיה

נגדיר את **האנטרופיה**:

$$\sigma(N, U) \equiv \log g(N, U)$$

האנטרופיה היא חסרת יחידות, והקשר בינה לבין **האנטרופיה הקונבנציונלית** הוא $S = k_B \sigma$ כאשר k_B הוא **קבוע בולצמן** (ראו נספח 11.8). האנטרופיה הכוללת של שתי מערכות בלתי-תלויות היא סכום האנטרופיות של שתי המערכות.

שתי מערכות נמצאות **בשיווי-משקל תרמי** כאשר המערכת המשולבת נמצאת בקונפיגורציה הסבירה ביותר שלה. במקרה

הכללי, פונקציית הריבוי של המערכת המשולבת היא פונקציה של האנרגיה:

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

כאשר הסכום הוא על כל האנרגיות האפשריות, ואנו מניחים כי N_1, N_2, U הם קבועים. מתוך האיבר המקסימלי בסכום ניתן להסיק על המערכת כולה במצב שיווי-משקל. למציאת האיבר המקסימלי נדרוש כי הדיפרנציאל של $g(N, U)$ יהיה אפס עבור החלפה של כמות אנרגיה אינפיניטסימלית בין שתי המערכות:

$$dg = \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 dU_1 + g_1 \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right) dU_2 = 0$$

כאשר $dU_1 = -dU_2$. מכאן:

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

2.4 טמפרטורה

במצב שיווי-משקל תרמי, הטמפרטורות של שתי המערכות שוות. **הטמפרטורה היסודית** τ מוגדרת לפי הקשר:

$$\frac{1}{\tau} \equiv \beta \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N$$

היא בעלת יחידות של אנרגיה, והקשר בינה לבין **הטמפרטורה הקונבנציונלית** הוא $\tau = k_B T$. ביחידות קונבנציונליות ההגדרה תהיה:

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N$$

כאשר מעבירים אנרגיה $\Delta U > 0$ מהמערכת S_1 למערכת S_2 , השינוי באנטרופיה הוא:

$$\Delta \sigma = \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} (-\Delta U) + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} (\Delta U) = \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) \Delta U$$

ואנו רואים כי כאשר $\tau_1 > \tau_2$, האנטרופיה גדלה. **חוק גדילת האנטרופיה** קובע כי כאשר שתי מערכות באות במגע, האנטרופיה הכוללת תמיד גדלה, או לכל היותר נשארת קבועה (אם הטמפרטורות שלהן היו מלכתחילה שוות).

כדי למצוא את הטמפרטורה במצב שיווי-משקל, ניתן להשתמש בחוק שימור האנרגיה ובכך שהאנרגיה שיצאה ממערכת אחת נכנסה למערכת השנייה:

$$U_1(T_f) + U_2(T_f) = U_1(T_1) + U_2(T_2)$$

$$U_1(T_f) - U_1(T_1) = - (U_2(T_f) - U_2(T_2))$$

אם שתי המערכות זהות, הטמפרטורה הסופית תהיה הממוצע של שתי הטמפרטורות ההתחלתיות.

2.5 חוקי התרמודינמיקה

חוק אפס: אם שתי מערכות הן בשיווי-משקל תרמי עם מערכת שלישית, אז הן חייבות להיות בשיווי-משקל תרמי אחת עם השנייה.

חוק ראשון: חום הוא צורה של אנרגיה. חוק זה שקול לחוק שימור האנרגיה.

חוק שני: אם מערכת סגורה נמצאת במצב שאינו מצב שיווי-המשקל, למשל לאחר שהוסר אילוץ פנימי במערכת, התוצאה הסבירה ביותר תהיה שהאנטרופיה של המערכת תגדל באופן מונוטוני לאורך זמן. חוק זה שקול לחוק גדילת האנטרופיה.

חוק שלישי: האנטרופיה של המערכת מתקרבת לערך קבוע כאשר הטמפרטורה מתקרבת לאפס.

2.6 אוסילטור הרמוני קוונטי

הערכים העצמיים של האנרגיה **באוסילטור הרמוני** הם:

$$\varepsilon_s = s\hbar\omega, \quad s \in \{0, 1, 2, \dots\}$$

כאשר ω היא **התדירות הזוויתית**, והזנחנו את אנרגיית האפס. האנרגיה הכוללת במערכת של N אוסילטורים בעלי אותה תדירות היא:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N s_i \hbar\omega \equiv n\hbar\omega$$

פונקציית הריבוי $g(N, n)$ עבור ערך מסוים של n שווה למספר האפשרויות לבחור מספרים קוונטיים s_1, \dots, s_N אשר סכומם יהיה n :

$$g(N, n) = \binom{N+n-1}{n} = \frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!}$$

האנטרופיה של אוסילטור הרמוני קוונטי היא, בקירוב סטירלינג:

$$\sigma(N, n) \approx N \left(\left(1 + \frac{n}{N}\right) \log \left(1 + \frac{n}{N}\right) - \frac{n}{N} \log \frac{n}{N} \right)$$

$$\sigma(N, U) \approx N \left((1+u) \log(1+u) - u \log u \right)$$

כאשר $u \equiv U/N\hbar\omega$, והאנרגיה שלו היא:

$$U(\tau) = \frac{N\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}$$

התפלגות בולצמן והאנרגיה החופשית של הלמהולץ

3.1 פקטור בולצמן

נניח כי המערכת S , בה אנו מתעניינים, היא בשיווי-משקל תרמי עם אמבט חום R , שהוא מערכת גדולה מאוד יחסית ל- S . המערכת $R + S$ היא מערכת סגורה, והאנרגיה הכוללת $U_0 = U_R + U_S$ היא קבועה. אם אנרגיית המערכת S היא ε_s , אז אנרגיית האמבט היא $U_0 - \varepsilon_s$. היחס בין ההסתברויות למציאת המערכת במצבים קוונטיים 1 ו-2 הוא:

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{g_R(U_0 - \varepsilon_1)}{g_R(U_0 - \varepsilon_2)} \approx \frac{\exp(-\varepsilon_1/\tau)}{\exp(-\varepsilon_2/\tau)}$$

ביטוי מהצורה $\exp(-\varepsilon/\tau)$ נקרא **פקטור בולצמן**.

3.2 פונקציית החלוקה

פונקציית החלוקה היא:

$$Z(\tau) = \sum_s g_s \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{\tau}\right)$$

כאשר הסכום הוא על כל המצבים s של המערכת. אם למצב s כלשהו יש ניוון g_s , הניווון יהיה המקדם של $\exp(-\varepsilon_s/\tau)$ בסכום. ההסתברות למצוא חלקיק במצב בעל אנרגיה ε_s היא:

$$P(\varepsilon_s) = \frac{1}{Z} g_s \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{\tau}\right)$$

כלומר, פונקציית החלוקה היא בעצם קבוע הנורמליזציה של פונקציית ההסתברות. **האנרגיה הממוצעת** של המערכת היא:

$$U(\tau) = \langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s \varepsilon_s \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{\tau}\right) = \tau^2 \frac{\partial \log Z}{\partial \tau} = \frac{\partial \log Z}{\partial (1/\tau)}$$

3.3 שאלה ממבחן: טמפרטורה של נוכב

שאלה ממבחן 2010א: לאטום פחמן נייטרלי יש מצב יסוד עם ניוון 9. למצב המעורר הראשון ניוון 5 ואנרגיה של 0.82 eV מעל מצב היסוד. במדידות ספקטרוסקופיות של נוכב מרוחק נמצא כי 10% מאטומי הפחמן הנייטרלי נמצאים במצב המעורר. מספר האטומים ברמות גבוהות יותר ניתן להזנחה. מהי בערך טמפרטורת הנוכב, בהנחה שהוא בשיווי-משקל תרמי?

פתרון: תהי ε_0 האנרגיה במצב היסוד ו- $\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon$ האנרגיה במצב המעורר הראשון (כאשר $\Delta\varepsilon = 0.82 \text{ eV}$). פונקציית החלוקה היא:

$$Z(\tau) = 9e^{-\varepsilon_0/\tau} + 5e^{-(\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon)/\tau}$$

לכן ההסתברות שאטום יהיה במצב המעורר היא:

$$P(\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon) = \frac{5e^{-(\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon)/\tau}}{9e^{-\varepsilon_0/\tau} + 5e^{-(\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon)/\tau}} = 0.1$$

נצמצם את אנרגיית היסוד:

$$\frac{5e^{-\Delta\varepsilon/\tau}}{9 + 5e^{-\Delta\varepsilon/\tau}} = \frac{5}{9e^{\Delta\varepsilon/\tau} + 5} = 0.1$$

מכאן $e^{\Delta\varepsilon/\tau} = 5$, ולכן:

$$\tau = \frac{\Delta\varepsilon}{\log 5} \approx 0.5 \text{ eV}$$

נחלק בקבוע בולצמן כדי לקבל את הטמפרטורה במעלות קלווין:

$$T = \frac{\tau}{k_B} \approx 5800 \text{ K}$$

3.4 שאלה ממבחן: אטומים בשדה מגנטי

שאלה ממבחן 2010א: מוצק שבו אטומים בעלי ספין 1/2 (חסרי אינטראקציה הדדית) נמצא בשדה מגנטי $B = 3 \text{ T}$. המומנט המגנטי הוא $\mu = 9.3 \times 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$.

א. מהי הטמפרטורה אשר מתחתיה יותר מ-75% ספין מקביל לשדה?

ב. קליטה של קרינה אלקטרומגנטית יכולה לעורר מעבר בין שתי רמות האנרגיה אם תדירות הקרינה היא $f = 2\mu B/h$ כאשר h קבוע פלאנק. נניח כי המוצק בשיווי-משקל תרמי וכן $\mu B \ll \tau$, והוא מוקרן בקרינה כזו. מהי התלות בטמפרטורה של ההספק הנקלט במוצק?

פתרון סעיף א': אטום יכול להיות בעל אנרגיה $-\mu B$, אם הספין שלו מקביל לשדה, או μB , אם הספין שלו מנוגד לשדה. לפיכך פונקציית החלוקה היא:

$$Z = e^{-\mu B/\tau} + e^{\mu B/\tau}$$

הסיכוי של אטום להיות עם ספין מקביל לשדה יהיה, אם כן:

$$P(-\mu B) = \frac{e^{\mu B/\tau}}{e^{-\mu B/\tau} + e^{\mu B/\tau}} = 75\% = \frac{3}{4}$$

לפיכך:

$$e^{-2\mu B/\tau} = \frac{1}{3} \implies \tau = \frac{2\mu B}{\log 3} = 5.08 \times 10^{-22} \text{ J}$$

נחלק בקבוע בולצמן כדי למצוא את הטמפרטורה:

$$T = \frac{\tau}{k_B} = 36.8 \text{ K}$$

פתרון סעיף ב': באמצעות קליטת פוטון בעל אנרגיה $2\mu B$, האטום יכול לעבור מרמת אנרגיה $-\mu B$ (ספין מקביל לשדה) לרמת אנרגיה μB . הסיכוי שזה יקרה הוא, כפי שראינו:

$$P(-\mu B) = \frac{e^{\mu B/\tau}}{e^{-\mu B/\tau} + e^{\mu B/\tau}} = \frac{1}{e^{-2\mu B/\tau} + 1}$$

אם $\mu B \ll \tau$ אז $\mu B/\tau \rightarrow 0$ ולכן נוכל לרשום:

$$P(-\mu B) \approx \frac{1}{(1 - 2\mu B/\tau) + 1} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 - \mu B/\tau} \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu B}{\tau}\right)$$

ההספק הנקלט במוצק תלוי בהסתברות לעירור, ולכן התלות בטמפרטורה תהיה $1/\tau$.

3.5 פונקציית החלוקה של מערכת של N חלקיקים

תהי Z פונקציית החלוקה של חלקיק אחד. במערכת של N חלקיקים מובחנים שאין אינטראקציה ביניהם, פונקציית החלוקה תהיה:

$$Z_N = Z^n$$

ובמערכת של N חלקיקים לא מובחנים:

$$Z_N = \frac{Z^N}{N!}$$

פונקציית החלוקה של שתי מערכות במגע תרמי ובטמפרטורה שווה היא מכפלת פונקציות החלוקה של שתי המערכות:

$$Z(S_1 + S_2) = Z(S_1) Z(S_2)$$

3.6 קיבול חום

קיבול החום של מערכת בנפח קבוע הוא:

$$C_V \equiv \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_V$$

או, ביחידות קונבנציונליות:

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

קיבול החום הוא חסר יחידות, וביחידות קונבנציונליות יש לו יחידות של אנרגיה לקלווין. **קיבול החום הסגולי** הוא קיבול החום ליחידת מסה. בתרמודינמיקה קלאסית מתקיים הקשר $Q = C\Delta T$ כאשר Q הוא החום, ΔT הוא השינוי בטמפרטורה ו- C הוא קיבול החום.

3.7 שאלה ממבחן: פונקציות חלוקה וקיבול חום

שאלה ממבחן 2010א: נתונים N חלקיקים שלכל אחד מהם 3 מצבי אנרגיה אפשריים: $0, \varepsilon, 2\varepsilon$. למערכת נפח קבוע V והיא מצומדת לאמבט חום בטמפרטורה τ . אין אינטראקציה בין החלקיקים, והסטטיסטיקה הרלוונטית היא סטטיסטיקה בולצמן.

א. כתבו את פונקציית החלוקה עבור חלקיק יחיד.

ב. מהי האנרגיה הממוצעת שלו?

ג. בגבול $\tau \gg \varepsilon$, מהי ההסתברות שהרמה המעוררת העליונה מאוכלסת ומהי האנרגיה הממוצעת?

ד. באיזו טמפרטורה יש במצב היסוד פי 1.1 חלקיקים מברמה העליונה?

ה. מצאו את קיבול החום הסגולי.

פתרון סעיף א':

$$Z = 1 + e^{-\varepsilon/\tau} + e^{-2\varepsilon/\tau}$$

פתרון סעיף ב':

$$U = \frac{\varepsilon e^{-\varepsilon/\tau} + 2\varepsilon e^{-2\varepsilon/\tau}}{1 + e^{-\varepsilon/\tau} + e^{-2\varepsilon/\tau}}$$

פתרון סעיף ג': כאשר $\tau \gg \varepsilon$ ההבדל בין שלוש רמות האנרגיה זניח, לכן כל רמה תהיה מאוכלסת במספר שווה של חלקיקים.

לפיכך $P(2\varepsilon) = 1/3$ ו- $U = \varepsilon$.

פתרון סעיף ד': ההסתברות למצוא חלקיק במצב היסוד היא $P(0) = 1/Z$, וברמה העליונה:

$$P(2\varepsilon) = \frac{e^{-2\varepsilon/\tau}}{Z}$$

נדרוש שהיחס יהיה 1.1 ונקבל:

$$1.1 = \frac{P(0)}{P(2\varepsilon)} = \frac{1}{e^{-2\varepsilon/\tau}} \implies \tau = \frac{2\varepsilon}{\log 1.1}$$

פתרון סעיף ה':

$$C_V = \frac{N\varepsilon^2 e^{-\varepsilon/\tau} + 4\varepsilon^2 e^{-2\varepsilon/\tau} + e^{-3\varepsilon/\tau}}{\tau^2 (1 + e^{-\varepsilon/\tau} + e^{-2\varepsilon/\tau})^2}$$

3.8 אוסילטורים הרמוניים קוונטיים

נתונה מערכת של N אוסילטורים הרמוניים קוונטיים, אשר רמות האנרגיה שלה נתונות ע"י:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

(הפעם אנו לא מזניחים את אנרגיית האפס, כמו בסעיף 2.6). פונקציית החלוקה של אוסילטור בודד היא:

$$Z(\tau) = \frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2\tau}}$$

לכן עבור N אוסילטורים בלתי-מובחנים:

$$Z_N = \frac{Z^N}{N!} = \frac{1}{2^N N! \sinh^N \frac{\hbar\omega}{2\tau}}$$

והאנרגיה הממוצעת היא:

$$E = \frac{N\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2\tau}\right)$$

בקירוב של טמפרטורות נמוכות נקבל $E \rightarrow \frac{1}{2}N\hbar\omega$, ועבור טמפרטורות גבוהות $E \approx N\tau$. אם בכל זאת נזניח את אנרגיית האפס, נקבל $Z = 1/(1 - \exp(-\hbar\omega/\tau))$.

3.9 טמפרטורה שלילית

נתבונן בגביש שהאטומים שבו הם בעלי שתי רמות אנרגיה: רמת יסוד בעלת אנרגיה אפס ורמה מעוררת בעלת אנרגיה ε . פונקציית החלוקה שלו היא $Z(\tau) = 1 + e^{-\varepsilon/\tau}$, וההסתברות למצוא אטום ברמת האנרגיה ε היא $p = (e^{\varepsilon/\tau} + 1)^{-1}$. מכאן $p = 1/2$ (חצי מהאטומים הם בעלי אנרגיה ε) נקבל $\tau = \varepsilon/\log(p^{-1} - 1)$ ועבור $p > 1/2$ נקבל $\tau < 0$. אם כן, המשמעות של טמפרטורה שלילית היא שאכלוס הרמה המעוררת הוא גדול מזה של רמת היסוד.

באופן כללי, מערכת יכולה להיות בעלת טמפרטורה שלילית אם ספקטרום האנרגיה שלה חסום מלמעלה, אם היא בשיווי-משקל תרמי פנימי (כלומר המצבים מאוכלסים בהתאם לפקטור בולצמן של הטמפרטורה) ואם המצבים בעלי הטמפרטורה השלילית הם מבודדים מהמצבים בעלי הטמפרטורה החיובית.

