תרמודינמיקה ופיסיקה סטטיסטית
סיכום החומר

מאת:

שלומי פיש

פרק 1

מערכות מרובות חלקיקים

הקורס דן במערכות עם מספר רב של חלקיקים. או ליתר דיוק דרגות חופש.

- תנע לא יעניין
- אנרגיה ועבודה כן יעניינו.
- אנטרופיה ־ מידע
- אנרגיה חופשית
- טמפרטורה
- לחץ

חלקיק יכול להיות בהרבה מצבים קוואנטיים. לכל מצב יש **אנרגיה**.

דוגמא: חלקיק בקופסא תלת־מימדית ($L \times L \times L$). המצבים הקוואנטיים נקבעים על־ידי 3 מספרים ($\overrightarrow{n} = (n_x, n_y, n_z)$). אם כך האנרגיה של החלקיק היא:

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

לאנרגיה נתונה שייכים יותר ממצב קוואנטי אחד. בכך יש ניוון (Degeneracy).

1.1 פונקציית ניוון

פונקציית ניוון ־ $g(t)$ ־ מספר המצבים עם אנרגיה t.

לדוגמא: שלוש דרגות חופש:

$$\epsilon_0 = \frac{\hbar}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2$$

ϵ_0	g	(n_x, n_y, n_z)
3	1	(1,1,1)
6	3	(2,1,1)
17	3	(3,2,2)

עבור מספר חלקיקים גדול עם אנרגיות גבוהות, מספר המצבים האפשריים גדל מהר.

פרק 2

מודל בינארי

ציר או קו שעליו נקבעים ספינים. ספין $\frac{1}{2}$ מצביע למעלה (עם ערך 1) או למטה (עם ערך -1). $\uparrow$ או $\downarrow$.
לכל ספין מומנט מגנטי μ.
מיקרו מצב של המודל הוא ספציפיקציה של N שורות, בכל שורה $\uparrow$ או $\downarrow$ (בהתאם למצב הספין).

$N=3$

$$\begin{array}{llll} \uparrow\uparrow\uparrow & \uparrow\uparrow\downarrow & \downarrow\downarrow\uparrow & \downarrow\downarrow\downarrow \\ \times 1 & \times 3 & \times 3 & \times 1 \\ 3\mu & \mu & -\mu & -3\mu \end{array}$$

$M=\sum\limits_{n=1}^{N}\mu_n$

במערכת כזאת האנרגיה פרופורציונית למגנטיזציה.

2.1 ערכים אפשריים של M:

$M=N\mu,(N-2)\mu,(N-4)\mu...-(N-2)\mu,-N\mu$
בסה"כ יש $N+1$ ערכים אפשריים של המגנטיזציה.
יש 2^N מיקרומצבים.
N_+ - מספר הספינים למעלה.
N_- - מספר הספינים למטה.

$2m=N_+-N_-$

$N_++N_-=N$

2.2 שאלה

כמה מיקרו מצבים יש עם $N_+=\frac{N}{2}+m$ ספינים למעלה ו- $N_-=\frac{N}{2}+m$ ספינים למטה.

$$(\uparrow+\downarrow)_1(\uparrow+\downarrow)_2(\uparrow+\downarrow)_3...(\uparrow+\downarrow)_N$$
$$(\uparrow+\downarrow)^3=\uparrow^3+3\uparrow^2\downarrow+3\uparrow\downarrow^2+\downarrow^3$$

דומה למשפט הבינומיאלי:

$$
\begin{aligned}
(a+b)^N &= \sum_{l=1}^{N}\binom{M}{l}a^k b^{N-l} \\
\binom{N}{l} &= \frac{N!}{(N-l)!(l)!} \\
(a+b)^N &= \sum_{m=-\frac{N}{2}}^{N/2}\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}+m\right)!\left(\frac{N}{2}-m\right)!}a^{\frac{N}{2}+m}b^{\frac{N}{2}-m} \\
(\uparrow+\downarrow)^N &= \sum_{m=-\frac{N}{2}}^{N/2}\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}+m\right)!\left(\frac{N}{2}-m\right)!}\uparrow^{\frac{N}{2}+m}\downarrow^{\frac{N}{2}-m}
\end{aligned}
$$

המקדם $\binom{N}{\frac{N}{2}+m}$ הוא מספר המיקרו־מצבים עם:

$N_+ = \frac{N}{2}+m$ ספינים למעלה.

$N_- = \frac{N}{2}-m$ ספינים למטה.

$M = 2m\mu$

$g(N,m) = \binom{N}{\frac{N}{2}+m}$ = פונקציית הניוון.

$M = \mu\left(N_+ - N_-\right)$

הנחה: כל מיקרו־מצב מתקבל באותה הסתברות.

זאת הנחת היסוד של המכניקה הסטטיסטית.

2.3 ממוצעים

ממוצע של M: $\langle M\rangle$:

$$\langle M\rangle = \sum_{Microstates\gamma} P_\gamma M_\gamma$$

אם P_γ קבוע אז $P_\gamma = \frac{1}{2M}$

$$\langle M\rangle = \sum_\gamma \frac{1}{2M}M_\gamma = \frac{1}{2M}\sum_{s=1}^{N}\mu_s = 0$$

מטעמי סימטריה לכל מיקרו מצב יש מצב נגדי.

$$
\begin{aligned}
\langle M^2 \rangle &= \left\langle \sum_{s=1}^{N} \mu_s \sum_{r=1} N \mu_r \right\rangle = \\
&= \sum_s \sum_r \langle \mu_s \mu_r \rangle = \\
& \quad r \neq s \quad \langle \mu_s \mu_r \rangle = 0 \\
& \quad r = s \quad \left\langle \mu_s^2 \right\rangle = \mu_0 \\
&= N \mu_0^2
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\sqrt{\langle X^2 \rangle} &= \sqrt{N} \mu_0 \quad \text{RMS = Root Mean Square} \\
g(N, m) &= \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + m\right)! \left(\frac{N}{2} - m\right)!}
\end{aligned}
$$

טענה: ההתפלגות הזאת חדה מאוד תחת ההנחות:

$$N \gg 1 \qquad N \gg m \gg 1$$

Stirling Approximation:

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + \frac{1}{2} ln 2\pi$$

2.4 אינטגרלים גאוסיים

$$I=\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{-x^2}dx$$
$$I^2=\int\int e^{-\left(x^2+y^2\right)}dxdy\qquad r^2=x^2+y^2$$
$$dxdy=rdrd\phi$$
$$I^2=\int\limits_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\infty}rdre^{-r^2}=\pi$$
$$I=\sqrt{\pi}\qquad\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{-\alpha x^2}dx=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$
$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}x^ne^{-\alpha x^2}dx$$
$$\Gamma(n+1)=\int\limits_0^{\infty}y^ne^{-y}dy$$
$$\Gamma(n+1)=n\Gamma(n)\qquad Gamma(1)=1$$
$$\Gamma(n+1)=\int\limits_0^{\infty}e^{n\ln y-y}dy$$
$$f(y)=n\ln y-y$$
$$f'(y)=\frac{n}{y}-1$$
$$f'(n)=0\longrightarrow y^{max}=n$$
$$f\left(y^max\right)=n\ln n-n$$
$$f(y)=n\ln n-n-\frac{1}{2n}(y-n)^2$$
$$\Gamma(n+1)\approx e^{n\ln n-n}\int\limits_0^{\infty}e^{-\frac{1}{2n}(y-n)^2}dy$$
$$e^{n\ln n-n}\int\limits_{-n}^{\infty}e^{-\frac{n^2}{2n}}dn$$

