הצבר המיקרוקנוני וגזים אידאליים

אמיר בר

17 באפריל 2013

1 מבוא

ראיתם בשעור שכאשר מאפשרים לשתי מערכות מיקרוקנוניות להחליף אנרגיה, המערכת המורכבת משתי המערכות המקוריות מגיעה לשיווי משקל כאשר מתקיים התנאי

$$\frac{1}{T_1} \equiv \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2} \equiv \frac{1}{T_2} \tag{1}$$

ולכן האנטרופיה כפי שהוגדרה בצבר המיקרוקנוני תואמת את חוק האפס של התרמודינמיקה. בתרגול זה נגזור את תנאי שיווי המשקל במקרה שהמערכות יכולות לבצע עבודה מכנית אחת על השניה, כלומר להחליף נפחים. לפי חוקי התרמודינמיקה, אנחנו מצפים ששיווי המשקל כאשר הנפח יכול להשתנות מושג כאשר הלחצים שווים. המטרה בתרגול היא לראות כיצד תנאי זה עולה מהתמונה של הפיסיקה הסטטיסטית בצבר המיקרוקנוני.

2 לחץ בצבר המיקרוקנוני

נניח שמערכת מיקרוקנונית עם אנרגיה E, N חלקיקים ונפח V מחולקת על ידי מחיצה מבודדת לשתי תת מערכות מיקרוקנוניות (מכיוון שכל אחת מהן בנפרד מבודדת) עם אנרגיה, מספר חלקיקים ונפחE_1, N_1, V_1 ו $E_2 = E - E_1$, $N_2 = N - N_1$, $V_2 = V - V_1$ בהתאמה. לכל אחת מתת המערכות מספר מצבים נתון $\Omega_i\left(E_i,V_i,N_i\right)$ כאשר $i=1,2$, ומספר המצבים של המערכת השלמה הוא לכן

$$\Omega\left(E,V,N\right) = \Omega_1\left(E_1,V_1,N_1\right)\Omega_2\left(E-E_1,V-V_1,N-N_1\right)$$

מכיוון שהאנטרופיה מוגדרת על ידי $S\left(N,V,E\right) = k_B \log\left[\Omega\left(N,V,E\right)\right]$ עבור המערכת השלמה כמו גם לתת המערכות, האנטרופיה מקיימת

$$S\left(E,V,N\right) = S_1\left(E_1,V_1,N_1\right) + S_2\left(E-E_1,V-V_1,N-N_1\right)$$

2.1 שיווי משקל תרמי

אם מניחים כעת שהמחיצה יכולה להעביר אנרגיה, מספר המצבים של המערכת השלמה גדל והוא מחושב כ

$$\begin{aligned}\Omega\left(E,V,N\right) &= \int dE_1 \Omega_1\left(E_1,V_1,N_1\right)\Omega_2\left(E-E_1,V-V_1,N-N_1\right)\\ &= \int dE_1 \exp\left[\frac{S_1\left(E_1,V_1,N_1\right)+S_2\left(E-E_1,V-V_1,N-N_1\right)}{k_B}\right]\end{aligned}$$

כמו שכבר ראיתם, מכיוון שהאנטרופיות הן אקסטנסיביות ומספר החלקיקים גדול, התרומה העיקרית לאינטגרל ניתנת על ידי E_1^* הממקסם את האינטגרנד, כלומר ניתן על ידי התנאי

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_1}\right)_{N_2,V_2} \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2} \end{aligned}$$

ומכאן מתקבל התנאי (1)

2.2 שיווי משקל תרמי ומכני

כעת, נניח שאנו מאפשרים למחיצה גם לזוז (וגם להעביר אנרגיה, אבל לא חלקיקים) כך שהנפח V_1 איננו נתון אלא נקבע (בשיווי משקל) לפי תנאי מקסימום האנטרופיה. כיצד יקבע אם כן הערך V_1? לפי חוקי התרמודינמיקה אנו מצפים כי הלחצים בשתי תת המערכות ישתוו. כיצד ניתן לראות זאת מהפיסיקה הסטטיסטית? מספר המצבים של המערכת השלמה נתון על ידי

$$\begin{aligned} \Omega(E,V,N) &= \int dV_1 dE_1 \Omega_1(E_1,V_1,N_1)\,\Omega_2(E-E_1,V-V_1,N-N_1) \\ &= \int dV_1 \exp\left[\frac{S_1(E_1^*,V_1,N_1)+S_2(E-E_1^*,V-V_1,N-N_1)}{k_B}\right] \end{aligned}$$