סקאלת הטמפרטורה היא, מהקר ביותר בצד שמאל אל החם ביותר בצד ימין:

$+0 \text{ K} \rightarrow +300 \text{ K} \rightarrow +\infty \text{ K} \rightarrow -\infty \text{ K} \rightarrow -300 \text{ K} \rightarrow -0 \text{ K}$
(הערך הספציפי של 300 K מובא כאן רק לצורך המחשה). כלומר, טמפרטורה שלילית תמיד תהיה חמה יותר מטמפרטורה חיובית. אם מערכת ב-300 K מובאת במגע תרמי עם מערכת זהה ב-300 K, אז לאחר הגעה לשיווי-משקל הטמפרטורה תהיה $\pm\infty \text{ K}$ (ולא 0 K)!

3.10 לחץ

הלחץ על מערכת במצב קוונטי s הוא $p_s = -d\varepsilon_s/dV$, כאשר V הוא נפח המערכת. **הלחץ הממוצע** על המערכת הוא:

$$p = \langle p \rangle = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma = -\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U$$

ומתקיימת **הזהות התרמודינמית** על הדיפרנציאלים של האנטרופיה, האנרגיה הממוצעת והנפח:

$$\tau d\sigma = dU + p dV$$

נעיר כי ביחידות קונבנציונליות, $\tau d\sigma = T dS$.

3.11 האנרגיה החופשית של הלמהולץ

האנרגיה החופשית של הלמהולץ היא:

$$F \equiv U - \tau\sigma$$

אם נפח המערכת הוא קבוע, האנרגיה החופשית תקבל ערך מינימלי עבור מערכת S במגע תרמי עם אמבט R . הדיפרנציאל הוא:

$$dF = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau = -p dV - \sigma d\tau$$

לכן:

$$\sigma = - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau$$

ומכאן, בטמפרטורה קבועה:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau + \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_\tau$$

בנוסף ניתן לקבל את אחד **מיחסי מקסוול** (סעיף 9.6):

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_\tau = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V$$

לחישוב F לפי פונקציית החלוקה Z ניתן להשתמש בקשר:

$$F = -\tau \log Z, \quad Z = \exp\left(-\frac{F}{\tau}\right)$$

3.12 גז איזאלי: אטום אחד בקופסה

נתבונן באטום בעל מסה M החופשי לנוע בקובייה בעלת אורך צלע L ונפח $V = L^3$. פתרון המשוואה:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi = \varepsilon \psi$$

הוא:

$$\psi(x, y, z) = A \sin\left(n_x \pi \frac{x}{L}\right) \sin\left(n_y \pi \frac{y}{L}\right) \sin\left(n_z \pi \frac{z}{L}\right)$$

כאשר n_x, n_y, n_z הם שלמים חיוביים כלשהם, והערכים העצמיים של האנרגיה הם:

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

את פונקציית החלוקה ניתן לקרב באמצעות אינטגרלים על n_x, n_y, n_z , ולקבל:

$$Z_1 = \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V = n_Q V = \frac{n_Q}{n}$$

כאשר $n \equiv 1/V$ הוא הריכוז ואילו:

$$n_Q \equiv \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

הוא הריכוז הקוונטי. זהו הריכוז המתאים לאטום אחד בקובייה בעלת אורך צלע השווה לאורך-גל דה-ברוי, שהוא בקירוב $\hbar/\sqrt{M\tau} \approx \hbar/M\langle v \rangle$ כאשר $\langle v \rangle$ היא המהירות הממוצעת התרמית. כאשר $n \ll n_Q$ או אומרים שהגז הוא בתחום הקלאסי. גז אידיאלי הוא גז בתחום הקלאסי של אטומים שאין ביניהם אינטראקציה. עבור גז אידיאלי של אטום אחד, האנרגיה הממוצעת היא:

$$U = \frac{3}{2} \tau = \frac{3}{2} k_B T$$

נגדיר גם את אורך-הגל התרמי:

$$\lambda_T \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} \right)^{1/2}, \quad n_Q = \frac{1}{\lambda_T^3}$$

3.13 גז אידיאלי: N אטומים בקופסה

עבור קופסה ובה גז אידיאלי בעל N אטומים מובחנים בעלי מסה זהה, פונקציית החלוקה הכוללת תהיה Z_1^N . במקרה הנפוץ יותר בו N האטומים הם בלתי-מובחנים, ספרנו כל צירוף של מצבים $N!$ פעמים ולכן פונקציית החלוקה תהיה:

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

בחישוב זה הנחנו כי כל N המצבים התפוסים הם תמיד שונים זה מזה, ולפיכך הוא מהווה קירוב בלבד. קירוב זה מתאים רק בתחום הקלאסי.

האנרגיה של N אטומים בקופסה היא $U = \frac{3}{2} N\tau$. האנרגיה החופשית (בקירוב סטירלינג) היא:

$$F = \tau N \left(\log N - \frac{3}{2} \log \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right) - \log V - 1 \right)$$

מכאן ניתן לקבל את משוואת הגז האידיאלי:

$$pV = N\tau = Nk_B T$$

כאשר p הוא הלחץ, ואת משוואת Sackur-Tetrode:

$$\sigma = N \left(\log \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2} \right)$$

כאשר $n \equiv N/V$ הוא הריכוז. קיבול החום הוא $C_V = \frac{3}{2} N$. (ראו גם: משפט החלוקה השווה, סעיף 6.10)

3.14 שאלה ממבחן: מספר המצבים של גז חנקן

שאלה ממבחן 2010א: גז חנקן דליל דו-אטומי נדחס לאט בטמפרטורה קבועה מנפח התחלתי של 0.3 m^3 לנפח סופי של 0.1 m^3 . מספר מולקולות החנקן הוא 10^{24} . פי כמה השתנה מספר המצבים המיקרוסקופיים של הגז בתהליך?

פתרון: האנטרופיה היא הלוגריתם של מספר המצבים, $\sigma \equiv \log g$, ולכן $g = e^\sigma$. ממשוואת Sackur-Tetrode, האנטרופיה של גז אידיאלי היא:

$$\sigma = N \left(\log \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2} \right) = N(C + \log V)$$

כאשר C קבוע. לפיכך מספר המצבים הוא:

$$g = e^{NC} V^N$$

אם נקטין את הנפח פי 3, מספר המצבים יקטן פי $3^N = 3^{(10^{24})}$.

3.15 שאלה ממבחן: אטומים בקופסאות קטנות

שאלה ממבחן 2009ב: פיתחו חומר חדש בו אטומי פחמן מאורגנים במערך של קופסאות קטנות (כל אחת בגודל $\ell \times \ell \times \ell$) כאשר בכל קופסה נמצא אטום הליום בודד החופשי לנוע. המערכת כולה נמצאת בשיווי משקל בטמפרטורה τ .

א. עבור מערך קובי של $M \times M \times M$ קופסאות, מצאו את האנרגיה החופשית של הלמהולץ עבור תנועת אטומי הליום בלבד (הניחו כי אטומי הפחמן אינם מסוגלים לנוע).

ב. מצאו את האנטרופיה ואת קיבול החום.

פתרון סעיף א': פונקציית החלוקה עבור אטום הליום אחד היא (בקירוב):

$$Z_1 = n_Q V = n_Q \ell^3, \quad n_Q \equiv \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

כאשר m היא מסת האטום. לכן פונקציית החלוקה עבור M^3 אטומי הליום היא (החלקיקים ניתנים להבחנה):

$$Z = Z^{M^3} = (n_Q \ell^3)^{M^3}$$

והאנרגיה החופשית תהיה:

$$F = -\tau \log Z = -M^3 \tau \log (n_Q \ell^3)$$

פתרון סעיף ב': האנטרופיה היא:

$$\begin{aligned} \sigma &= -\frac{\partial F}{\partial \tau} \\ &= \frac{\partial}{\partial \tau} (M^3 \tau \log (n_Q \ell^3)) \\ &= M^3 \log (n_Q \ell^3) + M^3 \tau \frac{\frac{3}{2} \tau^{-1/2}}{\tau^{3/2}} \\ &= M^3 \left(\log (n_Q \ell^3) + \frac{3}{2} \right) \end{aligned}$$

וקיבול החום הוא:

$$C_V = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \tau M^3 \frac{\frac{3}{2} \tau^{-1/2}}{\tau^{3/2}} = \frac{3}{2} M^3$$

3.16 אנטרופיה של ערבוב

נתבונן במוצק המורכב מ- $N - t$ אטומים מסוג A ו- t אטומים מסוג B. פונקציית הריבוי היא $g(N, t) = \binom{N}{t}$, והאנטרופיה בקירוב סטירלינג היא:

$$\sigma(x) = -N((1-x) \log(1-x) + x \log x)$$

כאשר $x \equiv t/N$. תרומה זו לאנטרופיה הכוללת נקראת אנטרופיה של ערבוב.

3.17 תהליך הפיך

תהליך נקרא הפיך אם המערכת נשארת קרובה אינפיניטסימלית למצב שיווי-משקל לכל אורך התהליך.

3.18 התפלגות מהירות בגז

נתבונן בגז של חלקיקים בריכוז n בשיווי-משקל תרמי. הסיכוי של חלקיק להיות באנרגיה ε הוא $P(\varepsilon) \propto e^{-\varepsilon/\tau}$, לכן הסיכוי שלו לנוע במהירות בין v ל- $v + dv$ נתון ע"י $f(v) d^3v = A e^{-mv^2/2\tau} d^3v$. נרמל את A ונקבל את התפלגות מקסוול:

$$f(v) d^3v = \left(\frac{m}{2\pi\tau} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2\tau} d^3v$$

פרק 4

קרינה תרמית והתפלגות פלאנק

4.1 התפלגות פלאנק

התפלגות פלאנק מתארת את ספקטרום הקרינה האלקטרומגנטית בשיווי-משקל תרמי בתוך חלל. היא מתארת בקירוב את ספקטרום הפליטה של השמש או של מתכת מלובנת. קרינה אלקטרומגנטית תרמית נקראת לעתים קרנית גוף שחור. האנרגיה של מצב קוונטי $s \in \mathbb{N}_0$ היא $\varepsilon_s = s\hbar\omega$, כאשר התעלמנו מאנרגיית האפס $\frac{1}{2}\hbar\omega$. באמצעות פונקציית החלוקה נחשב את פונקציית ההתפלגות של פלאנק:

$$\langle s \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}$$

פונקציה זו מתארת את מספר הפוטונים הממוצע באופן תנודה עם תדירות ω .

4.2 חוק סטפן-בולצמן

האנרגיה הממוצעת של כל אופן תנודה היא:

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle s \rangle \hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}$$

הגבול $\tau \gg \hbar\omega$ נקרא הגבול הקלאסי, ובו נקבל $\langle \varepsilon \rangle \approx \hbar\omega$. בתוך החלל קיימים אינסוף אופני תנודה אלקטרומגנטיים, ולכל אופן n יש תדירות ω_n משלו. עבור אנרגיה המוגבלת לחלל מוליך מושלם בצורת קובייה בעלת צלע L נקבל סט של אופני תנודה מהצורה:

$$\begin{aligned} E_x &= E_{x0} \sin(\omega t) \cos\left(n_x \pi \frac{x}{L}\right) \sin\left(n_y \pi \frac{y}{L}\right) \sin\left(n_z \pi \frac{z}{L}\right) \\ E_y &= E_{y0} \sin(\omega t) \sin\left(n_x \pi \frac{x}{L}\right) \cos\left(n_y \pi \frac{y}{L}\right) \sin\left(n_z \pi \frac{z}{L}\right) \\ E_z &= E_{z0} \sin(\omega t) \sin\left(n_x \pi \frac{x}{L}\right) \sin\left(n_y \pi \frac{y}{L}\right) \cos\left(n_z \pi \frac{z}{L}\right) \end{aligned}$$

כאשר $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ הוא השדה החשמלי ו- $\mathbf{E}_0 = (E_{x0}, E_{y0}, E_{z0})$ היא האמפליטודה. ממשוואות מקסוול מתקיים $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ ולכן $\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{n} = 0$ כאשר $\mathbf{n} \equiv (n_x, n_y, n_z)$. אם נציב את אופני התנודה במשוואת הגלים:

$$\nabla^2 E_z = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2}$$

כאשר c היא מהירות האור בריק, נקבל את התדירות $\omega_n = n\pi c/L$ כאשר $n \equiv |\mathbf{n}|$. האנרגיה הכוללת של הפוטונים בחלל היא $U = \sum_n \langle \varepsilon_n \rangle$. נחליף את הסכום באינטגרל:

$$\sum_n \langle \varepsilon_n \rangle \approx \frac{1}{8} \int_0^\infty 4\pi n^2 \frac{\hbar\omega_n}{\exp(\hbar\omega_n/\tau) - 1} dn$$

כאשר הפקטור של $1/8$ מתווסף מכיוון שאנו מתייחסים רק לשמינית החיובית של המרחב. בנוסף, נכפיל את האינטגרל ב-2 מכיוון שיש שני קיטובים בלתי-תלויים לשדה האלקטרומגנטי. מכאן נקבל את האנרגיה ליחידת נפח:

$$\frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15\hbar^3 c^3} \tau^4$$

כאשר $V = L^3$. התוצאה לפיה צפיפות האנרגיה המוקרנת היא פרופורציונלית לחזקה הרביעית של הטמפרטורה נקראת חוק סטפן-בולצמן.

4.3 חוק פלאנק

הצפיפות הספקטרלית u_ω מוגדרת להיות האנרגיה ליחידת נפח ליחידת תדירות: $\int u_\omega d\omega = U/V$. מתקיים:

$$u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}$$

תוצאה זו נקראת חוק הקרינה של פלאנק. מהקשר $d\sigma = dU/\tau$ נמצא את האנטרופיה:

$$\sigma(\tau) = \frac{4\pi^2 V}{45} \left(\frac{\tau}{\hbar c} \right)^3$$

המדידה של טמפרטורות גבוהות תלויה בשטף האנרגיה הקורנת מחור קטן בקיר של החלל, אשר נשמר בטמפרטורה קבועה. חור כזה קרוי כגוף שחור, כלומר, פליטת הקרינה היא אופיינית להתפלגות של שיווי-משקל תרמי. צפיפות שטף האנרגיה J_U מוגדרת להיות שיעור האנרגיה שנפלטה ליחידת שטח, והיא:

$$J_U = \sigma_B T^4, \quad \sigma_B \equiv \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2}$$

כאשר σ_B נקרא קבוע סטפן-בולצמן (אין קשר לאנטרופיה). נשים לב כי הצפיפות תלויה בטמפרטורה בלבד, ולא בהרכב הפיזיקלי של קירות החלל. מכאן, עוצמת הקרינה של גוף שחור כדורי היא:

$$L = 4\pi R^2 \sigma_B T^4$$

בגבול $\hbar\omega \gg \tau$ נקבל מחוק פלאנק את קירוב וין (Wien):

$$I(\omega, \tau) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)$$

כאשר I היא כמות האנרגיה ליחידת שטח פנים, זמן, זווית מרחבית ותדירות (או אורך גל), ומתקיים היחס $I = u_\omega c/4\pi$. כדי להעריך את טמפרטורת פני-השטח של גוף חם, כגון כוכב, באמצעות התדירות בה מתקבל מקסימום בספקטרום הקרינה, נגזור את חוק פלאנק ונשווה לאפס. נקבל משוואה אותה ניתן לפתור נומרית ולקבל:

$$\tau \approx \frac{\hbar\omega_{\max}}{2.82}$$

4.4 שאלה ממבחן: מדידת חום

שאלה ממבחן 2009ב: רוצים למדוד חום באוזנו של תינוק בריא ($T = 37^\circ\text{C}$) בדיוק של 1%. מה צריך להיות כושר ההפרדה המקסימלי של הספקטרוטרם אם רוצים למדוד את אורך הגל בו העצמה מקסימלית?

פתרון: תחום הטמפרטורות הרלוונטי הוא:

$$\Delta T = (1\% \times 37)^\circ\text{C} \cdot k_B \approx 3.78 \times 10^{-21} \text{ J}$$

לפי הקשר:

$$\tau \approx \frac{\hbar\omega_{\max}}{2.82} = \frac{hc}{2.82\lambda_{\max}}$$

נקבל:

$$\Delta\lambda_{\max} = \frac{hc}{2.82\Delta T} \approx 1.86 \times 10^{-5} \text{ m}$$

4.5 שאלה ממבחן: לוחות אינסופיים

שאלה ממבחן 2010א: נתונים שני לוחות אינסופיים המוחזקים בטמפרטורות שונות: $T_{\text{cold}} < T_{\text{hot}}$. בין שני הלוחות יש ריק. מכניסים לוח שלישי דק מאוד המבודד מהסביבה. פי כמה ירד או יעלה קצב פליטת החום נטו מהלוח החם ללוח הקר כתוצאה מהכנסת הלוח הדק ביניהם?

פתרון: האנרגיה ליחידת שטח הנפלטה ע"י כל לוח היא $J = \sigma_B T^4$, כאשר σ_B הוא קבוע סטפן-בולצמן. לפני הכנסת הלוח האמצעי, קצב פליטת החום נטו מהלוח החם ללוח הקר הוא:

$$J_1 = \sigma_B (T_{\text{hot}}^4 - T_{\text{cold}}^4)$$

תהי T טמפרטורת הלוח האמצעי. הוא קולט ופולט קרינה בשני הכיוונים, ולכן:

$$2\sigma_B T^4 = \sigma_B (T_{\text{hot}}^4 + T_{\text{cold}}^4) \implies T^4 = \frac{T_{\text{hot}}^4 + T_{\text{cold}}^4}{2}$$

לפיכך אחרי הכנסת הלוח האמצעי, קצב פליטת החום מהלוח החם ללוח הקר יהיה:

$$J_2 = \sigma_B (T_{\text{hot}}^4 - T^4) = \sigma_B \left(\frac{T_{\text{hot}}^4 - T_{\text{cold}}^4}{2} \right) = \frac{1}{2} J_1$$

כלומר, קצב פליטת החום מהלוח החם יקטן פי 2.