עבור $n\gg 1$ ניתן לקרב את הגבול התחתון ע"י $-\infty$.

$$e^{n\ln n-n}+\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{-}\frac{n^2}{4n}dn=e^{n\ln n-n}\sqrt{2n\pi}$$
$$\ln n!=n\ln(n)-n+\frac{1}{2}\ln(n)+\frac{1}{2}\ln(2\pi)$$

2.5 בחזרה לפיתוח של פונקציית הניוון

$$\ln g(N,m) \approx N\ln N - N - \left(\frac{N}{2}+m\right)\ln\left(\frac{N}{2}+m\right) + \left(\frac{N}{2}+m\right) - \left(\frac{N}{2}-m\right)\ln\left(\frac{N}{2}-m\right) + \left(\frac{N}{2}-m\right) =$$
$$N\ln N - \left(\frac{N}{2}+m\right)\ln\left(\frac{N}{2}+m\right) - \left(\frac{N}{2}-m\right)\ln\left(\frac{N}{2}-m\right) =$$
$$N\ln N - \left(\frac{N}{2}\right)\left(1+\frac{2m}{N}\right)\ln\left[\left(\frac{N}{2}\right)\left(1+\frac{2m}{N}\right)\right] - \left(\frac{N}{2}\right)\left(1-\frac{2m}{N}\right)\ln\left[\left(\frac{N}{2}\right)\left(1-\frac{2m}{N}\right)\right]$$
$$x = \frac{2m}{N}$$
$$= \quad N\ln N + \left(\frac{N}{2}\right)(1+x)\ln\left[\left(\frac{N}{2}\right)(1+x)\right] - \left(\frac{N}{2}\right)(1-x)\ln\left[\left(\frac{N}{2}\right)(1-x)\right] =$$
$$N\ln N - \frac{N}{2}(1+x)\ln\frac{N}{2} - \frac{N}{2}(1-x)\ln\frac{N}{2} - \frac{N}{2}(1+x)\ln(1+x) - \frac{N}{2}(1-x)\ln(1-x) =$$
$$N\ln N - N\ln\left(\frac{N}{2}\right) - \frac{N}{2}(1+x)\ln(1+x) - \frac{N}{2}(1-x)\ln(1-x)$$
$$\ln(1+x) \approx x - \frac{x^2}{2}$$
$$= \quad N\ln 2 - \frac{N}{2}(1+x)\left(x-\frac{x^2}{2}\right) - \frac{N}{2}(1-x)\left(-x-\frac{x^2}{2}\right)$$
$$N\ln 2 - \frac{N}{2}x^2 + \frac{N}{4}x^4 - \frac{N}{2}x^2 + \frac{N}{4}x^2 =$$
$$N\ln 2 - \frac{N}{2}X^2$$
$$g(N,m) \approx 2^N + e^{-\frac{2m^2}{N}}$$

מקסימום עבור $m=0$ ובקירוב טוב כאשר $\frac{m}{N} \ll 1$.

$$g(N,m_0) \quad = \quad \frac{1}{e}2^N$$
$$2^N e^{-\frac{2m_0^2}{N}}$$
$$\frac{2m_0^2}{N} = 1 \Longrightarrow m_0^2 = N \Rightarrow m_0 = N$$
$$N = 10^{22} \Rightarrow m_0 = 10^{11}$$

2.6 ההיפותזה הארגודית

$$\langle f\rangle = \sum_m p(m)f(m)$$
$$\sum_m p(m) = 1 \quad \text{(נרמול)}$$

אנו מניחים שיש לנו מספר מערכות כמספר מיקרומצבים. ואז אנו מסכמים את ערך התכונה על כל המערכות.

רק במצב של שיווי־משקל יש בסיס להגיד שממוצע על מספר רב של מערכות שונות שווה לממוצע על מערכת אחת בזמנים שונים.

ממוצע על צבר

צבר = רשימת כל המיקרו־מצבים m עם הסיכוי $P(m)$ למצוא אותם.

בדוגמא שלנו $P(m)$ קבוע ושווה ל־ $2^{\frac{1}{N}}$.

אם לכל מיקרו־מצב m יש את אותו סיכוי להימצא, הצבר נקרא <u>הצבר המיקרוקאנוני</u>. (Microcanonical Ensemble)

עבור הפילוג הבינומיאלי:

$$P\left(N,m\right)=g\left(N,m\right)\cdot\frac{1}{2^{N}}$$

עבור הפילוג הגאוסי:

$$\begin{aligned}
&P\left(n,m\right)=Ae^{-\frac{2m^{2}}{N}}\\
&\int\limits_{-N}^{N}P\left(n,m\right)dm\approx\int\limits_{-\infty}^{\infty}P\left(n,m\right)dm=1\Rightarrow A=\sqrt{\frac{2}{\pi N}}\\
&P\left(n,m\right)=\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-\frac{2m^{2}}{N}}\\
&\left\langle m\right\rangle=\int\limits_{-\infty}^{\infty}m\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-\frac{2m^{2}}{N}}dm=0\\
&\left\langle m^{2}\right\rangle=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-\frac{2m^{2}}{N}}dm=\frac{N}{4}
\end{aligned}$$

פרק 3

אנטרופיה וטמפרטורה (Entropy and Temperature)

3.1 ההנחה היסודית של המכניקה הסטטיסטית

$\boxed{\text{למערכת סגורה יש את אותו סיכוי להימצא בכל אחד מהמיקרו־מצבים האפשריים}}$

<u>מערכת סגורה</u>

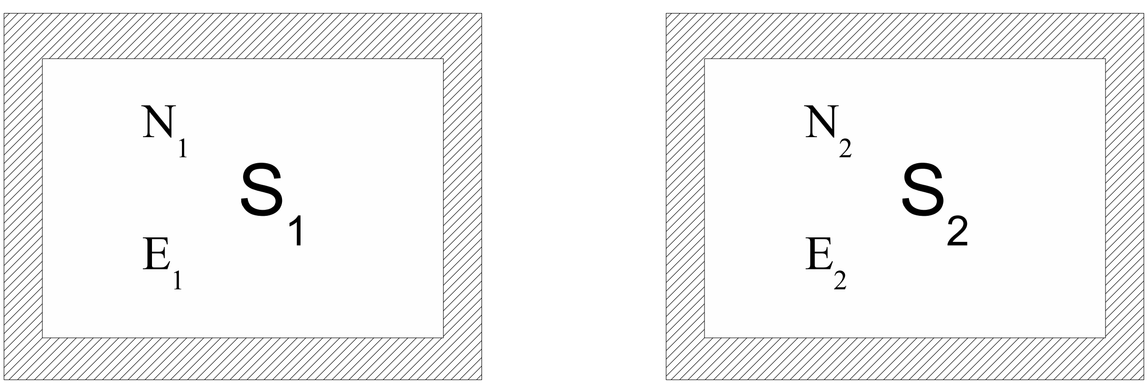
מערכת עם אנרגיה קבועה, מספר רכיבים קבוע, נפח קבוע.