כאשר E_1^* נקבע לפי תנאי (1) ולכן $T_1=T_2$. כמו קודם, גם עכשיו התרומה העיקרית לאינטגרל תבוא מהמקסימום של האינטגרנד, ולכן הערך של V_1 הכי מסתבר, אותו נסמן ב V_1^*, ניתן על ידי התנאי

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{N_1,E_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_1}\right)_{N_2,E_2} \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{N_1,E_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{N_2,E_2} \end{aligned}$$

ולכן

$$\frac{P_1}{T_1} \equiv \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{N_1,E_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{N_2,E_2} \equiv \frac{P_2}{T_2} \tag{2}$$

ומכיוון ש $T_1=T_2$ ניתן להסיק שהלחצים של שתי המערכות משתווים.

3 לחץ בגז אידאלי

הסעיף הקודם היה כללי ונכון לכל מערכת מיקרוקנונית עם אינטראקציות קצרות טווח. כדי לקבל תחושה טובה יותר של השיטה, נראה בסעיף זה את השיוויון בדוגמה קונקרטית בה ניתן לחשב הכל - גז אידאלי.

נניח שהמערכת המיקרוקנונית מהסעיף הקודם היא גז אידאלי, כלומר - נדמיין קופסה בנפח V עם N חלקיקים בעלי מסה m המהווים גז אידאלי, כאשר האנרגיה הכוללת היא E, והקופסה מחולקת לשניים על ידי מחיצה כך שישנם N_1 חלקיקים בצד ימין ו$N_2=N-N_1$ בצד שמאל. בנוסף נניח שהמחיצה יכולה להעביר אנרגיה ולזוז, אבל לא להעביר חלקיקים. מטרתנו היא לחשב את הנפח והאנרגיה של כל אחד מחלקי הקופסה. לצורך כך נניח שבצד ימין יש אנרגיה E_1 ונפח V_1 ונראה מה הם הערכים בשיווי משקל. ראשית נחזור על חישוב האנטרופיה של גז אידיאלי, עם מספר דגשים שיסייעו בתרגיל.

3.1 אנטרופיה של גז אידאלי

כזכור, ההמילטוניאן של גז אידאלי עם N חלקיקים בעלי מסה m ותנעים $\{\mathbf{p}_i\}_{i=1}^N$(ההדגשה מציינת ש $\mathbf{p}$ הוא וקטור) הוא

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\left\Vert \mathbf{p}_i\right\Vert ^2}{2m}$$

ואז מספר המצבים ניתן על ידי

$$\Omega\left(E,V,N\right)=\frac{1}{h^{3N}N!}\int_{H<E}dp^{3N}dq^{3N}$$

במקום לחשב אינטגרל זה ישירות, אפשר ראשית להחליף משתנה $\mathbf{P}_i=\frac{\mathbf{p}_i}{\sqrt{2m}}$ כך שהאנרגיה במשתנים החדשים היא פשוט

$$H=\sum_{i=1}^{N}\left\Vert \mathbf{P}_i\right\Vert ^2$$

כדי לבצע את חילוף משתנה באינטגרל נשים לב ש $dP_{i,k}=\frac{dp_{i,k}}{\sqrt{2m}}$ כאשר $k=x,y,z$. לכן במשתנים החדשים

$$\begin{aligned}\Omega\left(E,V,N\right) & = & \frac{\left(\sqrt{2m}\right)^{3N}}{h^{3N}N!}\int_{H<E}dP^{3N}dq^{3N}\\ & = & \frac{\left(\sqrt{2m}\right)^{3N}V^N}{h^{3N}N!}\int_{H<E}dP^{3N}\\ & = & \frac{\left(\sqrt{2m}\right)^{3N}V^N}{h^{3N}N!}\times\frac{\pi^{3N/2}\left(\sqrt{E}\right)^{3N}}{\Gamma\left(3N/2+1\right)}\end{aligned}$$