4.6 חוק קירכהוף

גוף נקרא גוף שחור בתחום תדירויות מסוים אם הוא סופג את כל הקרינה האלקטרומגנטית בתחום זה שפוגעת בו. חור בחלל הוא שחור אם הוא קטן מספיק כך שקרינה שנכנסת לתוכו תיספג בקירות החלל ורק חלק זניח ממנה יצא בחזרה. צפיפות שטף האנרגיה J_U הנפלטה ממשטח שחור בטמפרטורה τ שווה צפיפות שטף האנרגיה הנפלטה מחור קטן בחלל שנמצא באותה טמפרטורה. לפי חוק קירכהוף, אם גוף לא-שחור בטמפרטורה τ סופג חלק יחסי a מהקרינה שפוגעת בו, שטף הקרינה הנפלט מהגוף יהיה a כפול שטף הקרינה הנפלט מגוף שחור באותה טמפרטורה.

4.7 לחץ קרינה

עבור גז פוטונים, לחץ הקרינה הוא:

$$p = -\frac{U}{3V}$$

4.8 רעש במעגלים אלקטרוניים

משפט נייקוויסט גורס כי המתח הריבועי הממוצע על נגד בעל התנגדות R בשיווי-משקל תרמי בטמפרטורה τ הוא:

$$\langle V^2 \rangle = 4R\tau\Delta f$$

כאשר Δf הוא רוחב פס התדירות ($f = \omega/2\pi$) בו נמדדות התנודות במתח, ומתעלמים מרכיבי התדירות מחוץ לתחום הנתון.

4.9 שאלה מתרגיל בית: רעש ג'ונסון

א. מצאו ביטוי אינטגרלי לאנרגיה של "גוף שחור" חד-מימדי.

ב. עבור מעגל אלקטרוני עם תדר קטעון ω_{\max} נמוך $(\hbar\omega_{\max} \ll \tau)$, מצאו את האנרגיה כתלות ברוחב פס התדירות Δf , כאשר $\omega = 2\pi f$.

ג. מצאו את ההספק של הרעש בהנחה שהאנרגיה כולה נפלטת במשך זמן $\Delta t = L/c$, והשוו אותו להספק חשמל של מעגל שקול עם נגד בודד R בכדי לקבל שריבוע המתח הממוצע של הרעש לאורך הנגד היו $\langle V^2 \rangle = 4R\tau\Delta f$.

פתרון סעיף א': האנרגיה של מצב קוונטי n היא $\epsilon_n = n\hbar\omega$ כאשר התעלמנו מאנרגיית האפס. פונקציית החלוקה היא:

$$Z(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/\tau} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/\tau}}$$

לכן מספר הפוטונים הממוצע באופן תנודה בעל תדירות ω הוא:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\hbar\omega/\tau} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}$$

כל אופן תנודה הוא מהצורה:

$$E_n = E_0 \sin(\omega t) \cos\left(n\pi \frac{x}{L}\right)$$

נציב אותו במשוואת הגלים:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$$

ונקבל:

$$\omega_n = \frac{n\pi c}{L}$$

האנרגיה הממוצעת של כל אופן תנודה היא:

$$\langle \epsilon_n \rangle = \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{\hbar\omega_n}{\exp(\hbar\omega_n/\tau) - 1}$$

לכן האנרגיה הכוללת היא (יש שני קיטובים):

$$\begin{aligned} U &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \langle \epsilon_n \rangle \\ &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hbar\omega_n}{\exp(\hbar\omega_n/\tau) - 1} \\ &\approx 2 \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega_n}{\exp(\hbar\omega_n/\tau) - 1} dn \\ &= 2 \int_0^{\infty} \frac{\frac{\hbar\pi c}{L} n}{\exp\left(\frac{\hbar\pi c}{L\tau} n\right) - 1} dn \\ &= \frac{2L\tau^2}{\hbar\pi c} \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x - 1} dx \end{aligned}$$

כאשר:

$$x \equiv \frac{\hbar\pi c}{L\tau} n$$

פתרון סעיף ב': הגבול העליון של האינטגרל יהיה $x_{\max} \equiv \frac{\hbar\pi c}{L\tau} n_{\max}$ מתקיים:

$$\omega_n = \frac{n\pi c}{L} \Rightarrow n_{\max} = \frac{L\omega_{\max}}{\pi c} \Rightarrow x_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{\tau}$$

לכן עבור $\hbar\omega_{\max} \ll \tau$ נקבל $x \ll 1$ לפיכך נוכל לקרב $e^x \approx 1 + x$ ולקבל:

$$\begin{aligned} U &\approx \frac{2L\tau^2}{\hbar\pi c} \int_0^{x_{\max}} \frac{x}{e^x - 1} dx = \frac{2L\tau^2}{\hbar\pi c} x_{\max} \\ &= 2\tau n_{\max} = \frac{2\tau L\Delta\omega}{\pi c} = \frac{4\tau L\Delta f}{c} \end{aligned}$$

פתרון סעיף ג': ההספק הוא:

$$P = \frac{U}{\Delta t} = \frac{4\tau L\Delta f}{c} \cdot \frac{L}{c} = 4\tau\Delta f$$

ההספק של מעגל שקול עם נגד בודד הוא:

$$P = \frac{\langle V^2 \rangle}{R}$$

לפיכך:

$$\frac{\langle V^2 \rangle}{R} = 4\tau\Delta f \Rightarrow \langle V^2 \rangle = 4R\tau\Delta f$$

4.10 פונונים במוצקים: תורת דבי

האנרגיה של גל אלסטי במוצק היא מקוונטת, בדיוק כמו האנרגיה של גל אלקטרומגנטי בחלל. הקוונטום של גל אלסטי

נקרא פונון. המספר הממוצע התרמי של פונונים בגל אלסטי בעל תדירות ω ניתן באמצעות התפלגות פלאנק, בדיוק כמו במקרה של פוטונים:

$$\langle s(\omega) \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}$$

בניגוד למקרה של גלים אלקטרומגנטיים, מספר אופני התנודה האלסטיים במוצק סופי הוא חסום. אם המוצק מורכב מ- N אטומים, כל אחד בעל 3 דרגות חופש, אז מספר אופני התנודה הכולל הוא $3N$. לגל אלסטי יש שני קיטובים רוחביים ואחד אורכי, בניגוד לשני קיטובים בגל אלקטרומגנטי. הסכום של גודל כלשהו על-פני כל אופני התנודה הוא:

$$\sum_n (\dots) = \frac{3}{8} \int_0^{n_{\max}} 4\pi n^2 (\dots) dn$$

כאשר $n \equiv n_x + n_y + n_z$, הפקטור של 3 נובע מ-3 הקיטובים והפקטור של 1/8 נובע מכך שאנו מתייחסים רק לשמינית החיובית של המרחב (ראו סעיף 4.2). למציאת n_{\max} נדרוש כי מספר אופני התנודה יהיה $3N$:

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

האנרגיה של כל אופן תנודה היא $\langle \epsilon_n \rangle = \langle s_n \rangle \hbar\omega_n$, לכן האנרגיה הממוצעת הכוללת היא:

$$\begin{aligned} U &= \sum_n \langle \epsilon_n \rangle \\ &= \frac{3\pi}{2} \int_0^{n_D} n^2 \frac{\hbar\omega_n}{\exp(\hbar\omega_n/\tau) - 1} dn \\ &= \frac{3\pi^2 \hbar v}{2L} \left(\frac{\tau L}{\pi \hbar v}\right)^4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \end{aligned}$$

כאשר v היא מהירות הקול, $x \equiv \pi \hbar v n / L\tau$, L^3 הוא הנפח V והגבול העליון באינטגרל הוא $x_D \equiv \theta/T$ כאשר:

$$\theta \equiv \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

היא טמפרטורת דבי. כאשר $T \ll \theta$ נקבל $x_D \rightarrow \infty$ ולכן ניתן לפתור את האינטגרל ולקבל:

$$U \approx \frac{3\pi^4 N \tau^4}{5 (k_B \theta)^3} = \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5 \theta^3}$$

במקרה זה קיבול החום יהיה:

$$C_V = \frac{12\pi^4 N k_B}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

תוצאה זו ידועה בשם חוק ה- T^3 של דבי. כאשר $T \gg \theta$ נקבל $U \approx 3Nk_B T$ ולכן $C_V = 3Nk_B$ (חוק דולון-פטי).

נניח כי מערכת בנפח קבוע נמצאת במגע תרמי עם אמבט חום. התנודה (פלקטואציה) הריבועית הממוצעת באנרגיה היא:

$$\langle (\Delta \epsilon)^2 \rangle \equiv \langle (\epsilon - \langle \epsilon \rangle)^2 \rangle = \tau^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V$$

כאשר $U \equiv \langle \epsilon \rangle$. אם המערכת היא מוצק בעל N אטומים, והיא בשיווי-משקל בטמפרטורה אשר בה חוק ה- T^3 של דבי תקף, אז התנודה היחסית באנרגיה מקיימת:

$$\mathcal{F}^2 = \frac{\langle (\epsilon - \langle \epsilon \rangle)^2 \rangle}{\langle \epsilon \rangle^2} \approx \frac{0.07}{N} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3$$

פרק 5

פוטנציאל כימי והתפלגות גיבס

5.1 מגע דיפוזיוני ופוטנציאל כימי

שתי מערכות הן במגע תרמי אם הן יכולות להעביר ביניהן אנרגיה (חום), והן במגע דיפוזיוני אם הן יכולות להעביר ביניהן חלקיקים. כאשר שתי מערכות הן בשיווי-משקל דיפוזיוני, חלוקת החלקיקים N_1, N_2 בין שתי המערכות היא זו אשר הופכת את האנרגיה החופשית הכוללת של המהולץ $F = F_1 + F_2 = U_1 + U_2 - \tau(\sigma_1 + \sigma_2)$ למינימום, כאשר $N_1 + N_2 = \text{const}$ במצב שיווי-משקל מתקיים:

$$\frac{\partial F_1}{\partial N_1} = \frac{\partial F_2}{\partial N_2}$$

נגדיר את הפוטנציאל הכימי כך:

$$\mu(\tau, V, N) \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau, V}$$

אז התנאי לשיווי-משקל דיפוזיוני הוא $\mu_1 = \mu_2$, כפי שהתנאי לשיווי-משקל תרמי הוא $\tau_1 = \tau_2$. הפוטנציאל הכימי שולט על זרימת החלקיקים בין המערכות, כפי שהטמפרטורה שולטת על זרימת האנרגיה. אם $\mu_1 > \mu_2$, חלקיקים יזרמו מ- S_1 ל- S_2 . נשים לב כי אם יש סוגים כימיים שונים של חלקיקים, לכל אחד מהם יהיה פוטנציאל כימי משלו.

5.2 הפוטנציאל הכימי של גז אידיאלי

האנרגיה החופשית של גז אידיאלי חד-אטומי היא:

$$F = -\tau(N \log Z_1 - \log N!)$$

כאשר Z_1 מוגדרת בסעיף 3.13. נשתמש בקירוב סטירלינג ונקבל:

$$\mu = \tau \log \frac{n}{n_Q} = \tau \log \frac{p}{\tau n_Q}$$

כאשר:

$$n \equiv \frac{N}{V}, \quad n_Q \equiv \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

השתמשנו במשוואת הגז האידיאלי. ניתן להגיע לאותה תוצאה גם באמצעות ההגדרה החלופית $\mu \equiv F(N) - F(N-1)$.

5.3 פוטנציאל כימי כולל

בנוכחות שדה חיצוני שגורם לאנרגיה פוטנציאלית $V(r)$, יש להוסיף לאנרגיה החופשית איבר נוסף: $F_i \rightarrow F_i + N_i V(r_i)$. במגע דיפוזיוני נקבל:

$$\begin{aligned} \delta F &= (\mu_1 - \mu_2) \delta N_1 + (V(r_1) - V(r_2)) \delta N_1 \\ &= (\Delta\mu + \Delta V) \delta N_1 \end{aligned}$$

כלומר, אם $\Delta\mu + \Delta V = 0$ אז המערכת בשיווי-משקל דיפוזיוני. הסכום $\mu + V(r)$ נקרא הפוטנציאל הכימי הכולל.

עבור חלקיקי נושאים מטען חשמלי e ונמצאים בשדה פוטנציאל חשמלי $\phi(r)$ כך ש- $V(r) = e\phi(r)$ נהוג לקרוא לסכום $\mu + e\phi(r)$ בשם הפוטנציאל האלקטרוכימי.

5.4 שאלה ממבחן: פוטנציאל כימי של עץ

שאלה ממבחן 2009א: עץ באובב מעביר מים באופן חופשי אל צמרתו. שורשיו בתוך מים והוא מאבד מים דרך העלים. הלחות של האוויר היא 90% (כלומר, הוא כולל 90% אדי מים) והטמפרטורה היא 27°C (האטמוספירה איזותרמית). מצאו חסם עליון על גובה העץ.

פתרון: הפוטנציאל הכימי של המים בקרבת השורשים הוא:

$$\mu_1 = \tau \log \frac{n}{n_Q}$$

כאשר τ היא הטמפרטורה, n הוא הריכוז n_Q הוא הריכוז הקוונטי. הפוטנציאל הכימי של אדי המים באוויר בקרבת העלים הגבוהים ביותר הוא:

$$\mu_2 = \tau \log \frac{rn}{n_Q}$$

כאשר $r = 0.9$ היא הלחות של האוויר. לפיכך ההפרש בפוטנציאל הכימי הוא:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = \tau \log \frac{rn}{n_Q} - \tau \log \frac{n}{n_Q} = \tau \log r < 0$$

כי $r < 1$. מצד שני, ההפרש באנרגיה הפוטנציאלית שנוצר כתוצאה מעליית מולקולות המים לגובה h הוא mgh , כאשר m היא המסה של מולקולת מים ו- $g \approx 9.8 \text{ m/s}^2$ היא תאוצת הכבידה. נשווה בין הפרשי הפוטנציאל ונקבל:

$$\tau \log r = -mgh \Rightarrow h = -\frac{\tau \log r}{mg}$$

המסה של מולקולת מים היא $m \approx 3 \times 10^{-26} \text{ kg}$. נציב ונקבל:

$$h \approx 1485 \text{ m}$$

5.5 גז אידיאלי של חלקיקים בעלי ספין בשדה מגנטי

נתבונן במערכת של N חלקיקים זהים עם מומנט מגנטי m . נניח כי כיוון כל מומנט הוא במקביל לשדה מגנטי B (עם הכיוון \uparrow או נגד הכיוון \downarrow). האנרגיה הפוטנציאלית של חלקיק \uparrow היא $-mB$ ושל \downarrow היא $+mB$. נתייחס לחלקיקים כאל שני סוגים מובחנים שונים לפי כיוון המומנט. הפוטנציאל הכימי הכולל $\mu_{\uparrow}, \mu_{\downarrow}$ של כל סוג הוא:

$$\mu_{\uparrow/\downarrow} = \tau \log \frac{n_{\uparrow/\downarrow}}{n_Q} \mp mB$$

אם השדה המגנטי B משתנה בגודלו על-פני נפח המערכת, הריכוז n_{\uparrow} חייב להשתנות כדי לשמור על פוטנציאל כימי קבוע בכל מקום. שני הסוגים הם בשיווי-משקל ולכן $\mu_{\uparrow} = \mu_{\downarrow} = \text{const}$. מכאן נקבל:

$$n_{\uparrow/\downarrow}(B) = \frac{1}{2} n(0) \exp\left(\pm \frac{mB}{\tau}\right)$$

כאשר $n(0)$ הוא הריכוז הכולל $n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ בנקודה בה $B = 0$. לכן:

$$n(B) = n(0) \cosh \frac{mB}{\tau}$$

אנו רואים כי החלקיקים נוטים להתרכז באזורים שבהם B גדול יותר.

5.6 סיכום היחסים בין τ, p, μ ו- σ, U, F

להלן סיכום היחסים בין הטמפרטורה τ , הלחץ p והפוטנציאל הכימי μ במונחי הנגזרות של האנטרופיה σ , האנרגיה U והאנרגיה החופשית F :

	$\sigma(U, V, N)$	$U(\sigma, V, N)$	$F(\tau, V, N)$
τ	$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{V, N}$	$\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{V, N}$	
p	$\frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U, N}$	$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma, N}$	$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau, N}$
μ	$-\frac{\mu}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U, V}$	$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\sigma, V}$	$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau, V}$

בנוסף, כאשר מספר החלקיקים משתנה, ניתן לכתוב את הזהות התרמודינמית (מסעיף 3.10) כך:

$$dU = \tau d\sigma - p dV + \mu dN$$

5.7 פקטור גיבס ופונקציית החלוקה הגרנד-קנונית

בסעיף 3.1 הגדרנו את פקטור בולצמן $\exp(-\epsilon/\tau)$ עבור מערכת במגע תרמי עם אמבט חום בטמפרטורה τ . פקטור גיבס $\exp((N\mu - \epsilon)/\tau)$ הוא הכללה למערכת שנמצאת בנוסף גם

6.5 תכונות נוספות של גז אידיאלי

נזכיר כי:

$$n_Q \equiv \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

מתוך הפוטנציאל הכימי ניתן למצוא את האנרגיה החופשית:

$$F = N\tau \left(\log \frac{n}{n_Q} - 1 \right)$$

מכאן, את הלחץ ואת משוואת הגז האידיאלי:

$$p = \frac{N\tau}{V}, \quad pV = N\tau$$

את האנרגיה התרמית:

$$U = \frac{3}{2}N\tau$$

ואת האנטרופיה:

$$\sigma = N \left(\log \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2} \right)$$

בהתאמה לתוצאה מסעיף 3.13 (משוואת Sackur-Tetrode). נשים לב כי בתחום הקלאסי $\log(n_Q/n) > 0$. מהאנטרופיה נמצא את קיבול החום בנפח קבוע:

$$C_V = \frac{3}{2}N$$

להסבר על הפקטור של $3/2$, ראו סעיף 6.10.

