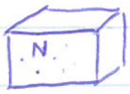
מכניקה סטטיסטית - תרגול 2

מצב מיקרוסקופי:
(דוגמא - גז אידיאלי ב-3d)



$$\vec{q}_i = (x_i, y_i, z_i)$$
$$\vec{p}_i = (p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i})$$

$$\Psi(t) = \begin{pmatrix} \vec{q}_1(t) \\ \vdots \\ \vec{q}_N(t) \\ \vec{p}_1(t) \\ \vdots \\ \vec{p}_N(t) \end{pmatrix} \leftarrow 6N$$

דרגות חופש

$\vec{q}_i, \vec{p}_i$ משתנים בזמן בהתאם למשוואות המילטון:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} \\[2ex] \dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases}$$

לא כל ערכי $\Psi(t)$ אפשריים, למשל במערכת סגורה צריך להתקיים $H[\Psi] = E$ קבוע

הנחה: קיימים מצבי שיווי משקל, בהם המערכת מאופיינת ע"י המשתנים המאקרוסקופיים:
U (אנרגיה פנימית), V (נפח), N (מספר חלקיקים)
כאשר מניחים למערכת, לאחר מספיק זמן (הנקרא זמן רלקסציה) היא תגיע
לשיווי משקל תרמודינאמי.
מצב ש"מ תרמודינאמי הוא 1. בלתי תלוי בזמן (מאקרוסקופית, "כלום לא קורה")
2. בלתי תלוי בהיסטוריה

מצב מאקרוסקופי: P, T, U, N, V
(לחץ, טמפרטורה, אנרגיה פנימית, חלקיקים, נפח)

מבחינים בין גדלים אינטנסיביים ואקסטנסיביים:
גודל אקסטנסיבי - פרופורציוני ל-N: U, V, S, N
אינטנסיבי - בלתי תלוי ב-N: T, P, ρ

$$\underbrace{\boxed{\begin{matrix} U,V,N \\ P,T \end{matrix}}\ \boxed{\begin{matrix} U,V,N \\ P,T \end{matrix}}}_{2U,\ 2V,\ 2N,\ T,P}$$

איך יודעים אם מערכת היא בש"מ תרמודינאמי?
* יודעים שהיא לא אם
- תכונותיה תלויות בהיסטוריה (למשל תכונות זכוכית תלויות בקצב הקירור ובמאפיינים נוספים של תהליך הייצור)
- היא לא מתוארת ע"י התרמודינמיקה (יש סתירה בין תוצאות של תרמודינמיקה למאפייני המערכת)
* מערכת היא בש"מ אם היא מתוארת ע"י התרמודינמיקה

התרמודינמיקה מאפשרת לקבוע את המצב המאקרוסקופי הת"ד אליו תגיע מערכת
סגורה לאחר הסרת אילוץ במערכת מורכבת

$\uparrow$

U,N,V קבועים

זאת באמצעות **הפוסטולטים**:

* קיימת פונקציה של המשתנים האקסטנסיביים $S(U,N,V) \equiv$ אנטרופיה
שמקסימלית בש"מ.

כאשר מסירים אילוץ במערכת, S נהיית מקסימלית (תחת האילוצים הקיימים)

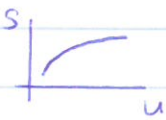
* אדטיביות: $$S = \sum_{\underset{\text{תת-מערכות}}{\alpha}} S^{(\alpha)} \iff S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U,V,N)$$

$\Leftarrow$ S אקסטנסיבית: $$S(U,V,N) = N S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right)$$

* S רציפה וגזירה

S פונקציה עולה של U: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0$

* $S = 0 \implies T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = 0$ (חוק נרנסט)

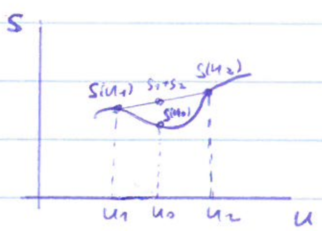


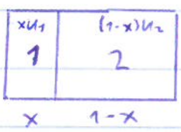
ממקסימליות ואדטיביות S נובע: S פונקציה קעורה

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \le 0$$

הוכחה: נניח בשלילה שזה לא נכון. אז יש קטע שבו $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} > 0$.

נבחר U_1, U_2 בקטע זה.