עם ערכים קבועים של כל אחד מן הפרמטרים החיצוניים שמשפיעים על המערכת (שדות חשמליים, מגנטיים, גרביטציוניים...)

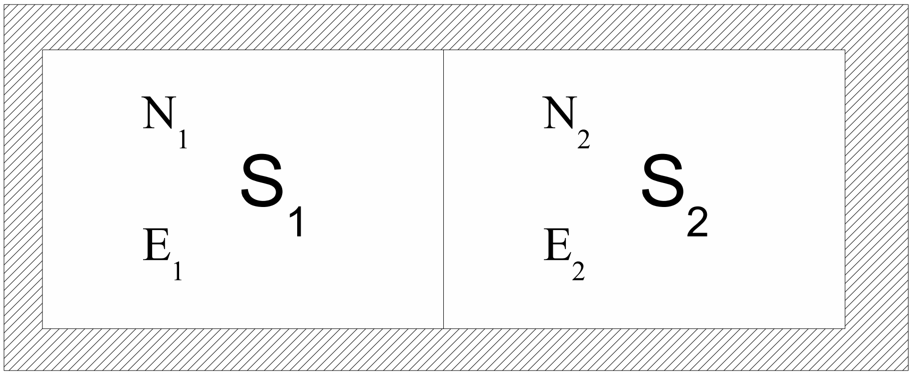
<u>מיקרו מצב אפשרי</u>

מיקרו־מצב שהוא קונסיסטנטי עם הערכים הקבועים של הפרמטרים החיצוניים.

יש שתי מערכות סגורות:



נצמיד את שתי המערכות ונאפשר מעבר אנרגיה ביניהן (אבל לא מעבר חלקיקים):



$E_{tot} = E_1 + E_2$

אחרי מספיק זמן יש חלוקה חדשה של האנרגיה: E_1', E_2' כאשר $E_1' + E_2' = E_{tot}$ והחלוקה הזאת לא משתנה יותר.

<u>שאלה</u>: מה קורה? לאיזה כיוון תזרום האנרגיה?

נחפש את החלוקה הסבירה ביותר (עם הסבירות הגדולה ביותר להימצא). זה קורה כאשר למערכת המשולבת, יש הכי הרבה מיקרו מצבים.

לפני ההצמדה, למערכת S_1 יש $g_1(E_1, N_1)$ מיקרו־מצבים.
לפני ההצמדה, למערכת S_2 ייש $g_2(E_2, N_2)$ מיקרו־מצבים.

כמה מיקרו־מצבים יש ל־$S_1 + S_2$ (כאשר עדיין אין מגע)

$$g(N_1, N_2, E_1, E_2) = g_1(E_1, N_1)\, g_2(E_2, N_2)$$

(במגנטיזציה עם m_i במקום E_i)

אחרי ההצמדה ומעבר אנרגיה:

$$g(N_1, N_2, E_{tot}) = \sum_{E_1} g_1(E_1, N_1)\, g_2 E_2 = E_{tot} - E_1, N2$$

זהו סכום על חלוקות אנרגיה.

<u>טענה</u>: עבור מערכות גדולות, הפונקציה $g = g_1 g_2$ תהיה מאוד חדה.

המקסימום מתקבל ב־$\hat{m}_1$

תוצאה: <u>תמיד</u> נמדוד את הערך $\hat{m}_1$.

$$\langle m_1 \rangle = \hat{m}_1$$
$$\sum g_1(N_1, m_1)\, g_2(N_2, m_2) \approx g_1(N_1, \hat{m}_1)\, g_2(N_2, \hat{m}_1)$$

החלוקה הסבירה ביותר = מצב של שיווי משקל תרמו־דינמי.

איך למצוא את $\hat{m}_1$?

$$g = g_1\left(N_1, m_1\right) g_2\left(N_2, m_2 = m - m_1\right)$$
$$dg = 0$$
$$dg = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial g_1}{\partial E_1}\right)_{N_1} g_2 dE_1 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial E_2}\right)_{N_2} g_1 dE_2 = 0$$
$$dE_1 + dE_2 = 0$$
$$\Downarrow$$
$$\frac{1}{g_1}\left(\frac{\partial g_1}{\partial E_1}\right)_N dE_1 + \frac{1}{g_2}\left(\frac{\partial g_2}{\partial E_2}\right)_d E_2 = 0$$
$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial E_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial E_2}\right)_{N_2} \Rightarrow \text{תנאי לשיווי משקל תרמודינמי}$$

מגע תרמי: מאפשר מעבר אנרגיה

$$g\left(N_1, N_2, E_1, E_2 = E_{tot} - E_1\right) =$$
$$\sum_{E-1} g_1\left(N_1, E_1\right) g_2(N_2, E_{tot} - E_1) \approx$$
$$g_1(N_1, \hat{E}_1) g_2(N_2, \hat{E}_2) + \text{טעות מזערית}$$

$$dg = 0$$
$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial E_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial E_2}\right)_{N_2}$$
$$E_1 + E_2 = E_{tot}$$

שיווי משקל תרמודינמי = המצב של החלקוה הסבירה ביותר.

3.2 אנטרופיה

$S = k \ln g$ (רשום על המצבה של בולצמן)

קבוע בולצמן: $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{\deg K}$.

$S = S(N, E, V)$

עבור שתי מערכות סגורות:

$g = g_1 \cdot g_2$

$S = S_1 + S_2$ (Additivity)

לאחר ההצמדה, המערכת מגיעה לחלוקה הסבירה ביותר (שיווי־משקל תרמודינמי).

$$g\left(\hat{E}_1, E_{tot} - \hat{E}_1\right) = g_1(\hat{E}_1) g_2(E_t ot - \hat{E}_1)$$
$$S_f = S_1(\hat{E}_1) + S_2(E_t ot - \hat{E}_1)$$
$$g_{\text{after}} \geq g_{\text{before}}$$
$$\boxed{S_{\text{after}} \geq s_{\text{before}}} \quad \text{החוק השני של התרמודינמיקה}$$

כאשר מוסיפים אילוץ על מערכת, האנטרופיה גדלה. התנאי לשיווי משקל תרמו־דינמי במגע תרמי: $\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2}$.

<u>הגדרה:</u> הטמפרטורה T:

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}}$$

$T_1 = T_2$.

האם אנרגיה זורמת ממערכת חמה למערכת קרה?

(על־פי ההגדרה של T)

יש שתי מערכות 1 ו־2 כאשר $T_1 > T_2$. מצמידים אותן לזמן קצר ואז מנתקים את המגע.