6.6 קיבול החום בלחץ קבוע

קיבול החום בלחץ קבוע הוא גדול יותר מהקיבול בנפח קבוע, כי יש להוסיף עוד חום כדי לבצע את העבודה הנדרשת להגדלת נפח הגז כנגד בלחץ הקבוע p . מהזהות התרמודינמית $\tau d\sigma = dU + p dV$ נקבל:

$$C_p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p$$

נשים לב כי האנרגיה U של גז אידיאלי תלויה רק בטמפרטורה, ולכן $(\partial U / \partial \tau)_p = (\partial U / \partial \tau)_V = C_V$. כמו כן, ממשוואת הגז האידיאלי, האיבר הימני הוא פשוט N . לפיכך:

$$C_p = C_V + N$$

או, ביחידות קונבנציונליות, $C_p = C_V + Nk_B$. עבור מול אחד, מסמנים ב- $R \equiv Nk_B$ את **קבוע הגזים** (כאשר N הוא מספר אבוגדרו) וזו משוואת הגז האידיאלי הופכת להיות $pV = nRT$ כאשר n הוא מספר המולים בגז. נשים לב כי עבור גז אידיאלי $C_p = 5N/2$. בנוסף מסמנים לעתים $\gamma \equiv C_p/C_V$.

6.7 גז אידיאלי עם דרגות חופש פנימיות

נתבונן בגז אידיאלי של מולקולות רב-אטומיות זהות. לכל מולקולה יש דרגות חופש סיבוביות ותנודתיות. האנרגיה הכוללת היא $\epsilon = \epsilon_n + \epsilon_{int}$, כאשר ϵ_{int} הן דרגות החופש הסיבוביות והתנודתיות ו- ϵ_n היא אנרגיית התנועה במרחב של מרכז המסה. בתחום הקלאסי, סכום גיבס עבור המצב n ודרגות החופש הפנימיות שלו הוא:

$$\mathfrak{Z} = 1 + \lambda \sum_{int} \exp \left(-\frac{\epsilon_n + \epsilon_{int}}{\tau} \right)$$

פונקציית החלוקה של המצבים הפנימיים היא:

$$Z_{int} = \sum_{int} \exp \left(-\frac{\epsilon_{int}}{\tau} \right)$$

ולכן:

$$\mathfrak{Z} = 1 + \lambda Z_{int} \exp \left(-\frac{\epsilon_n}{\tau} \right)$$

ההסתברות שהמצב n מאוכלס, ללא קשר לתנועה הפנימית, היא (בתחום הקלאסי $f(\epsilon_n) \ll 1$):

$$f(\epsilon_n) = \frac{\lambda Z_{int} \exp(-\epsilon_n/\tau)}{1 + \lambda Z_{int} \exp(-\epsilon_n/\tau)} \approx \lambda Z_{int} \exp \left(-\frac{\epsilon_n}{\tau} \right)$$

זוהי אותה התפלגות מסעיף 6.3, אך עם λZ_{int} במקום λ . לפיכך עבור גז רב-אטומי מתקיים:

$$\lambda = \frac{n}{n_Q Z_{int}}$$

הפוטנציאל הכימי יהיה:

$$\mu = \tau \left(\log \frac{n}{n_Q} - \log Z_{int} \right)$$

האנרגיה החופשית תגדל בשיעור:

$$F_{int} = -N\tau \log Z_{int}$$

והאנטרופיה תגדל בשיעור:

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

במקרה של אטום בעל ספין I , לדוגמה, פונקציית החלוקה הפנימית תהיה $Z_{int} = 2I + 1$.

הערה על **שילוב פונקציית חלוקה**: כאשר יש תרומה לאנרגיה ממקורות שונים, $\epsilon = \epsilon_a + \epsilon_b$, פונקציית החלוקה הכוללת תהיה מכפלת פונקציית החלוקה, $Z = Z_a Z_b$.

והאכלוס הממוצע הוא:

$$f(\epsilon) \equiv \langle N(\epsilon) \rangle = \frac{1}{\exp \left(\frac{\epsilon - \mu}{\tau} \right) - 1}$$

זוהי **התפלגות בוז-איינשטיין**. ההבדל היחיד בינה לבין התפלגות פרמי-דיראק הוא סימן המינוס במכנה. בגבול של גז אידיאלי $\epsilon - \mu \gg \tau$, ושתי התפלגויות שוות בקירוב.

גז נמצא בתחום הקלאסי כאשר המספר הממוצע של אטומים בכל מצב קטן בהרבה מ-1. למשל, האכלוס הממוצע עבור גז בטמפרטורת החדר ובלחץ אטמוספרי הוא מסדר גודל של 10^{-6} . ההבדלים בין פרמיונים ובוזונים מופיעים רק בתחום הקוונטי, כלומר, עבור אכלוסים מסדר גודל של 1 או יותר.

6.3 ההתפלגות הקלאסית והפוטנציאל הכימי שלה

גז אידיאלי הוא מערכת של אטומים חופשיים ללא אינטראקציות בגבול הקלאסי. בגבול זה, בו כזכור $\epsilon - \mu \gg \tau$, האכלוס הממוצע (עבור פרמיונים ובוזונים) הוא:

$$f(\epsilon) \approx \exp \left(-\frac{\epsilon - \mu}{\tau} \right) = \lambda \exp \left(-\frac{\epsilon}{\tau} \right)$$

כאשר כרגיל $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$. זוהי **ההתפלגות הקלאסית**. למציאת הפוטנציאל הכימי, נדרוש כי הממוצע התרמי של מספר האטומים הכולל במערכת יהיה שווה לסכום של פונקציית ההתפלגות על כל המצבים s :

$$N = \sum_s f(\epsilon_s)$$

עבור גז חד-אטומי של N אטומים זהים עם ספין אפס נקבל:

$$N = \lambda \sum_s \exp \left(-\frac{\epsilon_s}{\tau} \right) = \lambda Z_1 = \lambda n_Q V$$

כאשר Z_1 היא פונקציית החלוקה עבור אטום חופשי בודד (ראו סעיפים 3.2 ו-3.12). לפיכך:

$$\lambda = \exp \left(\frac{\mu}{\tau} \right) = \frac{n}{n_Q}$$

כאשר $n \equiv N/V$ היא צפיפות החלקיקים (בתחום הקלאסי $n/n_Q \ll 1$). נחלץ את μ ונמצא:

$$\mu = \tau \log \frac{n}{n_Q}$$

לתוצאה זו הגענו בסעיף 7.6 בדרך שונה. ניתן לרשום את התוצאה במפורש כך:

$$\mu = \tau \left(\log N - \log V - \frac{3}{2} \log \tau + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi\hbar^2}{M} \right)$$

אם סקאלת הטמפרטורה נקבעת כך שהאפס של האנרגיה הקינטית של מצב נמצא ב- $\epsilon_0 = \Delta$ במקום ב- $\epsilon_0 = 0$, אז:

$$\mu = \Delta + \tau \log \frac{n}{n_Q}$$

אם לאטומים יש ספין S , אז מספר המצבים מוכפל בריבוי $2S + 1$. למשל, עבור ספין $1/2$ נמצא כי n_Q יוחלף ב- $2n_Q$ ולכן:

$$\mu = \tau \log \frac{n}{n_Q} - \tau \log 2$$

6.4 שאלה ממבחן: חסם עליון על צפיפות

שאלה ממבחן 2009: מצאו חסם על צפיפות האלקטרונים בחצי-מוליך (מודל של גז אלקטרונים חופשיים) כך שגם התפלגות בוז-איינשטיין וגם פרמי-דיראק יוכלו לתאר אותו היטב בדיוק של 1%. הניחו מסת אלקטרון חופשי $m \approx 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, פוטנציאל כימי של גז אידיאלי וטמפרטורת החדר $T = 300 \text{ K}$. פתרו: התפלגות בוז-איינשטיין היא:

$$f_{BE}(\epsilon) = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp \left(\frac{\epsilon}{\tau} \right) - 1}$$

והתפלגות פרמי-דיראק היא:

$$f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp \left(\frac{\epsilon}{\tau} \right) + 1}$$

כאשר:

$$\lambda \equiv \exp \left(\frac{\mu}{\tau} \right) = \frac{n}{n_Q}$$

$$n_Q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \approx 1.25 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

נשים לב כי $f_{FD} < f_{BE}$. נדרוש שהמנה של שתי התפלגויות תהיה גדולה מ-99%:

$$\frac{f_{FD}(\epsilon)}{f_{BE}(\epsilon)} = \frac{\lambda^{-1} \exp \left(\frac{\epsilon}{\tau} \right) - 1}{\lambda^{-1} \exp \left(\frac{\epsilon}{\tau} \right) + 1} > 0.99$$

מכאן:

$$\lambda^{-1} \exp \left(\frac{\epsilon}{\tau} \right) > \frac{1.99}{0.01} = 199$$

ולכן:

$$n < \frac{n_Q}{199 \exp \left(-\frac{\epsilon}{\tau} \right)}$$

כעת, כאשר $\epsilon \rightarrow 0$ נקבל:

$$n < \frac{n_Q}{199} \approx 6.31 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$$

במגע דיפוזיוני עם אמבט החום, שהוא בעל פוטנציאל כימי μ . פונקציית החלוקה הגרנד-קנונית \mathfrak{Z} (לעתים מסמנים Z_G) היא הסכום של פקטורי גיבס על-פני כל המצבים ומספרי החלקיקים האפשריים:

$$\mathfrak{Z}(\mu, \tau) \equiv \sum_{N,s} \lambda^N \exp \left(-\frac{\epsilon_s(N)}{\tau} \right)$$

כאשר $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$ היא **האקטיביות המוחלטת**. (עבור גז אידיאלי, λ פרופורציונלית לריכוז). לפיכך ההסתברות שהמערכת תימצא במצב בעל N_0 חלקיקים ואנרגיה ϵ_0 היא:

$$P(N_0, \epsilon_0) = \frac{1}{\mathfrak{Z}} \lambda^{N_0} \exp \left(-\frac{\epsilon_0}{\tau} \right)$$

ומתקיים:

$$\frac{P(N_1, \epsilon_1)}{P(N_2, \epsilon_2)} = \frac{\lambda^{N_1} \exp(-\epsilon_1/\tau)}{\lambda^{N_2} \exp(-\epsilon_2/\tau)}$$

מספר החלקיקים (האכלוס) הממוצע הוא:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{\mathfrak{Z}} \sum_{N,s} N \lambda^N \exp \left(-\frac{\epsilon_s(N)}{\tau} \right) \\ &= \frac{\tau}{\mathfrak{Z}} \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial \mu} = \tau \frac{\partial}{\partial \mu} (\log \mathfrak{Z}) = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} (\log \mathfrak{Z}) \end{aligned}$$

והאנרגיה הממוצעת היא:

$$\begin{aligned} U \equiv \langle \epsilon \rangle &= \frac{1}{\mathfrak{Z}} \sum_{N,s} \epsilon_s(N) \lambda^N \exp \left(-\frac{\epsilon_s(N)}{\tau} \right) \\ &= \left(\tau \mu \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial (1/\tau)} \right) \log \mathfrak{Z} \end{aligned}$$

5.8 הפוטנציאל התרמודינמי הגרנד-קנוני

בדומה להגדרת האנרגיה החופשית של הלמהולץ (סעיף 3.11), נגדיר את **הפוטנציאל התרמודינמי הגרנד-קנוני** Φ עבור מערכת S במגע עם אמבט \mathcal{R} בעל טמפרטורה τ ופוטנציאל כימי μ :

$$\Phi \equiv U - \tau \sigma - \mu N = F - \mu N$$

ניתן להראות כי בקירוב, מתקיים הקשר:

$$\Phi(\tau, \mu, V) = -\tau \log \mathfrak{Z}$$

הקשר בין הדיפרנציאלים הוא:

$$d\Phi = -p dV - \sigma d\tau - N d\mu$$

מכאן:

$$N = - \left(\frac{d\Phi}{d\mu} \right)_{V,\tau}, \quad \sigma = - \left(\frac{d\Phi}{d\tau} \right)_{\mu,V}$$

הגודל Φ/τ מקבל ערך מינימלי כאשר המערכת המשולבת $S+\mathcal{R}$ נמצאת בקונפיגורציה הסבירה ביותר שלה. למציאת המינימום, ראשית שומרים על N קבוע ומוציאים את המינימום של $F/\tau - \mu N/\tau$ שוויון טמפרטורות בין המערכת והאמבט. לאחר מכן שומרים על τ קבוע ומוציאים את המינימום לפי N - שוויון הפוטנציאלים הכימיים. מכאן, בשוויון-משקל Φ היא פונקציה של μ, τ, V בלבד.

פרק 6

גז אידיאלי

6.1 התפלגות פרמי-דיראק

חלקיקים בעלי ספין חצי-שלם נקראים **פרמיונים**, וחלקיקים בעלי ספין שלם נקראים **בוזונים**. כל מצב קוונטי יכול להיות ריק, מאוכלס בפרמיון אחד מאותו סוג (עקרון האיסור של פאולי) או מאוכלס בכל מספר שלם של בוזונים מאותו סוג.

נתבונן במערכת בעלת מצב יחיד שעשוי להיות ריק (אנרגיה אפס) או מאוכלס בפרמיון (אנרגיה ϵ). המערכת נמצאת במגע תרמי ודיפוזיוני עם אמבט. סכום גיבס הוא (כזכור $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$):

$$\mathfrak{Z} = 1 + \lambda \exp \left(-\frac{\epsilon}{\tau} \right)$$

והאכלוס הממוצע הוא:

$$f(\epsilon) \equiv \langle N(\epsilon) \rangle = \frac{1}{\exp \left(\frac{\epsilon - \mu}{\tau} \right) + 1}$$

זוהי **התפלגות פרמי-דיראק**. היא מתארת את המספר הממוצע של פרמיונים במצב יחיד בעל אנרגיה ϵ , ונמצאת תמיד בין 0 ל-1.

בתחום המצב המוצק, הפוטנציאל הכימי μ נקרא לעתים **רמת פרמי**, והוא תלוי בטמפרטורה. מגדירים את **אנרגיית פרמי** כך:

$$\epsilon_F \equiv \mu(\tau = 0)$$

נתבונן במערכת בעלת מצבים בלתי-תלויים רבים. בטמפרטורה $\tau = 0$, כל המצבים בעלי אנרגיה קטנה מ- ϵ_F יהיו מאוכלסים בפרמיון אחד, והאחרים יהיו ריקים. אם קיים מצב בעל אנרגיה ϵ , הוא יהיה בעל אכלוס $f = 1/2$.

6.2 התפלגות בוז-איינשטיין

נתבונן במערכת של בוזונים מאותו סוג ללא אינטראקציה במגע תרמי ודיפוזיוני עם אמבט. כאשר מצב כלשהו מאוכלס ב- N חלקיקים, האנרגיה שלו היא $N\epsilon$. נתבונן במצב אחד ונתייחס לשאר המצבים כאל חלק מהאמבט. סכום גיבס הוא:

$$\mathfrak{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\lambda \exp \left(-\frac{\epsilon}{\tau} \right) \right)^N = \frac{1}{1 - \lambda \exp(-\epsilon/\tau)}$$

גז פרמי וגז בוז

7.1 מבוא וחזרה

כאשר $n \ll n_Q$, אנו נמצאים בתחום הקלאסי, ואין הבדל משמעותי בין גז פרמיונים לגז בוזונים. אך כאשר $n \geq n_Q$ אנו נמצאים בתחום הקוונטי, והגז נקרא **גז קוונטי**. בתחום זה לגז פרמי יש אנרגיה קינטית גבוהה, קיבול חום נמוך, סוספיטביליות מגנטית נמוכה וקצב התנגשות פנים-חלקיקי נמוך, והוא מפעיל לחץ גבוה על המיכל, אפילו באפס מוחלט. לגז בוז יש ריכוז גבוה של חלקיקים במצב היסוד, והחלקיקים עשויים להתנהג **כעיבוי בוז-איינשטיין** - על-נוזל חסר צמיגות.

במערכות בהן הריכוז n הוא קבוע, הטמפרטורה היא הקובעת את התחום הרלוונטי. התחום הקוונטי יתקבל כאשר:

$$\tau \leq \tau_0 \equiv \frac{2\pi\hbar^2}{M} n^{2/3}$$

גז קוונטי בעל $\tau \ll \tau_0$ ייקרא **גז מנוון**.

