הרצאה 1 - פונקצית ניוון

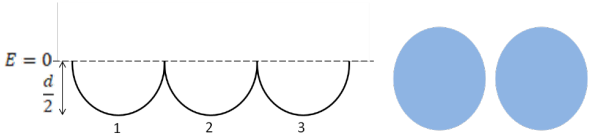
הקדמה - מכניקה סטטיסטית באה לפתור בעיות שבהן יש הרבה חלקיקים ואנחנו רוצים לדון בבעיה בלי לפתור אותה באמת. קשה מאוד לפתור בעיה של הרבה חלקיקים עם אנטראקציה ביניהם. נרצה לדון בהתנהגות הממוצעת של החלקיקים. במקרים של בעיות עם המון חלקיקים הממוצע בד"כ כן מייצג באופן טוב את ההתנהגות. נתחיל בהגדרת מושגים.

פונקציית ניוון

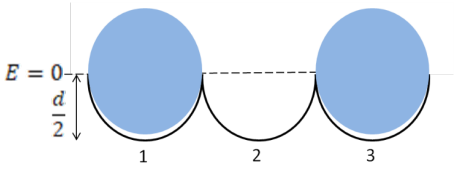
הגדרת ניוון - מספר המצבים שניתן להכין בהם את המערכת עם אנרגיה ומספר חלקיקים נתונים.

דוגמא 1:

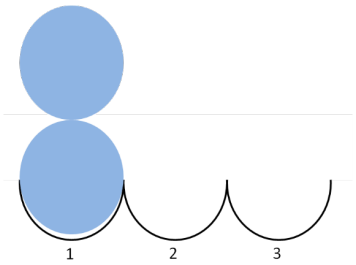
יש לנו 2 כדורים ותבנית בעלת 3 תאים. הגובה של כל כדור הוא d. האנרגיה בגובה $\frac{d}{2}$ היא אפס.



אם למשל נשים כדור אחד בתא 1 וכדור אחד בתא 3 כלהלן:



נקבל שסך כל האנרגיה היא אפס מכיוון שמרכז הכובד של הכדור הוא מרכז הכדור ומאחר שגובה הכדור הוא d אז מרכז הכדור הוא בגובה $\frac{d}{2}$ ושם האנרגיה היא אפס. נשים לב כי יכולנו להגיע למצב זה ב-3 דרכים, כל פעם תא אחר ללא כדור ולכן הניוון של מצב זה הינו 3. אם למשל נשים את הכדורים אחד על השני באחד התאים:



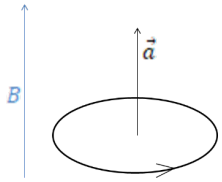
נקבל שהאנרגיה היא $u = mgd$. יכולנו להגיע למצב זה ב-3 דרכים כל פעם נשים את שני הכדורים בתא אחר ולכן הניוון של מצב זה הינו גם 3. לכן סה"כ נקבל:

שם המצב	ניוון	אנרגיה
0	3	0
1	3	mgd
2	0	$2 \cdot mgd$

$\Omega(N,u)$ (הגדרה - מספר הפעמים לקבלת אנרגיה u עם N חלקיקים. בדוגמא הנ"ל נקבל כי:

$$\Omega(2,0) = 3, \quad \Omega(2,mgd) = 3, \quad \Omega(2,2mgd) = 0 \tag{1}$$

דוגמא 2- מגנט:
נניח שיש לנו לולאת זרם ששטחה a. ניתן לייצג את השטח ע"י וקטור שגודלו a וכיוונו ניצב למשטח שיוצרת הלולאה.



המומנט המגנטי הוא: $\boldsymbol{m} = I \cdot \boldsymbol{a}$. בנוסף יש לנו שדה מגנטי $\boldsymbol{B}$. אנחנו רוצים לדעת מה האנרגיה של לולאת זרם בשדה מגנטי חיצוני. נשתמש בנוסחה הבאה לאנרגיה:

$$u = -\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{m} \tag{2}$$

כשמדובר באטום בודד נסמן ב-$\boldsymbol{\mu}$ את מומנט הזרם שיוצר אלקטרון שמסתובב סביב האטום ולכן נקבל:

$$u = -\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{\mu} \tag{3}$$

הערה: מצפן בנוי מחומר מגנטי, חתיכת ברזל, וחומר מגנטי בנוי מלולאות זרם קטנות שנמצאות בתוכו. אם השדה המגנטי צפונה אז גם $\boldsymbol{m}$ יהיה לאותו כיוון מאחר שכך תתקבל מינימום אנרגיה. נניח שיש לנו אוסף של לולאות זרם בשדה מגנטי $\boldsymbol{B}$, אבל כך שהזרם בכל לולאה יכול להסתובב רק לאחד משני הכיוונים ולכן המומנט מצביע למעלה/למטה.



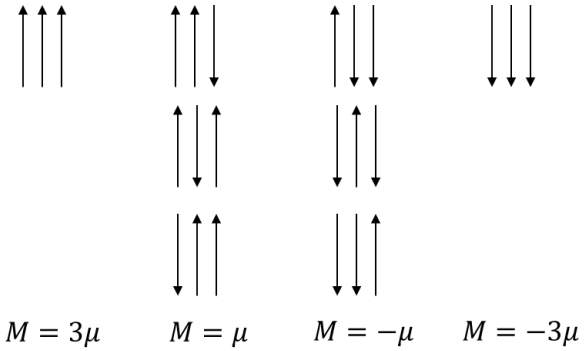
השטח של כל הלולאות והזרם בהן זהה ולכן לכל הלולאות יש את אותו המומנט המגנטי)אבל בכיוונים שונים(, אשר נסמנו $\pm\mu$. אנחנו יכולים לעבור מלדבר על הלולאות להסתכל על חיצים שמסמנים את המומנט המגנטי. בדוגמא לעיל נקבל:



אנחנו יכולים בנוסף לחשב את המגנוט, שזהו הסכום של כל המומנטים)כולל כיוון(. בדוגמא הנ"ל נקבל כי המיגנוט הוא:

$$M = \sum_{i=1}^{5} \mu_i = +\mu + \mu - \mu + \mu - \mu = \mu \tag{4}$$

נניח כעת כי במקום 5 יש לנו N לולאות. ניתן לסדר את המומנטים שלהם ב-2^N אופנים שכן לכל לולאה נבחר מבין 2 אפשרויות עבור המומנט, למעלה/למטה. למשל, הסידורים האפשריים עבור $N = 3$:



עבור N כללי נקבל:

$$M = N\mu,\ (N-2)\,\mu,\ (N-4)\,\mu,\ \ldots, -N\mu \tag{5}$$

M זה ההפרש שבין מספר המומנטים כלפי מעלה לבין מספר המומנטים כלפי מטה כפול המגנטיות של כל לולאה בנפרד שהוא μ. אנחנו רוצים למצוא את פונקצית הניוון עבור מקרה זה. לצורך כך ראשית נמצא את מספר האפשרויות למיגנוט שונה. לכן, נמצא את מספר האופנים שבהם ניתן לייצר $N_\uparrow$ מומנטים כלפי מעלה ($N_\downarrow = N - N_\uparrow$):

$$\begin{pmatrix} N \\ N_\uparrow \end{pmatrix} = \frac{N!}{N_\uparrow!\,(N-N_\uparrow)!} = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!} = (*) \tag{6}$$

נגדיר שני גדלים:

$$2s = N_\uparrow - N_\downarrow \tag{7}$$

$$N = N_\uparrow + N_\downarrow \tag{8}$$

כל פעם שאנו הופכים מומנט המגנוט משתנה ב־2 לכן s משתנה ב־1. ואז נקבל:

$$N_\uparrow = \frac{1}{2}N + s, \quad N_\downarrow = \frac{1}{2}N - s \tag{9}$$

נציב את הביטויים הנ"ל שקיבלנו ב־$(*)$ ונקבל:

$$(*) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N+s\right)!\left(\frac{1}{2}N-s\right)!} \tag{10}$$

על מנת לקבל את פונקציית הניוון אנחנו רוצים למצוא את מספר האפשרויות למגנוט שונה ע"י שימוש באנרגיה ובמספר החלקיקים בלבד, לכן עלינו לבטא את s באמצעות u. לטובת זה אנחנו נשתמש בנוסחא:

$$u = -\boldsymbol{B}\cdot\mathbf{M} \tag{11}$$

שראינו קודם. במקרה שלנו $\boldsymbol{M} = (N_\uparrow - N_\downarrow)\,\mu = 2s\mu$ ולכן נקבל:

$$u = -B2s\mu \Rightarrow s = -\frac{u}{2\mu B} \tag{12}$$

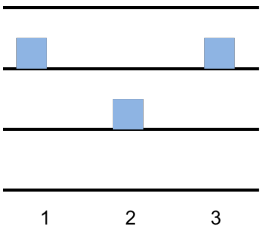
נציב את זה ב־$(*)$ ונקבל:

$$(*) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N - \frac{u}{2\mu B}\right)!\left(\frac{1}{2}N + \frac{u}{2\mu B}\right)!} \tag{13}$$

נשים לב כי מצאנו את מספר האפשרויות למגנוט שונה כפונקציה של N, u וזוהי למעשה ההגדרה של הניוון, כלומר קיבלנו:

$$\Omega\,(N,u) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N - \frac{u}{2\mu B}\right)!\left(\frac{1}{2}N + \frac{u}{2\mu B}\right)!} \tag{14}$$

<u>דוגמא 3־ חלקיקים על מדפים ליניאריים:</u>
יש לנו מדפים הממוקמים מרחק זהה אחד מעל השני. בשאלה הבאה נסבך את סידור המדפים ואז הם לא יהיו לינאריים. מניחים N קוביות על המדפים. המדף התחתון הוא בגובה 0, והפרש הגובה בין כל זוג מדפים שווה ל־h. במקרה זה אנחנו מסתכלים רק על אנרגיה פוטנציאלית ללא אנרגיה קינטית שכן הקוביות לא יכולות לזוז. מיקום הקוביה על המדף חשוב. יש הבדל בין 212 כמצויר לבין 221. השאלה היא כמה סידורים שונים יש לקוביות בהינתן אנרגיה מסוימת או במילים אחרות, מהי פונקציית הניוון. בקוונטים נלמד אנלוג למודל זה שיקרה אוסילטור הרמוני קוונטי".



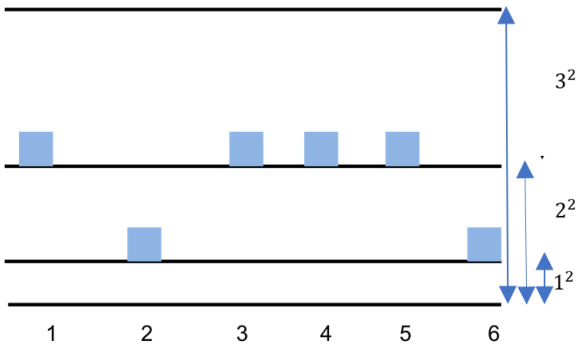
נסמן $\varepsilon_0 = mgh$. נסמן ב־n את מספר יחידות האנרגיה שיש לנו, אזי מתקיים: $u = n \cdot mgh = n\varepsilon_0 \Leftarrow n = \frac{u}{\varepsilon_0}$. על מנת למצוא את פונקציית הניוון עבור הבעיה הנ"ל אנחנו נעבור לבעיה שקולה שקל לנו יותר לפתור אותה. הבעיה הנ"ל שקולה לבעיה של חלוקת n כדורים זהים ל־N תאים. מספר הדרכים לחלק n כדורים זהים ל־N תאים הינה:

$$\frac{(n+N-1)!}{n!\,(N-1)!} \tag{15}$$

הגענו לביטוי הנ"ל ע"י כך שאנחנו מסתכלים על n הכדורים ככדורים שונים והתייחסנו גם ל־$N-1$ המחיצות בין הכדורים ככדורים שונים. סה"כ יש לנו $(n+N-1)$ כדורים שונים. אנחנו מסדרים את הכדורים בשורה, יש $(n+N-1)!$ דרכים לעשות זאת. n הכדורים אינם באמת שונים ולכן אנחנו מחלקים ב־$n!$ הסידורים הפנימיים שלהם, וגם המחיצות זהות ולכן אנחנו מחלקים גם ב־$(N-1)!$ הסידורים השונים של המחיצות. נציב את $n = \frac{u}{\varepsilon_0}$ בביטוי הנ"ל ולכן סה"כ קיבלנו:

$$\Omega\left(N,u\right) = \frac{\left(\frac{u}{\varepsilon_0}+N-1\right)!}{\left(\frac{u}{\varepsilon_0}\right)!\,(N-1)!} \tag{16}$$

<u>דוגמא 4 - מודל נוסף של חלקיקים על מדפים ריבועיים:</u>
כמו המודל הקודם רק שהמרחק בין המדפים גדל בריבוע, ואי אפשר למקם קוביות על המדף התחתון שנמצא באנרגיה 0. h הוא הגובה של המדף הראשון. אופן סידור הקוביות על המדף חשוב.יש הבדל בין 212221 לבין 222211.



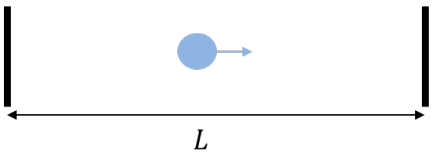
באיור הנ"ל מתקיים:

$$mgh = \varepsilon_0 \tag{17}$$

$$\Omega\left(6,18\varepsilon_0\right) = \left(\begin{array}{c} 6 \\ 2 \end{array}\right) = 15 \tag{18}$$

את המקרה הזה אנחנו לא יודעים למפות לבעיה אחרת ואנחנו לא יודעים לפתור אותו באופן אנליטי אבל זהו מקרה חשוב. לכן נהיה חייבים לבצע קירוב)בהמשך(. בקורסים מקבילים נלמד אנלוג גם של המודל הזה. בקוונטית המקרה הזה נקרא חלקיקים בקופסא ובמצב מוצק הוא נקרא אלקטרונים במתכת.

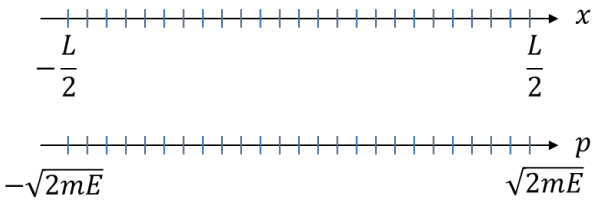
בעיית רצף
כדי להבין הבעיה נתחיל במקרה חד מימדי שבו חלקיק <u>יחיד</u> נע בין שני קצוות של קופסה אשר נמצאים במרחק L אחד מהשני והוא יכול לפגוע בהם.



נסמן ב־p את התנע. במקרה הזה אנחנו מסתכלים רק על אנרגיה קינטית (ללא אנרגיה פוטנציאלית). סך כל האנרגיה היא:

$$E = \frac{p^2}{2m} \tag{19}$$

דרגות החופש שלנו במקרה זה הם תנע ומיקום. החלקיק יכול להיות בכל מקום אבל לתנע שלו יש 2 אפשרויות: $\pm\sqrt{2mE}$.
נסתכל על הבעיה דרך שני צירים: ציר מיקום, x שזהו המיקום הרגעי של החלקיק, ותנע. נעשה חלוקה של הצירים: את ציר x נחלק לקטעים קטנים באורך l, ואת ציר התנע נחלק לקטעים באורך w. l ו־w הם פרמטריים מלאכותיים שעוזרים לנו לחשוב.



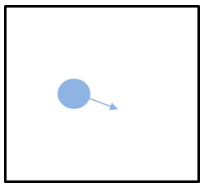
מספר הנקודות על ציר x הוא $\frac{L}{l}$ ומאחר שיש רק 2 אפשרויות לתנע נקבל כי:

$$\Omega\left(1,u\right) = \frac{L}{l} \cdot 2 \tag{20}$$

לטובת ההמשך אנחנו נגדיר את גודל נוסף $\Sigma\left(1,u\right)$ שהוא מספר המצבים עם אנרגיה נמוכה מ־u. ה־1 ב־$\Sigma\left(1,u\right)$ שוב מסמל שיש לנו חלקיק אחד בבעיה. במקרה החד מימדי יש $\frac{L}{l}$ אפשרויות למיקום. וכאשר האנרגיה נמוכה מ־u יש לנו $\frac{2\sqrt{2mu}}{w}$ אפשרויות לתנע ולכן נקבל:

$$\Sigma\left(1,u\right) = \frac{L}{l} \cdot \frac{2\sqrt{2mu}}{w} = \frac{1}{l \cdot w} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \int_{-\sqrt{2mu}}^{\sqrt{2mu}} dp \tag{21}$$

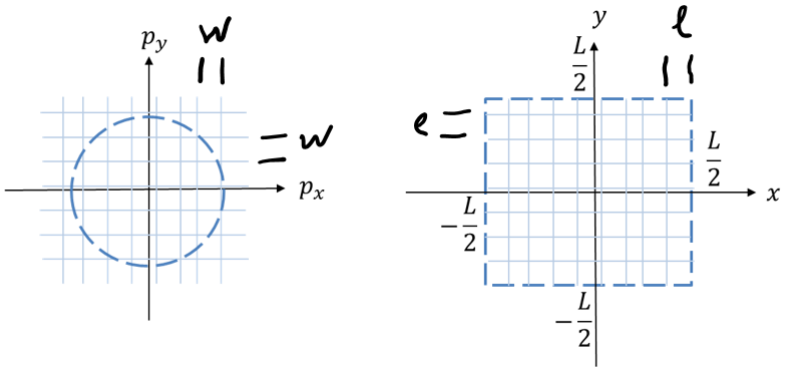
במקרה זה האינטגרל טריוויאלי ומיותר. הוא מובא כאן כהבנה לעתיד לבוא. כעת נעבור להסתכל על קופסא דו מימדית ששטחה A וחלקיק יחיד נע בתוכה:



מתקיים במקרה זה:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} \tag{22}$$

הקשר בין p_x ו־p_y יוצר מעגל ברדיוס $\sqrt{2mE}$. כמו במקרה החד מימדי, גם כאן נבנה מערכת צירים עבור המיקום ועבור התנע, ונבצע חלוקה עדינה של המרחבים: את מרחב המקום נחלק לריבועים בגודל l^2 ואת מרחב התנע לריבועים בגודל w^2.



מבחינת מיקום יש לנו $\frac{A}{l^2}$ אפשרויות. על מנת לדעת כמה אפשרויות יש עבור התנע אנחנו צריכים לספור את מספר הריבועים שנוגעים בעיגול. במקום זה נשתמש בגודל $\Sigma(1,u)$ שהגדרנו קודם:

$$\Sigma(1,u)=\frac{A}{l^2}\cdot\frac{\text{שטח מעגל}}{w^2}=\frac{A}{l^2}\frac{\pi 2mu}{w^2}=\frac{1}{l^2w^2}\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}}dx\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}}dy\iint_{0}^{\sqrt{2mu}}d^2p \tag{23}$$

בשלושה מימדים:

$$\Sigma(1,u)=\frac{\overbrace{V}^{\text{נפח הקוביה}}}{l^3w^3}\left(\sqrt{2mu}\right)^3\cdot\frac{4\pi}{3} \tag{24}$$

<u>הערה</u>: ל־l יחידות של אורך, ל־w יחידות של תנע ולכן נהוג לסמן $l\cdot w=h$ שזה ביחידות של אורך כפול תנע.

הרצאה 2 - פונקציית ניוון של חלקיקים בקופסא

תזכורת:

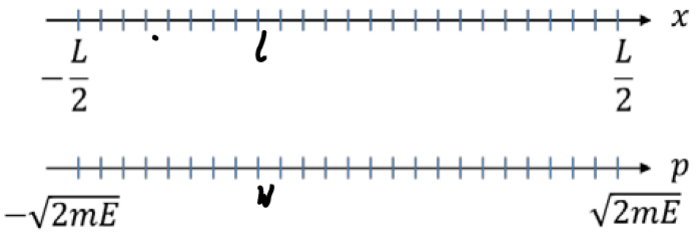
<u>חלקיק בודד בקופסא חד ממדית (חזרה קצרה):</u>

מטרתנו לחשב את מספר המצבים עם אנרגיה נתונה E. נחשב את מספר המצבים עם אנרגיה קטנה מ-E. האנרגיה הינה:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

אם אנחנו פותחים את הקופסא באקראי החלקיק יכול להיות בכל מקום. כאשר האנרגיה נתונה, לחלקיק יש 2 אפשרויות לתנע: $\pm\sqrt{2mE}$. כאשר אנחנו מסתכלים על אנרגיה קטנה מ-E כלשהו אז גם עבור התנע יש לנו הרבה אפשרויות.

חילקנו את ציר המיקום למקטעים באורך l, ואת ציר התנע למקטעים באורך w:



אנחנו סופרים את כמות המצבים עבור החלקיק (מבחינת מיקום ותנע) עם אנרגיה קטנה מ-E.

סה"כ מספר האפשרויות בחד מימד:

$$\Sigma_{1D}(1,u) = \frac{L}{l}\frac{2\cdot\sqrt{2mu}}{w} \tag{1}$$

הסבר: אורך הקופסא הינו L וחילקנו אותה למקטעים באורך l ולכן יש לנו סה"כ $\frac{L}{l}$ מקטעים ולכן $\frac{L}{l}$ אפשרויות עבור המיקום של החלקיק.

כאשר אנחנו מסתכלים על אנרגיה קטנה מ-u, ניתן למצוא את התנע לכל אורך הקטע באורך $2\cdot\sqrt{2mu}$, והוא מחולק למקטעים באורך w ולכן יש סה"כ $\frac{2\cdot\sqrt{2mu}}{w}$ אפשרויות עבור התנע.

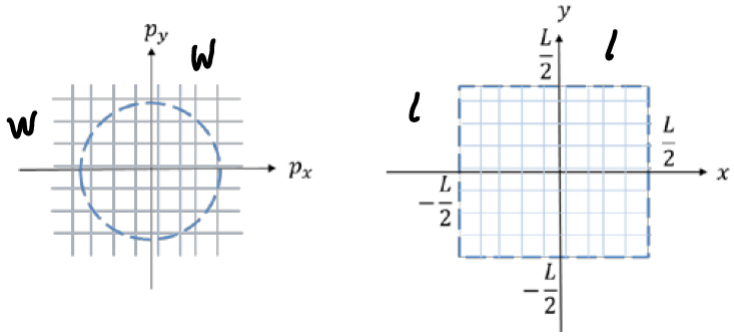
<u>חלקיק בודד בקופסא דו ממדית:</u>

במקרה זה מתקיים:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m}$$

נשים לב שהקשר בין p_x, p_y יוצר מעגל ברדיוס $\sqrt{2mE}$ במרחב התנע.

אלו מערכות הצירים עבור המיקום והתנע:



קשה לנו לספור את כמות הנקודות אשר עוברות בדיוק על היקף המעגל שנוצר עבור התנע של החלקיק ולכן נספור את מספר המצבים האפשריים בתוך העיגול (כלומר עם אנרגיה קטנה מ- E).

נסמן ב- A את שטח הקופסא ונקבל:

$$\Sigma_{2D}(1,u) = \frac{A}{l^2}\frac{\pi\left(\sqrt{2mu}\right)^2}{w^2} = \frac{1}{l^2w^2}\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}}\int dxdy \iint_{p_x^2+p_y^2=2mu} dp_xdp_y \tag{2}$$

חלקיק בודד בקופסא תלת מימדית:
נפעל באופן דומה למקרה החד והדו-ממדי.
נסמן את נפח הקופסא ב- $V = L^3$ ונקבל:

$$\Sigma_{3D}(1,u) = \frac{V}{w^3 l^3}\frac{4}{3}\pi\left(\sqrt{2mu}\right)^3 \tag{3}$$

הערה: w, l תמיד מופיעים יחד ולכן נסמן $h = l \cdot w$.

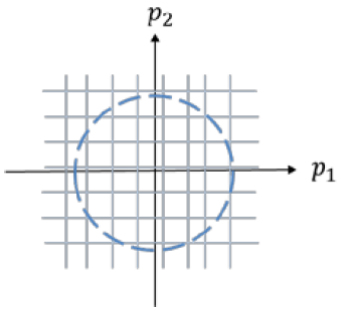
שני חלקיקים בקופסא חד מימדית:
אנחנו מסתכלים על מקרה של שני חלקיקים שונים, אך בעלי אותה המסה בקופסא חד ממדית.
המיקום של החלקיקים אינו תלוי אחד בשני (באופן עקרוני הם גם יכולים להיות באותה הנקודה) ולכן עבור המיקום נקבל את הצירים:



לעומת זאת, עבור התנע מתקיים:

$$E = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} \tag{4}$$

כלומר, קיים קשר בין התנע של החלקיקים, האנרגיה יכולה לעבור מחלקיק אחד לאחר. לכן נקבל את מערכת הצירים הבאה עבור התנע:



סה"כ נקבל:

$$\Sigma_{1D}(2,u) = \left(\frac{L}{l}\right)^2 \frac{\pi\left(\sqrt{2mu}\right)^2}{w^2} = \frac{1}{h^2}\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}}\int dx_1 dx_2 \iint_{p_1^2+p_2^2\le 2mu} dp_1 dp_2 \tag{5}$$

נשים לב כי התוצאה שקיבלנו זהה למקרה של חלקיק אחד בקופסא דו ממדית.

N חלקיקים בקופסא d ממדית:
במקרה זה יש לנו N חלקיקים ולכן $\overrightarrow{x}_1, ..., \overrightarrow{x}_N$ אפשרויות למיקום עבור החלקיקים. מאחר שיש d מימדים אזי $\overrightarrow{x}_i$ הוא למעשה וקטור עם d רכיבים. לכן, סה"כ נקבל עבור המיקום למשל שיש לנו N מערכות צירים (מערכת צירים אחת לכל חלקיק) ועבור כל מערכת צירים יש לנו d רכיבים ולכן סה"כ $N \cdot d$ צירים.
עבור התנע מתקיים: $E = \frac{\overrightarrow{p}_1^2}{2m} + \ldots + \frac{\overrightarrow{p}_N^2}{2m} = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\overrightarrow{p}_i^2$.
לכן, באופן דומה למקרים הקודמים נקבל במקרה זה:

$$\Sigma_D(N,u)=\frac{1}{h^{Nd}}\int\limits_{x_i\in V_d}\dots\int d^dx_1\dots d^dx_N\underbrace{\int\limits_{\sum_{i=1}^N\overrightarrow{p}_i^2\le 2mu}\dots\int d\overset{d}{1}p\dots d\overset{d}{N}p}_{(*)} \tag{6}$$

סימונים:
d^dx_i = אלמנט נפח מממד d (כמו למשל שרושמים d^2x). i מסמן את חלקיק מספר i.
V_d = נפח קופסא d מימדית.
על מנת לחשב את $(*)$ עלינו למעשה למצוא נפח של כדור במימד $d\cdot N$.

<u>מעבר מ Σ ל Ω:</u>
כדי למצוא את $\Omega(N,u)$ עלינו למצוא את מספר המצבים על פני העיגול. לטובת כך ניעזר ב-$\Sigma(N,u)$ שחישבנו ע"י כך שנחשב את מספר המצבים עבור אנרגיה קטנה מ-$u+du$ ונחסר מזה את מספר המצבים עבור אנרגיה קטנה מ-u (וכך עבור $du\to 0$ נישאר עם מספר המצבים עבור אנרגיה u).

$$\Omega(N,u)=\Sigma(N,u+\partial u)-\Sigma(N,u)$$

נגדיר גודל נוסף g ונקרא לו צפיפות המצבים. g תהיה Ω מנורמלת ב-du.

$$g(N,u)=\frac{\Sigma(N,u+\partial u)-\Sigma(N,u)}{\partial u} \tag{7}$$

$$\Omega(N,u)=g(N,u)\,du \tag{8}$$

ברצף בסופו של דבר אנחנו רוצים להשאיף את $\partial u\to 0$ ולכן באופן כללי נקבל:

$$\boxed{g(N,u)=\Sigma'(N,u)=\left.\frac{\partial\Sigma}{\partial u}\right|_N} \tag{9}$$

במקרה בדיד ∂u לא מוגדר טוב שכן יש חסם תחתון לשינויי האנרגיה. עדיין ניתן לדבר על g ע"י חישוב של Ω וחלוקה בסקלת אנרגיה אופיינית למערכת המצינת בכמה האנרגיה יכולה להשתנות סקלה זאת תהיית קטנה מסך כל האנרגיה למערכות גדולות. במקרה בדיד Σ ניתן לחישוב אבל הוא גודל מיותר.