הנחה: אנרגיה עוברת מ־S_1 ל־S_2. אפשר להגיד ש־$\frac{\delta u}{E_1} \ll 1$.

$$\begin{aligned} E_1^0 + E_2^0 &= E_{tot} \\ E_1^F + E_2^F &= E_{tot} \\ S^0 &= S_1^0 + S_2^0 \\ S^F &= S_1^F + S_2^F \end{aligned}$$

שאלה: מהו השינוי באנטרופיה?

$$\begin{aligned} S^F - S^0 &= \delta S \\ \delta S &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1} (-\delta u) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2} (\delta u) \\ \delta S &= \frac{1}{T_1}(-\delta u) + \frac{1}{T_2}(\delta u) = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)(\delta u) \end{aligned}$$

עבור $T_1 > T_2$ מתקיים $\delta s > 0$.

3.2.1 אדיטיביות של האנטרופיה

$$\begin{aligned} g &= \sum_{U1} g_1(U_1) g_2(U_2 - U_1) \\ S &= k \ln\left(\sum_{U1} g_1 g_2\right) \\ S &= k \ln\left[g_1(\hat{U}_1) g_2(\hat{U}_2\right] = S_1 + S_2 \\ U &= -MB = 2mB \end{aligned}$$

מהי הטעות אם מחליפים את $\sum g_1 g_2$ ב־$\hat{g}_1\hat{g}_2$?

$$g_1(N_1,m_1)\cdot g_2(N_2,m_2)=g_1(N_1,m_1)g_2(N_2,|m|e^{-\left(\frac{2m_1^2}{N_1}+\frac{2m_2^2}{N_2}\right)}$$

$$\begin{aligned}
m_1+m_2 &= m\\
N_1 &= \frac{N}{2}=N_2\\
\hat{m_1} &= \hat{m_2}=\frac{m_{tot}}{2} \quad \text{מקסימום של } g\\
&g(N,m_1,m_2=m_{tot}-m_1)=\\
&\sum_{\delta m}(N_1,\hat{m_1}+\delta m)\,g_2\,(N_2,\hat{m_2}-\delta m)\\
&g_1(m=\hat{m_1})g_2(m=\hat{m_2})\cdot\int_{-\infty}^{\infty}d(\delta m)e^{-\frac{d(\delta m)^2}{M}}=\\
&(g_1,g_2)\max\sqrt{\frac{N\pi}{8}}
\end{aligned}$$

התיקון מזערי:

$S=S_1+S_2+o(\ln N)$.

3.2.2 מידע (Information)

מסר: כמה אינפורציה יש במסר הזה?

על־פי C. Shannon:

$$\begin{aligned}
I &= log_2\left(\frac{\text{Prob. of event after message}}{\text{Prob. of event before message}}\right)\\
p_{\text{after}} &= 1 \quad (\text{אם אין רעש})\\
I &= -\log\left((\text{Prob. before message})\right)
\end{aligned}$$

בהנחה שמבשרים על מינו של נולד: $I=-\log_2(\frac{1}{2})=1bit$

דוגמא

יש שדה בין $8*8$ משבצות. יש חפץ באחת המשבצות ויש לדווח באיזה משבצת הוא נמצא:

$I=I_R+I_C=6$ (עבור R ־ השורה ו־C ־ העמודה)

3.2.3 דוגמא 2

יש שני חדרים. בחדר אחד אדם מוציא את אחת האותיות של האלפבית הלטיני (A..Z). מהי האינפורציה אם נמסר שהאות היא D.

$I=-\log P_D \qquad P_D$.

סה"כ האינפורציה לשליפת אות מס' α: $-NP_\alpha \log P_\alpha$.

סה"כ אינפורציה בכל N שליפות:

$$I_{tot} = -\sum NP_\alpha \log P_\alpha = -N\sum_\alpha P_\alpha \log P_\alpha$$

אינפורציה ממוצעת לשליפה:

$$-\sum P_\alpha \log P_\alpha$$

מילה בת r אותיות. יש s אותיות שונות שניתן לבחור מהן.

למילה יש:

- N_1 אותיות מסוג 1
- N_2 אותיות מסוג 2 .
  .
  .
- N_s אותיות מסוג s.

$$\sum_{l=1} Nl = r.$$

מס' המילים שניתן להרכיב:

$$g = \frac{r!}{N_1!N_2!N_3!...N_s!}$$

אם המילה מספיק ארוכה:

$$\begin{aligned} N_l &= rP_l \\ l &= 1,2,3..s \\ \log g &\approx r\sum P_j \log P_k - \left(\frac{s-1}{2}\right)\log \end{aligned}$$ בקירוב סטירלינג

(הכתב שלי לא ברור כאן - להשלים את החסר)

3.3 מגע תרמו-דיפוסיבי

מגע תרמי - שתי מערכות שיכולות להעביר ביניהן אנרגיה. התנאי לשיווי משקל במקרה כזה הוא: $T_1 = T_2$.

מגע תרמו-דיפוסיבי: אנרגיה וחלקיקים עוברים בין המערכות.

מהם התנאים לשיווי משקל?

$$E_1 + E_2 = E_{tot}$$

$$N_1 + N_2 = N_{tot}$$

נחפש את חלוקת E ו-N עם המספר הרב ביותר של מיקרו-מצבים = שיווי משקל תרמודינמי.

$$
\begin{aligned}
g &= \sum_{E_1,N_1} g_1(N_1,E_1)g_2(N_{tot}-N_1,E_{tot}-E_1) \approx \\
&= g_1(\hat{N}_1,\hat{E}_1)g_2(\hat{N_{tot}}-\hat{N}_1,E_{tot}-\hat{E}_1)
\end{aligned}
$$

האיבר הגדול ביותר בסכום:

$$
\begin{aligned}
dg &= 0 = \left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial N_1}\right)_{E_1} dN_1 + \left(\frac{\partial g_1}{\partial E_1}\right)_{N_1} dE_1\right] g_2 \\
&+ g_1 \left[\left(\frac{\partial g_2}{\partial N_2}\right)_{E_2} dN_2 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial E_2}\right)_{N_2} dE_2\right]
\end{aligned}
$$

נציב $dN_1 + dN_2 = 0$, $dE_1 + dE_2 = 0$, נחלק ב־g_1, g_2:

$$
\begin{aligned}
0 &= \left[\frac{1}{g_1}\left(\frac{\partial g_1}{\partial N_1}\right)_{E_1} - \frac{1}{g_2}\left(\frac{\partial g_2}{\partial N_2}\right)_{E_2}\right] dN_1 + \\
&\left[\frac{1}{g_1}\left(\frac{\partial g_1}{\partial E_1}\right)_{N_1} + \frac{1}{g_2}\left(\frac{\partial g_2}{\partial E_2}\right)_{N_2}\right] dE_1 \\
&\Downarrow \\
&\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2}\right] dN_1 + \\
&\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2}\right] dE_1 = 0
\end{aligned}
$$

הביטוי הימני שווה לאפס כאשר $T_1 = T_2$.