כפי שראינו, בתחום הקלאסי, מספר החלקיקים הממוצע במצב בעל אנרגיה ε הוא:

$$f(\varepsilon) \approx \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{\tau}\right) \approx \frac{n}{n_Q} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)$$

כאשר כזכור:

$$n_Q \equiv \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

לפיכך האכלוס הממוצע של כל מצב קטן בהרבה מ-1. עבור פרמיונים, בשל עקרון האיסור של פאולי, האכלוס של מצב יכול להיות 0 או 1, ובטמפרטורות נמוכות (בתחום הקוונטי) מצבים נמוכים רבים יכילו פרמיון אחד. באפס המוחלט כל המצבים עם $0 < \varepsilon < \varepsilon_F$ היא אנרגיית פרמי (סעיף 6.1), יהיו מאוכלסים עם $f = 1$. עבור בוזונים אין הגבלה על אכלוס המצבים, ולפיכך באפס המוחלט מצב היסוד (בעל האנרגיה הנמוכה ביותר) יהיה מאוכלס בכל החלקיקים במערכת.

7.2 גז פרמי

גז פרמי נקרא **מנוון** כאשר הטמפרטורה נמוכה בהשוואה לאנרגיית פרמי: $\tau \ll \varepsilon_F$. במקרה זה המצבים בעלי אנרגיה נמוכה מ- ε_F יהיו מאוכלסים כמעט כולם, והמצבים בעלי אנרגיה גבוהה יותר יהיו ריקים כמעט כולם. התכונה החשובה ביותר של גז פרמיונים היא האנרגיה הקינטית הגבוהה של מצב היסוד של המערכת באפס מוחלט.

7.3 מצב היסוד של גז פרמי בשלושה ממדים

נניח כי המערכת היא קובייה בעלת צלעות באורך L ונפח $V = L^3$. לפי סעיף 3.12, המצבים הם מהצורה:

$$\psi(x, y, z) = A \sin\left(n_x \pi \frac{x}{L}\right) \sin\left(n_y \pi \frac{y}{L}\right) \sin\left(n_z \pi \frac{z}{L}\right)$$

כאשר n_x, n_y, n_z הם שלמים חיוביים כלשהם, והערכים העצמיים של האנרגיה הם:

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

אנרגיית פרמי היא האנרגיה של המצב הגבוה ביותר שמאוכלס באפס מוחלט:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_F^2$$

כאשר n_F הוא רדיוס הספירה במרחב השלמים (n_x, n_y, n_z) אשר מפרידה בין מצבים ריקים ומאוכלסים. כדי שהמערכת תכיל N אלקטרונים צריך להתקיים:

$$N = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} n_F^3 = \frac{\pi}{3} n_F^3$$

לכן $n_F = (3N/\pi)^{1/3}$. בביטוי זה ה-2 נובע משתי האפשרויות לספין של האלקטרון וה-1/8 מכך שאנו מתבוננים רק בשמינית החיובית של המרחב. מכאן:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \equiv \tau_F$$

כאשר $n \equiv N/V$ זוהי **טמפרטורת פרמי**. האנרגיה הכוללת של המערכת במצב היסוד היא:

$$U_0 = 2 \sum_{n \leq n_F} \varepsilon_n \approx 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi \int_0^{n_F} n^2 \varepsilon_n dn = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

כאשר כאן n הוא סתם מספר (ולא הריכוז).

7.4 צפיפות המצבים

ממוצעים תרמיים הם תמיד מהצורה:

$$\langle X \rangle = \sum_n f(\varepsilon_n, \tau, \mu) X_n \approx \int f(\varepsilon, \tau, \mu) X(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon$$

כאשר n מסמל את המצב, X_n הוא הערך של X עבור המצב n ו- f הוא האכלוס הממוצע. הגודל $\mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon$ הוא מספר המצבים בעלי אנרגיה בין ε ו- $\varepsilon + d\varepsilon$, והוא נקרא **צפיפות המצבים**.

לדוגמה, מהסעיף הקודם (המתאר למשל **גז אלקטרוני חופשי תלת-ממדי**), מספר המצבים בעלי אנרגיה קטנה או שווה ל- ε הוא:

$$N(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon\right)^{3/2}$$

אנטרופיה: האנטרופיה של גז אידיאלי בטמפרטורה קבועה מקיימת $\sigma(V) = N \log V + \text{const}$. לפיכך השינוי באנטרופיה הוא $\Delta\sigma = N \log(V_2/V_1)$.

עבודה: הגז המתפשט עושה עבודה כנגד בוכנה:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{N\tau}{V} dV = N\tau \log \frac{V_2}{V_1}$$

אנרגיה: האנרגיה של גז חד-אטומי היא $U = 3N\tau/2$, ואינה משתנה בהתפשטות בטמפרטורה קבועה. עם זאת, האנרגיה החופשית של הלמהולץ קטנה בשיעור W .

חום: ראינו כי האנרגיה לא השתנתה, אך הגז ביצע עבודה. משימור האנרגיה, בהכרח זרם חום מהאמבט אל הגז בשיעור W .

6.12 התפשטות הפיכה באנטרופיה קבועה

נניח כעת הגז מתפשט במיכל מבודד (ללא אמבט), ולכן לא זורם חום אל או מהגז. האנטרופיה היא קבועה, אם ההתפשטות היא הפיכה (איטית). תהליך כזה נקרא **איזאנטרופי** או **אדיאבטי**. האנטרופיה מקיימת:

$$\sigma(\tau, V) = N \left(\log(\tau^{3/2} V) + \text{const} \right)$$

לכן היא נשארת קבועה אם המכפלה $\tau^{3/2} V$ קבועה. מכאן:

$$\tau_2 V_2^{2/3} = \tau_1 V_1^{2/3}$$

השינוי באנרגיה, עבור גז אידיאלי חד-אטומי, הוא:

$$U_2 - U_1 = C_V (\tau_2 - \tau_1) = \frac{3}{2} N (\tau_2 - \tau_1)$$

עבור גז אידיאלי של מולקולות עם דרגות חופש פנימיות נקבל:

$$\tau_1 V_1^{\gamma-1} = \tau_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\tau_1^{\gamma/(1-\gamma)} p_1 = \tau_2^{\gamma/(1-\gamma)} p_2$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

כאשר כזכור $\gamma \equiv C_p/C_V$.

6.13 התפשטות מהירה (לא הפיכה) לתוך ריק

לבסוף, נניח כי הגז מתפשט במהירות, כך שלא זורם חום דרך דפנות הכלי. אין שום דרך בה ניתן לעשות עבודה, לכן העבודה שנעשתה היא אפס. האנרגיה לא השתנתה, ולכן גם הטמפרטורה לא השתנתה. השינוי באנטרופיה יהיה עדיין $\Delta\sigma = N \log(V_2/V_1)$.

נשים לב כי התהליך לא הפיך, כלומר, המערכת לא נמצאת בקונפיגורציה המסתברת ביותר (בשיווי משקל) בכל שלב בהתפשטות. רק הקונפיגורציות ההתחלתית והסופית הן המסתברות ביותר.

6.14 שאלה מתרגיל בית: התפשטות גז אידיאלי

א. גז אידיאלי של $N = 10^{22}$ אטומים נמצא בכלי בעל נפח של $V_1 = 10^3 \text{ cm}^3$ בטמפרטורה של $T = 300 \text{ K}$. הגז מתפשט באיטיות בתהליך הפיך בטמפרטורה קבועה עד שהנפח גדל ל- $V_2 = 2V_1$. מהו הלחץ אחרי ההתפשטות? מהו השינוי באנטרופיה אחרי ההתפשטות? כמה עבודה נעשתה על הגז? מהו השינוי באנרגיה אחרי ההתפשטות? כמו חום זרם אל הגז מאמבט החום?

ב. כעת ההתפשטות איטית כאשר המערכת מבודדת (ללא אמבט). התהליך מבוצע באנטרופיה קבועה. מה הטמפרטורה לאחר ההתפשטות? מה השינוי באנרגיה?

ג. כעת מוסרת מחיצה והגז מתפשט במהירות לנפח גדול פי 2 כך שאין זרימת חום דרך דפנות הכלי. חשבו כמה עבודה נעשתה, מה הטמפרטורה הסופית ומה השינוי באנטרופיה.

פתרון (התפשטות הפיכה): ממשוואת הגז האידיאלי:

$$p_2 = \frac{N\tau}{V_2} = \frac{N\tau}{2V_1} = \frac{1}{2} p_1$$

האנטרופיה מקיימת:

$$\sigma = N \left(\log \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2} \right) = N \log V + \text{const}$$

לפיכך:

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = N \log \frac{V_2}{V_1} = N \log 2$$

העבודה שנעשתה היא:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -N\tau \log \frac{V_2}{V_1} = -N\tau \log 2$$

האנרגיה $U = 3N\tau/2$ תלויה רק בטמפרטורה ובמספר החלקיקים, לכן היא לא השתנתה. מכאן, בהכרח זרם חום מהאמבט בשיעור $N\tau \log 2$ כדי לפצות על העבודה שעשה הגז. פתרון (התפשטות באנטרופיה קבועה): האנטרופיה מקיימת:

$$\sigma(\tau, V) = N \left(\log(\tau^{3/2} V) + \text{const} \right)$$

לכן היא נשארת קבועה אם המכפלה $\tau^{3/2} V$ קבועה. מכאן:

$$\tau_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} \tau_1 = \frac{\tau_1}{2^{2/3}}$$

ולכן השינוי באנרגיה הוא:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2} N (\tau_2 - \tau_1)$$

פתרון (התפשטות מהירה): אין שום דרך בה ניתן לעשות עבודה, לכן העבודה שנעשתה היא אפס. האנרגיה לא השתנתה, ולכן גם הטמפרטורה לא השתנתה. השינוי באנטרופיה יהיה עדיין $\Delta\sigma = N \log 2$.

6.8 אנרגיית הסיבוב סביב מרכז המסה

בגז אידיאלי דו-אטומי, אנרגיית הסיבוב סביב מרכז המסה תורמת אנרגיה:

$$\varepsilon_{\text{rot}} = j(j+1) \frac{\hbar}{8\pi^2 m a^2}$$

עם ניוון $2j+1$. פונקציית החלוקה היא:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{j=0}^{\infty} g_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{rot},j}}{\tau}\right) \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left(-\frac{j(j+1)\hbar}{8\pi^2 m a^2 \tau}\right) \\ &= \frac{2e^{(\Delta x)^2/4}}{(\Delta x)^2} \sum_{j=0}^{\infty} \varepsilon_j e^{-\varepsilon_j^2 \Delta \varepsilon} \end{aligned}$$

כאשר:

$$\varepsilon_j \equiv \left(j + \frac{1}{2}\right) \Delta x, \quad \Delta x \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{8\pi^2 m a^2 \tau}} = \Delta \varepsilon$$

בגבול $\tau \rightarrow \infty, \Delta x \rightarrow 0$ נקרב את הסכום לאינטגרל:

$$Z \approx \frac{2e^{(\Delta x)^2/4}}{(\Delta x)^2} \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon^2} d\varepsilon = \frac{e^{(\Delta x)^2/4}}{(\Delta x)^2} = \frac{8\pi^2 m a^2 \tau}{\hbar}$$

לכן האנרגיה וקיבול החום יהיו:

$$U = \tau^2 \frac{d \log Z}{d\tau} = \tau, \quad C_V = \frac{\partial U}{\partial \tau} = 1$$

בגבול $\tau \rightarrow 0$ מספיק לקחת את שני האיברים הראשונים:

$$Z \approx 1 + 3e^{-\theta/\tau}, \quad \theta \equiv \frac{\hbar}{4\pi^2 m a^2}$$

לכן האנרגיה וקיבול החום יהיו:

$$U = \frac{3\theta e^{-\theta/\tau}}{1 + 3e^{-\theta/\tau}}, \quad C_V = -3 \left(\frac{\theta}{\tau}\right)^2 \frac{e^{-\theta/\tau}}{(1 + 3e^{-\theta/\tau})^2}$$

6.9 גז אידיאלי דו-אטומי

נתון גז אידיאלי דו-אטומי. מולקולות הגז חופשיות לנוע במרחב, להתנווד הרמונית עקב הפוטנציאל הקושר את האטומים במולקולה ולהסתובב סביב המרכז בין שני האטומים. האנרגיה הקינטית תורמת אנרגיה לכל מולקולה:

$$\varepsilon_{\text{mon}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

אנרגיית התנוודות ההרמונית בין האטומים תורמת אנרגיה:

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

ואנרגיית הסיבוב סביב מרכז המסה תורמת אנרגיה:

$$\varepsilon_{\text{rot}} = j(j+1) \frac{\hbar}{8\pi^2 m a^2}$$

דרגות החופש בלתי-תלויות, ולכן פונקציית החלוקה הכוללת תהיה המכפלה של פונקציות החלוקה:

$$Z_{\text{tot}} = Z_{\text{mon}} \cdot Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{vib}}$$

האנרגיה תהיה:

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{mon}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}}$$

$$(\tau \rightarrow 0) = \frac{3}{2} N\tau + 0 + \frac{1}{2} N\hbar\omega$$

$$(\tau \rightarrow \infty) = \frac{3}{2} N\tau + N\tau + N\tau$$

וקיבול החום יהיה:

$$C_{\text{tot}} = C_{\text{mon}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{vib}}$$

$$(\tau \rightarrow 0) = \frac{3}{2} N + 0 + 0$$

$$(\tau \rightarrow \infty) = \frac{3}{2} N + N + N$$

6.10 משפט החלוקה השווה

משפט החלוקה השווה גורס כי בטמפרטורות גבוהות מספיק, כל איבר ריבועי בביטוי הקלאסי לאנרגיה (כלומר, בהמילטוניאן) תורם (עבור כל מולקולה) $\tau/2$ לאנרגיה הממוצעת ו- $1/2$ לקיבול החום. באופן שקול, ניתן להגיד כי כל דרגת חופש במערכת תורמת את הגדלים הנ"ל. כך, עבור מולקולה דו-אטומית, האנרגיה הקינטית הנובעת מתנועה במרחב ($E_{\text{tr}} = \frac{m|\dot{x}|^2/2}$) תורמת $3/\tau$ לאנרגיה הממוצעת ו- $3/2$ לקיבול החום (פקטור של $3/2$); האנרגיה מסיבוב המולקולה סביב שני צירים ($E_{\text{rot}} = (I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2)/2$) תורמת פקטור של 1; והאנרגיה הקינטית והפוטנציאלית של תנוודות הרמוניות ($E_{\text{vib}} = m(\dot{x}^2 + \omega^2 x^2)/2$) תורמת גם היא פקטור של 1. ב"טמפרטורה גבוהה מספיק" אנו מתכוונים τ^{-1} חייבת להיות גדולה בהרבה מההפרש בין רמות האנרגיה.

6.11 התפשטות איזותרמית הפיכה

נתבונן בגז של N אטומים בנפח התחלתי V_1 וטמפרטורה τ . הגז מתרחב לאט, בטמפרטורה קבועה, עד שהנפח מגיע ל- V_2 . הטמפרטורה נשמרת קבועה באמצעות מגע תרמי עם אמבט חום גדול. ההתפשטות היא **הפיכה**, כלומר, בכל רגע המערכת נמצאת בקונפיגורציה המסתברת ביותר שלה. נבדוק את תכונות הגז לאחר ההתפשטות.

לחץ: יהי p_1 הלחץ לפני ההתפשטות ו- p_2 הלחץ אחרי. ממשוואת הגז האידיאלי $pV = N\tau$ נקבל כי $p_2/p_1 = V_1/V_2$.

באמצעות לקיחת לוגריתם נקבל $dN = (3N/2\epsilon) d\epsilon$, ולכן:

$$\mathcal{D}(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{3N(\epsilon)}{2\epsilon} = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\hbar^3\pi^2} \epsilon^{1/2}$$

לפיכך מספר האלקטרונים הכולל במערכת הוא:

$$N = \int_0^\infty f(\epsilon, \tau, \mu) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$$

כאשר f היא התפלגות פרמי-דיראק (סעיף 6.1). ניתן למצוא את μ באמצעות דרישה שהמספר הנ"ל יהיה שווה למספר הידוע של חלקיקים במערכת. האנרגיה הקינטית הכוללת של האלקטרונים היא:

$$U = \int_0^\infty \epsilon f(\epsilon, \tau, \mu) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$$

אם המערכת היא במצב היסוד נקבל:

$$N = \int_0^{\epsilon_F} \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon, \quad U_0 = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$$

7.5 גז אלקטרונים חופשי ב-1, 2 ו-3 ממדים

נחשב את צפיפות המצבים עבור גז אלקטרונים חופשי בממד אחד ובשני ממדים באמצעות מרחב הפאזה. באופן כללי, עבור D ממדים מתקיים:

$$\mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = 2 \frac{d^D \mathbf{x} d^D \mathbf{p}}{h^D}$$

כאשר הפקטור של 2 נובע משני מצבי הספין האפשריים. עבור חלקיק חופשי, מספר הגל מוגדר כך:

$$k \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \equiv \frac{p}{\hbar}$$

והקשר בינו לאנרגיה הוא:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \implies k = \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar}$$

לכן:

$$\frac{dk}{d\epsilon} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}}$$

באמצעות הקשר $p \equiv \hbar k$ ואינטגרציה על $d^D \mathbf{x}$ נוכל לכתוב את הביטוי לצפיפות המצבים למרחב k :

$$\mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = 2 \frac{V d^D \mathbf{k}}{(2\pi)^D}$$

כאשר $V \equiv L^D$ הוא ה"נפח" במרחב D -ממדי. כעת, עבור ממד אחד ($D=1$ ו- $V=L$) נקבל:

$$\mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = \frac{L \cdot dk}{\pi} = \frac{2L}{\pi} \frac{dk}{d\epsilon} d\epsilon = \frac{L}{\hbar\pi} \sqrt{\frac{2m}{\epsilon}} d\epsilon$$

לכן:

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{L}{\hbar\pi} \sqrt{\frac{2m}{\epsilon}}$$

כאשר הכפלנו ב-2 בגלל שני כיווני התנע האפשריים (חיובי/שלילי). עבור שני ממדים ($D=2$ ו- $V=L^2$) נשתמש בקואורדינטות פולריות $d^2 \mathbf{k} = 2\pi k dk$ ונקבל:

$$\mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = \frac{L^2 k dk}{\pi} = \frac{L^2 \sqrt{2m\epsilon}}{\pi} \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}} d\epsilon = \frac{mL^2}{\hbar^2\pi} d\epsilon$$

לכן:

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{mL^2}{\hbar^2\pi}$$

עבור שלושה ממדים ($D=3$ ו- $V=L^3$) נשתמש בקואורדינטות כדוריות $d^3 \mathbf{k} = 4\pi k^2 dk$ ונקבל:

$$\mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = \frac{L^3 k^2 dk}{\pi^2} = \frac{L^3 2m\epsilon}{\pi^2 \hbar^2} \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}} d\epsilon$$

לכן:

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{L^3 m^{3/2} \sqrt{2\epsilon}}{\pi^2 \hbar^3}$$

כפי שמצאנו בסעיף 7.4 בדרך אחרת.