<u>מציאת נפח של כדור במימד $d\cdot N=D$:</u>
נפעל במספר שלבים:
<u>שלב 1</u> - נגדיר את פונקציית העזר Γ.
נסתכל על הביטוי הבא עבור α חיובי:

$$\frac{1}{\alpha}=\int\limits_0^\infty dxe^{-\alpha x} \tag{10}$$

נשים לב כי האינטגרל קיים לכל α חיובי. נגזור את שני אגפי השוויון N פעמים לפי α (מאחר שהאינטגרל מתכנס במ"ש נוכל להחליף סדר גזירה ואינטגרציה) ונקבל:

$$\frac{N!}{\alpha^{N+1}}=\int\limits_0^\infty dxx^Ne^{-\alpha x} \tag{11}$$

נציב $\alpha=1$ בשני אגפי המשוואה ונקבל:

$$N!=\int\limits_0^\infty dxx^Ne^{-x} \tag{12}$$

עצרת מוגדרת רק עבור מספרים שלמים, אבל אגף ימין של השוויון מוגדר לכל N. לכן נגדיר את הפונקציה:

$$\boxed{\Gamma(N+1)=\int_0^\infty dx x^N e^{-x}} \tag{13}$$

ועבור N שלם חיובי מתקיים:

$$\Gamma(N+1)=N! \tag{14}$$

שלב 2 - נגדיר שטח פנים של כדור D מימדי ברדיוס r:

$$A_D = S_D \cdot r^{D-1} \tag{15}$$

כאשר S_D = זוית מרחבית. אנחנו לא יודעים מהו S_D אבל ברור שהוא לא תלוי ב-R.
על מנת למצוא נפח של כדור D מימדי ברדיוס R נחלק את הכדור לקליפות ונסכום על שטחי הפנים של כל הקליפות, כלומר נבצע:

$$V_D=\int_0^R S_D r^{D-1} dr \tag{16}$$

ולכן על מנת למצוא את הנפח של הכדור עלינו למצוא את הזווית המרחבית S_D.
שלב 3 - נמצא את הזווית המרחבית S_D:
נסתכל על האינטגרל הבא:

$$I_D=\left(\int_{-\infty}^\infty dx e^{-x^2}\right)^D \tag{17}$$

האינטגרל באגף ימין הינו אינטגרל ידוע והוא שווה ל-$\sqrt{\pi}$ ולכן מתקיים מצד אחד:

$$I_D=\left(\sqrt{\pi}\right)^D=\pi^{\frac{D}{2}} \tag{18}$$

מצד שני,

$$I_D=\left(\int_{-\infty}^\infty dx e^{-x^2}\right)^D=\int_{-\infty}^\infty dx_1 e^{-x_1^2}\int_{-\infty}^\infty dx_2 e^{-x_2^2}\cdots\int_{-\infty}^\infty dx_D e^{-x_D^2}= \tag{19}$$
$$=\int_{-\infty}^\infty\cdots\int_{-\infty}^\infty dx_1\cdots d_{x_D} e^{-x_1^2}\cdots e^{-x_D^2}=\int_{-\infty}^\infty\cdots\int_{-\infty}^\infty dx_1\cdots d_{x_D} e^{-\sum_{i=1}^D x_i^2}$$

נגדיר $R^2=\sum_{i=1}^D x_i^2$. ניתן לשים לב כי האינטגרנד הינו פונקציה של R^2 בלבד ולכן אנחנו רוצים לבצע החלפת משתנים לקואורדינטות פולריות במימד D. שמנו לב כי על כל קליפה ברדיוס R ערך האינטגרנד זהה ולכן אנחנו יכולים לבצע את האינטגרל(למעשה סכימה על כל ערכי האינטגרנד) רק על ערכי R השונים אבל בתמורה עלינו להכפיל כל ערך R כזה בשטח פני הקליפה (שראינו קודם שהוא שווה ל-$S_D R^{D-1}$) ולכן ניתן לכתוב:

$$I_D=\int_0^\infty dR S_D R^{D-1} e^{-R^2} \tag{20}$$

נבצע החלפת משתנים נוספת:

$$\begin{gathered} y = R^2 \\ \frac{dy}{dR} = 2R \Rightarrow dR = \frac{dy}{2R} = \frac{dy}{2\sqrt{y}} \end{gathered} \tag{21}$$

נשים לב שלאחר החלפת המשתנים גבולות האינטגרציה הינם עדיין $0 \to \infty$ ולכן נקבל:

$$I_D = \int_0^\infty \frac{dy}{2\sqrt{y}} S_D \left(\sqrt{y}\right)^{D-1} e^{-y} = \frac{S_D}{2} \int_0^\infty dy \left(\sqrt{y}\right)^{D-2} e^{-y} = \frac{S_D}{2} \underbrace{\int_0^\infty dy\, y^{\frac{D}{2}-1} e^{-y}}_{=\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)} = \frac{S_D}{2}\Gamma\left(\frac{D}{2}\right) \tag{22}$$

נזכר כי ראינו בהתחלה ש-$I_D = \pi^{\frac{D}{2}}$ ולכן נקבל:

$$\frac{S_D}{2}\Gamma\left(\frac{D}{2}\right) = \pi^{\frac{D}{2}} \Rightarrow S_D = \frac{2 \cdot \pi^{\frac{D}{2}}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)} \tag{23}$$

כאשר $\frac{D}{2}$ שלם נקבל:

$$S_D = \frac{2 \cdot \pi^{\frac{D}{2}}}{\left(\frac{D}{2}-1\right)!} \tag{24}$$

כעת נוכל להציב את מה שקיבלנו ולמצוא את הנפח של כדור D מימדי ברדיוס R:

$$V_D = \int_0^R S_D r^{D-1} dr = \frac{2 \cdot \pi^{\frac{D}{2}}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)} \int_0^R r^{D-1} dr = \frac{2 \cdot \pi^{\frac{D}{2}}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)} \frac{R^D}{D} = \frac{\pi^{\frac{D}{2}} R^D}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right) \frac{D}{2}} \tag{25}$$

לפונקציית Γ יש תכונה ש $\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)\frac{D}{2} = \Gamma\left(\frac{D}{2}+1\right)$ לכן

$$V_D = \frac{\pi^{\frac{D}{2}} R^D}{\Gamma\left(\frac{D}{2}+1\right)} \tag{26}$$

נבדוק נכונות עבור $D = 2$:

$$V_2 = \frac{\pi R^2}{\Gamma(2)} = \pi R^2 \ \checkmark \tag{27}$$

<u>חזרה לבעיית N חלקיקים בקופסא d מימדית:</u>
מצאנו כי מתקיים:

$$\Sigma_d(N,u) = \frac{1}{h^{Nd}} \underbrace{\int_{x_i \in V_d} \dots \int d^d x_1 \dots d^d x_N}_{(1)} \underbrace{\int_{\sum_{i=1}^N \vec{p}_i^{\,2} \le 2mu} \dots \int d^d p_1 \dots d^d p_N}_{(2)} \tag{28}$$

לכל $1 \le i \le N$ מתקיים: $\int\limits_{x_i \in V_d} dx_i$ הוא גודל הקופסא, אשר אנחנו יודעים שהוא L^d, ולכן סה"כ נקבל:

$$(1) = \left(L^d\right)^N$$

ובכל השלבים לעיל מצאנו כי (נזכור כי במקרה שלנו $D = N \cdot d$ ו-$R = \sqrt{2mu}$):

$$(2) = \frac{\pi^{\frac{N\cdot d}{2}}\left(\sqrt{2mu}\right)^{N\cdot d}}{\Gamma\left(\frac{N\cdot d}{2}+1\right)}$$

ולכן סה"כ נקבל:

$$\Sigma_d\left(N,u\right) = \frac{L^{N\cdot d}}{h^{N\cdot d}}\frac{\pi^{\frac{N\cdot d}{2}}\left(\sqrt{2mu}\right)^{N\cdot d}}{\Gamma\left(\frac{N\cdot d}{2}+1\right)} \tag{29}$$

לדוגמא, עבור המקרה הפרטי: $L^3 = V, d = 3$ נקבל:

$$\Sigma_3\left(N,u\right) = \frac{V^N\left(\sqrt{2mu}\right)^{3N}\pi^{\frac{3}{2}N}}{h^{3N}\Gamma\left(\frac{3}{2}N+1\right)} \tag{30}$$

$$g_3\left(N,u\right) = \Sigma_3'\left(N,u\right) = \frac{V^N\left(2mu\right)^{\frac{3}{2}N-1}\pi^{\frac{3}{2}N}\cdot\frac{3}{2}N\cdot 2m}{h^{3N}\Gamma\left(\frac{3}{2}N+1\right)} \tag{31}$$

קירוב אינטגרליים בשיטת שלפלס, וקרוב לפונקציית העצרת.
הכנה:
נסתכל על האינטגרל:

$$I = \int dx e^{N\cdot\Phi(x)} \tag{32}$$

כאשר $\Phi\left(x\right)$ הינה פונקציה כלשהי עם מקסימום גלובאלי, ו-N הינו מספר גדול מאוד. אנחנו מניחים שרוב התרומה מגיעה כאשר $\Phi\left(x\right)$ נמצאת במקסימום שלה כלומר, אנחנו מניחים שהתרומה של e בחזקת המקסימום של Φ לאינטגרל כ"כ הרבה יותר גדולה משאר התרומות שנוכל לבצע את הקירוב הבא. סימון: נסמן ב- $x_{\max}$ את הנקודה שעבורה Φ מקסימאלית. נפתח את $\Phi\left(x\right)$ סביב נקודת המקסימום $x_{\max}$:

$$\Phi\left(x\right) \approx \Phi\left(x_{\max}\right) - \frac{1}{2}\left|\Phi''\left(x_{\max}\right)\right|\left(x-x_{\max}\right)^2 + \frac{1}{3!}\Phi'''\left(x_{\max}\right)\left(x-x_{\max}\right)^3 \tag{33}$$

הערות:

1. מאחר ש-$x_{\max}$ הינה נקודת המקסימום של Φ אזי $\Phi'\left(x_{\max}\right) = 0$ ולכן איבר זה אינו מופיע בפיתוח.
2. מאחר ש-$x_{\max}$ הינה נקודת מקסימום של Φ אזי $\Phi''\left(x_{\max}\right) < 0$ ולכן $-\frac{1}{2}\left|\Phi''\left(x_{\max}\right)\right| = \frac{1}{2}\Phi''\left(x_{\max}\right)$. רשמנו את זה עם הערך מוחלט כדי להדגיש את זה שהפונקציה קמורה.
3. גבולות האינטגרציה לא חשובים אם $x_{\max}$ רחוק מספיק מהראשית.

נציב את הפיתוח טיילור שעשינו לתוך האינטגרל:

$$I \approx \int dx e^{N\cdot\left[\Phi(x_{\max})-\frac{1}{2}\left|\Phi''(x_{\max})\right|(x-x_{\max})^2+\frac{1}{3!}\Phi'''(x_{\max})(x-x_{\max})^3\right]} \tag{34}$$

כעת נבצע החלפת משתנים:

$$y = \sqrt{N}\left(x-x_{\max}\right) \Rightarrow \left(x-x_{\max}\right) = \frac{y}{\sqrt{N}} \tag{35}$$

$$\frac{dy}{dx} = \sqrt{N}$$

ונקבל:

$$I=\int\frac{dy}{\sqrt{N}}e^{N\cdot\left[\Phi(x_{\max})-\frac{1}{2}\left|\Phi''(x_{\max})\right|\frac{y^2}{N}+\frac{1}{3!}\Phi'''(x_{\max})\frac{y^3}{(\sqrt{N})^3}\right]}=\int\frac{dy}{\sqrt{N}}e^{N\cdot\Phi(x_{\max})}e^{\left[-\frac{1}{2}\left|\Phi''(x_{\max})\right|y^2+\frac{1}{3!}\underset{\to0}{\Phi'''(x_{\max})\frac{y^3}{\sqrt{N}}}\right]} \tag{36}$$

מאחר ש-N גדול מאוד אזי $\frac{1}{3!}\Phi'''\left(x_{\max}\right)\frac{y^3}{\sqrt{N}}$ קטן מאוד ולכן נוכל להזניח אותו ונקבל:

$$I=\frac{e^{N\cdot\Phi(x_{\max})}}{\sqrt{N}}\int dye^{-\frac{1}{2}\left|\Phi''(x_{\max})\right|y^2}=e^{N\cdot\Phi(x_{\max})}\sqrt{\frac{2\pi}{N\left|\Phi''\left(x_{\max}\right)\right|}} \tag{37}$$

לסיכום, קיבלנו:

$$\boxed{I=\int dxe^{N\cdot\Phi(x)}\approx e^{N\cdot\Phi(x_{\max})}\sqrt{\frac{2\pi}{N\left|\Phi''\left(x_{\max}\right)\right|}}} \tag{38}$$

כעת נשתמש בקירוב הנ"ל על מנת לחשב את $\Gamma\left(N+1\right)$. על פי הגדרה:

$$\Gamma\left(N+1\right)=\int\limits_0^\infty dxx^Ne^{-x}=\int\limits_0^\infty dxe^{N\left(\ln x-\frac{x}{N}\right)} \tag{39}$$

נשים לב כי אם נגדיר $\Phi\left(x\right)=\ln x-\frac{x}{N}$ נקבל:

$$\Gamma\left(N+1\right)=\int\limits_0^\infty dxe^{N\cdot\Phi(x)} \tag{40}$$

ולכן נוכל להפעיל את הקירוב הנ"ל. לצורך כך נחשב תחילה:

$$\Phi'\left(x\right)=\frac{1}{x}-\frac{1}{N}\Rightarrow x_{\max}=N \tag{41}$$

$$\left|\Phi''\left(x\right)\right|=\left|-\frac{1}{x^2}\right|=\frac{1}{x^2}\Rightarrow\left|\Phi''\left(x_{\max}\right)\right|=\frac{1}{N^2}$$

נציב את זה בנוסחה לקירוב ונקבל:

$$\Gamma\left(N+1\right)\approx e^{N\cdot(\ln N-1)}\sqrt{\frac{2\pi}{N\cdot\frac{1}{N^2}}}=e^{N\cdot(\ln N-1)}\sqrt{2\pi N}=N^Ne^{-N}\sqrt{2\pi N} \tag{42}$$

לכן קיבלנו:

$$\boxed{\Gamma\left(N+1\right)\approx N^Ne^{-N}\sqrt{2\pi N}} \tag{43}$$

ובפרט עבור N שלם:

$$N!=N^Ne^{-N}\sqrt{2\pi N} \tag{44}$$

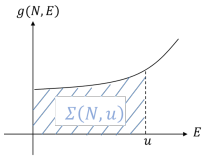
בקורס אנחנו נתעסק ב-N גדולים מאוד שאי אפשר לעשות להם עצרת או N^N ולכן נסתכל על הלוגריתם:

$$\boxed{\ln\left(N!\right)=N\cdot\ln N-N+\frac{1}{2}\ln\left(2\pi N\right)} \tag{45}$$

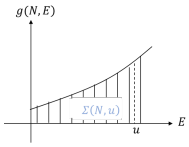
זו נקראת נוסחת Striling.

הרצאה 3 - שימוש בנוסחת סטרלינג

חזרות והבהרות:
במקרה הרציף:



Σ מייצג את השטח מתחת לגרף של g ומתקיים $g\left(N,u\right)=\frac{\partial\Sigma(N,u)}{\partial u}$.
במקרה הבדיד:
המערכת לא יכולה לקבל כל אנרגיה. עדיין ניתן לצייר $g=\Omega/\delta u$ כש δu זה השינוי המותר באנרגיה של המערכת.



למרות שהפונקציה $\Sigma\left(N,u\right)$ לא רציפה, עדיין היא בקירוב השטח שמתחת לגרף המחושב ע"י מספר המצבים Ω מחולק במרחק בין אנרגיות מותרות δu. ניתן לחשוב על זה שכשהאנרגיה שלנו גדולה אנחנו נראה הרבה נקודות קרובות, והנקודות האלה ייראו כמו קו רציף. לכן, ההגדרה במקרה הרציף תקפה גם כאן ו-g היא בקרוב מעולה הנגזרת של Σ גם במקרה הבדיד. סה"כ נקבל כי ההגדרה במקרה הבדיד באנרגיות גבוהות (כשיש המון מצבים) והרציף מתלכדות. רק שאם אנחנו יודעים את Ω אין צורך בגודל Σ.

בעיית המומנטים כלפי מעלה ומטה:



נזכר כי הגדרנו:

$$2s=N_{\uparrow}-N_{\downarrow} \tag{1}$$

$$N=N_{\uparrow}+N_{\downarrow} \tag{2}$$

וקיבלנו:

$$\Omega\left(N,s\right)=\frac{N!}{N_{\uparrow}!N_{\downarrow}!}=\frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N+s\right)!\left(\frac{1}{2}N-s\right)!} \tag{3}$$

כאשר הקשר בין s לאנרגיה נתון ע"י $s=-\frac{u}{2\mu B}$.

<u>נסה למצוא נוסחה מקורבת ל-$\Omega\left(N,S\right)$:</u>
אין שום דרישה על s כרגע. אנחנו רק רוצים למצוא נוסחה מקורבת בלי עצרות למשוואה (3).
נוסחת סטרלינג:

$$\ln\left(N!\right)=N\ln N-N+\frac{1}{2}\overbrace{\ln\left(2\pi N\right)}^{=\ln(2\pi)+\ln N} \tag{4}$$

$$\Rightarrow \ln(N!) = N\ln N - N + \frac{1}{2}\ln(2\pi) + \frac{1}{2}\ln N = \frac{1}{2}\ln(2\pi) + \left(N+\frac{1}{2}\right)\ln N - N \tag{5}$$

נוסיף ונחסר $\frac{1}{2}\ln N$ ונקבל:

$$\ln(N!) = \overbrace{\frac{1}{2}\ln(2\pi) - \frac{1}{2}\ln N}^{=\frac{1}{2}\ln\left(\frac{2\pi}{N}\right)} + (N+1)\ln N - N \tag{6}$$

נציב $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ ונקבל:

$$\ln(N!) = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{2\pi}{N}\right) + \left(N_\uparrow + \frac{1}{2} + N_\downarrow + \frac{1}{2}\right)\ln N - (N_\uparrow + N_\downarrow) \tag{7}$$

נכתוב את (5) עבור $N_\uparrow$ ו $N_\downarrow$ (במקום N) ונקבל:

$$\ln(N_\uparrow!) = \frac{1}{2}\ln(2\pi) + \left(N_\uparrow + \frac{1}{2}\right)\ln N_\uparrow - N_\uparrow \tag{8}$$

$$\ln(N_\downarrow!) = \frac{1}{2}\ln(2\pi) + \left(N_\downarrow + \frac{1}{2}\right)\ln N_\downarrow - N_\downarrow \tag{9}$$

כעת נחשב את $\ln\Omega$ ע"י החסרה של משוואות $(8),(9)$ ממשוואה (7):

$$\begin{aligned}\ln\Omega = \ln(N!) - \ln(N_\uparrow!) - \ln(N_\downarrow!) &= \frac{1}{2}\ln\left(\frac{2\pi}{N}\right) + \left(N_\uparrow+\frac{1}{2}\right)\ln N + \left(N_\downarrow+\frac{1}{2}\right)\ln N - \cancel{(N_\uparrow + N_\downarrow)} \\ &- \left[\frac{1}{2}\ln(2\pi) + \left(N_\uparrow+\frac{1}{2}\right)\ln N_\uparrow - \cancel{N_\uparrow}\right] - \left[\frac{1}{2}\ln(2\pi) + \left(N_\downarrow+\frac{1}{2}\right)\ln N_\downarrow - \cancel{N_\downarrow}\right] = \\ &= \frac{1}{2}\left[\ln\left(\frac{1}{N}\right) - \ln(2\pi)\right] - \left(N_\uparrow+\frac{1}{2}\right)\left[\underbrace{\ln N - \ln N}_{\uparrow}{}^{=\ln\left(\frac{N_\uparrow}{N}\right)}\right] - \left(N_\downarrow+\frac{1}{2}\right)\left[\underbrace{\ln N - \ln N}_{\downarrow}{}^{=\ln\left(\frac{N_\downarrow}{N}\right)}\right] = \\ &= \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1}{2\pi N}\right) - \left(N_\uparrow+\frac{1}{2}\right)\ln\left(\frac{N_\uparrow}{N}\right) - \left(N_\downarrow+\frac{1}{2}\right)\ln\left(\frac{N_\downarrow}{N}\right)\end{aligned} \tag{10}$$

ולכן בסופו של דבר קיבלנו:

$$\ln\Omega = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1}{2\pi N}\right) - \left(N_\uparrow+\frac{1}{2}\right)\ln\left(\frac{N_\uparrow}{N}\right) - \left(N_\downarrow+\frac{1}{2}\right)\ln\left(\frac{N_\downarrow}{N}\right) \tag{11}$$

נציב:

$$N_\uparrow = \frac{1}{2}N + s \tag{12}$$

$$N_\downarrow = \frac{1}{2}N - s \tag{13}$$

ונחשב ראשית:

$$\ln\left(\frac{N_\uparrow}{N}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}+\frac{2s}{2N}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\left(1+\frac{2s}{N}\right)\right) = \ln\frac{1}{2} + \ln\left(1+\frac{2s}{N}\right) \tag{14}$$

כעת נשאל מה קורה אם $\frac{2s}{N}$ קטן? נרצה לפתח את $\ln\left(1+\frac{2s}{N}\right)$ לטור טיילור.
תזכורת: פיתוח לטור טיילור:

$$\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2 \tag{15}$$

נתרכז רק במקרה ש-$2s \ll N$ ולכן נוכל לבצע את הפיתוח הנ"ל ולקבל:

$$\ln\left(\frac{N_\uparrow}{N}\right) = \ln\frac{1}{2} + \frac{2s}{N} - \frac{1}{2}\left(\frac{2s}{N}\right)^2 = -\ln 2 + \frac{2s}{N} - \frac{2s^2}{N^2} \tag{16}$$

ובאופן דומה נקבל:

$$\ln\left(\frac{N_\downarrow}{N}\right) = -\ln 2 - \frac{2s}{N} - \frac{2s^2}{N^2} \tag{17}$$

נציב את זה בביטוי ל- $\ln\Omega$ ונציב $N_\uparrow = \frac{1}{2}N + s,\ N_\downarrow = \frac{1}{2}N - s$. נקבל:

$$\begin{aligned}
\ln\Omega &= \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1}{2\pi N}\right) - \left(\frac{1}{2}N + s + \frac{1}{2}\right)\left(-\ln 2 + \frac{2s}{N} - \frac{2s^2}{N^2}\right) - \left(\frac{1}{2}N - s + \frac{1}{2}\right)\left(-\ln 2 - \frac{2s}{N} - \frac{2s^2}{N^2}\right) = \\
&= \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1}{2\pi N}\right) + \frac{1}{2}(N+1)\left(\ln 2 + \frac{2s^2}{N^2}\right) - \cancel{\frac{1}{2}(N+1)\frac{2s}{N}} + \cancel{s\left(\ln 2 + \frac{2s^2}{N^2}\right)} - \frac{2s^2}{N} + \\
&+ \frac{1}{2}(N+1)\left(\ln 2 + \frac{2s^2}{N^2}\right) + \cancel{\frac{1}{2}(N+1)\frac{2s}{N}} - \cancel{s\left(\ln 2 + \frac{2s^2}{N^2}\right)} - \frac{2s^2}{N} = \\
&= \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1}{2\pi N}\right) + (N+1)\left(\ln 2 + \frac{2s^2}{N^2}\right) - \frac{4s^2}{N} = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1}{2\pi N}\right) + N\ln 2 + \frac{2s^2}{N} + \overbrace{\ln 2}^{=\frac{1}{2}\ln 4} + \frac{2s^2}{N^2} - \frac{4s^2}{N} = \\
&= \frac{1}{2}\ln\left(\frac{2}{\pi N}\right) + N\ln 2 - \frac{2s^2}{N} + \frac{2s^2}{N^2}
\end{aligned} \tag{18}$$

משמיטים איברים מסדר $\frac{1}{N^2}$ (כי הנחנו $s \ll N$) ומקבלים:

$$\ln\Omega = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{2}{\pi N}\right) + N\ln 2 - \frac{2s^2}{N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \tag{19}$$

$$\Rightarrow \Omega(N,s) \approx \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot 2^N \cdot e^{-\frac{2s^2}{N}} \tag{20}$$

והביטוי הנ"ל מייצג את כמות הפעמים שבהם המערכת יכולה להימצא עם חריגה s בין המומנטים כלפי מעלה ומטה במידה ש-s קטן ביחס ל-N. עכשיו, אם נתונה אנרגית המערכת, אז קיים הקשר: $s = -\frac{u}{2\mu B}$ ולכן נקבל:

$$\Omega(N,u) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot 2^N \cdot e^{\frac{-u^2}{2(\mu B)^2 N}} \tag{21}$$

נחזור לדון ב-s. נניח שההסתברות לכל כיוון שווה, למשל כשאין שדה מגנטי, וכל מומנט בוחר אקראית לאן להצביע. מספר הקונפיגורציות האפשריות של המערכת הוא 2^N. אם נחלק את Ω במספר האפשרויות הכולל של המערכת נקבל את הסיכוי למצוא את המערכת במצב s:

$$P(s) \approx \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{2s^2}{N}} \tag{22}$$

נתייחס ל-s כמשתנה רציף לרגע ואחר כך נחשוב האם זה מוצדק. במקרה כזה ניקרא ל

$$\rho(s) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{2s^2}{N}} \tag{23}$$

צפיפות ההסתברות. נבדוק אם מה שיצא לנו הגיוני:

1. אם נכין מומנטים אקראית, הממוצע של ההפרש בין המונטים כלפי מעלה ומטה הוא אפס, ואכן אם נבצע ממוצע על ρ נקבל אפס.

2. אנו מצפים שצפיפות ההסתברות תהיה מנורמלת. קל לבדוק שזה המצב ע"י אינטגרל.

3. נבדוק שונות: כדי להקל על החישובים אנחנו נבדוק את השונות של $2s$: קודם נחשב את השונות האמתית ללא קרוב. נגדיר

$$2s = \sum_i \mu_i \tag{24}$$

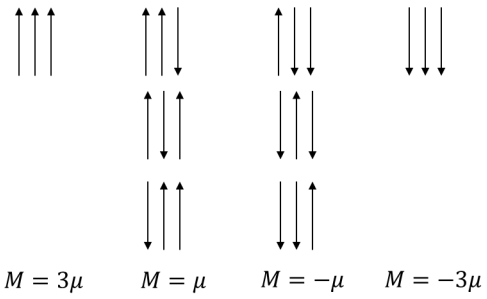
ו-$\pm 1 = \mu_i$ בהתאם למצב הספין מעלה או מטה. ולכן:

$$\left\langle (2s)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\sum_i \mu_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i \mu_i \cdot \sum_j \mu_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j} \mu_i \mu_j \right\rangle \overbrace{=}^{(*)} \left\langle \sum_i \mu_i^2 \right\rangle \overbrace{=}^{(**)} N \tag{25}$$

הסבר למעבר $(*)$ - כאשר $i \neq j$ האפשרויות עבור (μ_i, μ_j) הן: $(+,+),(+,-),(-,+),(-,-)$ כאשר ההסתברות לכל האפשרויות זהה (אין אפשרות בעלת הסתברות גבוהה מהשנייה). ולכן התוחלת (ממוצע) במקרה זה הינו:

$$\langle \mu_i \mu_j \rangle = \frac{1}{4}(\mu \cdot \mu) + \frac{1}{4}(\mu \cdot (-\mu)) + \frac{1}{4}((-\mu) \cdot \mu) + \frac{1}{4}((-\mu) \cdot (-\mu)) = 0 \tag{26}$$

לדוגמא נחשב את $\langle \mu_1 \mu_3 \rangle$ כאשר לכל מצב סיכויי שווה בתמונה הבאה:



התוצאה היא אפס.
אבל כאשר $i = j$ אזי האפשרויות הן רק $(+,+),(-,-)$ באותה ההסתברות לכל אפשרות ולכן:

$$\langle \mu_i \mu_i \rangle = \frac{1}{2}(\mu \cdot \mu) + \frac{1}{2}(-\mu \cdot (-\mu)) = \mu \cdot \mu \tag{27}$$

ולכן מלינאריות התוחלת, המקרים היחידים שאינם מתבטלים הם כאשר $i = j$. הסבר למעבר $(**)$ - נזכר כי $\mu_i = \pm\mu$ לכל i. ולכן:

$$\sum_i \mu_i^2 = \sum_i \mu^2 = N \tag{28}$$

הרצאה 4 - העיקרון המרכזי של מכניקה סטטיסטית

חזרה- מה שעשינו עד כה:

1. השתמשנו במקרה בדידים להגדיר מספר מצבים עם אנרגיה u.

2. התעסקנו בבעיה של מומנטים מגנטיים המצביעים מעלה/מטה שנוצרים מלולאות זרם. למומנטים כאלה אגב קוראים מומנטים מסוג $Ising$ והם מאוד פופולאריים כשבונים מודל חדש. קיבלנו נוסחה סגורה למספר המצבים עם N מומנטים:

$$\Omega(N,s)=\frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N-s\right)!\left(\frac{1}{2}N+s\right)!} \tag{1}$$

כאשר $s=-\frac{u}{2\mu B}$ (u היא האנרגיה).

3. רצף: במקרה זה היה לנו קשה לספור את מספר המצבים עם אנרגיה u בדיוק ולכן ספרנו את מספר המצבים עד אנרגיה u, סימנו גודל זה ב-$\Sigma(N,u)$. הגדרנו:

$$g(N,u)=\left.\frac{\partial\Sigma}{\partial u}\right|_N \tag{2}$$

הסימון $\left.\right|_N$ אומר שהגזירה נעשית במספר חלקיקים קבוע. בעתיד יהיו קשרים בין גדלים שונים ולכן בסטתרמית מקובל לציין מה נגזר וגם מה נישאר קבוע. קיבלנו את הגרפים הבאים:

4. במקרים בדידים Ω זה מספר המצבים. זאת תכונה של המערכת. ניתן לדבר על g כש $\Omega/\delta u=g$ זאת אנרגיה טבעית של המערכת כמו היפוך מומנט מגנטי בודד. במקרים רציפים: $\Omega=gdu$ זה קרוב טוב למספר המצבים כאשר g זאת צפיפות המצבים ו du זאת רזולוציה של האנרגיה שמישהו צריך לספק. זאת לא רזולוציה טבעית של המערכת. יש ל-du אותו מעמד בתאוריה כמו $h=wl$. זה גודל שעוזר לנו לחשוב. הגודל החשוב הוא g שכן זאת תכונה של המערכת.

5. נוסחת כדור ברדיוס R במרחב D ממדי:

$$V_D=\frac{\pi^{\frac{D}{2}}R^D}{\Gamma\left(\frac{D}{2}+1\right)} \tag{3}$$

6. נוסחת סטרלינג:

$$\ln(N!)=N\ln N-N+\frac{1}{2}\ln(2\pi N) \tag{4}$$

7. באמצעות נוסחת סטרלינג הראנו שבמקרה שבו ההפרש בין המומנטים כלפי מטה לבין המומנטים כלפי מעלה קטן מאוד ביחס למספר הכולל של מומנטים $(s\ll N)$ קיבלנו את הקירוב:

$$\Omega(N,s)=\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}}2^N e^{-\frac{2s^2}{N}} \tag{5}$$

8. חישבנו עפ"י הגדרה: ממוצע: $\langle s\rangle=0$, שונות: $\left\langle(2s)^2\right\rangle=N$.