הגדרה: הפוטנציאל הכימי μ:

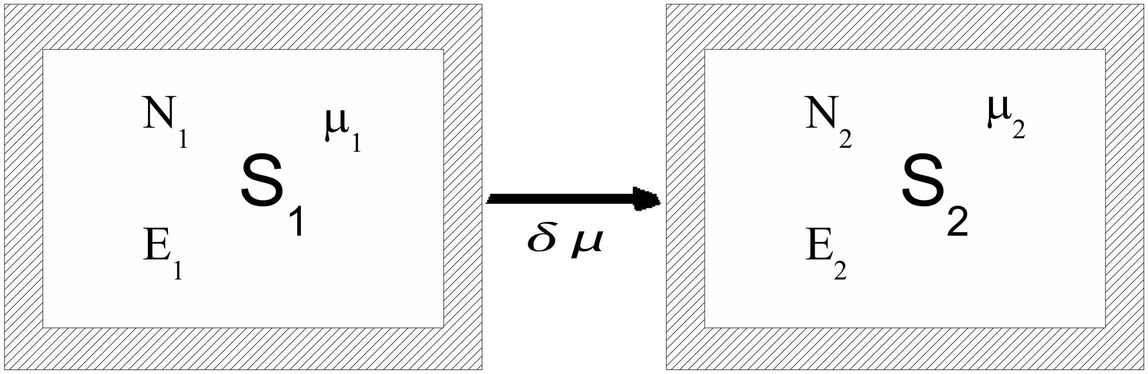
$$
\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E = -\frac{\mu}{T}}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\mu_1}{T_1} &= \frac{\mu_2}{T_2} \\
T_1 &= T_2 \text{ אבל} \\
&\Rightarrow \mu_1 = \mu_2
\end{aligned}
$$

מהו הפוטנציאל הכימי?

כאשר מנגבים את הלוח במטלית נקייה האבקה שנשארת ע"י הטושים מתנגבת ומלכלכת קצת את המגבת. אבל אם ננגב עם מטלית מלוכלכת מאוד, היא לא תתנגב לגמרי ואפילו אפשר שהלוח יתלכלך מהאבקה. זאת משום שהפוטנציאל הכימי של מגבת מלוכלכת קטן מזאת של מגבת נקייה וכך היא יכולה לקלוט פחות חומר.

3.4 כיוון מעבר הפוטנציאל הכימי



נניח ש־ $\mu_1 > \mu_2$.

נניח ש־ $\delta\mu$ עוברים ממערכת 1 למערכת 2.

$\delta N_2 = \delta N \qquad \delta N_1 = -\delta N$.

האם S גדלה או קטנה בתהליך הוירטואלי הזה?

$$
\begin{aligned}
\delta S &= \delta\left(S_1 + S_2\right) \\
& \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1} \delta N_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2} \delta N_2 \\
\delta S &= \left(\frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_2}{T}\right) \delta N > 0
\end{aligned}
$$

כדי ש־δS יהיה חיובי דרוש ש־$\mu_1 > \mu_2$. מה שמתקיים על־פי ההנחה.

חלקיקים עוברים ממערכת עם μ גדול למערכת עם μ קטן.

פרק 4

מערכות + אמבטים

נניח שיש לנו מערכת קטנה המוכלת בתוך מערכת גדולה הרבה יותר. נקרא למערכת הגדולה **אמבט** **(**Reservoir**)**.

נניח שהמערכת הקטנה נמצאת במגע תרמו־דיפוסיבי עם האמבט.

שאלה: מה הסיכוי למצתוא את המערכת הקטנה במיקרו־מצב מסוים?

למיקרו־מצב l יש אנרגיה ϵ_l ו־N חלקיקים.

P: פרופורציוני למספר המיקרו־מצבים במערכת הכוללת כך שהמערכת הקטנה נמצאת במ"מ (= מיקרו־מצב) l.

$g(\text{total system}) = g(\text{אמבט})$

$\Downarrow$

מס' המיקרומצבים האפשריים של האמבט כך שיש לו אנרגיה $E_0 - \epsilon_l$ ו ־ $N_0 - N$ חלקיקים.

$$
\begin{aligned}
P_l\left(N, \epsilon_l\right) &\propto g_R\left(N_0 - N, E_0 - \epsilon_l\right) \\
g_R\left(N_0 - N, E_0 - \epsilon_l\right) &= e^{\dfrac{S_R\left(N_0 - N, E_0 - \epsilon_l\right)}{k}} \\
S_R\left(N_0 - N, E_0 - \epsilon_l\right) &= S_R\left(N_0, E_0\right) - \left(\frac{\partial S_R}{\partial N_0}\right)_{E_0} N - \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_0}\right)_{N_0} \epsilon_l + \ldots \\
& \text{מציבים } N = N_0 ,\ E = E_0 \\
S_R &= S_R(N_0, E_0) + \frac{\mu N}{T} - \frac{\epsilon_l}{T} \\
& S_R \text{ קבוע ו־} T = T_R \text{ ־ הטמפרטורה של האמבט} \\
P_l(N, \epsilon_l) &\propto e^{S_R(N_0, E_0)} e^{\frac{\mu N}{kT} - \frac{\epsilon_l}{kT}} \\
P_l(N, \epsilon_l) &\propto e^{\frac{\mu N}{kT} - \frac{\epsilon_l}{kT}}
\end{aligned}
$$

4.1 מקרה פרטי חשוב: מגע תרמי בלבד

$P_l(\epsilon_l) \propto e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}}$

Boltzmann Factor

4.2 צבר קנוני : Canonical Ensemble

מתאר מערכת קטנה במגע תרמי עם אמבט בטמפרטורה T.

$$\boxed{\textbf{הגדרה:}\ Z(t)=\sum e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}}}$$

פונקציית החלוקה (Partition Function)

$$P_l(\epsilon_l)=\frac{1}{Z(t)}e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}}$$

$$\sum_l P_l=1$$

זהו הצבר הקאנוני - רשימת מיקרו־מצבים l עם הסתברות $P(l)=\frac{1}{Z}e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}}$.

ניתן לשאול מהי האנרגיה הממוצעת U של המערכת הקטנה.

$$\begin{aligned}
U &= \sum_l \epsilon_l P_l \\
\beta &= \frac{1}{kT} \\
U &= \sum_l \epsilon_l \frac{1}{Z(t)} e^{-\beta\epsilon_l} \\
\frac{\partial Z}{\partial\beta} &= \sum_l \epsilon_l e^{-\beta\epsilon_l} \\
-\frac{\partial Z}{\partial\beta} &= \sum_l \epsilon_l e^{-\beta\epsilon_l} \\
-\frac{1}{Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial\beta} &= \frac{1}{Z}\sum \epsilon_l e^{-\beta\epsilon_l} \\
U &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} \\
U &= kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T}
\end{aligned}$$

דוגמא: מערכת דו־מצבית (Two-Level System) בטמפ' T:

חלקיק אחד: שני מצבים 0 ו־ϵ.

שאלה: מהי U

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_j e^{-\beta\epsilon_j}=e^{-\beta 0}+e^{-\beta\epsilon}=1+e^{-b\epsilon} \\
U &= \langle\epsilon\rangle=\epsilon p(t)=\epsilon\frac{e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}
\end{aligned}$$

דוגמא 2:

N חלקיקים דו־מצביים בטמפ' T.