7.6 הפוטנציאל הכימי של גז אלקטרונים חופשי דו-ממדי

מספר החלקיקים הוא:

$$N = \int_0^\infty \mathcal{D}(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) d\epsilon = \frac{mL^2}{\hbar^2\pi} \int_0^\infty \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right) + 1} d\epsilon$$

נגדיר:

$$x \equiv \exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right), \quad a \equiv \frac{mL^2}{\hbar^2\pi}$$

אז:

$$dx \equiv \frac{1}{\tau} \exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right) d\epsilon \implies d\epsilon = \frac{\tau}{x} dx$$

ונקבל:

$$N = a\tau \int_{e^{-\mu/\tau}}^\infty \frac{1}{x+1} \frac{dx}{x} = a\tau \log\left(1 + e^{\mu/\tau}\right)$$

לכן הפוטנציאל הכימי הוא:

$$\mu = \tau \log\left(\exp\left(\frac{\hbar^2\pi N}{mL^2\tau}\right) - 1\right)$$

7.7 שאלה ממבחן: פרמיונים יחסתיים חסרי מסה

שאלה ממבחן 2009א: נתונים N פרמיונים בעלי ספין J , חסרי מסה וללא אינטראקציה ביניהם בקופסה תלת-ממדית שנפחה V . האנרגיה שלהם נתונה ע"י $E = pc$ כאשר p הוא התנע ו- c מהירות האור.

א. מצאו את אנרגיית פרמי כפונקציה של J, V, N .

ב. מהו הלחץ בטמפרטורה אפס?

ג. נניח כי נותנים לגז פרמיונים כזה להתפשט באופן חופשי מנפח V לנפח $2V$. בהנחה שההתפשטות חופשית לחלוטין והמערכת מבודדת מהסביבה, האם טמפרטורת הגז תעלה, תרד או תישאר כפי שהייתה?

פתרון סעיף א': לפי עקרון האיסור של פאולי, יכולים להיות לכל היותר $2J+1$ חלקיקים באותה נקודה במרחב הפאזה (שהוא מרחב המיקום והתנע של החלקיקים). לכן הדיפרנציאל של מספר החלקיקים הוא:

$$dN = (2J+1) \frac{d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{p}}{h^3}$$

נבצע אינטגרציה על $d^3 \mathbf{x}$ ונקבל את הנפח V :

$$dN = (2J+1) \frac{V d^3 \mathbf{p}}{h^3}$$

נעבור לקואורדינטות כדוריות במרחב התנע:

$$dN = (2J+1) \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}$$

נבצע אינטגרציה על p ונקבל:

$$N = (2J+1) \frac{4\pi V p_F^3}{3h^3}$$

כאשר p_F הוא התנע המתאים לאנרגיית פרמי. לפי הנתון $p_F = \epsilon_F/c$ לכן:

$$N = (2J+1) \frac{4\pi V \epsilon_F^3}{3h^3 c^3}$$

ואנרגיית פרמי היא:

$$\epsilon_F = \left(\frac{3N}{4\pi(2J+1)V}\right)^{1/3} \hbar c$$

פתרון סעיף ב': צפיפות המצבים היא:

$$\mathcal{D}(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = (2J+1) \frac{4\pi V \epsilon^2}{h^3 c^3}$$

לכן האנרגיה בטמפרטורה אפס היא:

$$U = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = (2J+1) \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^3 d\epsilon$$

$$= (2J+1) \frac{\pi V}{h^3 c^3} \epsilon_F^4 = \frac{3}{4} N \epsilon_F$$

$$= \frac{3}{4} N \left(\frac{3N}{4\pi(2J+1)V}\right)^{1/3} \hbar c$$

ומכאן, הלחץ הוא:

$$p \equiv -\frac{\partial U}{\partial V} = \left(\frac{3N^4}{4\pi(2J+1)V^4}\right)^{1/3} \frac{\hbar c}{4}$$

פתרון סעיף ג': ראינו כי $\epsilon_F \propto V^{-1/3}$ ולכן כאשר הנפח יגדל, אנרגיית פרמי תקטן. לפיכך יהיו מצבים מאוכלסים מעל רמת פרמי, והטמפרטורה תעלה.

7.8 קיבול חום של גז אלקטרונים

כאשר $\tau \ll \tau_F$, קיבול החום של גז של N אלקטרונים יהיה:

$$C_V = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D}(\epsilon_F) \tau = \frac{1}{2} \pi^2 N \frac{\tau}{\tau_F}$$

7.9 גז פרמיונים במתכת

למתכות האלקליות ולנחושת, כסף וזהב יש אלקטרון ערכיות אחד לכל אטום, ואלקטרון זה הופך להיות האלקטרון המוליך במתכת. לפיכך הריכוז של האלקטרונים המוליכים שווה לריכוז של האטומים. אם האלקטרונים המוליכים מתנהגים כגז של פרמיונים חופשיים, אז אנרגיית פרמי תהיה (כפי שכבר חישבנו):

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

מהירות פרמי v_F מוגדרת כך:

$$\frac{1}{2} m v_F^2 = \epsilon_F \implies v_F = \sqrt{\frac{2\epsilon_F}{m}}$$

7.10 שאלה ממבחן: אלקטרונים בנחושת

שאלה ממבחן 2010א: צפיפות אלקטרונים ההולכה בנחושת היא $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, ומסת האלקטרון היא $8.5 \times 10^{-28} \text{ m}^{-3}$.

א. מהי הרמה המאוכלסת הגבוהה ביותר ב- $\tau = 0$?

ב. הנחושת מחוממת לטמפרטורה של 1160 K . כמה אלקטרונים בממוצע נמצאים ברמה שהיא 0.1 eV מעל האנרגיה שמצאתם בסעיף א'?

פתרון: הרמה המאוכלסת הגבוהה ביותר כאשר $\tau = 0$ נקבעת לפי אנרגיית פרמי:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \approx 7.05 \text{ eV}$$

כאשר n היא הצפיפות ו- m היא המסה. מספר החלקיקים הממוצע בטמפרטורה $T = 1160 \text{ K}$ ($\tau = 0.1 \text{ eV}$) במצב בעל אנרגיה $\epsilon - \mu = 0.1 \text{ eV}$ נקבע לפי התפלגות פרמי-דיראק:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right) + 1} = \frac{1}{e+1} \approx 0.27$$

7.11 פוטנציאל גרנד-קנוני ואנטרופיה

הפוטנציאל התרמודינמי הגרנד-קנוני של גז פרמיונים הוא:

$$\Phi = -\tau \int \log\left(1 + \exp\left(-\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right)\right) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$$

לכן האנטרופיה היא:

$$\sigma =$$

$$-\int (f_{FD} \log f_{FD} + (1-f_{FD}) \log(1-f_{FD})) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$$

7.12 גז בוזונים: עיבוי בוז-איינשטיין

עבור גז של בוזונים ללא אינטראקציה קיימת טמפרטורת מעבר, אשר מתחתיה רובם המוחלט של החלקיקים יאכלסו את מצב היסוד. תופעה זו נקראת עיבוי בוז-איינשטיין. אם נגדיר את האנרגיה של מצב היסוד כאפס, אז התפלגות בוז-איינשטיין (סעיף 6.2) במצב זה תהיה:

$$N_0(\tau) \equiv f(0, \tau) = \frac{1}{\exp(-\mu/\tau) - 1}$$

כאשר $\tau \rightarrow 0$ האכלוס של מצב היסוד שואף למספר החלקיקים הכולל:

$$N = \lim_{\tau \rightarrow 0} N_0(\tau) = -\frac{\tau}{\mu} \implies \mu = -\frac{\tau}{N}$$

לפיכך:

$$\lambda \equiv \exp\left(\frac{\mu}{\tau}\right) \approx 1 - \frac{1}{N}$$

נשים לב כי הפוטנציאל הכימי במערכת בוזונים חייב להיות תמיד באנרגיה נמוכה מזו של מצב היסוד (כלומר, שלילית), כדי לקבל אכלוס אי-שלילי לכל מצב.

עבור גז בוזונים חופשיים בעלי ספין 0 בשלושה ממדים, צפיפות המצבים היא:

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

ובשני ממדים:

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{mL^2}{2\hbar^2\pi}$$

מספר החלקיקים במצב היסוד בטמפרטורה τ הוא $N_0(\tau) \equiv f(0, \tau)$, ומספר החלקיקים בכל המצבים המעוררים הוא:

$$N_e(\tau) = \int_0^\infty \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon, \tau) d\epsilon$$

$$= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\lambda^{-1} \exp(\epsilon/\tau) - 1} d\epsilon$$

$$= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m\tau}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\lambda^{-1} e^x - 1} dx$$

$$\approx 2.612 n_Q V$$

לפיכך החלק של החלקיקים שנמצאים במצבים המעוררים הוא:

$$\frac{N_e}{N} \approx 2.612 \frac{n_Q}{n}$$

טמפרטורת העיבוי של איינשטיין היא הטמפרטורה בה מספר החלקיקים המעוררים שווה למספר החלקיקים הכולל, מתחת לטמפרטורה זו, האכלוס של מצב היסוד הוא מקרוסקופי:

$$\tau_E \approx \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{2.612V}\right)^{2/3} \approx 3.313 \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{m}$$

$$\frac{N_e}{N} \approx \left(\frac{\tau}{\tau_E}\right)^{3/2}$$

מספר החלקיקים במצב היסוד הוא לפיכך:

$$N_0 = N - N_e = N \left(1 - \left(\frac{\tau}{\tau_E}\right)^{3/2}\right)$$

7.13 שאלה ממבחן: לחץ של גז בוזונים

שאלה ממבחן 2009א: ידוע כי עבור גז בוזונים מסוים הלחץ תלוי לינארית בטמפרטורה מעל הטמפרטורה הקריטית. אם מתחת לטמפרטורה הקריטית הלחץ מקיים $p \propto \tau^\gamma$, מה תוכלו להגיד על γ (אין צורך לחשב)?

פתרון: לפי הנתון, מעל הטמפרטורה הקריטית מתקיים $p \propto \tau$. הלחץ תלוי בהתנגשויות בין חלקיקים מעוררים. כיוון שהגז עבר עיבוי בוז-איינשטיין, מספר החלקיקים המעוררים יורד מהר כפונקציה של הטמפרטורה, לכן הלחץ ירד מהר יותר ביחס ללחץ מעל הטמפרטורה הקריטית, ולכן $\gamma > 1$.

7.14 שאלה ממבחן: עיבוי בוז-איינשטיין

שאלה ממבחן 2009א: אילו מהמשפטים הבאים נכונים?

- לגז שעבר עיבוי בוז-איינשטיין אין צמיגות. פתרון: לא נכון. למשל, אם הבוזונים חופשיים ($E = p^2/2m$), תהיה צמיגות.
- תנאי הכרחי לעיבוי בוז-איינשטיין הוא שהחום על מספר החלקיקים ברמות המעוררות (לא ברמת היסוד) קטן ממספר החלקיקים הכולל. פתרון: נכון. עיבוי בוז-איינשטיין רוב החלקיקים מאכלסים את רמת היסוד.
- אם נגדיל את צפיפות החלקיקים, הטמפרטורה הקריטית תרד. פתרון: לא נכון. הטמפרטורה הקריטית היא $T_E \approx 3.313\hbar^2 n^{2/3}/m$, לפיכך אם נגדיל את צפיפות החלקיקים n הטמפרטורה הקריטית תעלה.
- ישנו גז בוזונים שגם אם נקרר אותו בלי גבול הוא לא יעבור עיבוי בוז-איינשטיין. פתרון: נכון. למשל, גז פוטונים.
- כשמקררים גז בוזונים מנוון, צפיפות המצבים באנרגיה כלשהי שאינה אפס יורדת. פתרון: לא נכון. צפיפות המצבים כלל אינה תלויה בטמפרטורה.

7.15 אנרגיה, קיבול חום ואנטרופיה של גז בוזונים מנוון

כאשר $\tau < T_E$, האנרגיה היא:

$$U(\tau) = AN \left(\frac{\tau}{T_E}\right)^{3/2} \tau$$

קיבול החום הוא:

$$C_V(\tau) = \frac{5}{2} AN \left(\frac{\tau}{T_E}\right)^{3/2}$$

והאנטרופיה היא:

$$\sigma(\tau) = \frac{5}{3} AN \left(\frac{\tau}{T_E}\right)^{3/2}$$

כאשר $A \approx 0.77$.

7.16 שאלה ממבחן: נכון/לא נכון

שאלה ממבחן 2010א: אילו מהמשפטים הבאים לא נכונים?

- מים ואדים נמצאים במיכל בטמפרטורה של 100°C בלחץ של 1 atm. אם הטמפרטורה נשמרת קבועה ונפח המיכל מוקטן מעט, הלחץ יגדל מעט. פתרון: לא נכון. הטמפרטורה הקריטית של מים היא 647.1 K , לפיכך אנו נמצאים מתחת לטמפרטורה הקריטית, באזור הדו-פאזתי בו הלחץ קבוע, אך הנפח עשוי להשתנות.
- אם שתי מערכות מבודדות נמצאות במגע תרמי ודיפוזיוני במהלך הגעה לשיווי משקל, החלקיקים ינועו מהפוטנציאל הכימי הגבוה לנמוך. פתרון: נכון. זוהי הגדרת הפוטנציאל הכימי.

ג. אם מקררים גז אידאלי (חסר אינטראקציה) לטמפרטורה אפס אזי האנרגיה יורדת לאפס. פתרון: לא נכון. לא כתוב שהגז הוא גז אידאלי קלאסי. אם הוא גז פרמיונים, למשל, אז בטמפרטורה אפס האנרגיה תהיה אנרגיית פרמי.

ד. נתונה מערכת מבודדת הנשמרת בטמפרטורה ולחץ קבועים. המערכת תגיע לשיווי משקל כאשר אנרגיית גיבס מינימלית. פתרון: נכון. זה נובע ישירות מהגדרת אנרגיית גיבס.

ה. גז אידאלי קלאסי מפר את החוק השלישי של התרמודינמיקה. פתרון: נכון. החוק השלישי של התרמודינמיקה קובע כי האנטרופיה של המערכת מתקרבת לערך קבוע כאשר הטמפרטורה מתקרבת לאפס. גז אידאלי מקיים את משוואת Sackur-Tetrode:

$$\sigma = N \left(\log \frac{nQ}{n} + \frac{5}{2} \right) = N \left(C + \frac{3}{2} \log \tau \right)$$

כאשר C הוא קבוע. מתקיים $\sigma(0) \rightarrow -\infty$, לפיכך החוק השלישי מופר. (אף גז הוא לא באמת גז אידאלי, לכן אין כאן בעיה.)

ו. נגד מחובר לסוללה חשמלית ומחמם מים מטמפרטורה התחלתית של 100°C . האדים מפעילים מטען הטוען חזרה את הסוללה וכך מתעבים חזרה למים החוזרים למיכל. התהליך יכול להתבצע לאט כרצוננו וברכיבים אידאליים (אין בזבזי אנרגיה במערכת והיא כולה מבודדת לחלוטין מהסביבה). אין תכנון של המערכת בו היא יכולה להמשיך ולפעול עד אין קץ. פתרון: נכון. לא יכול להיות תכנון של המערכת בו היא יכולה להמשיך ולפעול עד אין קץ, מכיוון שגם במצב אידאלי יעילות התהליך לא יכולה להיות גבוהה יותר מעילות קרנו.