חישוב מקורב:
נחזור על חישוב השונות ע"י הנוסחה המקורבת קצת יותר בסבלנות. נזכור שאנו מתעניינים בסיטואציה בה כל מומנט בוחר אקראית לאן להצביע וכל s אפשרי. ראשית נזכר כי הסיכוי לקבל מצב עם s הוא מספר המצבים עם s (שזה למעשה $\Omega(N,s)$) חלקי סך כל המצבים האפשריים (שזה בעצם 2^N) ולכן נקבל:

$$P(s)=\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{2s^2}{N}} \tag{6}$$

עפ"י הגדרת השונות:

$$\left\langle s^2\right\rangle=\sum_s s^2P(s)=\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}}\sum_s s^2e^{-\frac{2s^2}{N}} \tag{7}$$

כאשר השתמשנו בקרוב ל $P(s)$. אנחנו רוצים לעבור מסכימה לאינטגרציה. באינטגרציה אנחנו לוקחים את הערך של הפונקציה וכופלים אותו בגודל האינטרוול, במקרה שלנו האינטרוולים הם באורך 1. בנוסף, הפונקציה שבתוך הסכום יורדת לאפס ב-$\pm\infty$ ולכן אנחנו יכולים לבצע אינטגרל על כל הטווח. סה"כ נקבל:

$$\left\langle s^2 \right\rangle \backsimeq \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} ds s^2 e^{-\frac{2s^2}{N}} = \frac{1}{4}N \tag{8}$$

$$\Rightarrow \left\langle (2s)^2 \right\rangle = N \tag{9}$$

ולכן קיבלנו כי השונות עפ"י הקירוב מתלכדת על הערך שקיבלנו עפ"י הגדרה. סטיית התקן הינה:

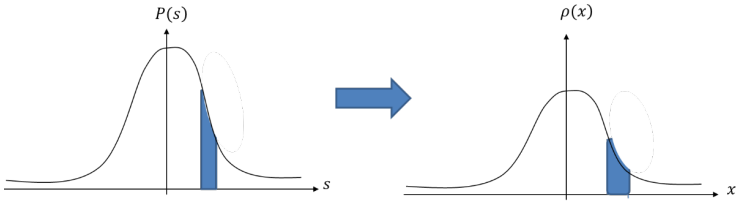
$$\left\langle (2s)^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{N} \tag{10}$$

ולכן נקבל:

$$\frac{\left\langle (2s)^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{11}$$

מעבר בין התפלגויות

כעת נעבור למשתנה חדש: $x = \frac{2s}{N} = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N}$ (ואז מתקיים $s = \frac{N}{2}x$). אנחנו רוצים לכתוב פונקציית צפיפות במשתנה x, $\rho(x)$:

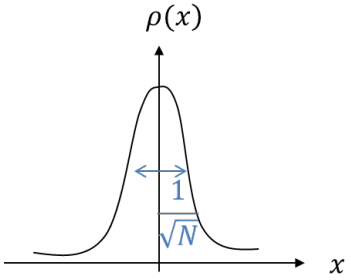


אנחנו רוצים שהמעבר מ-s ל-x ישמור על הסיכוי לקבל את הערך x (כלומר שהשטח מתחת לפונקציה יישאר זהה) ולכן נדרוש:

$$P(s)\,ds = \rho(x)\,dx \Rightarrow \rho(x) = P(s)\frac{ds}{dx} = P(s)\overbrace{\frac{N}{2}}^{=\frac{ds}{dx}} = P\left(\overbrace{\frac{N}{2}x}^{=s}\right)\frac{N}{2} = \frac{N}{2}\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{2}{N}\frac{N^2}{2^2}x^2} = \tag{12}$$

$$= \frac{N}{2}\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Nx^2}{2}} = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2}}$$

קיבלנו:



מסקנה: מבחינת אחוזים, יש סיכוי קטן מאוד למצוא את המערכת במצב שאינו מאוזן. בבעיות שבהן אנחנו נעסוק בקושי נרגיש חריגות מהממוצע (שהוא גם המצב הפופולרי ביותר).

הערה: הקשר מהסוג $P(s)\,ds = \rho(x)\,dx$ ישמש אותנו רבות וניצלנו את המומנטים להדגים אותו.

ועכשיו לעקרון המרכזי של מכניקה סטטיסטית:
לולאת זרם מרגישה וגם יוצרת שדה מגנטי. לכאורה, כל הלולאות מסתובבות סביב השדה שהיא מרגישה ובהינתן תנאי התחלה אנחנו יכולים לפתור את כל $6\cdot 10^{23}$ משוואות התנועה של המערכת ולדעת בדיוק איך המערכת מתנהגת. באותו אופן אנחנו יכולים גם לפתור את הבעיה של חלקיקים בקופסא אשר מתנגשים בדפנות. אבל אנחנו יודעים שצורת המכל למשל לא משפיע על תוצאות הניסוי וכן תשפיע על פתרון משואות התנועה ולכן לפתור משוואות התנועה לא יכול להיות חשוב.

במקום זאת אנחנו מניחים שמומנטים בתנועה אבל המערכת מבודדת מהסביבה. אנחנו שמים את המערכת במעטפת ואקום כך שאין החלפה של אנרגיה בין המערכת שלנו לעולם שמחוצה לה. הדבר היחיד שאנחנו דורשים הוא שימור אנרגיה (אנחנו לא דורשים שימור תנע כי אין למערכת שלנו סימטריה להזזות). הדבר היחיד שאנחנו שומרים ממכניקה קלאסית הוא שימור אנרגיה כוללת בלי לרדת לפרטים של מעבר אנרגיה בין החלקיקים השונים ואיך זה קורה בפועל.

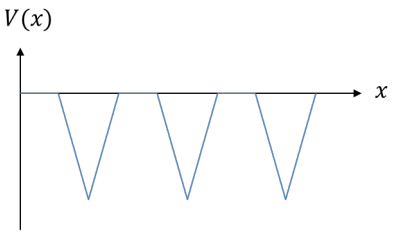
הנחת יסוד - אנחנו מניחים שלמערכת מבודדת (B,E,N,V = קבוע) סיכוי שווה להיות בכל אחד מהמצבים האפשריים. דהיינו אם נצלם את המערכת בזמנים שונים נמצא את כל המצבים שווי האנרגיה באותה הסתברות לכן נקבל:

$$P_{state} = \frac{1}{\Omega(N,E)} \tag{13}$$

דרך נוספת לחשוב על אותו עקרון הוא לדמיין שבמהלך ניסויי המערכת מטיילת בין מצביה השונים מספיק מהר כך שהניסוי דוגם את התרומה מכל המצבים שווי האנרגיה במידה שווה. במציאות זה לא נכון. כשמודדים טמפרטורה של האטמוספירה לא כל האטומים מטיילים בכל העולם ובכל המהירויות אבל מספיק אטומים מסתובבים מספיק רחוק ומשנים מספיק את מהירותם כדי לייצג את הנחת היסוד שלנו. בדיוק כמו שלא צריך לבדוק את כל האוכלוסייה לקורונה כדי לדעת בדיוק טוב כמה חולים יש.

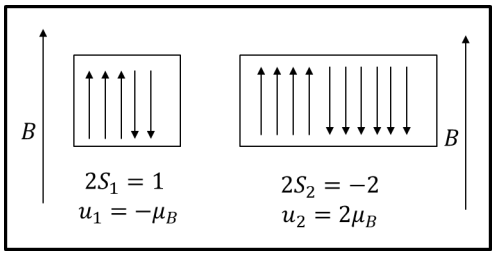
אוסף כל המצבים המותרים של מערכת מבודדת מכל בחינה מהעולם החיצון ועם אנרגיה נתונה נקרא צבר "מיקרו קנוני". השם יקבל משמעות רק שנגדיר צברים אחרים.

<u>יוצאים מהכלל:</u>
נניח שיש לנו מערכת עם הפוטנציאל לפי הגרף הבא:



ואנחנו שמים חלקיק בנק' נמוכה של אחד הפוטנציאלים. הסיכוי להיות בכל אחד מהנק' מינימום הוא שווה אבל כדי לעבור מנק' אחת לשנייה אנחנו צריכים תוספת אנרגיה כדי לטפס מעל המחסום, ולכן במקרה זה המע' נתקעת ולא יכולה לצאת ממצב מסוים. כלומר, מה שאמרנו לא תקף (שהמע' מבלה זמן שווה בכל אחד מהמצבים ויכולה לעבור ממצב למצב). מערכות כאלה נקראות לא ארגודיות (ergodic) ולא ידונו בקורס.

<u>משמעות הנחת היסוד:</u>
נסתכל על שתי מערכות מומנטים מבודדות מהסביבה, אשר מחברים ביניהן:



אנחנו מביאים את הקופסאות למגע אחת עם השנייה והמומנטים של הלולאות בכל קופסא משפיעים אחד על השני. השאלה היא מה הסיכוי שמומנט יתהפך?

<u>נסתכל על הסיכוי עבור כל מיני שינויים של המומנטים:</u>
נסמן Ω_f^i את מספר המצבים הסופי ($final$) שבהם i מומנטים התהפכו בצד שמאל ממעלה למטה ובצד ימין להפך. i יכול להיות אפס.

1. נניח שהפרש המומנטים לא השתנה באף צד. אזי:

$$\Omega_f^0 = \Omega_i = \frac{5!}{2!3!} \cdot \frac{10!}{6!4!} \tag{14}$$

2. נניח שבקופסא 1 אחד מהמומנטים התהפך מלמעלה למטה, ובקופסא 2 אחד המומנטים התהפך מלמטה למעלה. אזי:

$$\Omega_f^1 = \frac{5!}{3!2!} \cdot \frac{10!}{5!5!} \tag{15}$$

נקבל כי:

$$\frac{\Omega_f^1}{\Omega_f^0} = \frac{6!4!}{5!5!} = \frac{6}{5} > 1 \Rightarrow \Omega_f^1 > \Omega_f^0 \Rightarrow g_f^1 > g_f^0 \tag{16}$$

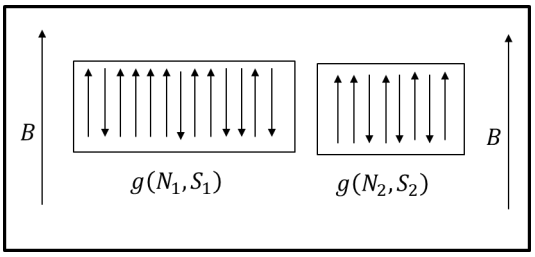
3. בקופסא 1 ובקופסא 2 שני מומנטים התהפכו מלמטה למעלה. אזי:

$$\Omega_f^2 = \frac{5!}{1!4!} \cdot \frac{10!}{6!4!} \tag{17}$$

ונקבל כי:

$$\frac{\Omega_f^1}{\Omega_f^2} = \ldots = \frac{24}{10} > 1 \Rightarrow \Omega_f^1 > \Omega_f^2 \Rightarrow g_f^1 > g_f^2 \tag{18}$$

אפשר לנסות עוד סוגי התהפכויות למשל שמומנט בשמאל הופך ממטה למעלה והפוך בימין, אבל אנחנו תמיד נקבל ש-Ω_f^1 גדול יותר מכל אפשרות אחרת. לפי ההנחה שלנו רוב הפעמים נמצא שתהליך 2 קרה. במילים אחרות רוב הפעמים נימצא שזרמה אנרגיה מקופסא 2 לקופסא 1. מצאנו את זה לא ע"י פתרון של משוואות תנועה אלא רק ע"י ספירת מצבים. הרעיון הוא שהמע' מחפשת את המצב הפופולרי ביותר. נסתכל על מערכת מבודדת גדולה:



בגלל גודלה נשתמש בקירוב הגיאוסיאני.
נחבר את המערכת ונקבל:

$$\text{החדש הניוון} = \Omega\left(N_1, s_1\right) \cdot \Omega\left(N_2, s_2\right) \tag{19}$$

האנרגיה נשמרת ולכן מתקיים:

$$\text{קבוע} = s_1 + s_2 = s \tag{20}$$

כאשר s הוא שם של הקבוע. וסך כל החלקיקים הינו:

$$N_1 + N_2 = N \tag{21}$$

אנחנו מחפשים את המקסימום של הניוון החדש ולכן נרצה לרשום אותו מפורשות. לטובת כך נסמן:

$$\Omega_i\left(0\right) = \left(\frac{2}{\pi N_i}\right)^{\frac{1}{2}} 2^{N_i},\ i = 1, 2 \tag{22}$$

ואז נקבל לפי הנוסחה שראינו ל- $\Omega\left(N, s\right)$:

$$\Omega\left(N_1,s_1\right)\cdot\Omega\left(N_2,s_2\right)=\Omega_1\left(0\right)\Omega_2\left(0\right)e^{-\frac{2s_1^2}{N_1}-\frac{2s_2^2}{N_2}} \tag{23}$$

כעת נוכל לחפש את המקסימום של $\Omega\left(N_1,s_1\right)\Omega\left(N_2,\overbrace{s-s_1}^{=s_2}\right)$ כפונקציה של s_1.

מאחר ש-$\ln$ היא פונקציה מונוטונית עולה אזי אנחנו יכולים לחפש את המקסימום של $\ln$ של הביטוי. כלומר, נחפש את המקסימום של $\ln\left(\Omega\left(N_1,s_1\right)\Omega\left(N_2,s-s_1\right)\right)$.

$$\frac{\partial\ln\left(\Omega\left(N_1,s_1\right)\Omega\left(N_2,s-s_1\right)\right)}{\partial S_1}=-\frac{4s_1}{N_1}+\frac{4\left(s-s_1\right)}{N_2} \tag{24}$$

נסמן ב- $s_1^{\max}$ את הערך של s_1 שעבורו הניוון מקסימלי ונדרוש:

$$-\frac{4s_1^{\max}}{N_1}+\frac{4\left(s-s_1^{\max}\right)}{N_2}=0\Rightarrow\frac{s_1^{\max}}{N_1}+\frac{s_1^{\max}}{N_2}=\frac{s}{N_2}\Rightarrow \tag{25}$$
$$s_1^{\max}\left(\frac{1}{N_1}+\frac{1}{N-N_1}\right)=\frac{s}{N-N_1}\Rightarrow s_1^{\max}\left(\frac{N-N_1+N_1}{N_1\left(N-N_1\right)}\right)=\frac{s}{N-N_1}\Rightarrow\boxed{\frac{s_1^{\max}}{N_1}=\frac{s}{N}}$$

כמו כן:

$$s_2^{\max}=s-s_1^{\max}=s-\frac{s}{N}N_1=s\left(\frac{N-N_1}{N}\right)=N_2\frac{s}{N}\Rightarrow\boxed{\frac{s_2^{\max}}{N_2}=\frac{s}{N}} \tag{26}$$

ולכן נקבל שהניוון המקסימלי הינו:

$$\begin{aligned}\left(\Omega_1\Omega_2\right)^{\max}&=\Omega_1\left(0\right)\Omega_2\left(0\right)e^{-2N_1\left(\frac{s_1^{\max}}{N_1}\right)^2-2N_2\left(\frac{s_2^{\max}}{N_2}\right)^2}=\\&=\Omega_1\left(0\right)\Omega_2\left(0\right)e^{-2N_1\left(\frac{s}{N}\right)^2-2N_2\left(\frac{s}{N}\right)^2}=\Omega_1\left(0\right)\Omega_2\left(0\right)e^{-\frac{2s^2}{N}}\end{aligned} \tag{27}$$

זוהי מידת הניוון של המצב המנוון ביותר של המערכת תבלה את רוב זמנה במצב המנוון ביותר. בפועל המערכת תמיד תהיה במצב זה. נבדוק מה קורה אם s_1,s_2 חורגים מעט מהמצב האופטימלי.
נגדיר:

$$s_1=s_1^{\max}+\delta \tag{28}$$

$$s_2=s_2^{\max}-\delta \tag{29}$$

עדיין מתקיים $s_1+s_2=s$ ונקבל:

$$\Omega\left(N_1,s_1\right)\cdot\Omega\left(N_2,s_2\right)=\left(\Omega_1,\Omega_2\right)^{\max}e^{-\frac{2\delta^2}{N_1}-\frac{2\delta^2}{N_2}} \tag{30}$$

למשל, עבור המקרה שבו $N_1=N_2=10^{22}$, $\delta=10^{12}$ נקבל:

$$\frac{\delta}{N_1}=\frac{\delta}{N_2}=10^{-10} \tag{31}$$

וזוהי חריגה יחסית מאוד קטנה. ובכל זאת נקבל:

$$\Omega\left(N_1,s_1\right)\Omega\left(N_2,s_2\right)=\left(\Omega_1\Omega_2\right)^{\max}e^{-400} \tag{32}$$

$\Leftarrow$ הסיכוי לחריגה קטנה מאוד יחסית מהמצב האופטימלי הוא פרקטית אפס.

העיקרון הזה מסביר למה במערכת גדולה האנרגיה תזרום מצד אחד לצד שני בסיכויי עצום יותר מאשר שהיא תזרום הפוך. העיקרון הזה גם מסביר למה כוס תמיד תיפול ותישבר לרסיסים והרסיסים לעולם לא יחזרו להיות כוס.

הרצאה 5 - הגדרת הטמפרטורה

חזרה:
ההנחה שלנו היא קיום של שימור אנרגיה במערכת, ושהמערכת מבלה זמן שווה בכל מצב (למרות שיש יוצאים מהכלל). בחישובים נניח שבזמן מדידה כל שהיא, המערכת תטייל בין כל המצבים. בפועל המערכת שלנו לא באמת יכולה לעבור בכל אחד מהמצבים בזמן מדידה אבל אנחנו פוגשים מספיק מצבים שמייצגים את כל המצבים.

<u>המשך הבעיה מההרצאה הקודמת:</u>
לקחנו 2 קופסאות עם הרבה מומנטים. למערכות מצבים התחלתיים: s_1, s_2. אנחנו מחברים את 2 הקופסאות ודורשים משימור אנרגיה:

$$s_1 + s_2 = s = const \tag{1}$$

$$N_1 + N_2 = N \tag{2}$$

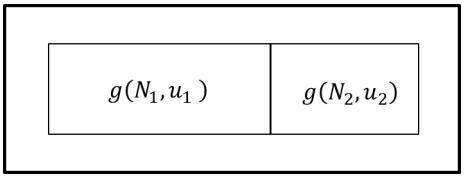
אנחנו משתמשים בהנחה שהחלקיקים בצד אחד מרגישים את השדה של החלקיקים בצד שני דרך הקיר וכך אנרגיה יכולה לעבור מצד לצד (בדוגמא של החלקיקים בקופסא, החלקיקים דופקים על דפנות הקופסא וכך משפיעים אחד על השני). הרעיון הוא שהמומנטים בקופסאות מתקשרים ואנחנו לא נכנסים לאופן שבו זה קורה. בהתחלה נתנו לנו s_1 ו-s_2 ולפיהם קבענו את s אבל אחרי חיבור הקופסאות s_1 משתנה ובהתאם גם s_2 ואנחנו מחפשים את המקסימום של:

$$\Omega_1(S_1, N_1) \cdot \Omega_2(S - S_1, N_2) \tag{3}$$

בכל הדוגמאות בהם נעסוק מספר המצבים המקסימאלי יהיה גדול בהרבה מכל חריגה יחסית אפילו קטנה. מצאנו את $s_1^{\max}, s_2^{\max}$ שהם שונים מ-s_1 ו-s_2 המקוריים ולכן זורמת אנרגיה בין הקופסאות.

מקרה נוסף שבו אנחנו רואים מעבר של משהו (שאנחנו עדיין לא יודעים בדיוק להגיד מהו בדיוק) זה מעבר של חום בין כוסות מים- אחת קרה ואחת חמה- אשר נוגעות אחת בשנייה. הכוס החמה מעבירה חום לכוס הקרה (חום תמיד יעבור מחם לקר, לא יכול לעבור קור מהכוס הקרה לכוס החמה, ועוד נוכיח זאת). בהמשך אנחנו נמצא קשר בין זרימה של אנרגיה במקרה של המומנטים לזרימה של חום בין הכוסות.

<u>מקרה כללי:</u>
יש לנו 2 קופסאות מבודדות (שאנחנו לא יודעים מה יש בהן, ובכל קופסא יכול להיות משהו שונה) אבל יכולה לעבור ביניהן אנרגיה.



אנחנו רוצים לעשות את אותו התהליך שעשינו קודם רק בלי להיכנס לפרטים, למעט הדרישה:

$$u_1 + u_2 = u = const \tag{4}$$

$$N_1 = const,\ N_2 = const,\ N_1 + N_2 = N \tag{5}$$

בינתיים החלקיקים לא יכולים לעבור מקופסא אחת לשנייה. אנחנו רוצים למצוא אופטימום תחת התנאים הנ"ל. נדרוש:

$$\frac{d}{du_1}(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \Omega_1}{\partial u_1}\Omega_2 + \frac{\partial \Omega_2}{\partial u_2}\Omega_1 \overbrace{\frac{d\,u_2}{d\,u_1}}^{=-1} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial u_1}\right)_{N_1}\frac{1}{\Omega_1} = \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial u_2}\right)_{N_2}\frac{1}{\Omega_2} \tag{6}$$
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial(\ln\Omega_1)}{\partial u_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial(\ln\Omega_2)}{\partial u_2}\right)_{N_2}$$

גם הסימון $\left(\frac{\partial(\ln\Omega_1)}{\partial u_1}\right)_{N_1}$ משמעותו גזירה במספר חלקיקים קבוע.
מכיוון שניסיון החיים מלמד שהטמפרטורה היא זאת שמשתווה בין שתי המערכות כשמביעים אותן במגע, ומכיוון שלטמפרטורה יש אינטואיטיבית קשר לאנרגיה שכן הטמפרטורה של מערכת כנראה עולה כשמספקים לה אנרגיה, בולצמן, בהברקה גאונית שאין שני לה, יש מאין, הגדיר:

$$\overbrace{\frac{1}{T}}^{\text{יחידות של } \frac{1}{\text{טמפרטורה}}} = k_B \overbrace{\frac{\partial(\ln\Omega)}{\partial u}}^{\text{יחידות של } \frac{1}{\text{אנרגיה}}} \tag{7}$$

כאשר $k_B = 1.4\cdot 10^{-23}\frac{Joules}{Kelvin} = 1.4\cdot 10^{-16}\frac{erg}{Kelvin}$ הוא קבוע בולצמן. הקשר הזה הוא למעשה ניחוש מוצלח, או אקסיומה אבל מבוסס על זה שטמפרטורה ואנרגיה קשורות. אי אפשר לגזור אותו מחוקים יסודיים, ומבחינתנו זוהי ההגדרה של מושג הטמפרטורה. נלמד בהמשך איך קבעו את קבוע בולצמן. קיבלנו:

$$\boxed{\frac{1}{T} = k_B\frac{\partial(\ln\Omega)}{\partial u}} \tag{8}$$

נשים לב שהגודל h נופל בגזירה והטמפרטורה מוגדרת היטב למרות שהכנסנו גדלים מלאכותיים. במערכת בדידה: Ω = מספר מצבים. במערכת רציפה: $\Omega = \underbrace{g(N,u)}_{\text{מצבים צפיפות}}\cdot du$ = מספר מצבים. ואנחנו יכולים לרשום: $\ln(\text{מספר מצבים}) = \ln\left(g(N,u)\,du\right)$.
נשים לב כי du הוא גודל קבוע מלאכותי, הוא לא חלק מהבעיה. כאשר אנחנו גוזרים את ה- $\ln$ הוא נעלם בגזירה וסה"כ נקבל שאין הבדל בין המקרה הרציף (שבו יש לנו פונקציית צפיפות מצבים) לבין המקרה הבדיד (שבו יש לנו מספר מצבים).

<u>אנטרופיה:</u>
מקובל להגדיר אנטרופיה בשתי דרכים שקולות. הספר שלנו עובד עם ההגדרה:

$$\boxed{\sigma = \ln\left(g(N,u)\right)} \tag{9}$$

והגדרת טמפרטורה ביחידות של אנרגיה:

$$\boxed{\frac{1}{\tau} \triangleq \frac{1}{k_BT} = \frac{\partial\sigma}{\partial u}} \tag{10}$$

הגדרה (9) לא אסטטית כי ל-g יש יחידות של 1 חלקי אנרגיה אבל נזרום איתה בגלל הספר. יש ספרים שמשתמשים באות S ובהגדרה: $\boxed{S = k_B\ln\left(\Omega(N,u)\right)}$. מתקיים: $\boxed{\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial u}}$. כדי שתרגישו נוח בשתי הגישות ההרצאות יהיו לפי גישת ספר הקורס. התרגולים לפי הגישה השנייה.

<u>חום:</u>
כשאנחנו דוחפים קיר אנחנו קוראים לזה ביצוע עבודה. במערכת עם שני קופסאות גז הבאות במגע ו-N_1, N_2, V_1, V_2 קבועים, יש לנו מעבר של אנרגיה (בין הקופסאות) ללא ביצוע פעולות מכניות או שימוש בכוחות. למעבר אנרגיה כזה אנחנו קוראים אינטואיטיבית חום. חום זו לא פונקציה של המערכת (כלומר היא לא פונקציה של משתני הבעיה), אנחנו לא יכולים להגיד כמה חום יש למערכת אבל אנחנו כן יכולים להגיד כמה חום עבר.
מתקיים:

$$\tau d\sigma = du \Rightarrow \tau d\sigma = \text{חום} = dQ,\quad Q \equiv \text{חום} \tag{11}$$

קיבלנו משמעות למושגים: טמפרטורה, חום.
הערה: חום וטמפרטורה זה לא אותו הדבר. אפשר לקחת מערכת, להגדיל לה את החום ולא לשנות את הטמפרטורה. למשל, סיר עם מים על פלטת חימום. הטמפרטורה עולה עד שהיא מגיעה לטמפ' הרתיחה ואז רגע לפני הרתיחה הטמפ' לא עולה אפילו שאנו ממשיכים לחמם את המים. רק אחרי כמה זמן הם פתאום הופכים לאדים. לחום ולאנרגיה יש אותן יחידות, הגדרנו חום ע"י השינוי באנרגיה.

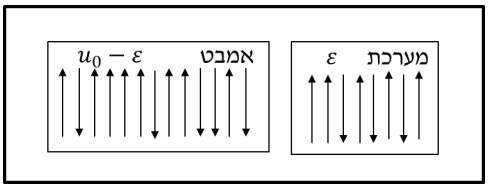
<u>חוקי היסוד של התרמודינמיקה:</u>

1. חום = צורה של אנרגיה.
2. האנטרופיה של מערכת מבודדת תגדל ככל שהזמן עובר.
3. ב-$\tau\to 0$ מתקיים $\sigma = 0$ (ויש מצב אחד). את הנחה 3 נסביר בהמשך.

הנחות היסוד של התרמודינמיקה היו קיימות לפני בולצמן. בולצמן מקשר אותן לתמונה חלקיקית והסטטיסטית של החומר. משמעות החוק השני: דמיינו כוס על שולחן ומנוף עם כדור עליו על הריצה. כשהכוס נופלת לריצפה היא פוגעת במנוף הכדור אף לשמים אבל הכוס נישברת. סה"כ האנרגיה נישמרת ולשברי הזכוכית יש הרבה מצבים. סיטואציה כזאת יכולה לקרות כי האנטרופיה גדלה. המצב ההפוך שכדור יפול מהשמים, ושברי הזכוכית יקפצו לשולחן ויהפכו לכוס לא יקרה לעולם.

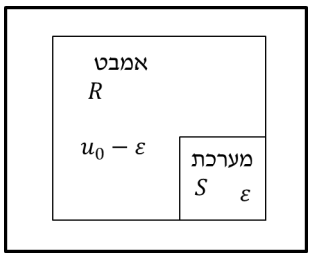
<u>שווי משקל:</u>
נגדיר שיווי משקל כמצב בו האנטרופיה של המערכת לא משתנה יותר. בדוגמא שלנו שיווי משקל זה כש-s_1 ו-s_2 יגיעו למספר האופטימלי.

<u>התפלגות בולצמן:</u>
מה הסיכוי שמערכת תהיה במצב מאוד מסוים עם אנרגיה ε , $P_s(\varepsilon)$? האות s מציינת את המצב המסוים (s=state). נסתכל על המערכת המוכרת לנו:



מה הסיכוי שמהערכת (S=System) (תא ימני) תהיה במצב: שתי המומנטים הראשונים משמאל מעלה, המומנט השלישי מטה, הרביעי מעלה, החמישי מטה וכן הלאה? למצב הזה יש אנרגיה ε. סה"כ יש אנרגיה u_0. הסיכוי תלוי בכמה מצבים יש לאמבט(R=Reservoir).

באופן כללי נצייר:



הסיכוי נתון ע"י:

$$p_s(\varepsilon) = \text{ Probability of a particual S state with } \varepsilon = \frac{\text{Number of states in R with } \varepsilon\text{-}u_0}{\text{Total number of state in S+R}}$$

(#=Number). לאמבט יש $g_R(N, u_0 - \varepsilon)\,du$ מצבים כאשר N זה מספר החלקיקים באמבט. נשים לב שהמכנה לא תלויי ב-ε ולכן:

$$p_s(\varepsilon) \propto g_R(N, u_0 - \varepsilon) \tag{12}$$

אם נשווה סיכויים של אנרגיות מערכת שונות נקבל:

$$\frac{p_s(\varepsilon_1)}{p_s(\varepsilon_2)} = \frac{g_R(N, u_0 - \varepsilon_1)}{g_R(N, u_0 - \varepsilon_2)} \tag{13}$$

עפ"י הגדרה:

$$\sigma = \ln g \Rightarrow g_R = e^{\sigma_R} \tag{14}$$

נציב ונקבל:

$$\frac{p_s(\varepsilon_1)}{p_s(\varepsilon_2)} = e^{\sigma_R(N, u_0 - \varepsilon_1) - \sigma_R(N, u_0 - \varepsilon_2)} \tag{15}$$

נפתח את $\sigma_R(N, u_0 - \varepsilon)$ לטור טיילור (עבור $\varepsilon \ll u_0$) ונקבל:

$$\sigma_R\left(N,u_0-\varepsilon\right)=\sigma_R\left(N,u_0\right)-\left(\frac{\partial\sigma_R}{\partial u}\right)_N\cdot\varepsilon=\sigma_R\left(N,u_0\right)-\frac{1}{\tau}\varepsilon \tag{16}$$

כאשר השתמשנו בהגדרת הטמפרטורה של האמבט. ואז נקבל:

$$\frac{p_s\left(\varepsilon_1\right)}{p_s\left(\varepsilon_2\right)}=e^{-\frac{1}{\tau}\left(\varepsilon_1-\varepsilon_2\right)}=\frac{e^{-\frac{1}{\tau}\varepsilon_1}}{e^{-\frac{1}{\tau}\varepsilon_2}}\Rightarrow p_s\left(\varepsilon\right)\propto e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}} \tag{17}$$

שכן היחס נכון לכול זוג אנרגיות. כדי להפוך את הפרופורציה לשוויון יש לדאוג שהסיכוי יהיה מנורמל ל-1. פקטור הנרמול של הסכום הינו:

$$Z\left(\tau\right)=\sum_{\text{מצבים}}e^{-\frac{\varepsilon_{\text{מצב}}}{\tau}} \tag{18}$$

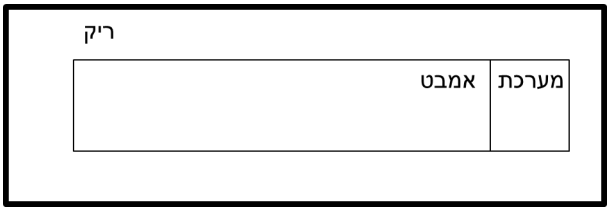
נגדיר את הפקטור של בולצמן:

$$\boxed{p_s\left(\varepsilon_{\text{מצב}}\right)=\frac{e^{-\frac{\varepsilon_{\text{מצב}}}{\tau}}}{Z\left(\tau\right)}} \tag{19}$$

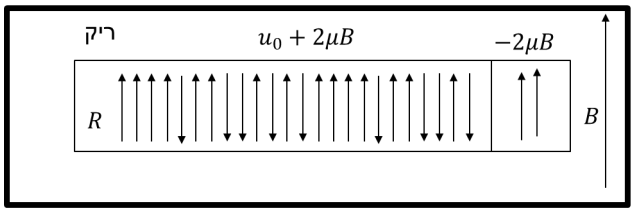
הביטוי הנ"ל מבטא את הסיכוי למצוא את המערכת במצב מסוים כאשר היא צמודה לאמבט חום עם טמפרטורה נתונה. בד"כ בחיים אנחנו לא עובדים עם מערכות מבודדות אלא עם מערכות קטנות שמחוברות למע' גדולות, לאמבט, שאנחנו יודעים את הטמפרטורה שלו. למשל בהרבה מיקרים אנחנו לא מבודדים מהאטמוספירה ולכן אנחנו עובדים עם אמבטיות. למערכת הנ"ל (מערכת במגע עם אמבט ענק) ואשר יכולה להחליף אנרגיה עם האמבט קוראים צבר קנוני. במערכת זו האנרגיה לא קבועה. אבל הטמפרטורה של האמבט נתונה. זאת מערכת שונה מהמיקרו קנוני שזאת מערכת מבודדת שבה האנרגיה כן קבועה ונתונה.