$Z=\sum_j e^-\beta\epsilon_j=\sum_E g(E)e^{-\beta E}$

כמה מיקרו־מצבים יש עם $E=M\epsilon$?

תשובה:

$$\binom{N}{M}$$

$$\begin{aligned}g(E=M\epsilon) &= \binom{N}{M}\\ Z &= \sum_M \frac{N!}{M!(N-M)!}e^{-\beta M\epsilon}=\\ &= (1+e^{-\beta\epsilon})^N\\ U &= -\left(\frac{\partial lnZ}{\partial\beta}\right)=N\epsilon\frac{e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\sqrt{\langle\epsilon^2\rangle-\langle epsilon\rangle^2}}{\langle\epsilon_l\rangle} &\propto \frac{1}{\sqrt{N}}\\ \langle x_l\rangle=\sum_l x_l P_l\end{aligned}$$

4.2.1 חלקיק יחיד עם שתי רמות אנרגיה

$$\begin{aligned}Z_1 &= 1+e^{-\beta\epsilon}\\ Z_n &= \left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)^N=(Z_1)^N\end{aligned}$$

כמה מיקרו־מצבים יש עם:

$$\begin{aligned}E &= m\epsilon\Rightarrow N_{E=m\epsilon}=\frac{N!}{M!(N-M)!}\\ Z_N &= \sum_l\left(\frac{N!}{M!(N-M)!}\right)e^{-\beta M\epsilon}\\ Z_N=\sum_l e^{-\beta\epsilon_l} &= \sum_{\delta_1=0}^{\epsilon}\sum_{\delta_2=0}^{\epsilon}...\sum_{\delta_N=0}^{\epsilon}e^{-\beta(\delta_1+\delta_2...+\delta_N)}=\\ =\prod_{k=1}^{N} &= \prod\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)=\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)^N\end{aligned}$$

4.3 גבולות

$[kT]$ ־ אנרגיה

חייבים להשוות kT לסקאלת האנרגיה שבבעייה.

$$\begin{aligned}
U &= N\epsilon\frac{e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{1+e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}=N\epsilon\frac{e^{-\beta\epsilon_l}}{1+e^{-\beta\epsilon_l}}\\
T\to\infty &\Leftrightarrow \beta\to 0 \quad \frac{\epsilon}{kT}\to 0\\
T\to 0 &\Leftrightarrow \beta\to\infty \quad \frac{\epsilon}{kT}\to\infty\\
\beta\to 0 &: U\to\frac{N\epsilon}{2}\left(1-\beta\epsilon\right)\left(1+\beta\epsilon\right)\approx\frac{N\epsilon}{2}\left(1-\frac{\beta\epsilon}{2}\right)\\
\beta\to\infty &: U\to 0
\end{aligned}$$

כאשר $\beta\to 0$, אפשר לאכלס כל מצב בהסתברות זהה.

N ספינים בשדה מגנטי B

$M=\mu_0\left(N_+-N_-\right)$

$E=-MB=-B\left(N_+-N_-\right)\mu_0$

המע' נמצאת בטמפרטורה T.

כמה מיקרו מצבים יש עם אנרגיה $E=BM$

$$\begin{aligned}
g &= \frac{N!}{N_+!N_-!}\\
Z &= \sum_{N_+=0}^{N}\frac{N!}{N_+!N_-!}e^{\beta B\mu_0(N_+-N_-)}\\
&= \left(e^{\beta B\mu_0}+e^{-\beta B\mu_0}\right)^N=\left(2\cosh\beta\mu_0 B\right)^N\\
U &= -\left\langle M\right\rangle B=-dfrac\partial\partial\beta\ln Z=-N\mu_0 B\tanh\left(\beta B\mu_0\right)\\
\left\langle M\right\rangle &= N\mu_0\tanh\left(\beta B\mu_0\right)
\end{aligned}$$

גבולות:

$$\begin{aligned}
T &\to 0 \quad \mu_0 B \text{ ביחס ל־}\\
\left\langle M\right\rangle &\to \pm N\mu_0 \quad B \text{ כיוון השדה}\\
\left\langle M\right\rangle &\to N\frac{\beta\mu_0^2}{kT} \quad T\to\infty
\end{aligned}$$

4.4 לחץ

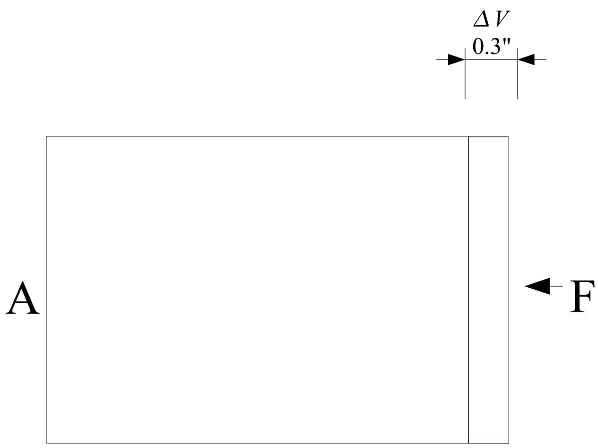
מכניקה סטטיסטית עם אנטרופיה קבועה היא מכניקה רגילה.

אם נתונה לנו מערכת במיקרו־מצב l, אז נשנה את הנפח שלה מ־V ל־$V+\Delta V$. נעשה זאת בלי לשנות את S, בצורה שהמערכת נשארת במיקרו־מצב l (שינוי אדיאבטי).

האנרגיה של מיקרו־מצב משתנה מ־:

$$\epsilon_l(V) \to \epsilon_l(V+\Delta V)$$

$$\epsilon_l(V+\Delta V) = \epsilon_l(V) + \left.\frac{\partial \epsilon_l}{\partial V}\right|_{\Delta V}$$



העבודה שנעשית על המערכת:

$$\begin{aligned}
\Delta W &= -F\Delta x \\
\Delta W &= \left(\frac{-F}{A}\right)(A\Delta X) = -P\Delta V
\end{aligned}$$

ב־S קבועה, העבודה שנעשית על המערכת שווה לשינוי האנרגיה במערכת.

$$\Delta W = \Delta\epsilon_l$$

לכן:

$$\begin{aligned}
P_l &= -\left(\frac{\partial \epsilon_l}{\partial V}\right)_N \\
\epsilon_l\left(V+\Delta V\right) &= \epsilon_l(V) - P_l\Delta V \\
\left\langle \epsilon_l\left(V+\Delta v\right)\right\rangle &= \left\langle \epsilon_l(V)\right\rangle + \left\langle P_l\Delta V\right\rangle \\
U\left\langle V+\Delta V\right\rangle &= U(V) - \left\langle P_l\right\rangle \Delta V = U(V) - P(\Delta V) \\
P &= -\left\langle \frac{\partial \epsilon_l}{\partial V}\right\rangle_{S,N} = -\frac{\partial}{\partial V}\left\langle \epsilon_l\right\rangle = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \\
P &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}
\end{aligned}$$