פרק 8

חום ועבודה

8.1 מנוע חום

מנוע חום הוא מכשיר אשר ממיר חום לעבודה. תהי W העבודה שנוצרה, Q_h החום הנכנס, Q_l החום היוצא,

τ_l הטמפרטורה הגבוהה (בכניסה) ו- τ_h הטמפרטורה הנמוכה (ביציאה). האנטרופיות בכניסה וביציאה הן $\sigma_{h,l} = Q_{h,l}/\tau_{h,l}$. **בתהליך הפיך (תהליך קרנו)**, האנטרופיה היוצאת שווה לאנטרופיה הנכנסת, כלומר, אין שינוי באנטרופיה:

$$\sigma_l = \sigma_h \implies Q_l = \frac{\tau_l}{\tau_h} Q_h$$

העבודה הנוצרת בתהליך היא ההבדל בין החום שנכנס והחום שיצא, $W = Q_h - Q_l$. יעילות המנוע, כאשר כל התהליכים במנוע הם הפיכים, נמדדת באמצעות יעילות קרנו:

$$\eta_C \equiv \left(\frac{W}{Q_h} \right)_{\text{rev}} = 1 - \frac{\tau_l}{\tau_h}$$

יעילות קרנו היא הערך המקסימלי האפשרי של יעילות ההמרה $\eta \equiv W/Q_h$, שהיא בדר"כ נמוכה יותר מכיוון שחלק מהתהליכים במנוע אינם הפיכים. אי-השוויון $\eta \leq \eta_C$ נקרא **אי-שוויון קרנו**. אי-שוויונים רלוונטיים נוספים הם:

$$\sigma_l \geq \sigma_h, \quad Q_l \geq \frac{\tau_l}{\tau_h} Q_h, \quad W \leq \eta_C Q_h$$

8.2 מקרר

מקרר מבצע את הפעולה ההפוכה למנוע חום: הוא מנצל עבודה על-מנת להעביר חום מהטמפרטורה הנמוכה לגבוהה. יעילות המקרר נמדדת באמצעות **מקדם הקירור** $\gamma \equiv Q_l/W$; בעוד ש- $\eta \leq 1$ תמיד, γ יכול להיות גדול או קטן מ-1. מתקיים $W = Q_h - Q_l$, ולכן הערך המקסימלי, המתקבל כאשר כל התהליכים הם הפיכים, הוא:

$$\gamma_C \equiv \left(\frac{Q_l}{W} \right)_{\text{rev}} = \frac{\tau_l}{\tau_h - \tau_l}$$

ערך זה נקרא **מקדם הקירור של קרנו**, ומתקיים $\gamma \leq \gamma_C$. אי-שוויונים רלוונטיים נוספים הם:

$$\sigma_h \geq \sigma_l, \quad Q_h \geq \frac{\tau_h}{\tau_l} Q_l, \quad W \geq \frac{Q_l}{\gamma_C}$$

8.3 שאלה ממבחן: חיבור תרמי

שאלה ממבחן 2009א: שני גופים A ו- B עשויים חומר זהה ומבודדים מהסביבה. יש להם טמפרטורות התחלתיות $\tau_A > \tau_B$ וקיבול חום זהה ליחידת מסה C שאינו תלוי בטמפרטורה. מסתם היא $m_A = m, m_B = Nm$ כאשר $N \in \mathbb{N}$.

א. נניח כי שני גופים אלה מובאים במגע תרמי והם מגיעים לשיווי-משקל תרמי. מהי הטמפרטורה הסופית? כמה אנטרופיה נוצרה בתהליך? כמה עבודה נעשית על הסביבה בתהליך זה?

ב. תארו תהליך המחבר את גוף A לגוף B כך שהעבודה תהיה מקסימלית. מהי הטמפרטורה הסופית אליה מגיעים הגופים? כמה עבודה נעשתה על הסביבה? כמה אנטרופיה נוצרה בתהליך?

פתרון סעיף א': נסמן את הטמפרטורה הסופית ב- τ_f . אז:

$$Cm(\tau_A - \tau_f) = CNm(\tau_f - \tau_B)$$

ומכאן:

$$\tau_f = \frac{\tau_A + N\tau_B}{N+1}$$

לחישוב השינוי באנטרופיה נשתמש בקשר:

$$mC \equiv \tau \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \implies \Delta \sigma = \int \frac{mC}{\tau} d\tau$$

ונקבל:

$$\begin{aligned} \Delta \sigma &= Cm \left(\int_{\tau_A}^{\tau_f} \frac{1}{\tau} d\tau + \int_{\tau_B}^{\tau_f} \frac{N}{\tau} d\tau \right) \\ &= Cm \left(\ln \tau \Big|_{\tau_A}^{\tau_f} + N \ln \tau \Big|_{\tau_B}^{\tau_f} \right) \\ &= Cm \ln \frac{\tau_f^{N+1}}{\tau_A \tau_B^N} \end{aligned}$$

לא נעשתה עבודה על הסביבה, כי המערכת מבודדת מהסביבה. פתרון סעיף ב': נשתמש בתהליך קרנו, תהליך הפיך בו אין שינוי באנטרופיה והעבודה היא מקסימלית. מכיוון שהאנטרופיה לא משתנה, הטמפרטורה הסופית תהיה:

$$\Delta \sigma = Cm \ln \frac{\tau_f^{N+1}}{\tau_A \tau_B^N} = 0 \implies \tau_f = (\tau_A \tau_B^N)^{1/(N+1)}$$

העבודה תהיה ההפרש בין החום הנכנס לחום היוצא:

$$\begin{aligned} W &= Cm(\tau_A - \tau_f) - CNm(\tau_f - \tau_B) \\ &= Cm \left(\tau_A + N\tau_B - (N+1) (\tau_A \tau_B^N)^{1/(N+1)} \right) \end{aligned}$$

פרק 9

האנרגיה של גיבס וראקציות כימיות

9.1 האנרגיה החופשית של גיבס

נגדיר את האנרגיה החופשית של גיבס כך:

$$G(N, \tau, p) \equiv U - \tau \sigma + pV$$

אנרגיה זו היא מינימלית עבור מערכת בשיווי-משקל בלחץ קבוע במגע תרמי עם אמבט חום. הדיפרנציאל שלה הוא:

$$dG = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau + p dV + V dp$$

נשתמש בזהות התרמודינמית $\tau d\sigma = dU - \mu dN + p dV$ (סעיף 5.6) ונקבל:

$$dG = \mu dN - \sigma d\tau + V dp$$

אנו רואים כי במספר חלקיקים, טמפרטורה ולחץ קבועים מתקיים $dG = 0$ ולכן זוהי נקודת קיצון. הנקודה היא בהכרח מינימום מכיוון שכל שינוי במערכת יגדיל את σ ולכן יקטין את dG . מהיחס לעיל נקבל:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{\tau, p} = \mu, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_{N, p} = -\sigma, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{N, \tau} = V$$

ואת **יחסי מקסוול** (סעיף 9.6):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_\tau, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_p = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_N$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau} \right)_N = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_\tau$$

כאשר מחברים ביחד שתי מערכות זהות, τ ו- p אינם משנים את ערכם. לעומת זאת, U, σ, V, G הם לינאריים במספר החלקיקים N וערכם מוכפל. אם נניח כי $G \propto N$ נקבל:

$$G(N, p, \tau) = N\mu(p, \tau)$$

במילים אחרות, הפוטנציאל הכימי עבור מערכת בעלת סוג אחד של חלקיקים שווה לאנרגיית גיבס פר חלקיק. אם יש יותר מסוג אחד של חלקיקים נקבל:

$$G = \sum_j N_j \mu_j$$

עבור גז אידאלי נקבל:

$$G = F + pV = N\tau \log \frac{p}{\tau n_Q}$$

9.2 שאלה ממבחן: סידן פחמתי

שאלה ממבחן 2010א: לסידן פחמתי CaCO_3 שתי צורות גבישיות נפוצות: קלציט וארגוניט. נתונה טבלת נתונים בטמפרטורת החדר ובלחץ אטמוספרי עבור שתי הפאזות של אנרגיית גיבס, נפח ואנטרופיה פר מול של חומר:

	G [kJ]	V [cm ³]	S [JK ⁻¹]
קלציט	-1128.8	36.93	92.9
ארגוניט	-1127.8	34.14	88.7

מי היא הפאזה היציבה בתנאים אלה, ובאיזה לחץ בערך (בטמפרטורת החדר) הפאזה השנייה תהיה יציבה יותר?

פתרון: הפאזה היציבה היא קלציט, מכיוון שאנרגיית גיבס שלה נמוכה יותר. למציאת הלחץ בו ארגוניט תהיה יציבה יותר, נשים לב כי אנרגיית גיבס מקיימת את הקשר:

$$dG = \mu dN - \sigma d\tau + V dp$$

בטמפרטורה קבועה ומספר חלקיקים קבוע נקבל $dG = V dp$. נבדוק מתי אנרגיית גיבס של שתי הפאזות משתוות:

$$G_C + V_C \Delta p = G_A + V_A \Delta p \implies \frac{G_A - G_C}{V_C - V_A} = \Delta p$$

כאשר C מתייחס לקלציט ו- A לארגוניט. מכאן:

$$\Delta p = \frac{1 \text{ kJ mol}^{-1}}{2.79 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} \approx 3537 \text{ atm}$$

9.3 שיווי-משקל בראקציות כימיות

המשוואה לראקציה כימית היא:

$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

כאשר A_j מייצג את סוג החלקיק ו- ν_j הם המקדמים. למשל, עבור הראקציה $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ נקבל $A_1 = \text{H}_2, A_2 = \text{Cl}_2, A_3 = \text{HCl}$ ו- $\nu_1 = \nu_2 = 1, \nu_3 = -2$. הדיפרנציאל של G הוא:

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j - \sigma d\tau + V dp$$

כאשר $\mu_j \equiv (\partial G / \partial N_j)_{\tau, p}$. לרוב נניח כי הלחץ והטמפרטורה קבועים, ולכן:

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j$$

נרשום $dN_j = \nu_j d\hat{N}$ כאשר $d\hat{N}$ מציין כמה ראקציות מתרחשות. מכאן:

$$0 = dG = \sum_j \nu_j \mu_j d\hat{N}$$

ולכן התנאי לשיווי-משקל הוא:

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0$$

9.4 שיווי-משקל בגז אידיאלי

נרשום את הפוטנציאלים הכימיים כך:

$$\mu_j = \tau (\log n_j - \log (n_{Q_j} Z_j^{\text{int}}))$$

כאשר n_j הוא הריכוז,

$$n_{Q_j} \equiv \left(\frac{m_j \tau}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

הוא הריכוז הקוונטי ו- Z_j^{int} היא פונקציית החלוקה הפנימית. מכאן נקבל:

$$\prod_j n_j^{\nu_j} = K(\tau) = \prod_j n_{Q_j}^{\nu_j} \exp\left(-\frac{\nu_j F_j^{\text{int}}}{\tau}\right)$$

כאשר $F_j^{\text{int}} \equiv -\tau \log Z_j^{\text{int}}$ היא האנרגיה החופשית הפנימית ו- $K(\tau)$ נקרא **קבוע שיווי-משקל**. זהו **חוק פעולת המסה**.

לדוגמה, בתהליך $\text{H}_2 = 2\text{H}$ נקבל:

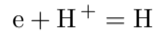
$$[\text{H}_2] [\text{H}]^{-2} = K(\tau)$$

כאשר $[\text{H}_2]$ הוא ריכוז המימן המולקולרי ו- $[\text{H}]$ הוא ריכוז המימן האטומי. קבוע שיווי-משקל ייתן ע"י:

$$\log K = \log n_Q(\text{H}_2) - 2 \log n_Q(\text{H}) - \frac{F(\text{H}_2)}{\tau}$$

כאשר הגדרנו את האפס של האנרגיה כאנרגיית המנוחה של H . פקטורי ספין נבלעים ב- $F(\text{H}_2)$.

דוגמה נוספת היא תהליך היווצרות מימן אטומי ע"י הראקציה:



כלומר, ספיגת אלקטרון ע"י פרוטון H^+ . מחוק פעולת המסה:

$$\prod_j n_j^{\nu_j} = [e]^1 [\text{H}^+]^1 [\text{H}]^{-1} = K(\tau)$$

אם נזניח את הספין נקבל $F = 0$ עבור e ו- H^+ . לכן:

$$K(\tau) = \prod_j n_{Q_j}^{\nu_j} \exp\left(-\frac{\nu_j F_j^{\text{int}}}{\tau}\right) = \frac{n_Q(e) n_Q(\text{H}^+)}{n_Q(\text{H})} e^{F(\text{H})/\tau} \approx n_Q(e) e^{F(\text{H})/\tau}$$

כעת, אם I היא האנרגיה הדרושה ליינון מימן אטומי אז ברור כי האנרגיה החופשית של אטום מימן היא $F(\text{H}) = -I$ (בהזנחת ספין), ומכאן:

$$[e]^1 [\text{H}^+]^1 [\text{H}]^{-1} = n_Q e^{-I/\tau}$$

9.5 מקדם ההתפשטות התרמית ודחיסות איזותרמית

מקדם ההתפשטות התרמית מוגדר כך:

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_{p,N}$$

והוא שואף לאפס כאשר $\tau \rightarrow 0$. **הדחיסות האיזותרמית** מוגדרת כך:

$$\kappa_\tau \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\tau,N}$$

מתקיים הקשר:

$$C_p - C_V = \frac{V \tau \alpha_p^2}{\kappa_\tau}$$

כאשר כזכור (סעיף 6.6), C_p הוא קיבול החום בלחץ קבוע, ועבור גז אידיאלי $C_p - C_V = N$. בנוסף:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial F} \right)_{V,N} = 1 - \frac{V}{\sigma} \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_{V,N} = 1 - \frac{V \alpha_p}{\sigma \kappa_\tau}$$

כאשר השתמשנו בנוסחת הנגזרת של פונקציה סתומה (סעיף 11.7).

9.6 יחסי מקסוול

יחסי (קשרי) מקסוול הנפוצים ביותר הם:

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial V} \right)_\sigma = - \left(\frac{\partial p}{\partial \sigma} \right)_V = + \frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial V}$$

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial p} \right)_\sigma = + \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)_p = + \frac{\partial^2 H}{\partial \sigma \partial p}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_\tau = + \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V = - \frac{\partial^2 F}{\partial \tau \partial V}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_\tau = - \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p = - \frac{\partial^2 G}{\partial \tau \partial p}$$

כאשר τ היא הטמפרטורה, V הוא הנפח, p הוא הלחץ, σ היא האנטרופיה, U היא האנרגיה הפנימית, H היא האנטלפיה (סעיף 10.4), F היא האנרגיה החופשית של הלמהולץ (סעיף 3.11) ו- G היא האנרגיה החופשית של גיבס (סעיף 9.1).

פרק 10

מעברי פאזה

10.1 משוואת לחץ האדים

גרף של לחץ כפונקציה של הנפח נקרא **איזותרם**. חלק של המערכת שהרכבו אחיד נקרא **פאזה**. באיזותרם עשוי להיות אזור בו שתי פאזות מתקיימות יחד, עם גבול מוגדר ביניהן (**קו הדו-קיום**), במצב של שיווי-משקל. זהו **האזור הדו-פאזתי** בו הלחץ

קבוע, אך הנפח עשוי להשתנות. עבור טמפרטורה נתונה יש רק ערך אחד של הלחץ שבו הנוזל והאדים הם בשיווי-משקל. תחת הלחץ הזה, אם נקטיץ את הנפח (נוריד את הבוכנה), חזק מהגז יתעבה לנוזל, אך הלחץ יישאר קבוע כל עוד ייוותר גז במערכת. תופעה זו מתרחשת רק אם הטמפרטורה של האיזותרם נמצאת מתחת ל**טמפרטורה הקריטית** τ_c . מעל טמפרטורה זו, רק פאזה אחת - הפאזה הנוזלית - קיימת, ולא משנה כמה הלחץ גדול. הטמפרטורה הקריטית של מים (H_2O) היא 647.1 K .

בטמפרטורות נמוכות ולחץ גבוה נקבל מוצק, בטמפרטורות גבוהות ולחץ נמוך נקבל גז, ובמקרי הביניים נקבל נוזל. **הנקודה המשולשת** היא קו הגבול בין שלוש הפאזות: הנקודה במישור $p\tau$ בה הגז, הנוזל והמוצק נמצאים כולם בשיווי-משקל.

התנאי לקיום יחד של שתי פאזות הוא שיווי-משקל תרמי, דיפוזיוני ומכני: $\tau_l = \tau_g, \mu_l = \mu_g, p_l = p_g$. כאשר l מסמל נוזל ו- g גז. הפוטנציאלים הכימיים מחושבים בטמפרטורה והלחץ המשותפים של הנוזל והגז:

$$\mu_l(p, \tau) = \mu_g(p, \tau)$$

נגדיר את **הנפח למולקולה** $v \equiv V/N$ ואת **האנטרופיה למולקולה** $s \equiv \sigma/N$. כדי לפתח את משוואת קלאוזיוס-קלפירון, נתחיל מהיחס (**יחס גיבס-דוהם**):

$$d\mu = -s d\tau + v dp$$

המתקיים עבור כל אחת מהפאזות בנפרד. על קו הדו-קיום מתקיים $d\mu_l = d\mu_g$, לכן:

$$-s_l d\tau + v_l dp = -s_g d\tau + v_g dp$$

מכאן:

$$(v_g - v_l) dp = (s_g - s_l) d\tau$$

ולפיכך:

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

כאשר $\Delta s \equiv s_g - s_l$ הוא הגידול באנטרופיה כאשר מעבירים מולקולה אחת מהנוזל לגז ו- $\Delta v \equiv v_g - v_l$ הוא הגידול בנפח. נגדיר את **החום הכמוס**:

$$L \equiv \tau \Delta s$$

אז:

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{L}{\tau \Delta v}$$

זהו **משוואת לחץ האדים** (או **משוואת קלאוזיוס-קלפירון**). נבצע כעת שני קירובים. האחד הוא $v_g \gg v_l$, כלומר, הנפח לאטום בגז גדול בהרבה מהנפח לאטום בנוזל (או במוצק). לפיכך $\Delta v \approx v_g$. השני הוא משוואת הגז האידיאלי $p v_g = \tau$. אז נקבל:

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{L}{\tau^2 p}, \quad \frac{d}{d\tau} \log p = \frac{L}{\tau^2}$$

בפרט, אם החום הכמוס בלתי-תלוי בטמפרטורה באזור מסוים, ניתן לבצע אינטגרציה ולקבל:

$$p(\tau) = p_0 \exp\left(-\frac{L_0}{\tau}\right)$$

10.2 שאלה ממבחן: מוליך-על בשדה מגנטי

שאלה ממבחן 2010א: כאשר מוליך-על (מסוג ראשון) נמצא תחת השפעת שדה מגנטי חיצוני, השדה המגנטי נדחה מן החומר מוליך-העל עד שהשדה מגיע לערך קריטי הנקרא גם השדה הקריטי $H_c(\tau)$. עבור $H > H_c$ החומר הופך למתכת רגילה (מצב נורמלי) ועבור $H < H_c$ החומר במצב מוליך-על.