הרצאה 6 - לחץ ופוטנציאל כימי

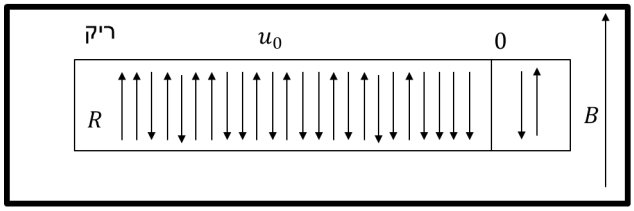
התפלגות בולצמן- חזרה:
יש לנו מערכת אחת גדולה ואחת קטנה והן מבודדות מהעולם.



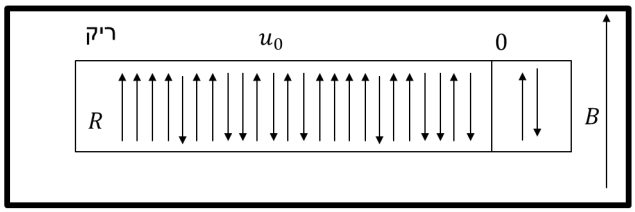
סה"כ האנרגיה היא u_0.
אנחנו רוצים לדעת מה הסיכוי למצוא את המערכת במצב מאוד ספציפי?
למשל, במערכת המוכרת לנו:



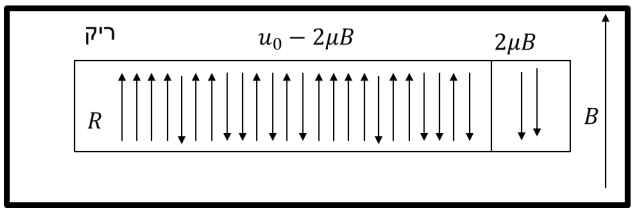
מצב 1:
$g_R(u_0 + 2\mu B)$



מצב 2:
$g_R(u_0)$



מצב 3:
$g_R(u_0)$



מצב 4:
$g_R(u_0 - 2\mu B)$

אנחנו מסתכלים על כל המצבים עבור 2 המומנטים הימניים כאשר אין לנו הגבלה על הצד השמאלי ואנחנו שואלים מה הסיכוי שהמערכת תימצא במצב 1?

$$p_1(-2\mu B) = \frac{g_R\left(u_0 + 2\mu B\right)}{g_R\left(u_0 + 2\mu B\right) + 2g_R\left(u_0\right) + g_R\left(u_0 - 2\mu B\right)} \tag{1}$$

כעת נסתכל על המנה בין הסיכוי להיות במצב s עם אנרגיה ε_1 לבין הסיכוי להיות במצב s עם אנרגיה ε_2:

$$\frac{p_s\left(\varepsilon_1\right)}{p_s\left(\varepsilon_2\right)} = \frac{g_R\left(u_0 - \varepsilon_1\right)}{g_R\left(u_0 - \varepsilon_2\right)} \tag{2}$$

נזכר כי הגדרנו אנטרופיה כ: $\sigma = \ln g$ ולכן $g = e^{\sigma}$ ונקבל:

$$\frac{p_s\left(\varepsilon_1\right)}{p_s\left(\varepsilon_2\right)} = \frac{e^{\sigma_R(u_0-\varepsilon_1)}}{e^{\sigma_R(u_0-\varepsilon_2)}} = e^{\sigma_R(u_0-\varepsilon_1)-\sigma_R(u_0-\varepsilon_2)} \tag{3}$$

האנרגיה של המערכת קטנה הרבה יותר מהאנרגיה שנמצא באמבט ולכן נוכל לפתח את הביטוי $\sigma_R\left(u_0-\varepsilon_i\right)$ לטור טיילור:

$$\sigma_R\left(u_0-\varepsilon_i\right)\approx\sigma_R\left(u_0\right)-\left(\frac{\partial\sigma_R}{\partial u}\right)_N\varepsilon_i \tag{4}$$

כאשר N זה מספר החלקיקים באמבט. ראינו בהרצאה הקודמת ש-$\frac{1}{\tau}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial u}\right)_N$. נציב את כל זה ב-$(3)$ ונקבל:

$$\frac{p_s\left(\varepsilon_1\right)}{p_s\left(\varepsilon_2\right)}=e^{-\frac{1}{\tau}\left(\varepsilon_1-\varepsilon_2\right)}=\frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{\tau}}}{e^{-\frac{\varepsilon_2}{\tau}}} \tag{5}$$

זה צריך להיות נכון לכל אנרגיה ולכן אנחנו יכולים להגיד:

$$p_s\left(\varepsilon_1\right)\propto e^{-\frac{\varepsilon_1}{\tau}} \tag{6}$$

על מנת לקבל שוויון אנחנו צריכים להוסיף פקטור נרמול אשר נובע מכך שסכום ההסתברויות על כל המצבים צריך להיות 1. נגדיר:

$$Z\left(\tau\right)=\sum e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}} \tag{7}$$

כאשר הסכימה מתבצעת על מצבי המערכת ו-ε זו האנרגיה של המערכת באותו מצב.
ואז נקבל:

$$p_s\left(\varepsilon\right)=\frac{e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}}}{Z\left(\tau\right)} \tag{8}$$

$Z\left(\tau\right)$ נקראת פונקצית חלוקה.

רוב המערכות בעולם מצומדות לאמבט חום. דוגמאות לאמבט חום:

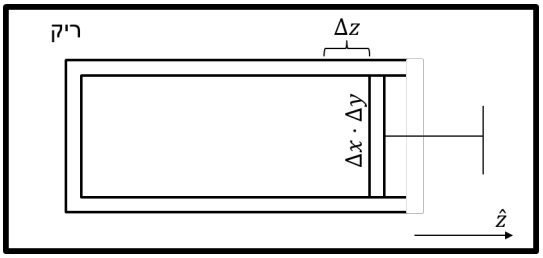
- אטמוספירה, ים.
- מקרר שאומנם הוא לא אמבט אינסופי אבל הוא שומר על טמפרטורה קבועה.
- עוגה בתוך תנור. גם אם העוגה תהיה בגודל של התנור, התנור שומר על הטמפרטורה שלו ולכן הוא בכל זאת מתנהג כמו אמבט.

אנחנו מסיקים מהביטוי ל$p_s\left(\varepsilon\right)$ שהסיכוי למצוא מצבים שהאנרגיה שלהם הרבה יותר גדולה מהטמפרטורה הוא קטן, אבל הסיכוי למצוא מצבים שבהם האנרגיה קטנה מהטמפרטורה הוא סביר. לכן כשמקררים משהו יש פחות ופחות מצבים שהמערכת יכולה להיות בהם ובמקרה זה האנטרופיה יורדת.

לסיכום עד פה: בולצמן יצק משמעות לטמפרטורה: $\frac{1}{k_BT}$ = נגזרת של אנטרופיה לפי האנרגיה. בנוסף למדנו שהטמפרטורה (של האמבט) קובעת את הסיכוי לכל אחד ממצבי המערכת וכמובן את טמפרטורת המערכת.

במערכות קטנות מוצמדות הגעה לשיווי משקל תגרום לשינויי טמפרטורה בשתי המערכות. לעומת זאת, אם אחת המערכות היא אמבט, זרימת אנרגיה אל או מהאמבט למערכת הקטנה לא משנה את אנרגית האמבט ולכן הטמפרטורה שלו נשארת קבועה.

לחץ מיקרו קנוני:
יש לנו גז ובוכנה שמבודדת מהעולם:



כאשר $\Delta x\cdot\Delta y$ זה שטח הבוכנה ואנחנו מזיזים את הבוכנה ב-Δz. לחץ זה כוח לחלק לשטח וכאשר אנחנו מפעילים כוח מבחוץ מקבלים:

$$F=P\cdot\Delta x\cdot\Delta y \tag{9}$$

מצד שני, כוח כפול דרך זאת עבודה ולכן סה"כ נקבל:

$$\Delta E = \Delta W = F \cdot (-\Delta z) = -P \cdot \Delta x \Delta y \Delta z = -P \cdot \Delta V \tag{10}$$

הערה - לקחנו את z להיות בכיוון המצויר דהיינו ΔV חיובי אם הנפח גדל. כאשר אנחנו דוחסים את הגז, אנחנו מגדילים את האנרגיה שלו לכן סימן המינוס.

אנחנו רוצים שיהיה הבדל בין האנרגיה שהוספנו למערכת דרך עבודה לבין האנרגיה שהכנסנו למערכת דרך חום: $\Delta E_{\text{חום}} = \tau \cdot \Delta\sigma$.
אנחנו יכולים להגדיל את האנרגיה של המערכת ב-2 דרכים:

1. לבצע עבודה.
2. להזרים חום ע"י גוף חימום.

אנחנו מצפים מאנרגיה להיות אדיטיבית:

$$\text{שינוי אנרגיה} = \text{עבודה מבוצעת} + \text{חום מועבר} = -P \cdot \Delta V + \tau \cdot \Delta\sigma \tag{11}$$

כך ששינוי האנרגיה קורה משני סיבות בלתי תלויות. לכן נגדיר את הלחץ בצורה יותר מדוייקת:

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,\sigma} \tag{12}$$

ואנחנו חייבים להגדיר את הלחץ באנטרופיה קבועה. דרך נוספת להסביר מדוע אנחנו מגדירים את הלחץ כאשר האנטרופיה קבועה: כאשר אנחנו דוחסים את הבוכנה, תוך כדי פעולת הדחיסה אטומים פוגעים בבוכנה, אבל אם נדחוס בזמנים שונים לא אותם אטומים יפגעו בבוכנה (וגם לא באותה הצורה). כל פעולת דחיסה רואה אטומים אחרים. בזמן פעולת הדחיסה המערכת ביקרה בכל המצבים שלה ולכן פעולת הדחיסה ממצעת על כל המצבים. לכן מותר לנו לחשוב על פעולת הדחיסה ע"י כך שאנחנו עושים הרבה שכפולים של המערכת, דוחסים כל תמונה בנפרד ועושים ממוצע של האנרגיה שהענקנו למערכת על כל ההעתקים. פעולת הדחיסה בכל מצב תעניק לחלקיקים אנרגיה קצת שונה. למשל במקרה הנדיר שכל החלקיקים נעים אל הקיר נעניק הרבה אנרגיה ובמקרה הנדיר שכל חלקיק מתרחקים מהקיר לא נעניק אנרגיה להם אנרגיה בכלל. הקבועים בפעולת הדחיסה בין כל שכפול היא:

- מספר החלקיקים
- מספר התמונות (מספר השכפולים).

אנטרופיה זה $\ln$ מספר המצבים (מספר התמונות/ שכפולים במקרה שלנו). קיבלנו כי בדחיסה N, σ קבועים. הגדרנו את σ כך ש-$\sigma = \sigma(u, N, V)$. בכל המקרים שבהם אנחנו נתעסק אנחנו יכולים למצוא את הקשר ההפוך: $u = u(\sigma, N, V)$ והגדרנו $P = -\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{N,\sigma}$.
נסמן: $dQ = \tau \cdot d\sigma$ כחום מועבר למערכת. $dW = -P \cdot dV$ כעבודה מבוצעת על המערכת. ולכן נקבל מהקשר שראינו בהתחלה (מכך שאנחנו רוצים לפרק את השינוי באנרגיה שנובע מלחץ ומחום בנפרד):

$$du = dQ + dW = \tau \cdot d\sigma - P \cdot dV \tag{13}$$

נשים לב שאם $d\sigma = 0$ דהיינו σ קבוע אז נקבל כי לחץ זה הנגזרת של האנרגיה לפי נפח.

גז אידאלי ב-$3D$:
ראינו בעבר:

$$g(u, V, N) = \frac{3}{2} N V^N (2m)^{\frac{3}{2}N} u^{\frac{3}{2}N-1} \frac{\pi^{\frac{3}{2}N}}{h^{3N} \Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right)} \tag{14}$$

אנחנו רוצים לחשב את הלחץ. ראשית נמצא את האנטרופיה:

$$\sigma = \ln g = \ln\left(\frac{3}{2}N\right) + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln 2m + \left(\frac{3}{2}N - 1\right) \ln u - \ln \Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right) + \ln\left(\frac{\pi^{\frac{3}{2}N}}{h^{3N}}\right) \tag{15}$$

קיבלנו ביטוי $\sigma = \sigma(u, N, V)$. על מנת למצוא את הלחץ, עלינו לגזור את האנרגיה לפי הנפח. אנחנו יכולים לחלץ מהמשוואה הנ"ל את האנרגיה ולבצע את הגזירה המתאימה, או שאנחנו יכולים לעשות נגזרת של פונקציה סתומה:

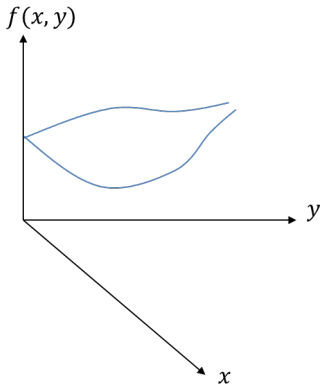
$$d\sigma = N \cdot \frac{1}{V}dV + \overbrace{\left(\frac{3}{2}N - 1\right)}^{\approx \frac{3}{2}N} \cdot \frac{du}{u} \cong N\frac{dV}{V} + \frac{3}{2}N\frac{du}{u} \tag{16}$$

1. אנחנו מניחים ש- σ קבועה. לכן $d\sigma = 0$.
2. בינתיים גם N קבוע.

ועכשיו אנחנו יכולים לחלץ את $\frac{du}{dV}$ בקלות:

$$-P = \left(\frac{du}{dV}\right)_{\sigma,N} = -\frac{2}{3}\frac{u}{V} \Rightarrow \boxed{P = \frac{2}{3}\frac{u}{V}} \tag{17}$$

קשר בין נגזרות חלקיות:
נסתכל על פונקציה בשני משתנים $f(x,y)$:



אנחנו שואלים: $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f = ?$.
f קבוע נותן לנו קשר בין x ל-y.

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \Rightarrow \left(\frac{dy}{dx}\right)_f = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x} \tag{18}$$

(זה גם מה שעשינו קודם כאשר גזרנו את σ). כעת נשתמש בזה כדי לכתוב ביטוי ללחץ בצורה קצת אחרת: נתחיל מ-$\sigma = \sigma(u,V)$ ונשנה את V באנטרופיה קבועה. N קבוע באופן טריוויאלי.

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial u}\right)_V du + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_u dV \tag{19}$$

באופן דומה למה שעשינו בקשר בין נגזרות חלקיות (כאשר במקרה שלנו $f(x,y) = \sigma(u,v)$). נחלק ב dV ונדרוש ש $d\sigma = 0$ ונקבל:

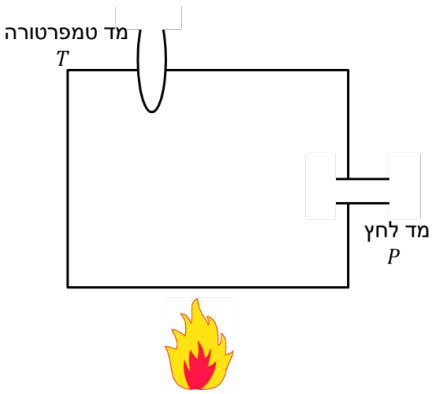
$$\overbrace{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial u}\right)_V}^{=\frac{1}{\tau}} \overbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_\sigma}^{=-P} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_u = 0 \Rightarrow -\frac{1}{\tau}P + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_u = 0 \tag{20}$$

נגזור את הביטוי לאנטרופיה של גז אידאלי ונקבל: $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_u = \frac{N}{V}$ ולכן נקבל:

$$-\frac{P}{\tau} + \frac{N}{V} = 0 \Rightarrow PV = \tau N = k_B T N \tag{21}$$

זוהי הנוסחה לגז אידאלי שהתגלתה בניסוים. הידד לבולצמן. בנוסחה של $P = \frac{2}{3}\frac{u}{V}$ אנחנו רושמים את הלחץ במשתנים הבלתי תלויים של הבעיה. הנוסחה השניה $PV = k_B T N$ מערבת נגזרות (T,P) יחד עם המשתנים החופשיים (u,V,N). הדרך השניה היא מוכרת יותר ומשתמשים בה יותר בניסויים.

נסתכל על המערכת הבאה המלאה בגז:



בונים את הגרף של P כפונקציה של T (זהו קו ישר) ומהשיפוע של הגרף אנחנו יכולים למצוא את Nk_B. נגדיר N_A = מספר אבוגדרו $6.02 \cdot 10^{-23}$ שהוא הוגדר להיות מספר אטומים בגרם מימן. כיום ההגדרה היא מספר האטומים ב-12 גרם של פחמן 12. נוכל לרשום את הביטוי ללחץ באופן הבא:

$$PV = k_B N_A \left(\frac{N}{N_A}\right) T \tag{22}$$

נסמן $n = \frac{N}{N_A}$, ל-n קוראים מספר מולים, נגדיר את קבוע הגזים: $R = k_B \cdot N_A$ ונקבל:

$$PV = RnT \tag{23}$$

קיים קושי להפריד בין קבוע בולצמן למספר אבוגדרו. כיום ההפרדה קלה. ע"י שימוש בקרני רנטגן (מצב מוצק) אפשר למדוד מרחק בין אטומים במוצק, למדוד את נפח כל המוצק, ואז לדעת כמה אטומים יש בו. בעבר זה נעשה ע"י תנועה בראונית של אבקנים. התאוריה היא של אינשטיין. זה המאמר השלישי והפחות ידוע מ-1905.

זהויות טרמודינאמיות:
<u>בהצגת אנטרופיה</u> נכתוב:

$$\sigma = \sigma\left(u, N, V\right) \tag{24}$$

$$d\sigma = \frac{1}{\tau} du + \frac{P}{\tau} dV \tag{25}$$

ואז (ראו משואה 20):

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial u}\right)_{V,N} = \frac{1}{\tau}, \ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{u,N} = \frac{P}{\tau} \tag{26}$$

<u>בהצגת האנרגיה</u> אפשר להפוך את הקשר ולכתוב:

$$u = u\left(\sigma, V, N\right) \tag{27}$$

$$du = \tau \cdot d\sigma - P \cdot dV \tag{28}$$

כאשר:

$$\tau = \left(\frac{\partial u}{\partial \sigma}\right)_{V,N}, \ P = -\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{\sigma,N} \tag{29}$$

פוטנציאל כימי:
נגדיר $\mu = \left(\frac{\partial u}{\partial N}\right)_{\sigma,V}$ ונקרא לו פוטנציאל כימי. ואז נכתוב בהצגת האנרגיה:

$$du = \tau \cdot d\sigma - P \cdot dV + \mu dN \tag{30}$$

אנחנו יוצרים עותקים של המערכת ומוסיפים dN חלקיקים עם אנרגיה כוללת μdN לכל עותק. מספר העותקים וגודל המערכת ברגע ההוספה לא משתנה.

מסקנה: ניתן לשנות את האנרגיה ע"י העברת חום/ שינוי נפח/ שינוי מספר חלקיקים. בהצגת האנטרופיה נקבל:

$$d\sigma = \frac{du}{\tau} + \frac{P}{\tau}dV - \frac{\mu}{\tau}dN \tag{31}$$

<u>התיקון של גיבס</u>:
הגדרת האנטרופיה לא חד ערכית. גיבס הציע שלא ניתן להבדיל בין חלקיקים שונים בקופסה ועדין לקבל את משוואה 21 העומדת במבחן הניסיון. אם זה נכון, יש לחלק את מספר המצבים ב-$N!$. נחזור לגז אידאלי ב-3D, נוסיף את התיקון של גיבס לספירת המצבים, נזניח 1 ביחס ל-N.

$$g(N,u) = \frac{V^N (u)^{\frac{3}{2}N-1} (2m)^{\frac{3}{2}N-1} \pi^{\frac{3}{2}N} \cdot \frac{3}{2}N \cdot 2m}{h^{3N}\Gamma\left(\frac{3}{2}N+1\right)N!} = \frac{V^N u^{\frac{3}{2}N} (2m\pi)^{\frac{3}{2}N} \cdot \frac{3}{2}N}{h^{3N}\Gamma\left(\frac{3}{2}N\right)N!}$$

נזניח מספרים מסדר גודל $\ln(N)$:

$$\begin{aligned} \sigma = \ln g &= N\ln\left(Vu^{\frac{3}{2}}\frac{(2m\pi)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\right) - \frac{3}{2}N\ln\frac{3}{2}N + \frac{3}{2}N - N\ln N + N \\ &= N\ln\left(Vu^{\frac{3}{2}}\frac{(2m\pi)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\right) - \frac{5}{2}N\ln N + \frac{5}{2}N - \frac{3}{2}N\ln\frac{3}{2} = N\left\{\ln\left(Vu^{\frac{3}{2}}\frac{(2m\pi)^{\frac{3}{2}}}{h^3 N^{\frac{5}{2}}}\right) + \frac{5}{2} - \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2}\right\} \end{aligned} \tag{32}$$

נשים לב שגזירות של האנטרופיה החדשה לפי V או u לא משתנות כתוצאה מההצעה של גיבס ולכן כל התוצאות שקיבלנו עד כה נכונות. גישתו של גיבס תהיה מאוד טבעית כשנתיחס לחלקקים באופן מקוונטת ותוציא אותנו מכל מיני צרות.

כתוצאה מהתיקון של גיבס אנו מצפים

$$\sigma(\lambda u, \lambda V, \lambda N) = \lambda \cdot \sigma(u,V,N) \tag{33}$$

אנו ממשיכים את הקורס עם תוצאה (33) וההגדרה המעודכנת לאנטרופיה של גיבס.

סוגי משתנים
יש לנו שני סוגים של משתנים:

1. $S/\sigma, u, V, N$ שהם אקסטנסיביים - אם מחלקים את הקופסא באמצע אז כל הגדלים מקבלים את חצי הערך שלהם.
2. $P, T/\tau$ ו-μ שהם אינטנסיביים - אם נחלק את המערכת ל-2 הם לא משתנים.

הרצאה 7 - קשרים תרמודינמיים והאנרגיה החופשית

חזרה:
אנחנו יכולים לשנות את האנרגיה של המערכת ע"י העברת חום, ביצוע עבודה, או הוספת חלקיקים. מכאן קיבלנו:

$$du = \tau d\sigma - PdV + \mu dN \tag{1}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \sigma}{\partial u}\right)_{V,N} = \frac{1}{\tau}, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial \sigma}\right)_{V,N} = \tau \tag{2}$$

$$P = -\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{\sigma,N} \tag{3}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial u}{\partial N}\right)_{V,\sigma} \tag{4}$$

המשתנים u V N ו σ ניקראים אקסטנסיבים והם גדלים עם הגדלת המערכת. המשתנים P τ ו μ ניקראים אינטנסיבים הם לא גדלים עם הגדלת המערכת. החוק הראשון של התרמודינמיקה מסוכם במשואה (1). חוק זה נכתב לפני בולצמן כשאנטרופיה היתה תכונה דמיונית של המערכת (כמו נשמה של בן אדם). הגדרות של המשתנים P τ ו μ הם כאלה שיש הפרדה בין סוגי שינויי האנרגיה השונים.

החוק השלישי:
למדנו שהסיכוי להיות במצב ספציפי עם אנרגיה ε במערכת מצומדת לאמבט חום הוא:

$$P(\varepsilon) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}}}{Z} \tag{5}$$

ולכן כאשר הטמפרטורה נמוכה, מצבים ספציפיים עם אנרגיה 0 הם בעלי סיכויי טוב יחסית. אם יש לי קופסא עם גז (בגרביטציה), כשאני מקרר אותה מאוד אז מצב בו החלקיקים על ריצפת הקופסא בסידור מסוים ולא זזים הוא עם סיכוי יותר טוב מאשר שהם מרחפים וכן זזים בצורה מסוימת. ובכל זאת למערכת יש אנטרופיה סופית (אני יכול לשנות את המיקום של החלקיקים על הרצפה). הבעיה היא, מה אנו מצפים מהאנטרופיה כשטמפרטורה יורדת לאפס? בניסויים רואים שרוב הגזים קופאים, והאטומים מסתדרים במצב אחד. אבל לא כל הגזים קופאים. האם האנטרופיה אמורה להיות אפס בגבול של טמפרטורה אפס ככלל? במקרה המתואר אנחנו רואים שהאנטרופיה לא בהכרח מתאפסת בגבול של טמפרטורה שואפת לאפס. על השאלה הזאת לא ניתן לענות ניסיונית כי אי אפשר לקרר עד טמפרטורה אפס. התשובה (החוק השלישי של תרמודינמיקה) היא קומבינציה של אקסטרפולציה ותאוריה וכמו כל תאוריה מבוססת על הנחות. התמודדות עם השאלה היא חלק מהולדתה של מכניקת הקוונטים.

נוסחת אוילר:
סיימנו את השיעור שעבר בפרמטרים אקסטנסיביים. ראינו שבהצגת האנטרופיה מתקיים:

$$\sigma(\lambda u, \lambda V, \lambda N) = \lambda \sigma(u, V, N) \tag{6}$$

האנטרופיה הוא גודל שגדל עם גדילת כל מהמשתנים ביחד. בפשטות, הכפלת המערכת מכפילה את האנטרופיה. נוכל להפוך את הקשר הנ"ל ולקבל את הצגת האנרגיה:

$$u = u(\sigma, V, N) \tag{7}$$

אותו תנאי חייב להתקיים גם כאן כי רק הפכנו את המשואה:

$$u(\lambda\sigma, \lambda V, \lambda N) = \lambda u(\sigma, V, N) \tag{8}$$

נגזור את השיוויון הנ"ל לפי λ ונקבל (כתוצאה מכלל השרשרת):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial\left(\lambda\sigma\right)}\right)_{N,V}\cdot\overbrace{\frac{\partial\left(\lambda\sigma\right)}{\partial\lambda}}^{=\sigma}+\left(\frac{\partial u}{\partial\left(\lambda V\right)}\right)_{N,\sigma}\cdot\overbrace{\frac{\partial\left(\lambda V\right)}{\partial\lambda}}^{=V}+\left(\frac{\partial u}{\partial\left(\lambda N\right)}\right)_{\sigma,V}\cdot\overbrace{\frac{\partial\left(\lambda N\right)}{\partial\lambda}}^{=N}=\overbrace{\frac{\partial\left(\lambda u\right)}{\partial\lambda}}^{=u} \tag{9}$$

$$\Rightarrow\left(\frac{\partial u}{\partial\left(\lambda\sigma\right)}\right)_{N,V}\sigma+\left(\frac{\partial u}{\partial\left(\lambda V\right)}\right)_{N,\sigma}V+\left(\frac{\partial u}{\partial\left(\lambda N\right)}\right)_{\sigma,V}N=u \tag{10}$$

נציב $\lambda=1$ ונקבל:

$$\Rightarrow\overbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial\sigma}\right)}^{=\tau}_{N,V}\sigma+\overbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)}^{=-P}_{N,\sigma}V+\overbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial N}\right)}^{=\mu}_{\sigma,V}N=u \tag{11}$$

$$\Rightarrow\boxed{\tau\sigma-PV+\mu N=u} \tag{12}$$

לשוויון האחרון אנחנו קוראים נוסחת אוילר. את הקשר הזה קיבלנו מאקסטנסיביות ושיקולים מתמטיים. מה שכתוב כאן למעשה זה:

$$\tau\left(\sigma,V,N\right)\sigma-P\left(\sigma,V,N\right)V+\mu\left(\sigma,V,N\right)N=u\left(\sigma,V,N\right) \tag{13}$$

זהו קשר מתמטי בין נגזרות של האנרגיה למשתנים השונים אשר נובע מהעובדה ש-σ אקסטנסיבי. מצד שני אנו דורשים שימור אנרגיה (שנובע משיקולים פיזיקליים):

$$du=\tau d\sigma-PdV+\mu dN \tag{14}$$

(אוילר ושימור האנרגיה זה לא אותו הדבר! אוילר מגיע מהדרישה ש-σ אקסטנסיבית שימור אנרגיה הינו קשר פיזיקלי עמוק - והם שונים).

משמעות של גודל אינטנסיבי, למשל τ:

$$\tau\left(\lambda\sigma,\lambda V,\lambda N\right)=\tau\left(\sigma,V,N\right) \tag{15}$$

(נוח לנו להבין את זה כך: כשאנו מכפילים את המערכת זה לא גורר שינויי בטמפרטורה). באופן דומה גם P,μ הם אינטנסיביים.

משתנה של המערכת:
כל הבעיות בבטרמודינמיקה בנויות מזה שיש למערכת לפחות משתנה אחד שהוא לא תלוי בנו (שנסמנו x). המערכת צריכה להחליט בעצמה מה יקרה למשתנה זה. למשל מיקום של מחסום בין שתי בוכנות או מספר מומנטים המצביעים מעלה. נשאל מה קורה לאנרגיה כתלות במשתנה הפנימי הזה. אפריורי המשתנה יכול להשפיע על σ,V,N,τ,P,μ. מנגזרת של מכפלה של נוסחת אוילר ושיקולים מתמטיים נקבל:

$$du=\sigma d\tau+\tau d\sigma-PdV-VdP+\mu dN+Nd\mu \tag{16}$$

(אם המשתנה לא נשפיע על N, למשל, אזי $dN=0$ ואיבר זה לא יופיע בשיוויון).