קיבלנו את התוצאה שכבר ראיתם בכיתה, אבל בשיטה קצת שונה - עם חילוף משתנה באינטגרל הרב מימדי. באופן כללי, כאשר מבצעים חילוף משתנים באינטגרל רב מימדי יש לכפול ביעקוביאן של חילוף המשתנים, אולם במקרה זה היעקוביאן ניתן על ידי מכפלה פשוטה (מטריצת היעקוביאן פרופורציונית למטריצת היחידה). כדי לחשב את האנטרופיה נשתמש בקרוב סטירלינג, הנכון גם עבור פונקציית גאמה:

$$\begin{aligned}S\left(E,V,N\right) & = & k_B\log\left[\Omega\left(E,V,N\right)\right]\\ & = & k_BN\left(\frac{3}{2}\log\left[\frac{2\pi mE}{hN}\right]+\log\left[\frac{V}{N}\right]+\frac{5}{2}\right)+O(1)\end{aligned}\qquad(3)$$

3.2 שיווי משקל במערכת המחולקת

עכשיו נחזור למערכת המחולקת לשתי תתי מערכות. הביטוי (3) נכון לשתי תתי המערכות כמו גם למערכת השלמה, מכיוון שהמחיצה אינה מהווה למעשה אילוץ (כל מצב שיכול להיות ממומש בלי המחיצה יכול להיות ממומש עם המחיצה). נחשב בעזרת ביטויים (2,1) את ערכי שיווי המשקל E_1^* ו V_1^*.

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}=\frac{3k_BN_1}{2E_1}$$

וכנ"ל לתת מערכת השנייה, ולכן

$$\begin{aligned}
\frac{3k_B N_1}{2E_1^*} &= \frac{3k_B\left(N-N_1\right)}{2\left(E-E_1^*\right)} \Rightarrow \\
N_1\left(E-E_1^*\right) &= \left(N-N_1\right)E_1^* \Rightarrow \\
E_1^* &= \frac{N_1}{N}E
\end{aligned}$$

ובאותה צורה מחושב גם הנפח

$$\begin{aligned}
\frac{\partial S_1}{\partial V_1} &= \frac{k_B N_1}{V_1} \Rightarrow \\
\frac{k_B N_1}{V_1^*} &= \frac{k_B\left(N-N_1\right)}{\left(V-V_1^*\right)} \Rightarrow \\
V_1^* &= \frac{N_1}{N}V
\end{aligned}$$

לבסוף, נראה שערכים אלה באמת מתאימים לשיווי משקל של גז אידאלי בלי מחיצה, כלומר נראה ש $I \equiv$ $S_1\left(E_1^*, V_1^*, N_1\right)+S_1\left(E-E_1^*, V-V_1^*, N-N_1\right)$ שווה ל $S\left(E,V,N\right)$

$$\begin{aligned}
I &= k_B N_1\left(\frac{3}{2}\log\left[\frac{2\pi m E_1^*}{hN_1}\right]+\log\left[\frac{V_1^*}{N_1}\right]+\frac{5}{2}\right) \\
&\quad +k_B\left(N-N_1\right)\left(\frac{3}{2}\log\left[\frac{2\pi m\left(E-E_1^*\right)}{h\left(N-N_1\right)}\right]+\log\left[\frac{V-V_1^*}{N-N_1}\right]+\frac{5}{2}\right) \\
&= \frac{5}{2}k_B N+k_B N_1\left(\frac{3}{2}\log\left[\frac{2\pi m E}{hN}\right]+\log\left[\frac{V}{N}\right]\right) \\
&\quad +k_B\left(N-N_1\right)\left(\frac{3}{2}\log\left[\frac{2\pi m E}{hN}\right]+\log\left[\frac{V}{N}\right]\right) \\
&= k_B N\left(\frac{3}{2}\log\left[\frac{2\pi m E}{hN}\right]+\log\left[\frac{V}{N}\right]+\frac{5}{2}\right)
\end{aligned}$$

כמצופה.