נבנה מערכת מ-2 תת מערכות

(שלא עוברת ביניהן אנרגיה):

לאחת אנרגיה xU_1 ולשניה $(1-x)U_2$ כש $0<x<1$

האנרגיה הכוללת של המערכת: $U_0 = xU_1 + (1-x)U_2$

$S(NU) = N S(U)$

אנטרופית המערכת: $$S_1 + S_2 = S(xU_1) + S((1-x)U_2) = xS(U_1) + (1-x)S(U_2)$$

כעת נסיר את המחיצה נקבל מערכת עם אנרגיה U_0 $\Leftarrow$ אנטרופיה $S(U_0)$

אבל: $$\underbrace{xS(U_1) + (1-x)S(U_2)}_{\text{אנטרופיה לפני הסרת המחיצה}} > \underbrace{S(U_0)}_{\text{אנטרופיה לאחר הסרת המחיצה}}$$

בסתירה למקסימליות האנטרופיה.

מהפונקציה $S(U,V,N)$ ניתן לחשב כל תכונה תרמודינמית

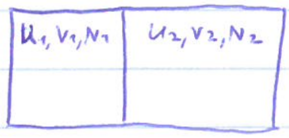
פיסיקה סטטיסטית: $S(U,V,N) = k_B \ln \Omega(U,V,N)$

- מקיים אדיטיביות

באמצעות הפוסטולטים ניתן להראות ש-

* כאשר 2 מערכות יכולות להחליף אנרגיה, $\frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_2}$
* כאשר בנוסף הן יכולות להחליף גם נפחים (בוכנה שזזה):

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{P_2}{T_2}$$



<u>האנטרופיה של גז אידיאלי ב 3d:</u> $S = Nk_B\left[\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m U}{3Nh^2}\right)^{3/2}\right) + \frac{5}{2}\right]$

h - קבוע פלנק, m - מסת חלקיק

נקבל ממנה מספר תכונות שימושיות

1. $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = Nk_B \cdot \frac{3}{2}\frac{1}{U} \Rightarrow \boxed{U = \frac{3}{2}Nk_BT}$

בהתאם <u>לעיקרון החלוקה השווה</u>: בטמפרטורה T, האנרגיה הממוצעת של כל דרגת חופש ריבועית היא $\frac{1}{2}k_BT$

x דרגת חופש ריבועית אם: $H = cx^2 + \dots$

לגז אידיאלי של N חלקיקים $H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$

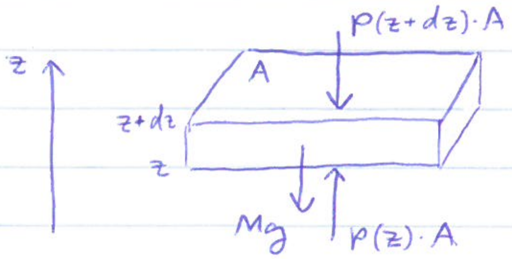
2. $\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = Nk_B \cdot \frac{1}{V} \Rightarrow \boxed{PV = Nk_BT}$

חוק הגזים האידיאליים

זוהי דוגמא למשוואת מצב.

שימוש במשוואת המצב של גז אידיאלי -

<u>חישוב הלחץ באטמוספרה</u>



פרוסה דקה של אוויר:

A - שטח הפרוסה

dz - גובה הפרוסה

צפיפות מסה = $\rho = \frac{\text{מסה}}{\text{נפח}}$ $\qquad M = \rho \cdot A\,dz$

שיווי משקל מכני: $0 = F_{total} = p(z)A - p(z+dz)A - \rho \cdot A\,dz \cdot g$

$$\Rightarrow \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{p(z+dz)-p(z)}{dz} = -\rho g = -\frac{mg}{k_BT}p$$

חוק הגזים האידיאליים: $pV = Nk_BT \Rightarrow p = \frac{N}{V}k_BT = \frac{\rho}{m}k_BT$

m = מסת חלקיק $\qquad \rho = m\frac{N}{V}$

$$\Rightarrow \rho = \frac{mp}{k_BT}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{mg}{k_BT}p}$$ המשוואה הברומטרית

נניח שהטמפרטורה קבועה - לא תלויה בגובה z - אז פתרון המשוואה:

$$p(z) = p(0)\,e^{-\frac{mgz}{k_BT}}$$

$$\Rightarrow \rho(z) = \frac{m}{k_BT}p(z) = \frac{m}{k_BT}p(0)\,e^{-\frac{mgz}{k_BT}} = \rho(0)\,e^{-\frac{mgz}{k_BT}}$$

מכאן נוכל להעריך את לחץ האוויר בפסגת האוורסט $(z = 8850\,m)$

נניח: בגובה פני הים הלחץ הוא $p(0) = 1\,atm$

$$\frac{k_BT}{mg} \approx 8500\,m \Leftarrow \begin{cases} T = 280\,K \\ m = \frac{0.028}{N_A}\,kg \end{cases}$$ מכיון שהאוויר מורכב ברובו מחנקן -

$$\Rightarrow p(z = 8850m) \approx 0.35\ atm$$