משפט: $\boxed{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f}}$

$$
\begin{aligned}
f &= f(x,y) \\
df &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy / \cdot \frac{1}{dy} \\
\frac{df}{dy} &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dy} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \\
& \text{עכשיו מניחים ש-} f \text{ קבוע} \\
\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V &= \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S} \\
\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V &= -\frac{1}{T} \\
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P \\
& \Downarrow \\
\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U &= \frac{P}{T}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
S &= S(U,V,N) \\
dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN \\
dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dv + -\frac{\mu}{T} dN
\end{aligned}
$$

$$\boxed{TdS = dU + PdV - \mu dN}$$

$\Downarrow$

הזהות התרמודינמית

4.5 האנרגיה החופשית של הלמהולץ

<u>הגדרה:</u>

האנרגיה החופשית של הלמהולץ: $F = U - TS$ (Helmholtz Free Energy)

F משחק באותו תפקיד עבור T קבוע ש-S משחקת באנרגיה קבועה. F שואפת למינימום.

F הוא נקודה קריטית כאשר U,T,N קבועים.

$$
\begin{aligned}
F &= U - TS \\
dF &= dU - TdS - SdT \\
& T \text{ קבוע ולכן } dT \text{ שווה לאפס} \\
dF &= PdV - \mu dN \\
& dF = 0 \text{ כאשר } U,T,N \text{ קבועים}
\end{aligned}
$$

4.5.1 מדוע האנרגיה החופשית שואפת למינימום?

נניח שיש לנו מערכת הצמודה לאמבט חום ושניהם מבודדים. לאמבט טמפ' T ואנרגיה U_R

$$U_R + U = U_T$$

$$\begin{aligned}
S_T &= S_R + S = S_+R(U_r) + S(U) \quad \text{האנטרופיה הכוללת} \\
\frac{U}{UT} &\ll 1 \\
S_R(U_R) &= S_R(U_T - U) = S_R(U_t) - \left(\frac{\partial S_R}{\partial U}\right) U \\
S_T &= S_R(U_T) + S(U) - \frac{U}{T} = S_R(U_T) + \frac{1}{T}(TS - U) = \\
&= S_R(U_T) - \frac{F}{T} \\
S_T \to max &\implies F \to min \\
dF &= dU - TdS - SdT \\
& \text{יחד עם הזהות התרמודינמית} \\
dF &= -Sdt - PdV + \mu dN \\
-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,v} &= S \\
-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} &= P \\
-\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} &= \mu \\
P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{\partial}{\partial V}(U - TS) = -\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_{T,S} + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}
\end{aligned}$$

4.5.2 קשר בין F,Z

$$
\begin{aligned}
F = U - TS; S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} &\Longrightarrow F = U - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \\
U &= T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V.N} TF = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) \\
U &= kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right) \\
k\frac{\partial}{\partial T}\ln Z &= -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) \\
F &= -kT\ln Z + F_0 T
\end{aligned}
$$

טענה: $F_0 = 0$ בגבול $T \to 0$

$$
\begin{aligned}
Z = \sum_E g(E)e^{-\beta E} &\longrightarrow g_0 e^{-E_0/kT} \\
\ln Z &\rightarrow -\ln g_0 - \frac{E_0}{kT} \\
kT\ln Z &= kT\ln g_0 - E_0
\end{aligned}
$$

$S \to k\ln g_0$ בגבול $T \to 0$

נשווה את זה ל־ $-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$

$$
\begin{aligned}
F &= -kT\ln Z + F_0 T \\
-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} &= \frac{\partial}{\partial T}\left(kT\ln Z\right) + F_0 = \\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left(kT\ln g_0 - kT\frac{E_0}{kT}\right) + F_0 = \\
&= kT\ln g_0 + F_0 \\
&\Downarrow \\
&\boxed{F = -kT\ln Z}
\end{aligned}
$$

4.6 גז אידיאלי

$$
\begin{aligned}
\Psi(x,y,z) &= A\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{L}\right)\sin\left(\frac{n_z\pi z}{L}\right) \\
(n_x,n_y,n_z) &- \text{מיקרו־מצב} \\
\epsilon_n &= \frac{1}{kT}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right) \\
Z &= \sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} e^{-\frac{1}{kT}\epsilon_n = -\frac{1}{kT}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)}
\end{aligned}
$$

4.6.1 Euler MacLauren Summation Formula

$$\sum_{k=1}^{N-1} f_k = \int_0^N f(k)dk - \frac{1}{2}\left[f(0)+f(n)\right] + \frac{1}{n}\left[f'(N)-f'(0)\right] + ...$$

$$
\begin{aligned}
f(x) &= e^{-\frac{1}{kT}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 x^2} = \sum e^{-\frac{1}{kT}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 x^2} = \int_0^\infty e^{-\frac{1}{kT}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 x^2} dx = \\
\frac{1}{2}(H_0) &= \sqrt{\frac{2\pi T L^2}{\pi^2\hbar^2}} + o(1) \\
Z_1 &= L^3\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)
\end{aligned}
$$

התיקון אינו משמעותי כאשר $L^3\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \gg 1$

לכמות $\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$ יש יחידות של $\frac{1}{\text{נפח}}$.

$$
\begin{aligned}
\lambda_{\text{de Broglie}} &= \frac{\hbar}{m\langle v\rangle} = \frac{\hbar}{\sqrt{mkT}} \\
\rho_Q &= \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad \text{צפיפות קוואנטית} \\
\rho &= \frac{1}{L^3} \quad \text{צפיפות} \\
Z_1 &= \frac{\rho_Q}{\rho} + \text{תוספות}
\end{aligned}
$$

כאשר $\frac{\rho_Q}{\rho} \gg 1$ אפשר להזניח את התיקון ואז מספיק לרשום:

$$Z_1 = L^3\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$\frac{\rho_Q}{\rho} \ll 1$ הגז הוא גז אידיאלי קלאסי.

$\frac{\rho_Q}{\rho} \approx 1$ אפקטים קוואנטיים חשובים.

$$Z_1 = L^3\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = L^3\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

זהו גז אידיאלי קלאסי:

$$U = -\frac{\partial lnZ}{\partial\beta} = \frac{3}{2}kT$$

נראה מפתה לרשום $Z_N = (Z_1)^N$. זה לא נכון משום שהחלקיקים אינם מובחנים.