נוסחת גיבס-דוהם:
ניקח בחשבון את שימור אנרגיה:

$$du=\tau d\sigma-PdV+\mu dN \tag{17}$$

וכעת נחסר בין המשוואות ונקבל:

$$\boxed{0=\sigma d\tau-VdP+Nd\mu} \tag{18}$$

וזו נקראת נוסחת $Gibbs-duhem$. קיבלנו קשר בין השינויים המותרים בנגזרות (כי $P=-\frac{\partial u}{\partial V},\tau=\frac{\partial u}{\partial \sigma}$,...). כלומר, אם יש לנו פרמטר שיכול לזוז (למשל בוכנה) אז אם כתוצאה משינוי הפרמטר למשל הטמפרטורה והלחץ משתנים במקרה קנוני אז זה יחייב שינוי בפוטנציאל הכימי (μ). כלומר, קיבלנו כי השינויים ב-μ,P,τ אינם בלתי תלויים. שימו לב, גיבס-דוהם זה קשר בין שינויים. אנחנו יכולים לקחת מערכת ולהרכיב אותה איך שבא לנו, לשלוט על הטמפרטורה, הלחץ והפוטנציאל הכימי, אבל ברגע שהרכבתי את המערכת ואני משנה למשל את הטמפרטורה (ונגיד שלא משנה את הלחץ) זה יגרור שינויים בפוטנציאל הכימי.

שרירותיות האנרגיה:
ממשוואת אוילר ניראה כאילו שהאנרגיה נקבעת באופן חד ערכי. אנחנו יכולים למדוד את כל הערכים שמרכיבים את משוואת אוילר ולקבל את האנרגיה. מה קרה לעקרון שאנרגיה נקבעת רק עד כדי קבוע? האם מותר לכתוב:

$$u'=u+7J? \tag{19}$$

J מסמל ג'אולים. הרי אז נקבל:

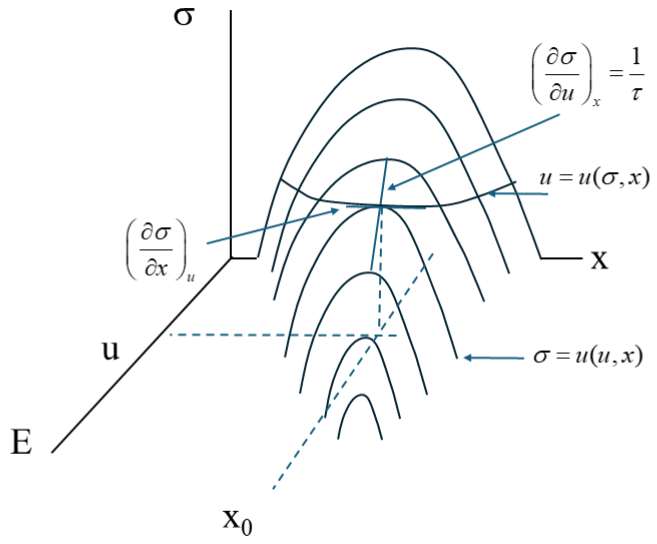
$$u'\left(\lambda\sigma,\lambda V,\lambda N\right)=\lambda u+7\neq\lambda u' \tag{20}$$

וזוהי סתירה לכך ש- u אקסטנסיבי. אנחנו כן יכולים לשנות את האנרגיה בתנאי שנוסיף אנרגיה לכל חלקיק:

$$u'=\tau\sigma-PV+\mu N+N\varepsilon_0=\tau\sigma-PV+\left(\varepsilon_0+\mu\right)N \tag{21}$$

במילים אחרות יש שרירותיות בבחירת האפס של הפוטנציאל הכימי. רק בפוטנציאל הכימי יש לנו שרירותיות, בלחץ או טמפרטורה אין לנו שרירותיות (שרירותיות היא היכולת להחליט איפה נקודת האפס של אותו הפרמטר).

קשר בין הצגות (מיקרו קנוניות).
בהצגת האנטרופיה $\sigma=\sigma(u,V,N,x)$ נציר את האנטרופיה כפונקצה של u ו x כאשר המשתנה x זה פרמטר פנימי (למשל מיקום בוכנה או מספר מומנטיםs_1). ל $\sigma=\sigma(u,x)$ יש מקסימום כתלות ב x לכל u קבוע אבל היא עולה לכל u ב x קבוע שכן $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial u}\right)_x=\frac{1}{\tau}>0$. בהצגת האנטרופיה אנו חיים על קו שווה אנרגיה, $du=0$ ושיווי משקל זה $d\sigma=0$.



המערכת בוחרת את x_0 (מיקום הבוכנה) כך שהאנטרופיה מקסימלית ומתקיים:

$$d\sigma=\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)_u=0 \tag{22}$$

$$\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial^2 x}\right)_u<0 \tag{23}$$

בהצגת האנרגיה $u=u(\sigma,V,N,x)$ נסתכל על אותו ציור. נבחר קו שווה אנטרופיה ונגיד $d\sigma=0$ ואז נדרוש $du=0$. בהצגת האנרגיה נגיד ש-$u(\sigma,x)$ מקבלת ערך קיצון באנטרופיה קבוע. זה יתן אותו ערך של x_0. השאלה היא האם בהצגת האנרגיה, האנרגיה צריכה להיות מינימום או מקסימום? הציור מראה מינימום. על מנת לענות על שאלה זו אנחנו רוצים לבדוק את הפונקציה $u=u(\sigma,x)$ ובפרט את הנגזרת השניה של האנרגיה לפי x באנטרופיה קבוע. ולכן ראשית נסתכל על הנגזרת הראשונה. נזכר בכלל הגזירה שראינו בשיעור הקודם שאם $f(x,y)=const$ אז $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f=0$:

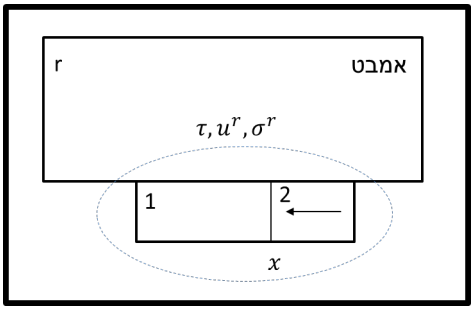
$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_\sigma=\underbrace{-\frac{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_u}{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial u}\right)_x}}_{=\frac{1}{\tau}>0}=-\tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_u \tag{24}$$

נגזור את הקשר הזה שוב לפי x. בגזירה השניה אנו צועדים בכיון x סביב x_0. מכיון שאנו עומדים בנקודת המקסימום של $\sigma=\sigma(u,x)$ נקבל ש

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_\sigma=-\tau\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial^2 x}\right)_u-\underbrace{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_u}_{0}\left(\frac{\partial\tau}{\partial x}\right)_\sigma>0 \tag{25}$$

כאשר לאחר הגזירות נציב את x_0. נקודת הקיצון של האנרגיה הינה מינימום. זהירות העקרון המנחה של שיווי משקל זה לא מינימום אנרגיה ככה סתם. זה מינימום אנרגיה באנטרופיה קבוע.

שווי משקל של מערכת מצומדת לאמבט חום שכל מה שאנחנו יודעים עליו היא טמפרטורה:
נסתכל על המערכת הבאה:



כל מה שאנחנו יודעים על האמבט (ואנחנו יכולים לשלוט עליו) הוא טמפרטורה, τ (בשרטוט מופיעים u^r,σ^r על מנת שניעזר בהם בחישובים בהמשך אבל הם לא גודל נתון).

בנוסף, ההגדרה של אמבט חום היא שהטמפרטורה שלו קבועה. המילה קבועה מבלבלת. הטמפרטורה קבוע כאשר הבוכנה בין מערכת 1 ל-2 מוצא את המקום האופטימאלי. אבל אחרי שהמקום האופטימלי נימצא, מותר לשנות את טמפרטורת האמבט. אחרי השינוי, הקיר יזוז שוב תחת התנאי שהטמפרטורה קבועה.

במילים אחרות, תנועת הבוכנה לא משנה את טמפרטורת האמבט לכן היא קבוע ולכן לא את הטמפרטורה של אף חלק. אבל לניסיונית מותר לשנות אותה.

למערכות-1 ו-2 יש פרמטר שהן מחליטות לבד איזה ערך הוא יקבל. למשל מיקום של בוכנה בין חלק 1 לחלק 2 שיכול לזוז (המיקום של הבוכנה מסומן ב- x). דוגמא אחרת ל-x היא כמה מומנטים יהיו מעלה (וכמה מטה). העקרון שלנו אומר שבהצגת האנטרופיה, האנטרופיה של הכל ביחד (אמבט כולל המערכת של 1 ו-2) תהיה אופטימלית. לקיר מותר לזוז כך שנגיע לאנטרופיה אופטימלית. עד כה קראנו להכל (אמבט כולל חלקים 1 ו-2) מערכת. כעת אנחנו נקרא רק לחלקים 1 ו-2 (מוקפים בכחול מקווקו בציור) מערכת (המערכת מעכשיו לא כוללת את האמבט).

אנחנו רוצים למצוא עקרון שבו אנחנו יודעים רק את הטמפ' של האמבט (ומעבר לזה אנחנו לא תלויים באמבט) ומתוך זה לדעת דברים על המערכת. נסמן גדלים של המערכת ללא אינדקס. הכללים שלנו אמרו ש:

$$d\left(u+u^r\right)=0$$

וגם,

$$d\left(\sigma+\sigma^r\right)=0$$

כאשר $\sigma=\sigma^1+\sigma^2$ שכן אנטרופיה היא אדיטיבית (הסיכוי למצב המערכת היא מכפלת הסיכויים של כל צד והאנטרופיה היא log הסיכוי). האמבט לא מבצע עבודה - הוא יכול רק לתת/ לקחת חום.

בין 2 החלקים של המערכת אשר מחוברים בקיר לאמבט יכול לזרום רק חום. המערכות יכולות לבצע עבודה אחת על השנייה dW_{12} ו-dW_{21} אבל במאזן האנרגיה הן מתבטלות. לכן:

$$\tau^r d\sigma^r + \tau^1 d\sigma^1 + \tau^2 d\sigma^2 = 0 \tag{26}$$

$$d\sigma^1 + d\sigma^2 + d\sigma^r = 0 \Rightarrow d\sigma^r = -d\sigma^1 - d\sigma^2 = -d\sigma \tag{27}$$

נציב את $d\sigma^r$ שמצאנו מהשיוויון (28) לתוך השיוויון (27) ונקבל:

$$\tau^r \left(-d\sigma^1 - d\sigma^2\right) + \tau^1 d\sigma^1 + \tau^2 d\sigma^2 = 0 \Rightarrow d\sigma^1 \left(\tau^1 - \tau^r\right) + d\sigma^2 \left(\tau^2 - \tau^r\right) = 0 \tag{28}$$

אין לנו הגבלה על $d\sigma^1, d\sigma^2$. תא 1 ותא 2 בכלל יכולים להיות מלאים בגזים שונים. אנחנו יודעים קשר ביניהם אבל הוא לא חד חד ערכי ולכן על מנת שיתקיים השיוויון הנ"ל צריך להתקיים:

$$\boxed{\tau^r = \tau^1 = \tau^2 \equiv \tau} \tag{29}$$

המשמעות של קשר זה היא שכל הטמפרטורות שוות בשווי משקל. נשים לב שמאחר שהגדרנו את האמבט כך שהוא לא מבצע עבודה ויכול רק לתת/ לקחת חום אזי $du^r = \tau^r d\sigma^r$. משימור אנרגיה שכבר כתבנו נקבל:

$$du + \overbrace{\tau^r d\sigma^r}^{d\,u^r} = 0 \tag{30}$$

ראינו קודם שמתקיים:

$$d\sigma = -d\sigma^r \quad \left(d\sigma = d\sigma^1 + d\sigma^2\right) \tag{31}$$

ויש רק טמפרטורה אחת במצב האופטימלי ולכן סה"כ נקבל:

$$du - \tau d\sigma = 0 \Rightarrow d\left(u - \tau\sigma\right) = 0 \tag{32}$$

(מאחר שבמקרה שלנו τ קבוע אז יכולנו להכניס אותו לתוך הנגזרת). נגדיר גודל חדש שנקרא אנרגיה חופשית:

$$\boxed{F = u - \tau\sigma} \text{ or } \boxed{F = u - TS} \tag{33}$$

מסקנה: שכאשר אנחנו עובדים בטמפרטורה קבועה אז x נבחר כך ש-F הוא נקודת קיצון. כל מה שאנו צריכים לדעת על האמבט זה הטמפרטורה ואפשר לשכוח מדרגות החופש הפנימיות שלו.

אנטרופיה זה גודל אקסטנסיבי: אנטרופיה זה הסכום של האנטרופיות. אנרגיה (רגילה) היא גם גודל אקסטנסיבי. בנוסף, אנרגיה חופשית של שתי מערכות זה סכום האנרגיות החופשיות. לכן F הוא גם גודל אקסטנסיבי.

נרצה להביע את F רק באמצעות הטמפרטורה והמשתנה עליו המערכת שולטת. זה יכול להיות נפח של אחד הצדדים או מספר חלקיקים באחד הצדדים. אגב, לא חייבים להיות צדדים. המשתנה יכול להיות ההבדל בין מומנטים מעלה ומטה:

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial u}\right)_x = \text{function of } u \text{ and } x. \tag{34}$$

$$\Rightarrow u = u\left(\tau, x\right), \quad \sigma = \sigma\left(u\left(\tau, x\right), x\right) = \sigma\left(\tau, x\right) \tag{35}$$

$$\Rightarrow F = u\left(\tau, x\right) - \tau\sigma\left(\tau, x\right) = F\left(\tau, x\right) \tag{36}$$

נשים לב כי במקרה שלנו τ הוא קבוע בבעיה והמערכת תבחר את אחד הגדלים (למשל V) כך ש-F תהיה באקסטרמום. אבל זה לא אומר שאנחנו לא יכולים לשנות את הטמפרטורה. אם נשנה את הטמפרטורה המערכת תבחר V חדש שוב כך ש-F יהיה באקסטרמום.

כדי למצוא את הערך הניבחר של-x נגזור את F לפי x ונמצא אקסטרמום.

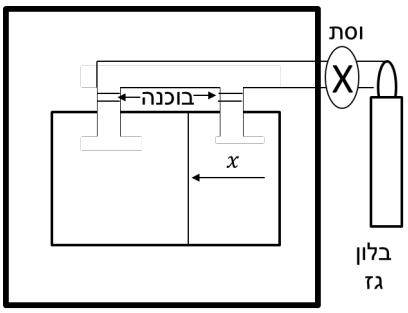
איזה סוג של אקסטרימום F מקבלת?
לא נוכיח אבל F מקבלת מינימום.

הרצאה 8 - הקשר בין תרמודינמיקה למכניקה סטטיסטית

פוטנציאל טרמודינאמיים:
עד כה הגדרנו את האנטרופיה, $\sigma = \sigma(u, V, N)$ וחיפשנו את המקסימום של האנטרופיה. לאחר מכן ראינו שאפשר להפוך את הקשר ל: $u = u(\sigma, V, N)$ וחיפשנו מינימום של האנרגיה בתנאי שהאנטרופיה קבועה. מינימום אנרגיה צריך לעשות בזהירות. לדוגמא אם יש לנו הרבה חלקיקים בסיר עם מכסה והחלקיקים מחזיקים המכסה צף. גובה המכסה זה המשתנה הפנימי. מינימום של האנרגיה אומר שכל החלקיקים בתחתית הפוטנציאל וללא תנועה והמכסה בגובה אפס, אבל אז יש לנו רק מצב אחד, כלומר האנטרופיה שונה ממצב עם הרבה אנרגיה ומכסה גבוה. זה לא הפתרון שאנחנו מחפשים. אנחנו מחפשים את גובה המכסה כך שיש מינימום אנרגיה אבל באנטרופיה קבועה.

בשיעור שעבר הסתכלנו על בעיה שבה אמבט אשר מאופיין ע"י הטמפרטורה צמוד למערכת בעלת משתנה פנימי (בוכנה או מספר מומנטים). השאלה היא איזה גודל יגיע לאופטימום במערכת זו? אנחנו יודעים שהאמבט והמערכת ביחד צריכים להגיע למקסימום אנטרופיה באנרגיה קבוע (או מינימום אנרגיה באנטרופיה קבוע). אבל ראינו בשיעור שעבר שעבור המערכת בלבד (ללא האמבט) הגודל שצריך להגיע למינימום הוא $F = u - \sigma\tau = F(\tau, V, N, x)$. נשים לב שידיעת הקשר $\sigma(u)$ והאילוץ על הנגזרת מכתיב גם את $\sigma(\tau)$ וגם את $u(\tau)$. ב F הגודל τ החליף את u.

לחץ קבוע
ניבחן מערכת נוספת כמו בציור



הבוכנות חופשיות לעלות ולרדת. הן דואגות שמספר החלקיקים במערכת יהיה קבוע. הבוכנות, כמו מגן החום של מעבורות החלל, עשויות מסיליקה, (סיליקון מחומצן וטהור) ואינן מעבירות חום. הוסת דואג שהלחץ יהיה P קבוע בכל המערכת. אם הלחץ משמאל לוסת עולה הוא משחרר גז לאוויר, אם הלחץ יורד הוסת מכניס גז מהבלון. יש משתנה x שצריך להגיע לשיווי משקל, למשל מיקום הקיר, או שהקיר מחורר וחלקיקים יכולים לעבור מצד לצד, או שחום יכול לעבור מצד לצד.

נגדיר אנתלפיה: $H = u + PV$. כמו ש τ החליף את u הגודל P החליף את V. באנלוגיה ל-F כאשר מדובר על מערכת שבה הלחץ קבוע הגודל שצריך להגיע למינימום זה H. זהו למעשה טרנספורם לג'נדר ללחץ קבוע. למה זה נכון?

בשווי משקל ברור מבחינה מכנית:

$$P_1 = P_2 = P$$

ברור ש

$$H = H_1 + H_2$$

נסמן שינויי נפח כתוצאה מתזוזת הבוכנה ב V_1 ו V_2 ואת רוחב המיכל ב A לכן

$$dH = dW_1 + dW_2 + P(dV_1 + dV_2) + P(Adx_1 + Adx_2) + dQ_1 + dQ_2 = 0$$

שכן שינויי נפח פנימים מתזוזת הקיר מקזזים אחד את השני, שינויי אנרגיה ע"י זרימה של חום או חלקיקים מצד לצד גם מקזזים אחד את השני. וגם $dW_1 = -PdV_1$. המסקנה ש $dH = 0$ אומרת שבמערכת בלחץ קבוע המשתנה הפנימי יחפש אופטימום של H. בשווי משקל

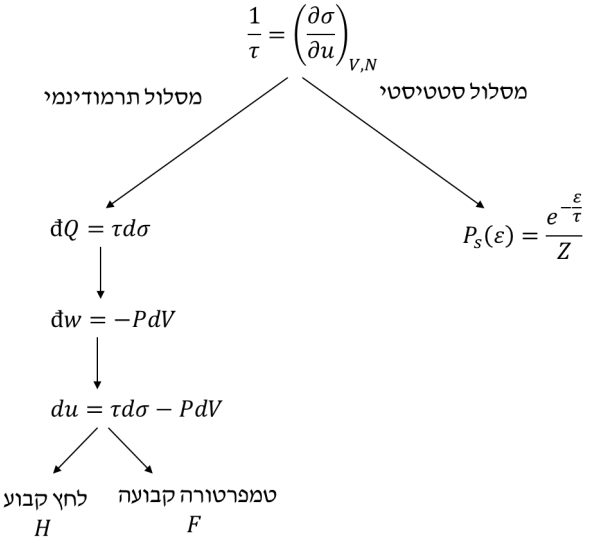
$$-\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{\sigma,N} = P$$

הקשר הזה יתן לנו להחליף את V ב P ובשווי משקל $H = H(\sigma, P, N)$. הגדלים F ו-H נקראים פוטנציאלים תרמודינמים. שניהם אדיטיביים.

מה עשינו עד עכשיו?
הגדרנו את לוג מספר המצבים σ ואמרנו שהגאונות של בולצמן היא לקשר את σ לטמפרטורה

$$\frac{1}{\tau}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial u}\right)_{V,N} \tag{1}$$

מתוך הקשר הזה עבדנו בשני מסלולים:



במסלול של תרמודינמיקה הבנו מה זה חום, עבודה, שימור אנרגיה. במסלול הסטטיסטי הסתכלנו על מערכת מוצמדת לאמבט (למשל מומנטים) ושאלנו מה הסיכוי להגיע למצב מאוד ספציפי. אנחנו רוצים להתקדם במסלול של הסטטיסטי ולהגיע לשוויון בין המסלולים. קשה לארגן מערכת עם אנרגיה נתונה או אנטרופיה נתונה ולכן הצגת האנטרופיה לא פרקטית. במציאות אנחנו עובדים עם אנרגיה חופשית $F=F\left(\tau,V,N\right)$, לוקחים מערכת ומצמידים לאמבט חום וזה, בין היתר, גורם לשינוי של האנרגיה. נחפש את הקשר בין שתי הגישות.

אנרגיה ממוצעת במקרה הקנוני:
בהינתן הסיכוי למצוא מצב מסוים אנחנו רוצים למצוא את האנרגיה הממוצעת של המערכת. לפי הגדרה הממוצע, האנרגיה הממוצעת נתונה ע"י:

$$\langle\varepsilon\rangle=\sum_{\text{מצבים}}\varepsilon_{\text{מצב}}\frac{e^{-\frac{\varepsilon_{\text{מצב}}}{\tau}}}{Z\left(\tau\right)} \tag{2}$$

כאשר:

$$Z\left(\tau\right)=\sum_{\text{מצבים}}e^{-\frac{\varepsilon_{\text{מצב}}}{\tau}} \tag{3}$$

היא פונקציית החלוקה. להזכירכם הביטוי לסיכויי נגזר כאשר המערכת צמודה לאמבט עם טמפרטורה נתונה. נראה כי מתקיים:

$$\langle\varepsilon\rangle=\tau^2\frac{\partial\left(\ln Z\right)}{\partial\tau} \tag{4}$$

נתחיל מצד ימין:

$$\frac{\partial\left(\ln Z\right)}{\partial\tau}=\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\tau} \tag{5}$$

נגדיר $\beta=\frac{1}{\tau}$ (כי יהיה לנו נוח יותר לגזור את Z לפי β במקום לפי τ) ואז נקבל $Z\left(\beta\right)=\sum_{\text{מצבים}}e^{-\beta\varepsilon_{\text{מצב}}}$ ובנוסף:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}=\frac{\partial\beta}{\partial\tau}\frac{\partial}{\partial\beta}=-\frac{1}{\tau^2}\frac{\partial}{\partial\beta} \tag{6}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial Z}{\partial \tau} = -\frac{1}{\tau^2}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{\tau^2}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum_{\text{מצבים}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{מצב}}}\right) = \frac{1}{\tau^2}\sum_{\text{מצבים}} \varepsilon_{\text{מצב}} \cdot e^{-\beta \varepsilon_{\text{מצב}}} \tag{7}$$

נציב את זה ב-(5) נישתמש ב-(2) ונקבל:

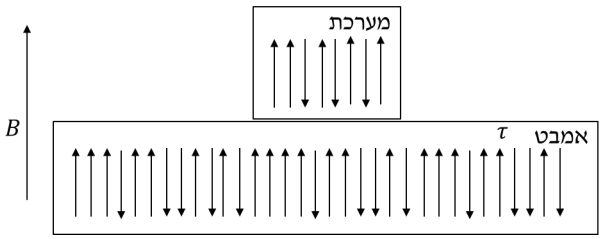
$$\frac{\partial (\ln Z)}{\partial \tau} = \frac{1}{Z}\frac{1}{\tau^2}\sum_{\text{מצבים}} \varepsilon_{\text{מצב}} \cdot e^{-\beta \varepsilon_{\text{מצב}}} = \frac{1}{\tau^2}\underbrace{\frac{1}{Z}\sum_{\text{מצבים}} \varepsilon_{\text{מצב}} \cdot e^{-\beta \varepsilon_{\text{מצב}}}}_{=\langle \varepsilon \rangle} = \frac{1}{\tau^2}\langle \varepsilon \rangle \tag{8}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \varepsilon \rangle = \tau^2 \frac{\partial (\ln Z)}{\partial \tau}} \tag{9}$$

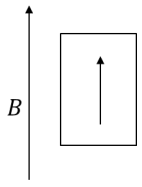
במערכות מאוד גדולות אין חריגות מהממוצע. במסלול של מכניקה הסטטיסטית אנחנו מדברים על ממוצע (למשל ממוצע האנרגיה) ובמסלול של תרמודינמיקה אנחנו לא מדברים על ממוצע (מדברים על אנרגיה), אבל במערכות גדולות הסיכוי לחריגה יחסית מהממוצע הוא קטן מאוד ולכן הממוצע מיצג את הגודל (ממוצע האנרגיה בסטטיסטית = לאנרגיה בתרמודינמיקה).

כשאנחנו מחוברים לאמבט לא אומרים לנו את האנרגיה אלא את הטמפרטורה, האנרגיה יכולה להיכנס ולצאת מהמערכת כל הזמן אבל יש לנו אנרגיה ממוצעת, ובמערכות גדולות מאוד קשה למצוא אנרגיה שונה מהאנרגיה הממוצעת ולכן בדרך כלל אנחנו נקרא לאנרגיה הממוצעת "האנרגיה של המערכת". לאמבט יש אינסוף אנרגיה, כשאנחנו מדברים על האנרגיה הכוונה היא לאנרגיה של המערכת (לא כולל את האמבט).

<u>דוגמא לחישוב אנרגיה ממוצעת דרך פונצקית חלוקה- מומנטים מחוברים לאמבט:</u>
נסתכל על המערכת שדיברנו עליה הרבה בשיעורים קודמים:



אנחנו רוצים למצוא את האנרגיה הממוצעת ולכן עלינו למצוא את פונקציית החלוקה ולגזור אותה. נתחיל מהמקרה הקל בו יש לנו מומנט אחד:



יש לנו שני מצבים: נגדיר את ε כך:

$$\mu B = \frac{1}{2}\varepsilon \tag{10}$$

$$-\mu B = -\frac{1}{2}\varepsilon \tag{11}$$

נקבל:

$$Z_1 = e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}} + e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}} = 2\cosh\left(\frac{\varepsilon}{2\tau}\right) \tag{12}$$

עבור 2 מומנטים יש לנו את המצבים הבאים:

- תרומה מהמצב שבו שני המומנטים כלפי מטה: $e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}}\cdot e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}}$.
- תרומה מהמצב שבו הראשון כלפי מטה והשני כלפי מעלה: $e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}}\cdot e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}}$.
- תרומה מהמצב שבו השני כלפי מטה והראשון כלפי מעלה: $e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}}\cdot e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}}$.
- תרומה מהמצב שבו שני המומנטים כלפי מעלה: $e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}}\cdot e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}}$.

וסה"כ נקבל:

$$Z_2 = e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}}\cdot e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}} + e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}}\cdot e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}} + e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}}\cdot e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}} + e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}}\cdot e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}} = \left(e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}} + e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}}\right)\left(e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}} + e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}}\right) = \left(Z_1\right)^2 \tag{13}$$

באופן כללי, עבור N מומנטים נקבל:

$$Z_N = \left(Z_1\right)^N \tag{14}$$

נחשב אנרגיה ממוצעת של מומנט בודד עפ"י הגדרה:

$$\langle\varepsilon\rangle_1 = \frac{-\frac{1}{2}\varepsilon e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}} + \frac{1}{2}\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{2\tau}} + e^{\frac{\varepsilon}{2\tau}}} = -\frac{\varepsilon}{2}\frac{\sinh\left(\frac{\varepsilon}{2\tau}\right)}{\cosh\left(\frac{\varepsilon}{2\tau}\right)} = -\frac{\varepsilon}{2}\tanh\left(\frac{\varepsilon}{2\tau}\right) \tag{15}$$

כעת נחשב את האנרגיה הממוצעת עבור N חלקיקים ע"י שימוש בנוסחה:

$$\langle\varepsilon\rangle_N = \tau^2\frac{\partial\left(\ln Z\right)}{\partial\tau} = \tau^2\frac{\partial\left(\ln\left(Z_1\right)^N\right)}{\partial\tau} = \tau^2 N\frac{\partial\left(\ln Z_1\right)}{\partial\tau} = N\overbrace{\tau^2\frac{\partial\left(\ln Z_1\right)}{\partial\tau}}^{=\langle\varepsilon\rangle_1} = N\langle\varepsilon\rangle_1 = -N\frac{\varepsilon}{2}\tanh\left(\frac{\varepsilon}{2\tau}\right) \tag{16}$$

נציב $\frac{\varepsilon}{2} = \mu B$ ונקבל:

$$\langle\varepsilon\rangle_N = -N\mu B\tanh\left(\frac{\mu B}{\tau}\right) \tag{17}$$

נעשה את אותו התרגיל בגישה תרמודינמית: סימונים: $2s = N_\uparrow - N_\downarrow, N = N_\uparrow + N_\downarrow$. מצאנו בהרצאות קודמות כי במקרה זה מתקיים:

$$\Omega\left(N,s\right) = \frac{N!}{N_\uparrow!N_\downarrow!} = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N-s\right)!\left(\frac{1}{2}N+s\right)!} \tag{18}$$

$$\ln\left(\Omega\left(N,s\right)\right) = N\ln N - N - \left(\frac{1}{2}N+s\right)\ln N\left(\frac{1}{2}+\frac{s}{N}\right) + \left(\frac{1}{2}N+s\right) - \left(\frac{1}{2}N-s\right)\ln N\left(\frac{1}{2}-\frac{s}{N}\right) + \left(\frac{1}{2}N-s\right)$$

$$\sigma\left(N,s\right) = \ln\left(\Omega\left(N,s\right)\right) \cong -\left(\frac{1}{2}N+s\right)\ln\left(\frac{1}{2}+\frac{s}{N}\right) - \left(\frac{1}{2}N-s\right)\ln\left(\frac{1}{2}-\frac{s}{N}\right) \tag{19}$$

במקרה זה נחשב:

$$F = u - \tau\sigma = \overbrace{-\mu B\cdot 2s}^{=u} + \left(\frac{1}{2}N+s\right)\tau\ln\left(\frac{1}{2}+\frac{s}{N}\right) + \left(\frac{1}{2}N-s\right)\tau\ln\left(\frac{1}{2}-\frac{s}{N}\right) \tag{20}$$

המערכת תבחר את s ב τ נתון כך ש-$\frac{\partial F}{\partial s} = 0$. נמצא את s אותו בחרה המערכת:

$$0 = \frac{\partial F}{\partial s} = -2\mu B + \tau\ln\left(\frac{N+2s}{N-2s}\right) \Rightarrow \frac{N+2s}{N-2s} = e^{\frac{2\mu B}{\tau}} \tag{21}$$

$$\Rightarrow 2s = N\left(\frac{e^{\frac{2\mu B}{\tau}}-1}{e^{\frac{2\mu B}{\tau}}+1}\right) = N\frac{e^{\frac{\mu B}{\tau}}-e^{-\frac{\mu B}{\tau}}}{e^{\frac{\mu B}{\tau}}+e^{-\frac{\mu B}{\tau}}} \Rightarrow 2s = N\tanh\left(\frac{\mu B}{\tau}\right) \tag{22}$$

האנרגיה של המערכת קשורה ל s דרך:

$$u = -\mu B \cdot 2s = -\mu B N \tanh\left(\frac{\mu B}{\tau}\right) \tag{23}$$

ואנחנו רוצים שקיבלנו $u = \langle\varepsilon\rangle$ כאשר חישבנו כל אחד מהם במסלול שונה.