נתון כי צורת קו הדו-קיום (השדה הקריטי) המפריד את הפאזה הנורמלית והפאזה מוליכת-העל של חומר מסוים היא פרבולה, והיא ניתנת כפונקציה של הטמפרטורה על-ידי:

$$H_c(\tau) = H_0 \left(1 - \left(\frac{\tau}{\tau_c} \right)^2 \right)$$

א. קבלו משוואה אנלוגית למשוואת קלאוזיוס-קלפירון עבור קו הדו-קיום.

ב. השתמשו בעובדה שבתוך מוליך-העל השדה $B = 0$ ובקשר $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{m}$ כדי לחשב את החום הכמוס ליחידת נפח במעבר בין המצב מוליך-העל למצב הנורמלי כפונקציה של τ .

ג. השתמשו בקשר $C_H = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_H$ כדי למצוא את הקפיצה בקיבול החום הסגולי ליחידת נפח כאשר חוצים את קו הדו-קיום בשדה קבוע.

פתרון סעיף א': נחליף את הלחץ p בשדה המגנטי H ואת הנפח v במגנטזציה $-m$, ונקבל:

$$\frac{dH}{d\tau} = -\frac{\Delta s}{\Delta m}$$

פתרון סעיף ב': החום הכמוס הוא:

$$L = \tau \Delta s = -\tau \Delta m \frac{dH}{d\tau}$$

במצב מוליך-העל מתקיים:

$$B = H + 4\pi m = 0 \implies m = -\frac{H}{4\pi}$$

ובמצב הנורמלי מתקיים:

$$B = H + 4\pi m = H \implies m = 0$$

לפיכך $\Delta m = H/4\pi$, ובסה"כ נקבל:

$$L = \frac{H_0^2}{2\pi} \left(\left(\frac{\tau}{\tau_c} \right)^2 - \left(\frac{\tau}{\tau_c} \right)^4 \right)$$

פתרון סעיף ג':

$$\begin{aligned} \Delta C_H &= \tau \frac{\partial \Delta \sigma}{\partial \tau} = \tau \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{L}{\tau} \right) \\ &= \tau \frac{\frac{\partial L}{\partial \tau} \tau - L}{\tau^2} = \frac{\partial L}{\partial \tau} - \frac{L}{\tau} \\ &= \frac{H_0^2}{2\pi} \left(\frac{2\tau}{\tau_c^2} - \frac{4\tau^3}{\tau_c^4} \right) - \frac{H_0^2}{2\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_c^2} - \frac{\tau^3}{\tau_c^4} \right) \\ &= \frac{H_0^2}{2\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_c^2} - \frac{3\tau^3}{\tau_c^4} \right) \end{aligned}$$

10.3 פראקציות מולקולריות

כאשר נתון כי **הפראקציות המולקולריות** של הנוזל והגז הן x_l ו- x_g בהתאמה, המשמעות היא:

$$v = x_l v_l + x_g v_g, \quad x_l + x_g = 1$$

ולכל פונקציה f :

$$\langle f \rangle = x_l f_l + x_g f_g$$

10.4 אנטלפיה

נגדיר את **האנטלפיה**:

$$H \equiv U + pV$$

הדיפרנציאל שלה הוא:

$$dH = dU + p dV - V dp$$

נשתמש בזהות התרמודינמית $\tau d\sigma = dU - (\mu_g - \mu_l) dN + p dV$ ונקבל, על העקומה בה $\mu_g = \mu_l$, כי בלחץ קבוע מתקיים:

$$L = H_g - H_l$$

נשים לב כי:

$$C_p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \tau} \right)_p$$

כאשר C_p הוא קיבול החום בלחץ קבוע (סעיף 6.6).

10.5 גז ואן-דר-ואלס

גז ואן-דר-ואלס הוא המודל הפשוט ביותר של מעבר פאזה נוזל-גז. במודל זה, משוואת המצב מותאמת כדי לקחת בחשבון את האינטראקציות בין האטומים או המולקולות:

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N\tau$$

כאשר N הוא מספר האטומים, V הוא הנפח, p הוא הלחץ, τ היא הטמפרטורה, a הוא קבוע אשר מודד את המשיכה בין שתי מולקולות לטווח ארוך ו- b הוא קבוע אשר מודד את הדחייה של שתי מולקולות לטווח קצר. כאשר $a = b = 0$ נקבל גז אידיאלי.

נגדיר $v \equiv V/N$, אז נקבל עבור הלחץ:

$$p = \frac{\tau}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

אנרגיית הלמהולץ תהיה:

$$F = -N\tau \left(1 + \log(n_Q(v-b)) \right) + \frac{a\tau}{v}$$

אנרגיית גיבס תהיה:

$$G = N\tau \left(\frac{v}{v-b} - \frac{2a}{\tau v} - 1 - \log \frac{n_Q(V-Nb)}{N} \right)$$

האנטרופיה תהיה:

$$\sigma = N \left(\log(n_Q(v-b)) + \frac{5}{2} \right)$$

האנטלפיה היא:

$$H = N \left(\frac{5}{2} \tau + \frac{b\tau}{v} - \frac{2a}{v} \right) = N \left(\frac{5}{2} \tau + bp - \frac{2ap}{\tau} \right)$$

הפוטנציאל הכימי יהיה:

$$\mu = -\tau \log(n_Q(v-b)) + \frac{\tau b}{n_Q(v-b)} - \frac{2a}{v}$$

האנרגיה תהיה:

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

הדחיסות האיזותרמית תהיה:

$$\kappa_\tau \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\tau = \left(\frac{\tau v}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^2} \right)^{-1}$$

מקדם ההתפשטות התרמית יהיה:

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p = \left(\frac{\tau v}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{v^2} \right)^{-1}$$

קיבול החום בנפח קבוע יהיה:

$$C_V = \frac{3}{2} N$$

אטמוספירה:
 $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.01 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
 טמפרטורות קלווין וצלאוס:
 $0 \text{ K} = -273.15^\circ \text{C}$

פרק 12
אינדקס

- אוסילטור הרמוני קוונטי: 2.6, 3.8
- אנטרופיה: 2.3
- אנטרופיה של ערבוב: 3.16
- אנרגיה חופשית של הלמהולץ: 3.11
- אנרגיה חופשית של גיבס: 9.1
- אנרגיית סיבוב: 6.8
- אנרגיית פרמי: 7.3
- אנתלפיה: 10.4
- גז אידאלי: 3.12, 3.13, 7.6 (פוטנציאל כימי), 6.5, 9.4 (שיווי-משקל)
- גז אלקטרונים חופשי: 7.4, 7.5, 7.6 (פוטנציאל כימי)
- גז ואן-דר-וואלס: 10.5
- גז מנוון: 7.1, 7.15 (גז בוזונים מנוון)
- גז פרמי: 7.2, 7.3
- גז פרמיונים במתכת: 7.9
- דחיסות איזותרמית: 9.5
- דרגות חופש פנימיות/מולקולות רב-אטומיות: 6.7, 6.9
- התפלגות בוז-איינשטיין: 6.2
- התפלגות מקסוול: 3.18
- התפלגות פלאנק: 4.1
- התפלגות פרמי-דיראק: 6.1
- ההתפלגות הקלאסית: 6.3
- התפשטות: 6.11, 6.12, 6.13
- הזהות התרמודינמית: 3.10, 5.6
- חום כמוס: 10.1
- חוק גדילת האנטרופיה: 2.4
- חוק סטפן-בולצמן: 4.2
- חוק פלאנק: 4.3
- חוק קירכהוף: 4.6
- חוקי התרמודינמיקה: 2.5
- טמפרטורה: 2.4, 3.9 (שלילית)
- טמפרטורה של כוכב: 3.3
- יחסי מקסוול: 3.11, 9.1, 9.6
- יעילות קרנו: 8.1
- לחץ: 3.10
- לחץ קרינה: 4.7
- מגע דיפוזיוני: 5.1
- מנוע חום: 8.1
- מספר הגל: 7.5
- מקדם ההתפשטות התרמית: 9.5
- מקרה: 8.2
- מרחב הפאזה: 7.5
- משוואת Sackur-Tetrode: 3.13, 6.5
- משוואת הגז האידאלי: 3.13
- משוואת לחץ האדים/קלאוזיוס-קלפירון: 10.1
- משפט החלוקה השווה: 6.10
- סיכום היחסים בין $\sigma, U, F, \tau, p, \mu$: 5.6
- ספין ומומנט מגנטי: 1.1, 3.4, 5.5, 6.3
- עיבוי בוז-איינשטיין: 7.1, 7.12
- פאזות: 10.1
- פוטנציאל כימי: 5.1, 5.3 (כולל/אלקטרוכימי)
- פוטנציאל תרמודינמי גרנד-קנוני: 5.8, 7.11 (של גז פרמיונים)
- פונון: 4.10
- פונקציית חלוקה: 3.2, 3.5 (חלקיקים מובחנים/לא מובחנים), 6.7 (שילוב)
- פונקציית חלוקה גרנד-קנונית: 5.7
- פונקציית ריבוי: 1.1, 2.6
- פלקטואציות: 4.10
- פקטור בולצמן: 3.1
- פקטור גיבס: 5.7
- פראקציות מולקולריות: 10.3
- צפיפות המצבים: 7.4
- הקונפיגורציה הסבירה ביותר: 2.2
- קבוע הגזים: 6.6
- קיבול חום: 3.6 (בנפח קבוע), 6.6 (בלחץ קבוע), 7.8 (של גז אלקטרונים)
- ראקציות כימיות: 9.3
- ריכוז קוונטי: 3.12
- רעש במעגלים אלקטרוניים: 4.8, 4.9
- שיווי-משקל תרמי: 2.3
- שרשרת אטומים: 1.2
- תהליך אדיאבטי: 6.12
- תהליך הפיך: 3.17
- תהליך קרנו: 8.1, 8.3
- תורת דביי: 4.10
- התחום הקלאסי והתחום הקוונטי: 6.2, 7.1

חשיבות לסדר:

$$\binom{n}{k} \equiv \frac{n!}{k!(n-k)!} = \frac{n \cdot (n-1) \cdots (n-k+1)}{k!}$$
 מספר הדרכים לבחור k עצמים מתוך n עם החזרה וללא חשיבות לסדר:

$$\binom{n+k-1}{k} = \frac{(n+k-1)!}{k!(n-1)!}$$

11.5 הסתברות
 תהי $P(s)$ פונקציית הסתברות בדידה המקיימת את תנאי הנורמליזציה:

$$\sum_s P(s) = 1$$

כאשר הסכום עובר על כל הערכים האפשריים של s . הממוצע של פונקציה $f(s)$ לפי פונקציית הסתברות זו הוא:

$$\langle f \rangle \equiv \sum_s f(s) P(s)$$

השונות היא:

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle \equiv \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2$$

וסטיית התקן היא:

$$\sigma_f \equiv \sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}$$
 אם פונקציית ההסתברות לא מנורמלת:

$$\langle f \rangle \equiv \frac{\sum_s f(s) P(s)}{\sum_s P(s)}$$

11.6 טרנספורם לגנדר
 נתונה פונקציה $y(x)$ נגדיר:

$$p \equiv \frac{dy}{dx}, \quad \psi(p) \equiv y - px$$

אז הפונקציה $\psi(p)$ נקראת **טרנספורם לגנדר** של $y(x)$. הנגזרות השניות של y ושל ψ מקיימות:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} \frac{d^2 \psi}{dp^2} = -1$$

עבור פונקציה של מספר משתנים $y(x_1, \dots, x_n)$ נגדיר:

$$p_i \equiv \frac{\partial y}{\partial x_i}, \quad \psi(p_1, \dots, p_n) \equiv y - \sum_{i=1}^n p_i x_i$$

אז מטריצות הנגזרות החלקיות השניות של y ושל ψ מקיימות את הקשר:

$$\sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial p_k \partial p_j} = -\delta_{ij}$$

11.7 נגזרת של פונקציה סתומה
 נוסחת הנגזרת של פונקציה סתומה היא:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \frac{(\partial z / \partial x)_y}{(\partial z / \partial y)_x}$$

11.8 קבועים ויחידות
 קבוע בולצמן:

$$k_B \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \approx 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$$

קבוע פלאנק:

$$h \approx 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} \approx 4.14 \times 10^{-15} \text{ eV s}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1.05 \times 10^{-34} \text{ J s} \approx 6.58 \times 10^{-16} \text{ eV s}$$

קבוע סטפן-בולצמן:

$$\sigma_B \approx 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

$$= 5.67 \times 10^{-5} \text{ erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$$

מספר אבוגדרו:

$$N_A \approx 6.02 \times 10^{23}$$

קבוע הגזים:

$$R = N_A k_B = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 8.31 \times 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 5.19 \times 10^{19} \text{ eV K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

מהירות האור:

$$c \approx 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

המטען היסודי:

$$e \approx 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

מסת האלקטרון:

$$m_e \approx 0.511 \text{ MeV}/c^2 \approx 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

מסת הפרוטון:

$$m_p \approx 938 \text{ MeV}/c^2 \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

המרת יחידות אנרגיה:

$$1 \text{ eV} \approx 1.60 \times 10^{-19} \text{ J} \quad 1 \text{ J} \approx 6.24 \times 10^{18} \text{ eV}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J} \approx 6.24 \times 10^{11} \text{ eV}$$

יחידת מסה אטומית:

$$1 \text{ u} \approx 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} \approx 931 \text{ MeV}/c^2$$

וקיבול החום בלחץ קבוע יהיה:

$$C_p = C_V + \frac{V\tau\alpha_p^2}{\kappa_\tau} = N \left(\frac{3}{2} + \left(1 - \frac{2a(v-b)^2}{\tau v^3} \right)^{-1} \right)$$

כאשר נזכיר כי:

$$n_Q \equiv \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

הערה: $c_V \equiv C_V/V$ ו- $c_p \equiv C_p/V$ נקראים קיבולי החום הסגוליים.

פרק 11
נספחים

11.1 אינטגרלים שימושיים

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(ax^2+bx+c)} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{b^2}{4a} - c\right)$$

$$\int_0^\infty \frac{x^n}{e^x - 1} dx = \begin{cases} \pi^2/6 & n=1 \\ \pi^4/15 & n=3 \\ 8\pi^6/63 & n=5 \end{cases}$$

$$\int_a^\infty \frac{1}{x(x+1)} dx = \log\left(\frac{1}{a} + 1\right)$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-x/a} dx = a^{n+1} n!$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^{n+1}} n!$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^{n+1/2}} \left(n - \frac{1}{2}\right)!$$

$$\int_0^\pi \sin^n x dx = \frac{(n-1)!}{(n)!} \sqrt{\pi} = \begin{cases} 2 \cdot \frac{2 \cdot 4 \cdots (n-1)}{1 \cdot 3 \cdots n} & n \text{ odd} \\ \pi \cdot \frac{1 \cdot 3 \cdots (n-1)}{2 \cdot 4 \cdots n} & n \text{ even} \end{cases}$$

כאשר:

$$\left(-\frac{1}{2}\right)! = \sqrt{\pi}, \quad \left(\frac{1}{2}\right)! = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

$$\left(n - \frac{1}{2}\right)! = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^n} \sqrt{\pi}$$

11.2 קירוב סטירלינג

$$n! \sim (2\pi n)^{1/2} n^n \exp\left(-n + \frac{1}{12n} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right)$$

$$\log n! \sim \frac{1}{2} \log(2\pi) + \left(n + \frac{1}{2}\right) \log n - n + \frac{1}{12n}$$

$$\log n! \sim n \log n - n$$

11.3 קירובי טיילור

$$e^x \approx 1 + x + \frac{1}{2}x^2 \quad \log(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2$$

$$(1+x)^\alpha \approx 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2}x^2$$

$$\sin x \approx x - \frac{1}{6}x^3 \quad \cos x \approx 1 - \frac{1}{2}x^2$$

$$\tan x \approx x + \frac{1}{3}x^3 \quad \cot x \approx \frac{1}{x} - \frac{1}{3}x$$

$$\arcsin x \approx x + \frac{1}{6}x^3 \quad \arccos x = \frac{\pi}{2} - \arcsin x$$

$$\arctan x \approx x - \frac{1}{3}x^3 \quad \text{arccot } x = \frac{\pi}{2} \text{ sign } x - \arctan x$$

עבור פונקציות היפרבוליות צריך פשוט להפוך את הסימן של האיבר השני בכל ביטוי. מקרים יוצאי דופן הם:

$$\text{arccosh } x = \frac{i\pi}{2} - \text{arcsinh}(ix)$$

$$\text{arccoth } x = -\frac{i\pi}{2} \text{ sign } x + \text{arctanh } x$$

11.4 קומבינטוריקה

מספר הדרכים לסדר n עצמים בשורה: $n!$
 מספר הדרכים לבחור k עצמים מתוך n עם החזרה ועם חשיבות לסדר: n^k
 מספר הדרכים לבחור k עצמים מתוך n ללא החזרה ועם חשיבות לסדר:

$$\frac{n!}{(n-k)!} = n \cdot (n-1) \cdots (n-k+1)$$

מספר הדרכים לבחור k עצמים מתוך n ללא החזרה וללא