במקרה זה צריך: $Z_N = \frac{1}{N!}(Z_1)^N$ משום שהחלקיקים אינם מובחנים.

$$
\begin{aligned}
Z_1 &= \left(\sum e^{-\frac{1}{kT}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2}\right)^3 \\
Z_1 &= \left(\frac{1}{n}\int e^{-\frac{1}{kT}\frac{p^2}{2m}} dpdx\right)^3 \quad E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{בגבול הקלאסי:}
\end{aligned}
$$

מה קורה אם יש N חלקיקים? $\quad Z_N = ?$

חלקיקים מובחנים: $Z_N = (Z_1)^N$

חלקיקים בלתי־מובחנים: $Z_N = \frac{1}{N!}(Z_1)^N$

$$Z_N = \frac{1}{N!}Z_1^N = \frac{1}{N!}\left[L^3\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right]^N$$

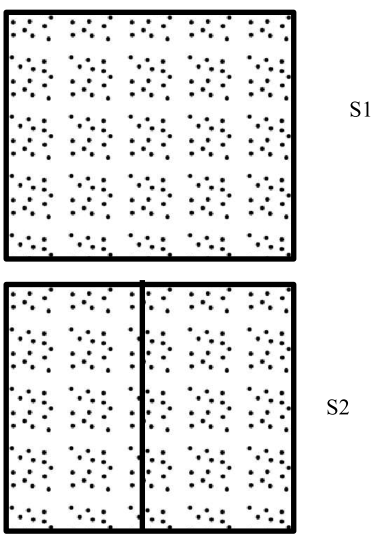
חישוב של אנרגיה לא רגיש לתוספת $\frac{1}{N!}$ לביטוי.

$$F_U = -kT\ln Z_0 = -kT\left[\ln V + \frac{3}{2}N\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\right]$$

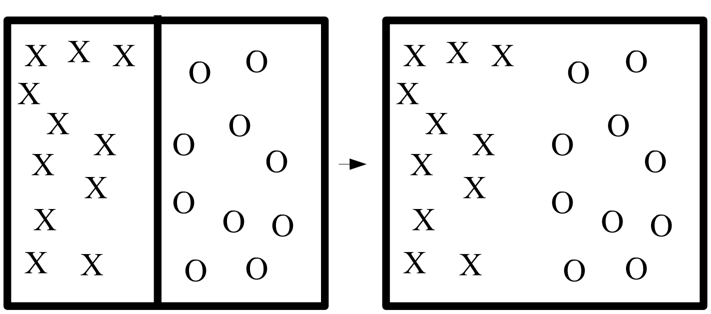
ובנוסף ה־ $-N\ln N + N$ שנובע מה־$N!$

$$\begin{aligned} S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k\left[N\ln V + \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) - N\ln N + N\right] + ???? \\ &= Nk\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln kT + \sigma - \ln N + 1\right] \end{aligned}$$

מצב התחלתי: גז בעל V, N ואנטרופיה S_1. עכשיו לוקחים מחיצה ולאט לאט שמים אותה באמצע. האם האנטרופיה השתנתה?



נניח עכשיו שיש מחיצה שמשני צידיה יש שני סוגי חלקיקים (מימן וחמצן).



מסירים את המחיצה. מייד אחר־כך החלקיקים מתערבבים.
אם עושים את החישוב של האנטרופיה מגלים ש־ $S_1 \neq S_2$. עם התיקון של $N!$ מקבלים שזה בסדר.

$$\begin{aligned}
F &= -NkT\left(\ln\left(\frac{V}{N}\right)+\frac{3}{2}\ln(kT)+\frac{3}{2}\left(\frac{2\pi m}{\hbar^2}\right)\right) \\
P &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow PV = NkT \quad \text{משוואת מצב} \\
& \quad PV = nRT \text{ מוכר מכימיה כ־} \\
\frac{\mu}{kT} &= \frac{1}{kt}\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -\ln\left(\frac{V}{N}\right)-\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2}\right) \\
\lambda &= e^{\beta\mu} = \left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{k^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \longrightarrow \text{(Fugacity) נקרא פוגסיות} \\
U &= -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) = \frac{3}{2}NkT
\end{aligned}$$

4.7 התפשטות אדיאבטית

$\Delta S = 0$

$T_1 \to T_2 \ ; \ V_1 \to V_2$

1) האנטרופיה לא משתנה: $S = Nk\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln(kT)\right] + const$

S לא משתנה:

$\ln V + \frac{3}{2}\ln kT = const$

$(VT)^{\frac{3}{2}} = const$

2) טמפ': $T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} T_1$

אם $V_1 > V_2$ יש פיזור.

3) לחץ:

$$\begin{aligned}
PV &= NkT \\
PV &= NkcV^{2/3} \\
PV^{5/3} &= Nkc = const \\
P_2 &= \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{5/3} P_1
\end{aligned}$$

אנרגיה:

$$\begin{aligned}
U_1 &= \frac{3}{2}NkT_1 \\
U_2 &= \frac{3}{2}NkT_2 \\
U_2 &= \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} U_1 \\
U_2 - U_1 &= \frac{3}{2}P_1V_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} - 1\right]
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
W &= \int_{V_1}^{V_2} P dV \\
PV^{5/3} &= P_1 V_1^{5/3} \\
P &= P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{5/3} \\
W &= P_1 V_1^{5/3} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{5/3}} \\
W &= -\frac{3}{2} P_1 V_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} - 1\right] \\
W &= -\Delta U = -\left(U_2 - U_1\right)
\end{aligned}
$$

4.7.1 התפשטות איזו־תרמית (Isothermal Expansion)

1) לחץ:

$$
\begin{aligned}
PV &= NkT \Longrightarrow PV = \text{const} \\
P_2 &= \left(\frac{V_1}{V_2}\right) P_1
\end{aligned}
$$

עבודה ע"י הגז:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT}{V} dV = NkT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

אנרגיה: $U = \frac{3}{2} NkT$

אין שינוי באנרגיה: $\Delta U = 0$

אנטרופיה:

$$
\begin{aligned}
S &= Nk \ln V + const \\
S_2 - S_1 &= Nk \ln V_2 - Nk \ln V_1 = Nk \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\
W &= T\Delta S
\end{aligned}
$$

להשלים - הרצאה של 31.12.03

פרק 5

סוגי חלקיקים

1. פרמיונים ־ לא יותר מאחד, על־פי עיקרון האיסור של פאולי, במיקרומצב קוואנטי (אלקטרונים) ־ או 0 פרמיונים או 1.

2. בוזונים ־ כמה שרוצים במיקרו־מצב קוואנטי. (אורביטל)

אורביטל ־ מיקרומצב קוואנטי של חלקיק אחד (כולל הספין)

עבור פרמיונים:

$n_x, n_y, n_z, s_z(n_i = 1, 2, 3, 4...., s_z = \pm\frac{1}{2}$

s_z ־ אם לחלקיק יש ספין (כמו אלקטרונים = היטל הספין על "ציר Z"

* ללא ספין ־ האורביטל הופך להיות אנרגיה.

־ נסמן אורביטל ע"י l.

לפרמיונים ספין (שברי): $(n + \frac{1}{2})\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}...$

לבוזונים ספין (שלם) : $0, 1, 2, 3, 4$

מיקרו־מצב של מערכת של N חלקיקים זה רשימת n_l (לא n_x, n_y, n_z) (= מספר החלקיקים באורביטל l).

$$\sum_l n_l = N$$

אם האנרגיה הכוללת של המערכת היא E:

$$\sum_l n_l \epsilon_l = E$$

<u>בוזונים</u>: פוטונים
פונונים
^4He

<u>פרמיונים</u>: אלקטרונים
פרוטונים
^3He