<u>מסקנה:</u> כאשר עושים את החשבון משיקולים תרמודינמיים מקבלים אנרגיה (לא ממוצעת), כאשר עושים את החשבון מסטטיסטיקה מקבלים אנרגיה ממוצעת, אבל מאחר שאנחנו מניחים שהמערכת מאוד גדולה אנחנו מקבלים שהאנרגיה הממוצעת זהה לאנרגיה (שאינה ממוצעת).

מה הקשר בין F ו-Z?
עד כה ראינו את הקשרים הבאים: את F של מערכת מסוימת מביעים ע"י טמפרטורה ומשתנים נוספים, למשל נפח וחלקיקים. כפונקציה היא מקיימת ש:

$$F = u - \tau\sigma = F(\tau, V, N) \tag{24}$$

ניקח את מספר החלקיקים קבוע.

$$dF = du - \sigma d\tau - \tau d\sigma, \quad du = \tau d\sigma - PdV \tag{25}$$

המשואה הראשונה היא שימור אנרגיה (או הגדרת הטמפרטורה והלחץ) השנייה היא קשר מתמטי.

$$dF = \overbrace{\cancel{\tau d\sigma} - PdV}^{=du} - \sigma d\tau - \cancel{\tau d\sigma} = -PdV - \sigma d\tau \tag{26}$$

נקבל שני קשרים. הקשר הראשון הוא:

$$\boxed{P(\tau, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau,N}} \tag{27}$$

אגב, השם אנרגיה חופשית מגיע מהעובדה ששינוי ב-F שווה לעבודה הניתנת להפיק מהמערכת. קיבלנו שאם אנחנו יודעים את האנרגיה החופשית כתלות בפרמטרים הרלוונטיים אז אנחנו יכולים לקבל את הלחץ והפעם ישר כפונקציה של טמפרטורה (פרקטי מאוד).

מעבר לכך אנחנו יכולים לראות כי מתקיים:

$$\overbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau,N}}^{=-P} = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{\tau,N} - \tau\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\tau,N} \Rightarrow P = -\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{\tau,N} + \tau\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\tau,N} \tag{28}$$

הקשר השני הוא:

$$dF = -PdV - \sigma d\tau \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} = -\sigma(\tau, V, N)} \tag{29}$$

עכשיו נגיע מ-F ל-Z. נרשום:

$$F = u - \overbrace{\sigma}^{=-\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N}}\tau = u + \tau\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} \Rightarrow F - \tau\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} = u \tag{30}$$

$$\Rightarrow \overbrace{-\frac{2}{\tau}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{F}{\tau}\right)}^{=F-\tau\left(\frac{\partial F}{\partial\tau}\right)_V} \Rightarrow u=\tau^2\frac{\partial\left(\ln Z\right)}{\partial\tau} \tag{31}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{F}{\tau}\right)=-\frac{u}{\tau^2}=-\frac{\partial\left(\ln Z\right)}{\partial\tau} \tag{32}$$

$$\Rightarrow \frac{F}{\tau}=-\ln Z+\alpha \tag{33}$$

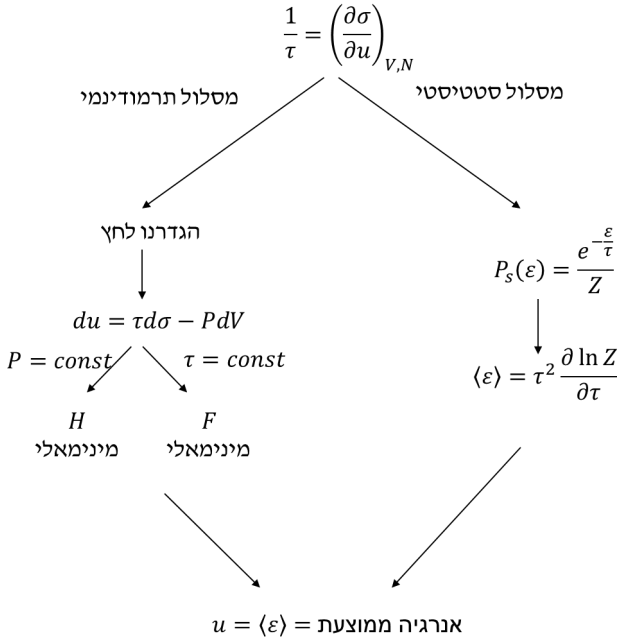
כאשר α קבוע אינטגרציה. צד ימין של התוצאה זה סטטיסטית צד שמאל זה תרמו והשתמשנו בקישור שאנרגיה בתרמו זאת אנרגיה ממודעת בסטטיסטית. בסטטיסטית נותנים המילטוניאן, בטרמו צריך למצוא אופטימום של משתנה פנימי. ב-α נדון בשיעור הבא.

הרצאה 9 - גז אידאלי קלאסי בצבר קנוני

תזכורת:
דיברנו על: $\sigma = \sigma(u, V, N)$, הגדרנו:

$$Z = \sum_{\text{מצבים}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{מצב}}}, \quad \beta = \frac{1}{\tau} \tag{1}$$

והגענו לסכמה הבאה:



ראינו דוגמא בה חישוב אנרגיה u דרך מציאת המינימום של האנרגיה החופשית F, ואנרגיה ממוצעת $\langle \varepsilon \rangle$ דרך פונקציית החלוקה הוביל אותנו לאותה תוצאה. הבנו שאנרגיה ממוצעת מהצד הסטטיסטי ואנרגיה מהכיוון התרמודינמי הן זהות.

לקראת סוף השיעור שעבר שאלנו:
מה הקשר בין F ל-Z?
האנרגיה החופשית מוגדרת כך:

$$F(\tau, V, N) = u(\tau, V, N) - \tau\sigma(\tau, V, N) \tag{2}$$

F מתאימה לעבודה עם מערכת צמודה לאמבט חום בטמפרטורה נתונה. יהיה למערכת פרמטר פנימי שבשיווי משקל שיגרום ל-F להיות מינימאלית. בתהליך האופטימיזציה של הפרמטר הפנימי, V כולל, N כולל, ו-τ קבועים. הרי אם V משתנה המערכת עושה עבודה, אבל בהגדרה היא לא צמודה ל"אמבט עבודה". אין מי שייקח את העבודה. כך גם ל-N.
לדוגמא: במערכת המומנטים המשתנה הפנימי היה s, התחלנו עם $F(\tau, B, N, s)$ ומצאנו את s האופטמאלי שאליו המערכת תגיע בשיווי משקל. ניתן להציב חזרה ולקבל את F המינימאלי. מעכשיו $F(\tau, B, N)$. ועדיין הערך של F בשיווי משקל תלוי ב-N כולל, B כולל, ו-τ.
לא תמיד ניתן לתאר את הפרמטר הפנימי מתמטית. למשל אם מכניסים גז למיכל דרך ברז הוא יגיע לצפיפות אחידה ולא יתרכז בצד של הברז. קשה לתאר זאת עם משתנה אבל עדיין המערכת תזרום למינימום של F.

לכן מבחינה מתמטית אנו יכולים לרשום:

$$dF = du - \tau d\sigma - \sigma d\tau \tag{3}$$

ושימור אנרגיה הוא:

$$du = \tau d\sigma - PdV + \mu dN \tag{4}$$

נחבר את המשוואות ונקבל:

$$dF = -\sigma d\tau - PdV + \mu dN \Rightarrow \begin{matrix} \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} = -\sigma \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau,N} = -P \end{matrix} \tag{5}$$

אם נעשה את הפעולה הבאה: ניתן למערכת להגיע לשווי משקל, נשנה קצת את הנפח הכולל, ניתן למערכת להגיע לשיווי משקל חדש, ובכל הצעדים האלה נשמור אותה מחוברת לאמבט חום (טמפרטורה קבועה) ומספר חלקיקים קבוע ונישאל מה קרה ל-F אז: $dF = -PdV$.
$F(\tau, V, N)$ מספרת כמה עבודה ניתן להפיק מהמערכת כשהיא צמודה לאמבט חום ומכאן השם אנרגיה חופשית. האנרגיה החופשית של גז שונה מזאת של מומנטים (בה אין V) ויש לה שם מיוחד, האנרגיה חופשית של הלמהולץ.

ראינו מ- (3) ש:

$$\overbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau,N}}^{=-P} = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{\tau,N} - \tau\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\tau,N} \Rightarrow -P = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{\tau,N} - \tau\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\tau,N} \tag{6}$$

קשר בו השתמשתם בתרגיל כיתה 5 אבל עוד לא בהרצאה.
מאופן הגדרת F:

$$F = u - \tau\overbrace{\sigma}^{=-\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N}} = u + \tau\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} \tag{7}$$

$$\Rightarrow F - \tau\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} = u = \langle \varepsilon \rangle = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} \tag{8}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \tau}\left[\left(\frac{F}{\tau}\right)_{V,N}\right] = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} \tag{9}$$

$$\Rightarrow F = -\tau \ln Z + \tau \cdot \alpha(V, N) \tag{10}$$

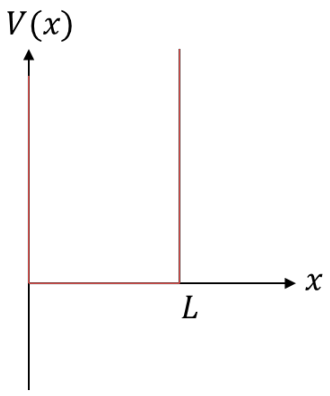
כאשר $\alpha(V,N)$ הינו קבוע אינטגרציה ואינו תלוי ב-τ.

על מנת למצוא את α נשתמש בחוק השלישי של התרמודינמיקה שאומר:

$$\lim_{\tau \to 0} \sigma = 0 \tag{11}$$

ולכן תחילה אנחנו נבין מדוע, האם, ומתי הוא נכון, עכשיו יש לנו את הכלים.

<u>למה החוק השלישי של התרמודינמיקה מתקיים?</u>
בקוונטית למדנו על הבעיה של בור פוטנציאל אינסופי:



בקוונטית ראינו כי במקרה זה מתקיים:

$$\psi(x) = A\sin(kx), \quad k = \frac{\pi}{L}n \tag{12}$$

$$\Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2 \tag{13}$$

הפתרון מזכיר את המדפים הריבועיים. הבעיה של בור פוטנציאל אין סופי שקולה לבעיה של חלקיק בקופסא חד מימדית (החלקיק לא יכול לצאת מהקופסא, בדיוק כמו שהוא לא יכול לצאת מבור הפוטנציאל).
אם $n = 0 \Leftarrow k = 0 \Leftarrow \psi = 0$ אין חלקיק ומצב זה לא מעניין אותנו ולכן $n \neq 0$.

במכניקה קלאסית אנחנו מסתכלים על החלקיק בקופסא ע"י התבוננות במיקום ובמהירות שלו. לעומת זאת, במכניקת קוונטים אנחנו לא מדברים על מיקום ומהירות, אלא על פונקציית גל $\psi(x)$. החלקיק לא נמצא בשום מקום ספציפי ואין לו תנע ספציפי, אנחנו מדברים רק על סיכוי למיקום וסיכוי לתנע שיכולים להיות לו. פונקציית הגל של החלקיק הינה הסיכוי שלו להימצא במקום מסוים.
מצב של החלקיק מתואר ע"י פתרון של ההמילטוניאן שמתואר ע"י מספר דיסקרטי n.

לפי בולצמן, הסיכוי למצוא את חלקיק במצב עם אינדקס n הוא:

$$P(n) = \frac{e^{-\frac{E_n}{\tau}}}{Z} \tag{14}$$

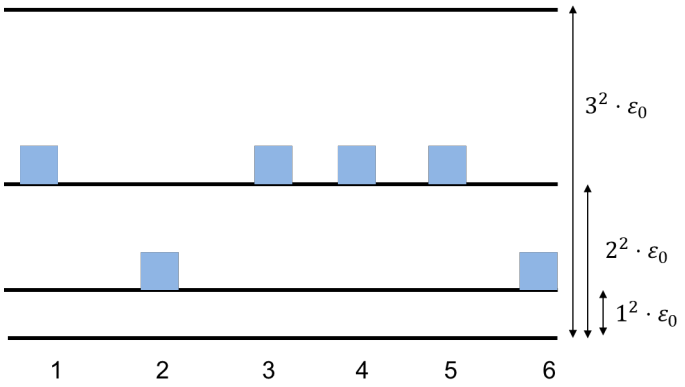
ולכן כאשר אנחנו עובדים בטמפרטורות נמוכות, $\tau << \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2$ הסיכוי למצוא את המערכת ב-n גבוה הוא אפס $\Leftarrow$ כשהטמפרטורה נמוכה המצב היחיד שיהיה מאוכלס הוא המצב שבו האנרגיה הכי נמוכה.

נזכר כי כשדיברנו על המקרה הקלאסי קיבלנו שגם עבור אנרגיה נמוכה היו לנו הרבה אפשרויות להיות באנרגיה הזאת (למשל החלקיק נמצא על הרצפה, אבל הוא יכול להיות בכל מיני נקודות על הרצפה ולכן יש לנו הרבה אפשרויות) $\Leftarrow$ האנטרופיה שונה מאפס. בקוונטים אין את הבעיה הזאת. העולם שלנו הוא קוונטי גם אם לא תמיד אנחנו מרגישים את זה.

כעת נראה כמה מצבים יש לנו באנרגיה הכי נמוכה עפ"י מכניקת קוונטים: אם נשים N חלקיקי ללא קשר ביניהם (ללא אינטראקציה) בקופסא חד מימדית אז סך כל האנרגיה במערכת תהיה:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(n_1^2 + n_2^2 + \ldots + n_N^2\right) \tag{15}$$

על מנת לספור מצבים אנחנו יכולים למפות את הבעיה לבעיית המדפים שהגובה ביניהם משתנה שראינו בהרצאות קודמות:



שאלנו בכמה אופנים אנחנו יכולים לסדר את הקוביות על המדפים ולקבל אנרגיה E, כאשר אסור לשים את הקוביות על המדף ה-0 (כי זה אומר שאין חלקיק או שלא ניתן לנרמל את פונקצית הגל) ולכן נספור מ-1 ואילך.
אנחנו רוצים למצוא את מספר המצבים באנרגיה הנמוכה ביותר, ראינו כי סה"כ האנרגיה הינה:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(n_1^2 + n_2^2 + \ldots + n_N^2\right) \tag{16}$$

כאשר לכל i, $n_i \geq 1$ ולכן על מנת לקבל את האנרגיה הכי נמוכה ניקח $n_i = 1$ לכל i וקיבלנו כי יש לנו רק מצב אחד כזה $\Leftarrow$ $\Omega_0 = 1 \Leftarrow \sigma = 0$ וקיבלנו את החוק השלישי של התרמודינמיקה.

כעת נחזור לבעיה שלנו שבה אנחנו מחפשים את הקשר בין Z ל-F:

$$Z = e^{-\frac{\varepsilon_0}{\tau}} + \overbrace{\sum_{\substack{\text{אנרגיות}\\ \text{גבוהות}}} e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}}}^{(1)} \tag{17}$$

בגבול שבו $\tau \to 0$ מתקיים שהסכום (1) תורם הרבה פחות ל-Z מאשר המצב בעל האנרגיה הנמוכה ביותר ולכן לא ניקח אותם בחשבון במקרה זה, כלומר:

$$Z = e^{-\frac{\varepsilon_0}{\tau}} \tag{18}$$

לכן:

$$\Rightarrow \ln Z = -\frac{\varepsilon_0}{\tau}, \quad \tau \to 0 \tag{19}$$

נציב את זה ב-$F = -\tau \ln Z + \tau \cdot \alpha\,(V)$ ונקבל:

$$F = \varepsilon_0 + \alpha\tau \tag{20}$$

מתרמודינמיקה ראינו כי:

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V = -\alpha \tag{21}$$

ומאחר שאנחנו מסתכלים על המקרה שבו $\tau \to 0$ שבו $\sigma = 0 \Leftarrow \alpha = 0$ ולכן סה"כ קיבלנו:

$$\boxed{F = -\tau \ln Z} \tag{22}$$

מסקנה זאת נכונה למערכות עם מצב יסוד יחיד (מצב עם אנרגיה נמוכה ביותר). כל המערכות האחרות יחשבו יוצאים מהכלל. הן קיימות אבל בדרך כלל מלאכותיות.

קיבלנו את מה שרצינו קשר בין F ל-Z. הנוסחה נותנת את F בשיווי משקל (אחרי שכל הפרמטרים הפנימים הגיעו לאופטימום). פונקציית חלוקה הוא משהו יחסית קל לחישוב. בנוסף, F היא אדיטיבית (בטמפרטורה קבועה). למשל, F של שתי מערכות עם מחיצה מחוברות לאותו אמבט זה סכום ה-F-ים של כל אחת. במציאות אנחנו אכן עובדים בהרבה מיקרים בטמפרטורות קבועות ולכן הקשר הנ"ל הינו פרקטי.

נדון בגז אידאלי קלאסי בצבר קנוני:
בשיעורים קודמים מצאנו ביטוי לאנטרופיה של גז אידאלי קלאסי ע"י ספירת מצבים בגישה המיקרוקנונית:

$$g\,(u, V, N) = \#V^N u^{\frac{3}{2}N-1} \tag{23}$$

גזרנו (לפי מה שעכשיו אנו קוראים קשרים התרמודינמים) והגענו ל-2 נוסחאות:

$$\begin{aligned} PV &= Nk_BT \\ u &= \frac{3}{2}Nk_BT \end{aligned} \tag{24}$$

בפרט קיבלנו את התלות של האנרגיה בטמפרטורה.

כעת אנחנו רוצים ללכת דרך פקטור בולצמן ולחשב אנרגיה ממוצעת ולבדוק אם נקבל אותה אנרגיה כמו ב-(24). התרגיל דומה לתרגיל שעשינו למומנטים, רק עם גז. נחשב את פונקצית החלוקה של מקרה זה ומתוכה נמצא את האנרגיה הממוצעת אשר עפ"י התזכורת צריכה להיות שווה לאנרגיה הנ"ל שמצאנו.

<u>פונקציית חלוקה של גז אידאלי קלאסי:</u>

$$Z=\frac{1}{h^{3N}}\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}d\overset{1}{p}_x\,d\overset{1}{p}_y\,d\overset{1}{p}_z\,d\overset{2}{p}_x\cdots d\overset{N}{p}_z}_{3N\text{ אינטגרלים}}\underbrace{\int_{-L/2}^{L/2}\cdots\int_{-L/2}^{L/2}d\overset{1}{x}\,d\overset{1}{y}\,d\overset{1}{z}\,d\overset{2}{x}\cdots d\overset{N}{z}\;e^{-\frac{1}{\tau}\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}}}_{3N\text{ אינטגרלים}} \tag{25}$$

הערות:

- מאופן הגדרת Z, אנחנו צריכים לסכום את $e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}}$ של כל המצבים ובמקרה שלנו הפכנו את הסכום לאינטגרל ומאחר ש-$\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$ היא האנרגיה של כל מצב קיבלנו את השיוויון הנ"ל.
- אנחנו מחלקים ב-h^{3N} כי אנחנו מנרמלים את dp ו-dx ויש לנו $3N$ מכל אחד מהם.
- גבולות האינטגרציה עבור התנע הם $-\infty$ ל-∞ מכיוון שהאמבט יכול לתת לגז כל אנרגיה שהיא, כולל אנרגיה אינסופית אבל יש סיכוי מאוד מאוד נמוך לקבל אנרגיה אינסופית.

אנחנו יכולים לפרק את כל אחד מהמשתנים לאינטגרל נפרד:

$$Z=\frac{1}{h^{3N}}\int_{-\infty}^{\infty}dp_x^1\int_{-\infty}^{\infty}dp_y^1\int_{-\infty}^{\infty}dp_z^1\int_{-\infty}^{\infty}dp_x^2\cdots\int_{-\infty}^{\infty}dp_z^N\underbrace{\int_{-L/2}^{L/2}d\overset{1}{x}\int_{-L/2}^{L/2}d\overset{1}{y}\int_{-L/2}^{L/2}d\overset{1}{z}\int_{-L/2}^{L/2}d\overset{2}{x}\cdots\int_{-L/2}^{L/2}d\overset{N}{z}}_{=L^{3N}=V^N}e^{-\frac{1}{\tau}\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}}= \tag{26}$$

$$=\frac{V^N}{h^{3N}}\int_{-\infty}^{\infty}dp_x^1\int_{-\infty}^{\infty}dp_y^1\int_{-\infty}^{\infty}dp_z^1\int_{-\infty}^{\infty}dp_x^2\cdots\int_{-\infty}^{\infty}dp_z^Ne^{-\frac{1}{\tau}\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}}=$$

$$=\frac{V^N}{h^{3N}}\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{\tau}\frac{\left(p_x^1\right)^2}{2m}}d\overset{1}{p}_x\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{\tau}\frac{\left(p_y^1\right)^2}{2m}}d\overset{1}{p}_y\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{\tau}\frac{\left(p_z^1\right)^2}{2m}}d\overset{1}{p}_z}_{\text{חלקיק }1}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{\tau}\frac{\left(p_x^2\right)^2}{2m}}dp_x^2\cdots\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{\tau}\frac{\left(p_z^N\right)^2}{2m}}d\overset{N}{p}_z}_{\text{חלקיק }N}=\left(Z_{3D,N=1}\right)^N$$

$$Z_{3D,N=1}\left(V,m,\tau\right)=\frac{V}{h^3}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{\tau}\frac{\left(p_x^1\right)^2}{2m}}dp_x^1\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{\tau}\frac{\left(p_y^1\right)^2}{2m}}dp_y^1\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{\tau}\frac{\left(p_z^1\right)^2}{2m}}dp_z^1=\frac{V}{h^3}\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{p^2}{2m\tau}}dp\right)^3 \tag{27}$$

על מנת לפתור את האינטגרל הנ"ל נבצע שינוי משתנים:

$$\begin{aligned}y&=\alpha\cdot p\\dy&=\alpha\cdot dp\end{aligned}\qquad\alpha=\sqrt{\frac{1}{2m\tau}} \tag{28}$$

ונקבל:

$$Z_{3D,N=1}=\frac{V}{h^3}\left(\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dy}{\alpha}e^{-y^2}\right)^3=\frac{V}{h^3}\left(\frac{1}{\alpha}\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-y^2}dy}_{=\sqrt{\pi}}\right)^3=\frac{V}{h^3}\frac{\sqrt{\pi}^3}{\alpha^3}=\frac{V}{h^3}\left(2m\right)^{\frac{3}{2}}\left(\tau\right)^{\frac{3}{2}}\left(\pi\right)^{\frac{3}{2}} \tag{29}$$

וראינו ש - $Z=Z_{3D,N}=\left(Z_{3D,N=1}\right)^N$.
עפ"י נוסחה מהתזכורת נקבל:

$$\langle\varepsilon\rangle=\tau^2\frac{\partial\ln\left(Z\right)}{\partial\tau}=\tau^2N\frac{\partial\ln Z_{3D,N=1}}{\partial\tau}=\tau^2N\frac{3}{2}\frac{\partial\ln\tau}{\partial\tau}=\frac{3}{2}N\overbrace{\tau}^{=k_BT}=\frac{3}{2}Nk_BT \tag{30}$$

ואכן קיבלנו שזה שווה ל- u שראינו ב-(24). לסיכום, בגישה המיקרו-קנונית בה האנרגיה נתונה ספרנו את מספר המצבים עם u, V וזה הספיק לנו לקבל את הקשרים (24). כעת, בגישה הקנונית, נקודת ההתחלה שלנו הייתה $P(\varepsilon) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}}}{Z}$, כל אנרגיה מותרת במערכת (כי אנחנו צמודים לאמבט חום), חישבנו את Z , מצאנו את $\langle\varepsilon\rangle$ והגענו לאותה תוצאה. שחזרנו תוצאה מיקרו קנונית לאנרגיה.

לפי (5) עבור הלחץ:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau} \tag{31}$$

ראינו היום:

$$F = -\tau \ln Z = -\tau \ln \left(Z_{3D,N=1}\right)^N = -\tau N \ln Z_{3D,N=1} = -\tau N \left[\ln V + \ln\left(\tau^{\frac{3}{2}}\right) + const\right] \tag{32}$$

נחשב כעת:

$$-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau} = -\frac{\tau N}{V} \Rightarrow PV = \tau N = k_B T N \tag{33}$$

נשים לב שבנוסחה (26) לכל חלקיק יש אינדקס מה שאומר שהם מובדלים. התיקון של גיבס אומר לחלק את אינטגרל ב-$N!$ או להוסיף ל-F את $NlnN - N$. תיקון זה לא חשוב לנו כרגע. הוא חלק מה-$const$ שנופל בכל הגזירות שמעניינות אותנו פה. תיקון זה דואג ש-$F = u + \tau\sigma$ תהיה אקסטנסיבית כמו שהגדרתה דורשת.
תקפנו את הבעיה משני כיוונים שונים:

1. האנרגיה נתונה - סופרים מצבים באותה אנרגיה.
2. טמפרטורה נתונה - ואז המערכת יכולה לקבל כל אנרגיה בסיכוי בולצמן.

והגענו לאותה התוצאה דרך 2 גישות שונות.

כשחישבנו את פונקציית החלוקה היו לנו $3N$ אינטגרלים מהצורה:

$$Z_N = \int \cdots \int e^{-\frac{p^2}{2m\tau}} dp \underbrace{\int dx \cdots \int dz}_{\text{של הנפח}} \tag{34}$$

כאשר חישבנו אנרגיה ממוצעת ביצענו נגזרת לפי:

$$\langle\varepsilon\rangle = \tau^2 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \tau} \tag{35}$$

עכשיו שאנחנו חכמים אפשר לעשות את כל התרגיל הרבה יותר בקלות. נשים לב כי כל החלק של הנפח לא תלוי ב-τ ולכן הוא לא תרם לאנרגיה הממוצעת (מכיוון שיש לנו מכפלה שעליה ביצענו $\ln$ אז המכפלה הופכת לסכום ומה שלא תלוי בטמפרטורה נופל בגזירה). לכן מתקיים:

$$\langle\varepsilon\rangle = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln\left(\int \cdots \int e^{-\frac{p^2}{2m\tau}} dp\right) = \left[\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln\left(\int e^{-\frac{p^2}{2m\tau}} dp\right)\right] \cdot 3N \tag{36}$$

נבצע החלפת משתנים בדומה למקודם:

$$y = \alpha \cdot p, \quad \alpha = \sqrt{\frac{1}{2m\tau}} \tag{37}$$

ונקבל:

$$\langle\varepsilon\rangle = 3N\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln\left(\alpha^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy\right) \tag{38}$$

נשים לב כי $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}dy$ לא תלוי ב-τ ומאחר שזה מופיע בתוך $\ln$ אזי זה הופך לסכום של ה-$\ln$-ים ונעלם בגזירה: אז אפילו אינטגרלים לא צריך לעשות. ומקבלים בקלות:

$$\langle\varepsilon\rangle = 3N\tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\ln\left(\overbrace{\alpha^{-1}}^{=\sqrt{2m\tau}}\right) = 3N\tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\ln\sqrt{\tau}\right) = \frac{3}{2}N\tau = \frac{3}{2}Nk_BT \tag{39}$$

בשיעור הבא ניראה שלכל מערכת שיש לה דרגות חופש המופיעות בהמילטוניאן-H (אנרגיה) בצורה ריבועית, האנרגיה הממוצעת תהיה $\frac{1}{2}k_BT$ כפול מספר דרגות החופש. הקשר הזה ניקרא **משפט חלוקה שווה**.

זהירות: דרגות החופש חייבות להיות ריבועיות בהמילטוניאן כדי שהמשפט יתקיים.

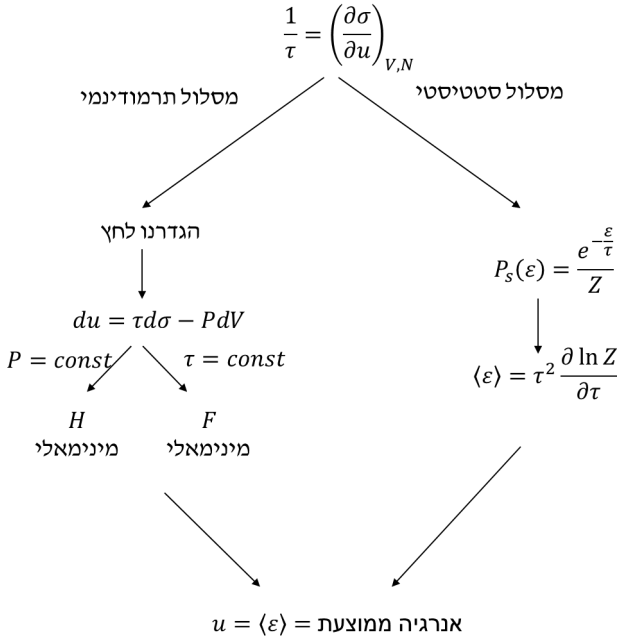
הרצאה 10 - משפט חלוקה שווה, פוטנציאלים, וגיבס

חזרה:
הגדרנו:

$$Z = \sum_{states} e^{-\beta\varepsilon_{state}}, \quad \beta = \frac{1}{\tau} \tag{1}$$

וראינו שמתקיים:

$$F = u - \tau\sigma = -\tau \ln Z \tag{2}$$



קשר זה נכון לגז ולמומנטים. הוא כללי. אבל עבור גז לא הקפדנו על הגזירה בנפח ומספר חלקיקים קבוע. עכשיו שברור לנו מה זה Z של גז אז נרשום במפורש:

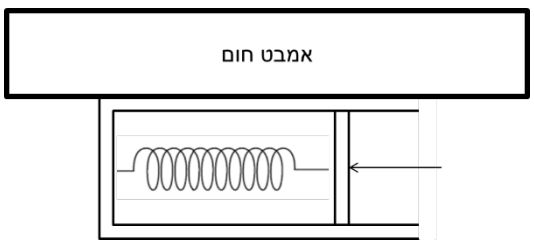
$$\left[\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{F}{\tau}\right)\right]_{V,N} = -\left(\frac{\partial}{\partial\tau}\ln Z\right)_{V,N} \tag{3}$$

ביצענו אינטגרציה לפי τ וקיבלנו כי $F = -\tau \ln Z + \alpha\,(V,N)\cdot\tau$. מהחוק השלישי של התרמודינמיקה קיבלנו כי $\alpha = 0$ ולכן סה"כ:

$$\boxed{F = -\tau \ln Z} \tag{4}$$

במסלול תרמודינמי הגדלים מדידים. במסלול הסטטיסטי ניתן לחשב גדלים מההימלטוניאן.

<u>הערות לנוסחה (4):</u>
מה הכוונה בסימון V, N קבועים. כדי לחדד את הנקודה נסתכל על דוגמה בה V לא קבוע.
נסתכל על המערכת הבאה:



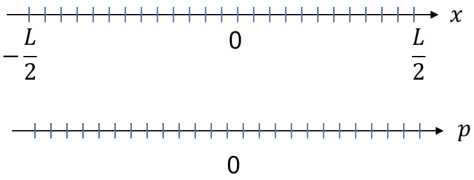
עבור כל מיקום של הקיר (והקפיץ) יש לנו מצבים של האטומים במערכת. סיכום על המצבים של המערכת הזאת כוללת את כל התנעים והמקומות של כל החלקיקים + מצב הקיר (מצב הקפיץ). האנרגיה של המערכת והנפח בלתי תלויים. אפשר לחשב את Z במקרה הזה. אבל Z לא יהיה תלוי בנפח שכן נסכם על כל הנפחים. למרות שאנרגיה ונפח בלתי תלויים, לא נוכל לגזור את Z בנפח קבוע, רק ב-N קבוע. נקבל ש $Z = Z(\tau, N)$. ועדיין אין שום רע בחישוב אנרגיה ממוצעת של המערכת (קפיץ + גז) ע"י $\tau^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z\right)_N$. כמו כן ההוכחה שקישרה בין F ל-Z כשרה.

הקשר $F = -\tau \ln Z$ נכון כאשר הריצה על מצבים ב- $\sum_{states}$ מתבצעת על כל המצבים בהם האנרגיה באה ויוצאת רק מהאמבט. פקטור בולצמן או Z או F מתאים רק למקרים בהם מותר להחליף אנרגיה עם האמבט חום, אבל אסור לעשות עבודה או להחליף חלקיקים. חישבנו את Z בגז אידאלי קלאסי ורמזנו למשפט חלוקה שווה. נחזור על החישוב בזריזות ונמשיך ל"חלוקה שווה".

בגז קלאסי מתקיים $E = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}$. עבור חלקיק אחד במימד אחד. מתקיים:

$$Z_{1D,N=1} = \sum_{x,p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \tag{5}$$

p רציף ולכן אנחנו נעבור מסכימה לאינטגרציה. ניקח את צירים p, x ונחלק אותם למקטעים באורך w, l בהתאמה:



אנחנו סוכמים על p מ-$-\infty$ עד ∞ אבל מאחר שאנחנו בנפח קבוע אנחנו לוקחים את x בין $-\frac{L}{2}$ ל-$\frac{L}{2}$. לכן נקבל:

$$Z_{1D,N=1} = \sum_{states} e^{-\beta \varepsilon_{state}} = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{dx}{l} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{w} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \tag{6}$$

נשים לב כי במעבר מסכימה לאינטגרציה אנחנו כופלים בגודל האינטרוול (dp, dx) ולכן אנחנו צריכים לחלק באורך המקטעים (w, l). נפתור את האינטגרל. ביצענו החלפת משתנים ל-$y = \alpha p$ וקיבלנו (ראינו את זה באופן מפורט יותר בהרצאה הקודמת):

$$Z_{1D,N=1} = \frac{1}{h} L \left(2\pi m \tau\right)^{\frac{1}{2}}, \quad h = l \cdot w \tag{7}$$

קיבלנו כי $Z_{1D,N=1}$ תלוי בנפח (זהו הגודל L במקרה שלנו) ולכן אנחנו יכולים לשאול מהו Z עבור נפחים שונים, אבל במהלך ביצוע החישוב התייחסנו אל L כאל קבוע.

<u>כעת נחשב את Z עבור חלקיק אחד בתלת ממד:</u>

$$Z_{3D,N=1} = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \cdots \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dz e^{-\frac{\vec{p}^2}{2m\tau}}$$

<u>כעת נחשב את Z עבור N חלקיקים בתלת מימד:</u>
נזכר בסימונים:

$$dxdydz = d^3r, \quad dp_x dp_y dp_z = d^3p \tag{8}$$

ונוכל לרשום:

$$Z_{3D,N} = \frac{1}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3p_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d^3p_N \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} d^3r_1 \cdots \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} d^3r_N e^{-\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m\tau}} \tag{9}$$

ונקבל:

$$Z = Z_{3D,N} = \left(Z_{1D,N=1}\right)^{3N} \tag{10}$$

לכן מתקיים:

$$\langle\varepsilon\rangle = \tau^2 \frac{\partial}{\partial\tau} \ln\left(Z\right) = 3N\tau^2 \frac{\partial}{\partial\tau} \ln\left(Z_1\right) = \tau^2 N \frac{\partial}{\partial\tau} \ln Z_1 = \tau^2 N \frac{3}{2}\frac{1}{\tau} = \frac{3}{2}N\tau \tag{11}$$

הסכמנו שהאנרגיה שווה לאנרגיה הממוצעת ולכן:

$$u = \langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}N\tau = \frac{3}{2}Nk_BT \tag{12}$$

נשים לב כי קיבלנו שהאנרגיה שווה ל-$\frac{3}{2}Nk_BT$·(מספר דרגות החופש הריבועיות שהולכות מ-$-\infty$ עד ∞).
בנוסף ראינו:

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\tau \\ F &= -\tau N \ln Z = -\tau N\left[\ln V + \ln\left(\tau^{\frac{3}{2}}\right) + const\right] \end{aligned} \quad \Rightarrow P = \frac{\tau N}{V} \Rightarrow PV = \tau N = k_BTN \tag{13}$$

כאשר $L^3 = V$.

<u>נשים לב</u> שבנוסחה (9) לכל חלקיק יש אינדקס מה שאומר שהם מובדלים. התיקון של גיבס אומר לחלק את אינטגרל ב-$N!$ או להוסיף ל-F את $N\ln N - N$. תיקון זה לא חשוב לנו כרגע. הוא חלק מה-$const$ נופל בכל הגזירות שמעניינות אותנו פה. תיקון זה דואג ש-$F = u - \tau\sigma$ תהיה אקסטנסיבית כמו שהגדרתה דורשת.

<u>עוד נשים לב</u> שמה שאיפשר לנו לעשות את החשבון בקלות זו העובדה שאין מגבלה על האנרגיה, להבדיל מצבר המיקרו קנוני. להזכירכם בצבר המיקרו קנוני היינו צריכים לחשב נפחים של גופים רב ממדיים. זה לא מתאים לכל המילטוניאן. בקנוני למעשה לא צריך אפילו לחשב את האינטגרל, מספיקה החלפת משתנים.

משפט החלוקה השווה:
אנחנו מסתכלים על המקרה עבורו באנרגיה כל דרגות החופש ריבועיות ויכולות ללכת מ-$-\infty$ ל-∞. כלומר, אנרגיה מהצורה:

$$E = \sum_{i=1}^{f} a_i O_i^2 \tag{14}$$

כאשר:
f - מספר דרגות החופש.
O_i - דרגת החופש ה-i-ית. לכל דרגת חופש מותר ללכת מ-$-\infty$ עד ∞.
אזי במערכת מסוג זה מתקיים:

$$Z = \prod_{i=1}^{f} Z_i \tag{15}$$

למשל עבור הדוגמא של אוסצילטורים הרמוניים:

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m\omega_i^2 x_i^2}{2}$$

נסמן:

$$\begin{aligned} O_1, \ldots, O_{\frac{f}{2}} &= ..., p_i, \ldots \\ O_{\frac{f}{2}+1}, \ldots, O_f &= ..., x_i, \ldots \end{aligned} \tag{16}$$

מתקיים:

$$Z = \frac{1}{h^{f/2}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3p_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d^3p_N \int_{-\infty}^{\infty} d^3r_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d^3r_N e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m\omega_i^2 x_i^2}{2}} \tag{17}$$

כאשר אפשרנו למסות ולתדרים להיות שונים בין חלקיק לחלקיק. ולפי הסימון החדש נקבל:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{f/2}} \int_{-\infty}^{\infty} dO_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dO_{\frac{f}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dO_{\frac{f}{2}+1} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dO_f \; e^{-\beta \sum_i a_i O_i^2} = \\ &= \frac{1}{h^{f/2}} \prod_{i=1}^{f} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta a_i O_i^2} dO_i = \frac{1}{h^{f/2}} \prod_{i=1}^{f} \sqrt{\frac{\pi\tau}{a_i}} \end{aligned} \tag{18}$$

כי:

$$Z_1 = \frac{1}{h^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta a_i O_i^2} dO_i = \sqrt{\frac{\pi\tau}{h a_i}} \tag{19}$$

ואכן קיבלנו:

$$Z = \prod_{i=1}^{f} Z_i \tag{20}$$

בנוסף נחשב:

$$\Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln \left(\prod_{i=1}^{f} \sqrt{\frac{\pi\tau}{h a_i}} \right) \overset{(*)}{=} \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \sum_{i=1}^{f} \ln \left(\sqrt{\frac{\pi\tau}{h a_i}} \right) \overset{(**)}{=} \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(f \cdot \ln \left(\tau^{\frac{1}{2}} \right) \right) = \frac{1}{2} \tau f \tag{21}$$

הסבר למעבר $(*)$ - חוקי $\ln$.
הסבר למעבר $(**)$ - כל שאר האיברים נעלמים בגזירה כי אנחנו יכולים להפוך את ה-$\ln$ לסכום של ה-$\ln$ אשר לא מופיע בהם $\ln \left(\tau^{\frac{1}{2}} \right)$.
נשים לב כי באוסצילטור $f = 6N$ ובגז $f = 3N$.

פוטנציאליים תרמודינמיים:
ראינו בקורס חשמל (פיזיקה 2פ) כי יש פוטנציאל חשמלי: $\phi = \phi(x, y)$ כאשר זוהי פונקציה אשר תלויה במיקום בלבד, לא משנה באיזה דרך הגענו למיקום.
נקבל:

$$d\phi = \overbrace{\frac{\partial \phi}{\partial x}}^{=-E_x} dx + \overbrace{\frac{\partial \phi}{\partial y}}^{=-E_y} dy \tag{22}$$

מתקיים $\frac{\partial E_y}{\partial x} = \frac{\partial E_x}{\partial y}$ וכן $\overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{E} = \overrightarrow{0}$ דהיינו השדה משמר. ϕ היא פונקצית פוטנציאל אמ"מ $\frac{\partial E_x}{\partial y} = \frac{\partial E_y}{\partial x}$. זה שקול להגיד $\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial \phi}{\partial x}$. מאופן הגדרת ϕ:

$$\Delta\phi = -\int_{\overrightarrow{r}_0}^{\overrightarrow{r}} \overrightarrow{E} \cdot d\overrightarrow{l} \tag{23}$$

אם יש לנו פוטנציאל $\Leftarrow$ יש לנו שדה משמר $\Leftarrow$ $\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial \phi}{\partial x}$. וגם ההיפך נכון, כלומר אם יש לנו שדה משמר $\Leftarrow$ יש פוטנציאל.
עבור השדה המגנטי מתקיים $\overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{B} \neq \overrightarrow{0}$ ולכן לשדה המגנטי אין פוטנציאל.
בטרמו הכרנו את הפונקציות הבאות:

$$F = F(\tau, V, N)$$
$$\sigma = \sigma(u, V, N) \tag{24}$$
$$u = u(\sigma, V, N)$$

הפונקציות הנ"ל: אדיטיביות, אקסטנסיביות, והן פונקציות של משתני המערכת ללא קשר איך הכנו אותן ולכן הן פוטנציאלים. למשל לא חשוב אם קודם הכנסנו חלקיקים ואחר כך הגדלנו נפח או להפך. בפרט F הוא פוטנציאל- הוא נקבע רק לפי המצב הסופי אליו הגענו ללא תלות בדרך, בהינתן מצב המערכת אנחנו יכולים לחשב את F. אם למערכת יש פרמטר פנימי כמו מקום של קיר פנימי או מספר מומנטים מעלה, המערכת עושה אופטימיזציה למשתנה הפנימי ובוחרת לו ערך, אבל ובסופו של דבר F תהיה פונקציה של τ, V, N, עבור קומבינציה אחרת של τ, V, N, F תעשה אופטימיזציה חדשה למשתנה הפנימי. אבל ה-F בשיווי משקל לא תלויה בפרמטר הפנימי. מכיוון ש-F פוטנציאל אז באופן דומה לפוטנציאל חשמלי נכתוב (כאשר שמור על N קבוע כדי שנוכל לצייר):

$$dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N}}_{=-\sigma} d\tau + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau,N}}_{=-P} dV \tag{25}$$

מכיוון ש-u פוטנציאל נכתוב:

$$du = \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial \sigma}\right)_{V,N}}_{=\tau} d\sigma + \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{\sigma,N}}_{=-P} dV \tag{26}$$

מכיוון ש-σ פוטנציאל נכתוב:

$$d\sigma = \underbrace{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial u}\right)_{V,N}}_{=1/\tau} du + \underbrace{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{u,N}}_{=-P/\tau} dV \tag{27}$$

ואז צריך להתקיים קשר כמו לפוטנציאל חשמלי ושדה חשמלי:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial u}{\partial \sigma}\right)_V\right)_\sigma = \left(\frac{\partial}{\partial \sigma}\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_\sigma\right)_V \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_\sigma = -\left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_V} \tag{28}$$

הקשר המסומן לעיל הינו קשר מקסוול הנובע מ-u.
דוגמא נוספת:

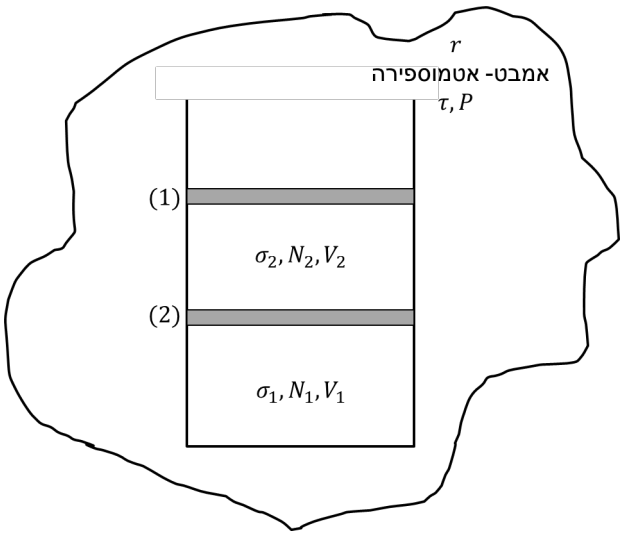
$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V\right)_\tau = \left(\frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\tau\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\tau = \left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \tag{29}$$

זה קשר מקסוול הנובע מ-F.
בדומה לשדה החשמלי:

$$\Delta F = \int_{V_0,\tau_0}^{V,\tau} -\sigma(\tau, V)\, d\tau - P(\tau, V)\, dV \tag{30}$$

בחשמל יש לנו רק פוטנציאל אחד, בטרמו יש לנו הרבה פוטנציאלים, ולכל פוטנציאל יש שדה שמקביל לו. כל פוטנציאל משמש לבעיה הרלוונטית אליו. כאשר אנחנו צמודים לאמבט חום נשתמש בפוטנציאל F, וכאשר אנחנו לא צמודים לאמבט חום ניתן להשתמש ב-σ, u.

פוטנציאל נוסף - <u>אנרגיה חופשית של גיבס</u>:
נסתכל על הבעיה:



יש לנו מיכל באטמוספירה. למיכל 2 מחיצות כאשר מחיצה (1) לא יכולה להעביר חלקיקים ומחיצה (2) יכולה להעביר חלקיקים. בנוסף, שתי המחיצות יכולות לזוז. τ, P של האטמוספירה קבועים.
האטמוספירה משמשת כאמבט חום ולחץ. היא יכולה לקחת או לתת חום ואנרגיה, אבל כאשר היא לוקחת אנרגיה זה לא משנה לה את הטמפרטורה. כמו כן היא יכולה להקטין או להגדיל את הנפח שלה אבל זה לא משנה לה את הלחץ.
לסיכום המערכת הניסיונית נמצאת בלחץ קבוע, P, וטמפרטורה קבועה, T.

במצב כזה למדנו שהמערכת תגיע לאופטימום של האנטרופיה של כל המערכת (כולל האטמוספירה). אנחנו לא רוצים להתעסק עם האטמוספירה ורוצים למצוא דרך להתרכז רק במערכת שלנו, במיכל.
נסמן u_t - אנרגיה כוללת, u_r - האנרגיה של האטמוספירה, u_1, u_2 - האנרגיה של המיכל בחלקים $1, 2$. באופן דומה נסמן גם את האנטרופיה של כל חלק במערכת הכוללת.
מתקיים:

$$u_t = u_r + u_1 + u_2 \Rightarrow du_t = du_r + du_1 + du_2 = 0 \tag{31}$$

המערכת תגיע לשיווי משקל כאשר האנטרופיה של המערכת הכוללת תגיע לאופטימום. תנאים לשיווי משקל:

$$d\sigma_t = 0 \Rightarrow d\sigma_r + d\sigma_1 + d\sigma_2 = 0 \tag{32}$$

$$dV_1 + dV_2 + dV_r = 0 \tag{33}$$

$$dN_1 + dN_2 = 0, \quad dN_r = 0 \tag{34}$$

הפעם נרשום את האנרגיה המוחלפת ע"י חלקיקים בין המערכות במפורש אבל ברור שהיא מתבטלת מ-(31) :

$$du_t = \tau_r d\sigma_r + \tau_1 d\sigma_1 + \tau_2 d\sigma_2 - P_r dV_r - P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0$$

נוסיף את $(32)\ d\sigma_r = -d\sigma_1 - d\sigma_2,\ (33)\ dV_r = -dV_1 - dV_2,\ (34)\ dN_2 = -dN_1$
ונקבל $du_t = (\tau_1 - \tau_r)\, d\sigma_1 + (\tau_2 - \tau_r)\, d\sigma_2 + (P_r - P_1)\, dV_1 + (P_r - P_2)\, dV_2 + (\mu_1 - \mu_2)\, dN_1 = 0$
כמו ב-F: הנפחים הפנימיים והאנטרופיות הפנימיות בלתי תלויות. אבל $du_t = 0$ בכל זאת.

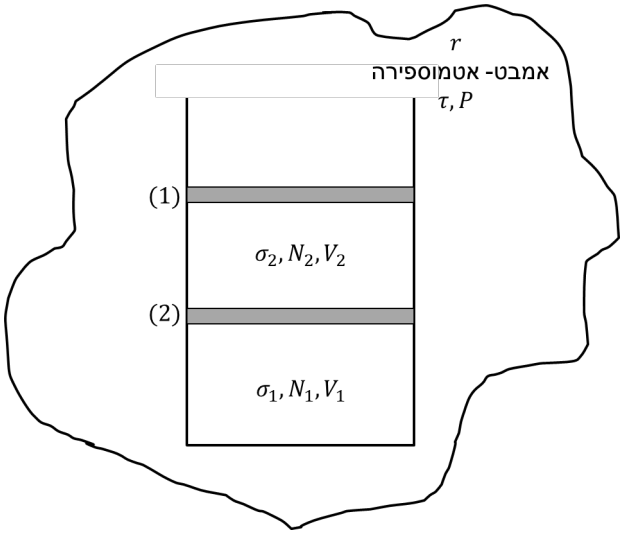
$$\tau_1 = \tau_2 = \tau_r, \quad P_1 = P_2 = P_r \tag{35}$$

$\Leftarrow$ למערכות $1, 2$ יש אותה טמפ', אותו לחץ והוא נקבע מבחוץ.
נזכר כי המטרה של התרגיל הזה היא להוציא את האמבט מהמשחק. אנחנו מחפשים פונקציה שכאשר אנחנו עובדים בטמפרטורה קבועה ולחץ קבוע נדרוש שתגיע לאופטימום על בשיווי משקל.

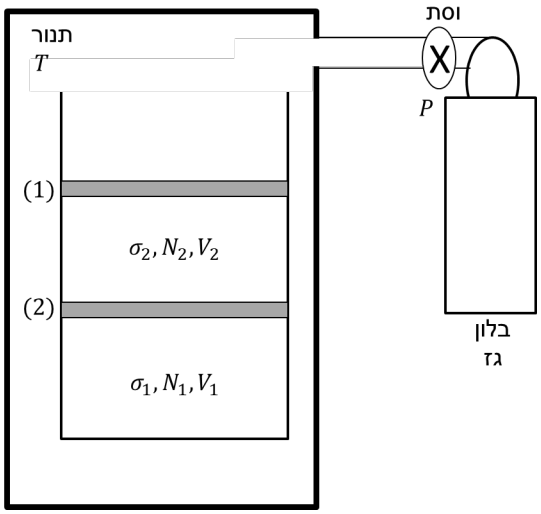
בשיעור הבא נראה כי הפונקציה הרצויה הינה $\boxed{G = u - \tau\sigma + PV}$. נשים לב כי G היא אקסטנסיבית והיא אדיטיבית, היא נקבעת ע"י דרגות החופש של המערכת, ולכן הינה פוטנציאל.

הרצאה 11 - גיבס וגדלים מדידים

חזרה:
בשיעור הקודם הסתכלנו על המערכת:



כאשר 2 המחיצות יכולות לזוז, דרך מחיצה (1) לא יכולים לעבור חלקיקים ודרך מחיצה (2) יכולים לעבור חלקיקים.
המערכת הנ"ל שקולה למערכת:



כאשר הוסת והתנור שומרים על T, P קבועים.
סימנו את האנרגיה הכוללת ב-u_t וראינו את קיום השיוויונות:

$$N = N_1 + N_2 \tag{1}$$

$$u_t = u_r + u_1 + u_2 \tag{2}$$

משימור אנרגיה קיבלנו:

$$du_r + du_1 + du_2 = 0 \tag{3}$$

מהתנאי לשיווי משקל קיבלנו:

$$d\sigma_r + d\sigma_1 + d\sigma_2 = 0 \tag{4}$$

וכן מתקיימות המשוואות:

$$dV_1 + dV_2 + dV_r = 0 \tag{5}$$

$$dN_1 + dN_2 = 0 \tag{6}$$

באופן כללי, שינוי בנפח מביא לשינוי בלחץ אבל כאשר אנחנו באטמוספירה זה לא מתקיים מכיוון שהאטמוספירה כ"כ גדולה. זה גם לא מתקיים כשיש וסת.
נציב ב-(3) את הביטוי לשינוי באנרגיה שראינו בהרצאות קודמות $(du = \tau d\sigma - PdV + \mu dN)$ ונקבל:

$$\tau_r d\sigma_r + \tau_1 d\sigma_1 + \tau_2 d\sigma_2 - P_r dV_r - P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0 \tag{7}$$

נציב את (4) בתוך השוויון הנ"ל ונקבל:

$$(\tau_1 - \tau_r)\, d\sigma_1 + (\tau_2 - \tau_r)\, d\sigma_2 + (P_r - P_1)\, dV_1 + (P_r - P_2)\, dV_2 + (\mu_1 - \mu_2)\, dN_1 = 0 \tag{8}$$

וזה יכול להתקיים רק כאשר:

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau_r \overbrace{\equiv}^{\text{סימון}} \tau, \quad P_1 = P_2 = P_r \overbrace{\equiv}^{\text{סימון}} P, \tag{9}$$

במקרה גם $\mu_1 = \mu_2$, דהיינו אנרגיות פנימיות מתקזזות.
אנחנו רוצים למצוא תנאי על המכל בשווי משקל ולקחת מהאטמוספירה רק את τ ו-P ניקרא:

$$u = u_1 + u_2 \tag{10}$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \tag{11}$$

$$V = V_1 + V_2 \tag{12}$$

ואז המשוואות מההתחלה יקבלו את הצורה:

$$\begin{aligned} &d\left(u_r + u\right) = 0 \qquad du + \tau_r d\sigma_r - P_r dV_r = 0 \\ &d\left(\sigma_r + \sigma\right) = 0 \Rightarrow \qquad (6) \quad d\sigma_r = -d\sigma \\ &d\left(V_r + V\right) = 0 \qquad\quad (7) \quad dV_r = -dV \end{aligned} \tag{13}$$

נציב את הקשרים שמצאנו במשוואה (9) ונקבל:

$$du - \tau d\sigma + PdV = 0 \tag{14}$$

נגדיר:

$$\boxed{G = u - \tau\sigma + PV}$$

ונקבל מהמשוואה הנ"ל כי עבור P, τ קבועים מתקיים $dG = 0$.
כאשר אנחנו אומרים ש-P, τ קבועים הכוונה היא לכך שהם קבועים במהלך התהליך שבו המערכת מחפשת אופטימום, זה לא אומר שהם בלתי ניתנים לשינוי באופן כללי. אנחנו יכולים לשנות את הטמפרטורה והלחץ של התנור והוסת אבל לאחר כל שינוי

הטמפרטורה ואו הלחץ, המחיצות זזות, חלקיקים עוברים דרך המחיצה או פרמטר פנימי אחר במערכת אחרת משתנה עד ש-G מגיעה לאופטימום.
דרך אחרת לחשוב על התוצאה (14) היא שאם יש פרמטר פנימי x שיכול להשתנות, למשל היחס בין מספר חלקיקים מסוג אחד לשני, המערכת (בלי אמבט) לא תקטין את האנרגיה שלה עד ש-$du/dx=0$, או תגדיל את האנטרופיה שלה עד ש-$d\sigma/dx=0$, או תשנה את הנפח $V(x)$, באופן בלתי תלוי. היא משנה את x עד ש:

$$\left(\frac{\partial u/\partial x}{\partial \sigma/\partial x}\right)_{V,N}=\left(\frac{\partial u}{\partial \sigma}\right)_{V,N}=\tau$$

$$\left(\frac{\partial u/\partial x}{\partial V/\partial x}\right)_{\sigma,N}=\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{\sigma,N}=-P$$

זה מה שכתוב ב-(14). כדי להשתמש ב-G אנחנו נרצה ש-$G=G(\tau,P,N)$, כלומר אנחנו נרצה שאחרי שהמערכת מצאה את האופטימום ושיחקה עם המשתנים הפנימיים שלה, G תקבע רק לפי τ,P,N שהם 3 משתנים טמודינמיים בלתי תלויים.

נשים לב כי אם ניקח 2 מערכות בעלות G_1,G_2 אז G_{total} יהיה הסכום שלהם, כלומר $G\Leftarrow G_{total}=G_1+G_2$ אדיטיבית והיא מקבלת מינימום בש"מ.

נציב את משוואת אוילר: $u=\tau\sigma-PV+\mu N$ בתוך $G=u-\tau\sigma+PV$ ונקבל $G=\mu N$.
מתוך הקשר הנ"ל אנחנו רואים כי כאשר אנחנו מסתכלים על מערכת בעלת פחות מ-2 סוגי חלקיקים אז אין ל-G עם מה לשחק ולכן בד"כ נעבוד עם G כאשר יש לנו מערכת בעלות יותר מסוג אחד של חלקיקים. ל-G קוראים האנרגיה החופשית של גיבס והיא פופולארית בכימיה. יש לה פונקציית חלוקה מתאימה, עליה ניתן לקרוא ב:
https://en.wikipedia.org/wiki/Isothermal\%E2\%80\%93isobaric_ensemble.
לפונקציית דמוית גיבס בטמפרטורה ושדה מגנטי קבועים יש שימושים במגנטיות ומוליכות על. אבל מכיוון שכימיה היא לא מעינינו, והקורס במצב מוצק ומוליכות על בעתידנו הרחוק, והסיבה למהפכה הקוונטית מעבר לפינה, לא נעמיק בנושאים אלו.
בנוסף, G אקסטנסיבית. ההגדרה של גודל אקסטנסיבי היא שהוא גדל פי λ כאשר אנחנו מגדילים את אחד המשתנים האקסטנסיביים, u,V,N, פי λ. כאן כאשר אנחנו מגדילים את המערכת פי λ , τ,P לא משתנים. במקרה זה כאשר אנחנו שואלים אם G אקסטנסיבי אנחנו למעשה שואלים האם מתקיים:

$$G(\tau,P,\lambda N)=\lambda G(\tau,P,N) \tag{15}$$

זה מתקיים שכן $G=\mu N$.
<u>הנגזרות השניות של G:</u>

$$G(\tau,P,N)=u(\tau,P,N)-\tau\sigma(\tau,P,N)+PV(\tau,P,N) \tag{16}$$

$$\Rightarrow dG=du-\tau d\sigma-\sigma d\tau+PdV+VdP \tag{17}$$

נציב את שימור האנרגיה: $du=\tau d\sigma-PdV+\mu dN$ ב-dG ונקבל:

$$dG=-\sigma d\tau+VdP+\mu dN \tag{18}$$

ולכן נקבל:

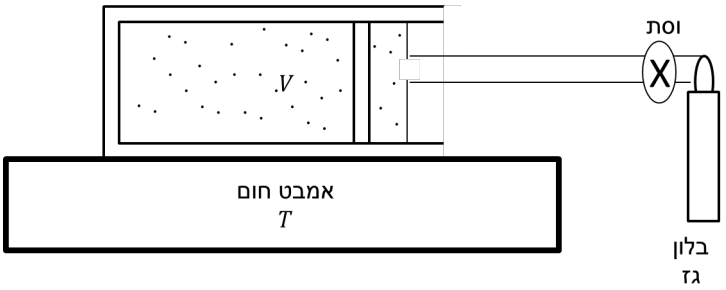
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{P,N}=-\sigma$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{\tau,N}=V\ \Rightarrow \frac{\partial^2 G}{\partial\tau\partial P}=\frac{\partial^2 G}{\partial P\partial\tau}\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_{P,N}=-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial P}\right)_{\tau,N}} \tag{19}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau,P}=\mu$$

וזהו קשר מקסוול נוסף. בתרמודינמיקה יש קשרים בין הנגזרות השניות דרך קשרי מקסוול ויש לקשרים האלה הרבה כוח.
בשונה מפוטנציאל חשמלי, u,σ לא גדלים מדידים. אבל את P,T אנחנו יכולים למדוד $\Leftarrow F,G$ שימושיים יותר מאנטרופיה.
גדלים מדידים (פונקציות תגובה):

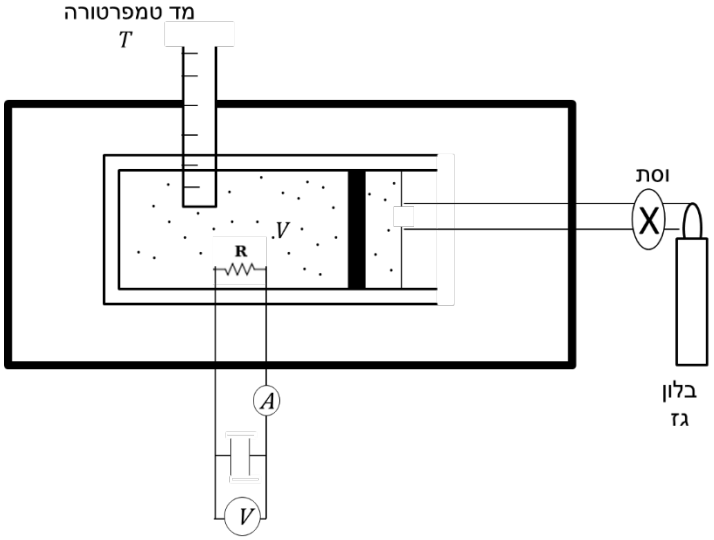
1. $\alpha\left(T,P\right)=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$ (α הוא הגודל המדיד). על מנת למדוד אותו אנחנו לוקחים בוכנה שמחוברת לבלון גז:



הוסת שומר את הלחץ קבוע, לא יוצאים חלקיקים ואנחנו משנים את הטמפרטורה ורואים כמה הנפח משתנה. אנחנו מעלים את הטמפרטורה בצעדים מאוד קטנים. זה נקרא התפשטות תרמית expantion thermal.

2. $\kappa_T\left(T,P\right)=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$. אנחנו מחזיקים את האמבט בטמפרטורה נתונה, משנים את הלחץ ורואים את הנפח משתנה. זה נקראה דחיסות איזוטרמית compressibility isotermal.

3. $C_p=\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{P,N}$, $c_p=\frac{1}{N}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{P,N}$. לוקחים מיכל עם גז ומכניסים לתרמוס בין מיכל הגז לדפנות התרמוס יש ריק. המטרה היא שחום לא יצא מהמכל עם הגז. C ניקרא קיבול חום capacity heat specific. ניתן לבצע את המדידה גם בנפח קבוע ואז השמות הם C_V ו-c_V.



הערה: ניתן להשתמש גם בנגד כמד טמפרטורה, ע"י שימוש בנגד שמשנה את ההתנגדות שלו לפי הטמפרטורה.

על הגדלים המדידים יש לחשוב באילו מישהו סיפק טבלאות או גרפים של הגדלים המדידים עבור גז מסוים.

מספקים חום ע"י זרם ומתח לנגד. החום נובע מחיכוך תנועת האלקטרונים בתוך הנגד, ושואלים פי כמה עלתה הטמפרטורה כאשר הלחץ קבוע. אנו צריכים לדעת בדיוק כמה אנרגיה סיפקנו בצורת חום מבלי שהחום יברח. בגלל זה מבודדים את המערכת. משתמשים בקשר:

$$dQ=\overbrace{\underbrace{t}_{\text{זמן}}\cdot\underbrace{V}_{\text{מתח}}\cdot\underbrace{I}_{\text{זרם}}}^{\text{אנרגיה}}$$

אנחנו טוענים שבזכות הקשרים בין הנגזרות השניות אפשר להביע גדלים לא מדידים באמצעות הגדלים המדידים הנ"ל ואז אנחנו יכולים לדעת את מה שאנחנו רוצים על הגז גם אם הוא לא אידאלי.

C_p,κ_T,α שימושיים עבור גזים לא אידאליים.
בטבלה המחזורית, בעמודה הימנית יש חומרים שהאינטראקציה שלהם חלשה, ובקרוב $V\left(r_1-r_2\right)$ לא מופיע בהמילטוניאן, אנו מצפים שהם יתנהגו כגז אידאלי בטמפרטורות גבוהות. כמה גבוהות זה גבוהות? על זה נדון בהמשך. לכל הגזים האחרים אנחנו נשתמש ב- C_p,κ_T,α.

שימוש ב- α,κ_T,C_p (גזים לא אידאלים, מסלול תרמודינמי):

ניקח N אטומים בנפח V אבל לא נתעניין בתלות ב-N. ניזכר שמתקיים:

$$\begin{matrix}\sigma=\sigma\left(u,V\right)\\ u=u\left(\sigma,V\right)\end{matrix}\Rightarrow\begin{matrix}\tau=\left(\frac{\partial u}{\partial\sigma}\right)_V\\ P=\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_\sigma\end{matrix} \tag{20}$$

עקרונית אם היינו יודעים את המשואות היסודיות היינו יכולים לקבל את $V\left(\tau,P\right)$. אנחנו לא יודעים את המשואה היסודית אז נחזה את $V\left(\tau,P\right)$ על סמך מדידות בלבד:

$$dV=\overbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\tau}^{=-V\kappa_T}dP+\overbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial\tau}\right)_P}^{=V\alpha}d\tau=-V\kappa_T\left(\tau,P\right)dP+\frac{1}{k_B}V\alpha\left(\tau,P\right)d\tau \tag{21}$$

$$\Rightarrow\int_{V_0}^{V}\frac{dV}{V}=\int_{\tau_0,P_0}^{\tau,P}\left(-\kappa_T\left(\tau,P\right),\ \frac{1}{k_B}\alpha\left(\tau,P\right)\right)\cdot\left(dP,d\tau\right) \tag{22}$$

באופן מקביל לחשמל, אנחנו יכולים ללכת בכל מסלול שנרצה בין נקודת ההתחלה לנקודת הסוף. מסלול נוח הוא למשל קווים ישרים. נקבל:

$$\boxed{\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)=\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{1}{k_B}\alpha\left(\tau',P_0\right)d\tau'-\int_{P_0}^{P}\kappa_T\left(\tau,P'\right)dP'} \tag{23}$$

$\Leftarrow$ אם יש לנו ערכים של α,κ_T אנחנו יכולים לעשות אינטגרציה נומרית ולהגיע לקשר שמכיל יחס שבין נפח, טמפרטורה ולחץ. זה המקביל למשוואה $PV=N\tau$ בגזים אידאליים עבור גזים שאינם אידאליים.

גז קוונטי:
משוואת שרדינגר במימד אחד:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=E\psi \tag{24}$$

אם אנחנו לוקחים בור אינסופי ברוחב $[0,L]$ ואנחנו מחפשים את פונקצית הגל נקבל:

$$\psi=A\sin\left(kx\right),\quad kL=n\pi,\quad n=1,2,\ldots \tag{25}$$

ראינו ש-$n\neq0$. גם לא יכול להיות $n<0$ כי אז בסינוס המינוס יוצא החוצה וזאת אותה פונקציית גל כי אנחנו במלא לא יודעים מה הוא A. הוא נקבע מדרישות נרמול.
קיבלנו:

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2n^2,\quad n=1,2,\ldots \tag{26}$$

נעבור לתלת ממד:
משוואת שרדינגר הבלתי תלויה בזמן:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi=E\psi \tag{27}$$

בגלל שאנחנו מדברים על חלקיק בקופסא תלת ממדית, אנחנו יודעים כי הפתרון חייב להתאפס בצדדי הקופסא, למעלה ומטה. אזי:

$$\psi=A\sin\left(k_xx\right)\sin\left(k_yy\right)\sin\left(k_zz\right) \tag{28}$$

פונקציית גל זאת מקיימת את משואת שרדינגר. ע"מ שיתאפס בקצוות:

$$\begin{aligned} k_x &= \left(\frac{\pi}{L}\right) n_x, \quad n_x = 1, 2, \dots \\ k_y &= \left(\frac{\pi}{L}\right) n_y, \quad n_y = 1, 2, \dots \\ k_z &= \left(\frac{\pi}{L}\right) n_z, \quad n_z = 1, 2, \dots \end{aligned} \tag{29}$$

$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \tag{30}$$

ע"י הבחירה המיוחדת של מספרי הגל, פונקציית הגל גם מקיימת את משואת שרדינגר וגם מתאפסת על כל קירות הקופסה. אנחנו רואים כי קיבלנו תוצאה שמזכירה את הבעיה של קוביות במדפים ריבועיים, עם הבדל שעבור כל חלקיק בגז צריכים למקם 3 קוביות, אחת עבור כל כיוון.
עבור הרבה חלקיקים בלי אינטראקציה ביניהם נצפה שסך כל האנרגיה של המערכת תהיה סכום האנרגיות:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \sum_{i=1}^{N} \left(\left(n_x^i\right)^2 + \left(n_y^i\right)^2 + \left(n_z^i\right)^2\right) \tag{31}$$

ניתן לראות כי האנרגיה הנ"ל מתאימה לאנרגיה שקיבלנו בבעיית המדפים הריבועיים בה עסקנו בשיעורים קודמים, רק שבמקרה זה במקום לסדר N קוביות אנחנו מסדרים $3N$ קוביות.

הרצאה 12 - גז אידאלי קוונטי

חזרה
משוואת שרדינגר:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi \tag{1}$$

קופסא תלת ממדית:
בהינתן קופסא תלת ממדית שכל צלע שלה באורך L מתקיים:

$$\psi = A\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z) \tag{2}$$

כאשר:

$$\begin{aligned} k_x &= \left(\frac{\pi}{L}\right) n_x \\ k_y &= \left(\frac{\pi}{L}\right) n_y \\ k_z &= \left(\frac{\pi}{L}\right) n_z \end{aligned} \tag{3}$$

עבור חלקיק אחד נקבל:

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right) \tag{4}$$

עבור הרבה חלקיקים בלי אינטראקציה ביניהם נצפה שסך כל האנרגיה של המערכת תהיה סכום האנרגיות:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\sum_{i=1}^{N}\left(\left(n_x^i\right)^2+\left(n_y^i\right)^2+\left(n_z^i\right)^2\right) \tag{5}$$

האנרגיה הנ"ל מתאימה לאנרגיה שקיבלנו בבעיית המדפים הריבועיים בה עסקנו בשיעורים קודמים בצבר מיקרו-קנוני, רק שבמקרה זה במקום לסדר N קוביות אנחנו מסדרים $3N$ קוביות.

כעת נסתכל על הבעיה של <u>גז קוונטי צמוד לאמבט בצבר הקנוני:</u>
המקרה הקוונטי פשוט יותר מהמקרה הקלאסי. אין לנו משתנה דמיוניים h.
נסמן:

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2, \quad \alpha^2 = \frac{\varepsilon_0}{\tau} \tag{6}$$

מאחר שראינו כי האנרגיה של חלקיק אחד הינה:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right) = \varepsilon_0\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right) \tag{7}$$

אז נקבל כי פונקציית החלוקה הינה:

$$Z_{3D,N=1} = \sum_{states} e^{-\frac{1}{\tau}\varepsilon_{state}} = \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\alpha^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha^2 n^2}\right)^3 \tag{8}$$

נשים לב כי האנרגיה לא מוגבלת ולכן לקחנו את n_x, n_y, n_z להיות מ-1 עד ∞. אם היינו מחויבים לשמור על אנרגיה קבועה (כמו בצבר המיקרו קנוני) אז כאשר היינו לוקחים את n_x להיות גדול היינו צריכים להקטין את n_y, n_z. אבל הצבר הקנוני מאפשר לנו כל אנרגיה ויותר נוח לנו לעבוד בצבר זה (ונזכור כי בגבול התרמודינמי נקבל את אותם התוצאות אם נעבוד בצבר הקנוני או המיקרו קנוני).

נשאר לנו לחשב את:

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha^2 n^2} \tag{9}$$

אנחנו רואים כי הביטוי בתוך הסכום מזכיר גאוסיאן ולכן היינו רוצים להפוך את הסכום לאינטגרל ולפתור. עד כה, כדי להבין את עקרונות הקורס, כשהפכנו סכום לאינטגרל לא היינו מספיק זהירים ועשינו זאת בקלות דעת, כעת אנחנו נראה מתי אנחנו יכולים להפוך את הסכום לאינטגרל ומה ההשלכות של זה: כאשר אנחנו הופכים סכימה לאינטגרציה אנחנו צריכים לשאול מה השגיאה? איזה גודל של טעות אנחנו עושים? מתי זה נכון ומתי זה לא? לשם כך יש את נוסחת אוילר מקלורן
https://en.wikipedia.org/wiki/Euler\%E2\%80\%93Maclaurin_formula
הנוסחה מובאת ללא הוכחה:

$$\sum_{i=1}^{N} f(i) = \int_0^N f(x)\,dx + \frac{1}{2}\left[f(N) - f(0)\right] + \frac{1}{12}\left[f'(N) - f'(0)\right] + \dots \tag{10}$$

במקרה שלנו:

$$f(n) = e^{-\alpha^2 n^2} \Rightarrow \begin{matrix} f(0) = 1 & f'(0) = 0 \\ f(\infty) = 0 & f'(\infty) = 0 \end{matrix} \tag{11}$$

ולכן, במקרה שלנו הרכיב היחיד שיישאר בנוסחה הוא $f(0)$. אנחנו שואלים מתי $f(0) \ll \int_0^\infty f(x)\,dx$?
נסתכל על האינטגרל הידוע (זהו חצי אינטגרל גאוסיאני):

$$\int_0^\infty e^{-\alpha^2 x^2} dx = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2\alpha} \tag{12}$$

אנחנו צריכים ש- $\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2\alpha} \gg 1$ ע"מ שנוכל להפוך מסכימה לאינטגרציה עם שגיאה זניחה.

$$1 \ll \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2\alpha} \Rightarrow \alpha \ll 1 \tag{13}$$

נזכר כי $\alpha = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\tau}}$ ולכן נקבל כי הדרישה היא למעשה $\varepsilon_0 \ll \tau$. מסקנה - המעבר מסכימה לאינטגרציה נכון בטמפ' גבוהות. אחרת, צריך להכניס תיקונים.

גם בגז אידאלי קלאסי ראינו כי בטמפ' נמוכות אנחנו מקבלים בעיה עם האנטרופיה ולכן גם כל מה שעשינו עד היום בעצם תקף רק בטמפ' גבוהות, בהן למערכת יש הרבה אנרגיה. בהמשך נלמד להתמודד עם טמפ' נמוכות.

נמשיך החישוב וזכור שהוא תקף רק בטמפ' גבוהות יחסית ל-ε_0.

בטמפ' גבוהות מתקיים:

$$Z_{3D,N=1} = \left(\int_0^\infty e^{-\alpha^2 x^2} dx\right)^3 = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{8\alpha^3} \propto \tau^{\frac{3}{2}} \tag{14}$$

נציב את α ונסמן $L^3 = V$ ונקבל:

$$Z_{3D,N=1} = \frac{V}{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m\tau}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{\frac{1}{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m\tau}\right)^{\frac{3}{2}}}}{\frac{1}{V}} \tag{15}$$

נסמן $n = \frac{1}{V}$ כאשר n מסמל את צפיפות החומר = מספר חלקיקים לנפח. במקרה שלנו אנחנו מסתכלים על חלקיק אחד בכל הנפח.

ונסמן $n_Q = \frac{1}{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m\tau}\right)^{\frac{3}{2}}}$ ונקבל:

$$Z_{3D,N=1} = \frac{n_Q}{n} \tag{16}$$

Z הינו גודל חסר יחידות ו-n בעל יחידות של צפיפות ולכן גם ל-n_Q יש יחידות של צפיפות. אנחנו רוצים להבין את הצפיפות n_Q.

המשמעות של n_Q:

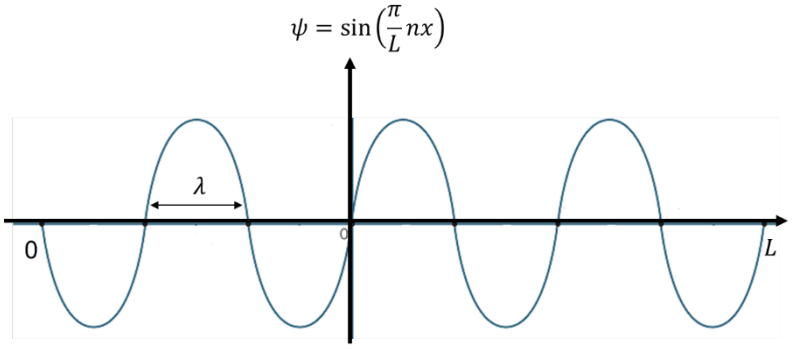
נסתכל על היחידות: סוגריים מרובעים מסמנים יחידות.

$$[k_B T] = [\tau] = \left[\frac{p^2}{m}\right] \Rightarrow [m\tau] = [p^2] \underbrace{=}_{p=\hbar k=\hbar\frac{2\pi}{\lambda}} \left[\frac{\hbar^2}{\lambda^2}\right] \tag{17}$$

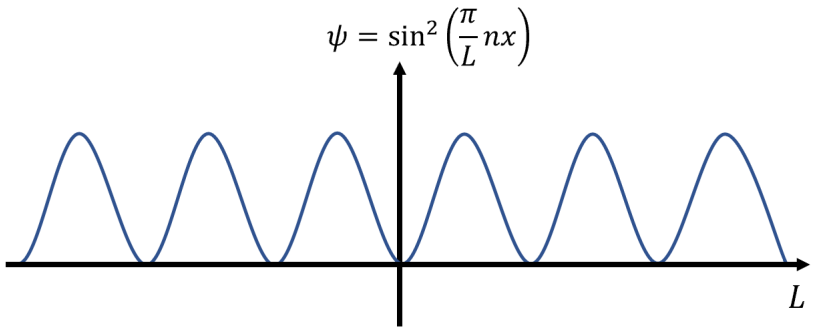
כאשר λ מייצג יחידת אורך של חלקיק בעל תנע p.

$$\Rightarrow [\lambda^2] = \left[\frac{\hbar^2}{m\tau}\right], \quad [\lambda^3] = \left[\frac{\hbar^2}{m\tau}\right]^{\frac{3}{2}} = [n_Q]^{-1} \Rightarrow [n_Q] = \left[\frac{1}{\lambda^3}\right] \tag{18}$$

אפשר לחשוב על n_Q כצפיפות עצמית: חלקיק אחד בנפח בגודל אורך הגל של החלקיק. דרך אחרת להסתכל על n_Q היא לחשוב על חלקיק בקופסא חד מימדית עם תנע/אנרגיה מסוימים. אנחנו יודעים כי נקבל שפונקציית הגל שלו הינה $\psi = \sin\left(\frac{\pi}{L}nx\right)$ כי החלקיק לא יכול לצאת מהקופסה.



ומתקיים כי הסיכוי למצוא את החלקיק:



כלומר, מצאנו כי יש לנו סיכוי למצוא את החלקיק במקטעים באורך λ, כאילו שהקופסה הגדולה בעצם בנויה מקופסאות קטנות ובכל אחת יש סיכוי סופי למצוא חלקיק. ולכן λ מייצגת את הצפיפות העצמית של החלקיק. נשים לב כי λ תלויה הפוך בטמפ'- ככל שהטמפ' גבוהה יותר כך λ קטן יותר.

נחשוב שלכל חלקיק יש נפח עצמי בגודל λ^3 ולכל חלקיק יש צפיפות עצמית. החלקיק חי בקופסא שנפחה λ^3 ולכן הצפיפות העצמית היא $\frac{1}{\lambda^3}$.

כאשר הטמפ' גבוהות, הקופסאות העצמיות קטנות, ואז גם אם נשים הרבה חלקיקים בקופסא, הם "יעלו" אחד על השני בסיכוי יותר קטן מאשר בטמפ' נמוכות. בטמפ' נמוכות, הקופסא העצמית יכולה לתפוס את כל הנפח V ולא משנה כמה מעט חלקיקים נשים בקופסא, הם עדיין יוכלו להיפגש ואז נהיה חייבים לקחת בחשבון את האינטראקציות.

באופן קוונטי, האנרגיה הממוצעת עבור חלקיק אחד הינה:

$$\langle \varepsilon \rangle_{N=1} = \tau^2 \frac{\partial \ln Z_{3D,N=1}}{\partial \tau} = \tau^2 \frac{\partial \ln \left(\tau^{\frac{3}{2}}\right)}{\partial \tau} = \frac{3}{2}\tau^2 \frac{1}{\tau} = \frac{3}{2}\tau = \frac{3}{2}k_B T \tag{19}$$

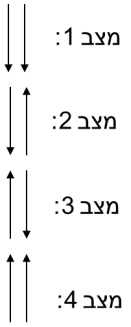
וזוהי אותה התוצאה שקיבלנו ממשפט החלוקה השווה. גילינו שלפחות לחלקיק בודד ובטמפרטורות גבוהות התמונה הקוונטית והקלאסית מתלכדות.

הערה: הנחנו שמשפט החלוקה השווה נכון עבור דרגות חופש מ-$-\infty$ עד ל-∞ ועל פניו זה נראה שדרגות החופש שלנו הן מ-0 עד ∞ כי אלו גבולות האינטגרציה שלקחנו קודם. אבל הם--ים אינם דרגות חופש. אלו שמות של ערכים עצמיים. כדי לספור דרגות חופש אנחנו צריכים להסתכל על דרגות החופש בהמילטוניאן וגם במקרה שלנו התנע כן הולך מ-$-\infty$ עד ∞.

<u>בעיה:</u>
אם מסתכלים על גלקסיה, יש בה המון כוכבים. אסטרופיזיקאים יודעים לתת לכל כוכב שם ולעקוב אחריהם. הם לא יודעים לפתור את משוואות התנועה של הכוכבים אבל הם עדיין יכולים לקרוא להם בשמות. זה מה שאנחנו עשינו כשרשמנו:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \tag{20}$$

נתנו שם לכל חלקיק. במערכת קוונטית לחלקיק לא יכול להיות שם מכיוון שלמשל בקופסא עם כמה חלקיקים אנחנו לא יכולים לעקוב אחרי כל חלקיק. כל מה שאנחנו יודעים על החלקיקים זה הסיכוי שחלקיק יהיה במקום כזה או אחר ולכן אם אני פותח את הקופסא ומוצא חלקיק כלשהו במקום מסוים, אני לא יכול לדעת האם אני מסתכל על חלקיק 1 שההסתברות שלו להיות במיקום זה הייתה P_1 או שזה חלקיק 2 שההסתברות שלו להיות במקום זה היא P_2. זאת דרך טבעית להסביר את "התיקון של גיבס". חלקיקים, שלא כמו כוכבים, אינם מובדלים. התיקון של גיבס במערכת קוונטית דורש זהירות. נסתכל על בעיה של 2 מומנטים:

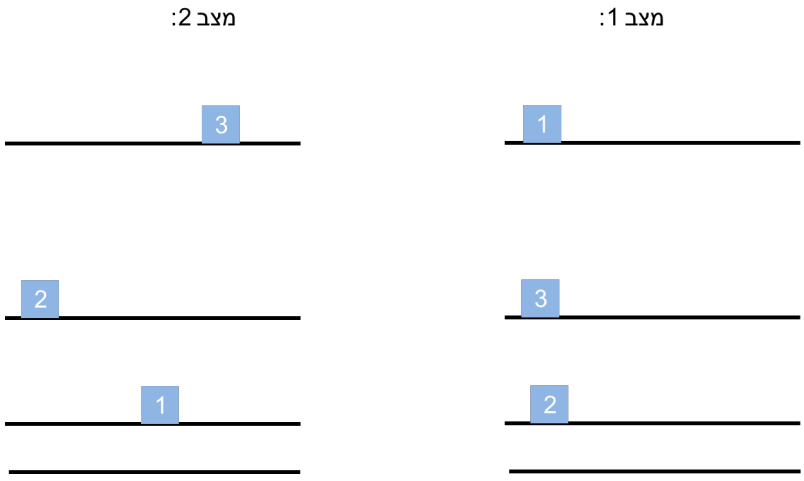


אז יש 4 מצבים כפי שמתואר בתמונה. לפי גיבס מצבים $2,3$ צריכים להיות אותו מצב (נשים לב שהם באותה אנרגיה). השאלה היא האם אנחנו רוצים להבדיל ביניהם? התשובה של גיבס היא שלא. גיבס גם אמר שעלינו לקחת:

$$Z_N = \frac{(Z_1)^N}{N!} \tag{21}$$

בגלל שאנחנו נמצאים בטמפ' גבוהות עם הרבה אנרגיה אז אנחנו מניחים שזה תיקון בסדר. אבל נשים לב כי בדוגמה הנ"ל של המערכת עם 2 מומנטים חלוקה ב-$N! = 2$ זה לא תיקון נכון כי ירדנו מ-4 ל-3 מצבים ולא ל-2 מצבים.

אם אנחנו מסתכלים על בעיית המדפים אזי התיקון הנ"ל נכון רק כאשר הסיכוי למצוא 2 חלקיקים על אותו מדף הוא מאוד נמוך. למשל, במקרה של 3 חלקיקים, יש רק 3 אפשרויות של חלקיק בודד על מדף 1 ושני חלקיקים על מדף 2. חלוקה ב-$N!$ זה יותר מדי. רק כאשר הסיטואציה היא כמו בציור



ואנו רוצים להתייחס לצד ימין וצד שמאל כאל אותו מצב, אז צריך לחלק ב-!3.

לסיכום, התיקון של גיבס אינו מושלם, הוא נכון בקרוב של מערכת עם טמפרטורה גבוהה (או עם הרבה אנרגיה) כך שפיזור הקוביות על המדפים דליל ואין הרבה מיקרים של שתי קוביות או יותר על אותו מדף.

מה המשמעות של זה?
נחשב אנרגיה ממוצעת של N חלקיקים: $Z_N = \frac{(Z_{3D,N=1})^N}{N!}$

$$\langle \varepsilon \rangle_N = \tau^2 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \tau} = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(N \ln Z_{3D,N=1} - \ln(N!) \right) = \frac{3}{2} N\tau \tag{22}$$

$\Leftarrow$ לתיקון של גיבס אין השפעה על האנרגיה הממוצעת.
ננסה לראות אם יש לזה השפעה על הלחץ:

$$F = -\tau \ln Z_N = -\tau N \ln Z_{3D,N=1} + \tau \ln(N!) \tag{23}$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau,N} = \tau N \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{3D,N=1} = \frac{\tau N}{V} \Rightarrow PV = \tau N = N k_B T \tag{24}$$

$\Leftarrow$ לתיקון של גיבס אין השפעה גם על הלחץ.
סה"כ, התיקון של גיבס לא משנה את משוואות המצב (23) ו-(24) אבל נותן ביטוי נכון לאנטרופיה.
נבדוק אנטרופיה $F = -\tau \ln Z$:

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} = N \ln Z_{3D,N=1} + \tau N \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z_{3D,N=1} - \ln(N!) \tag{25}$$

$$\overbrace{=}^{\text{קירוב סטרלינג}} N \ln Z_{3D,N=1} + \tau N \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z_{3D,N=1} - N \ln N + N = N \ln Z_{3D,N=1} + \tau N \frac{3}{2} \frac{1}{\tau} - N \ln N + N = \tag{26}$$
$$= N \left(\ln Z_{3D,N=1} + \frac{3}{2} - \ln N + 1 \right) = N \left(\ln \left(\frac{Z_{3D,N=1}}{N} \right) + \frac{5}{2} \right) = N \left(\ln \left(\frac{n_Q}{n} \right) + \frac{5}{2} \right)$$

כאשר במקרה זה n הפך ל-$\frac{N}{V}$ (במקום $\frac{1}{V}$ שהגדרנו קודם).
$\Leftarrow$ התיקון של גיבס נתן את $\ln N$.
$\Leftarrow$ האנטרופיה תלויה ביחס בין הצפיפות העצמית של חלקיק בודד לבין הצפיפות של כל החלקיקים בבעיה.
כאשר:

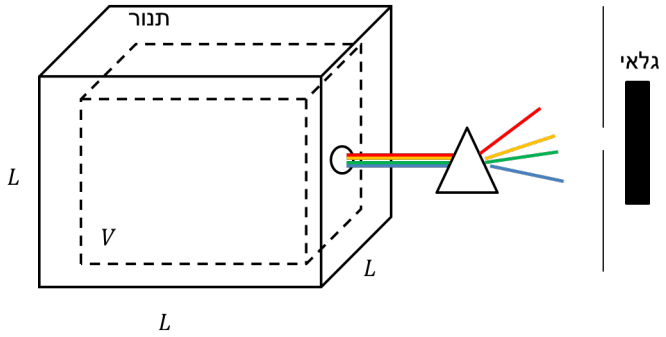
$$\lambda^3 \ll V/N$$

"גודל החלקיק" או הקופסה בה החלקיק חי, קטנה מהמרחק בין חלקיקי. במקרה זה אין אינטראקציות. זה שקול לדרישה.

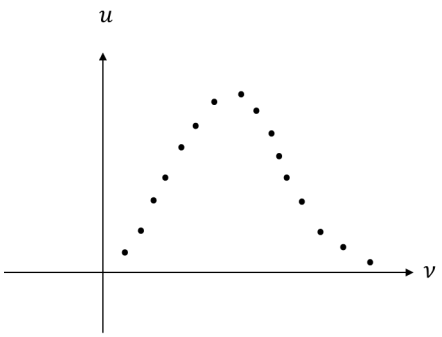
$$n_Q = 1/\lambda^3 \gg N/V = n$$

וזה קורה בטמפרטורה גבוהה ומספר חלקיקים נמוך. לכן גם גזים לא אצילים מתנהגים כגז אידאלי בטמפרטורות גבוהות וצפיפות נמוכה. בגבול ההפוך נצפה לתופעות מעניינות.

קרינת גוף שחור:
לוקחים תנור אטום ועושים בו חור. מעלים את התנור לטמפ' T ויוצא אור מהחור. באופן כללי, אם מסתכלים על משהו חם יוצא ממנו אור. השאלה שאבותינו שאלו היא למה? מה המקור של האור?
לוקחים מנסרה ושמים מול האור והאור מתפרק לתדרים. אנחנו יכולים לקחת אור בתדר מסוים, לשים כוס מים ולראות אם הם מתחממים. מתוך כך אנחנו יכולים לדעת כמה הספק יש בכל תדר.



אנחנו יכולים לעשות גרף של כמות האנרגיה שיוצאת בכל אחד מהתדרים ליחידת זמן. זה ניקרא מדידת הספקטרום של האור. ואז לשנות את הטמפ' ולחזור על מדידת הספקטרום.



במשך הרבה זמן לא הצליחו להבין את הספקטרום. משוואות מקסוול היו ידועות, אז מה חסר? פלאנק ניחש פתרון והוליד את המהפכה הקוונטית.