

# הצבר המיקרוקנוני

16.4.15

## 1 הצבר המיקרוקנוני

מערכות מיקרוקנוניות הן מערכות סגורות, בהן האנרגיה  $E$ , הנפח  $V$  ומספר החלקיקים  $N$  קבועים. במערכות כאלה, ההסתברות למצוא את המערכת בכל מצב מיקרוסקופי אפשרי (כלומר מצב עם אנרגיה  $E$ ) שווה. כלומר, ההסתברות למצוא את המערכת במצב מיקרוסקופי ספציפי עם אנרגיה  $E$  שווה ל- $\frac{1}{\Omega(E)}$ . נשים לב ש- $\ln$  היא פונקציה עולה, ולכן מקסימום אנטרופיה משמעו מקסימום של מספר המצבים  $\Omega$ . כלומר, המצב של שיווי משקל תרמודינמי, בו האנטרופיה מקסימלית, הוא המצב שבו מספר המצבים המיקרוסקופיים של המערכת הוא הגדול ביותר - זהו המצב הסביר ביותר למצוא בו את המערכת.

### פתרון בעיות בצבר המיקרוקנוני:

1. מחשבים את מספר המצבים המיקרוסקופיים  $\Omega(E, V, N)$ .

2. מחשבים את האנטרופיה  $S(E, V, N) = k_B \log \Omega(E, V, N)$  - היא מקסימלית בשיווי משקל תרמודינמי. כאשר מסירים אילוץ במערכת, כלומר מאפשרים לאחד הפרמטרים שקודם לכן היו קבועים להשתנות, נמצא את מצב שיווי המשקל החדש של המערכת באמצעות הדרישה שהאנטרופיה מקסימלית ביחס לפרמטר החופשי.

3. מהאנטרופיה ניתן לחשב את התכונות התרמודינמיות של המערכת, למשל ניתן לקבל משוואות מצב באמצעות זהויות כגון:

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

## 2 האנטרופיה של גז אידיאלי

עבור גז אידיאלי של  $N$  חלקיקים בעלי מסה  $m$  המצויים במיכל בנפח  $V$ , עם אנרגיה כוללת  $E$ , נחשב את מספר המצבים המיקרוסקופיים  $\Omega(E, V, N)$ .  
ההמילטוניאן של גז אידיאלי עם  $N$  חלקיקים בעלי מסה  $m$  ותנעים  $\{\mathbf{p}_i\}_{i=1}^N$  (ההדגשה מציינת ש  $\mathbf{p}$  הוא וקטור) הוא

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

ואז מספר המצבים ניתן על ידי

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H=E} d^{3N} p d^{3N} q \stackrel{(1)}{\approx} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H < E} dp^{3N} dq^{3N}$$

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

$$H = \sum_{i=1}^N \|\mathbf{P}_i\|^2$$

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

$$\begin{aligned} \Omega(E, V, N) &\stackrel{(2)}{=} \frac{(\sqrt{2m})^{3N}}{h^{3N} N!} \int_{H=\sum_{i=1}^{3N} P_i^2 < E} dP^{3N} \underbrace{\int dq^{3N}}_{=V^N} \\ &= \frac{(\sqrt{2m})^{3N} V^N}{h^{3N} N!} \int_{H=\sum_{i=1}^{3N} P_i^2 < E} dP^{3N} \\ &\stackrel{(3)}{=} \frac{(\sqrt{2m})^{3N} V^N}{h^{3N} N!} \times \frac{\pi^{3N/2} (\sqrt{E})^{3N}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \\ &= \frac{(2\pi m E)^{3N/2} V^N}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2 + 1)} \end{aligned}$$

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). הסבר למעברים הממוספרים בחישוב:

(1): קיבלנו שמספר מצבי התנע הוא נפח של כדור  $3N$  מימדי ברדיוס  $\sim \sqrt{E}$ . נראה כעת שעבור כדור  $n$  מימדי, כאשר  $n$  גדול נפח קליפה ברדיוס  $R$  ועובי  $\epsilon$  שווה לנפח הכדור כולו: נפח כדור  $n$  מימדי ברדיוס  $R$ :

$$V_n(R) = C_n R^n$$

נפח כדור  $n$  מימדי ברדיוס  $R - \epsilon$ :

$$V_n(R - \epsilon) = C_n (R - \epsilon)^n$$

נסתכל על נפח הקליפה שרדיוסה החיצוני  $R$  ועוביה  $\epsilon$  חלקי נפח הכדור ברדיוס  $R$ :

$$\frac{V_n(R) - V_n(R - \epsilon)}{V_n(R)} = \frac{R^n - (R - \epsilon)^n}{R^n} = 1 - \left(1 - \frac{\epsilon}{R}\right)^n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1$$

בגבול של  $n$  גדול המנה שואפת ל-1, כלומר הנפחים שווים. מכאן שמספר המצבים במרחב הפאזה בעלי אנרגיה בתחום  $[E, E - \Delta]$  שווה בקירוב, מכיוון ש- $N$  גדול, למספר המצבים בעלי אנרגיה קטנה מ- $E$ .

(2): אנרגית המערכת אינה תלויה במיקומי החלקיקים, לכן לכל חלקיק אפשרי כל מיקום בתוך המיכל, והאינטגרל על מיקומו של חלקיק בודד הוא:  $\int_V d^3q = V$ . האינטגרל על כל המיקומים הוא מכפלה של  $N$

אינטגרלים כאלה, מכיוון שמיקומי החלקיקים אינם תלויים אחד בשני (שימו לב שהתנעים כן תלויים אחד בשני, מכיוון שאנרגית המערכת, שהיא פונקציה שלהם, קבועה ושווה ל- $E$ ). לכן חישוב האינטגרל עליהם שונה). לכן  $\int d^{3N}q = \left( \int_V d^3q \right)^N = V^N$

(3): אי השוויון  $\sum_{i=1}^{3N} P_i^2 < E$  מגדיר כדור  $3N$  מימדי ברדיוס  $\sqrt{E}$ . לכן האינטגרל  $\int_{H=\sum_{i=1}^{3N} P_i^2 < E} dP^{3N}$  שווה

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/2} R^n}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)} \cdot R$$

לנפח כדור כזה. כדי לחשבו השתמשנו בנוסחה לנפח כדור  $n$  מימדי ברדיוס  $R$

כדי לחשב את האנטרופיה של המערכת נציב בהגדרת האנטרופיה את  $\Omega$  שחישבנו, ונשתמש בקירוב סטירלינג הנכון גם עבור פונקציית גאמה (נשתמש ב:  $\log N! \approx N \log N - N$ ,  $\log \Gamma(\frac{3N}{2} + 1) \approx \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}$ ,  $N > 1$ )

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \log \Omega(E, V, N) \\ &= k_B N \left( \frac{3}{2} \log \left[ \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right] + \log \left[ \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

## 2.1 שיווי משקל תרמודינאמי במערכת מחולקת

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

$$\frac{1}{T_1} \equiv \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \equiv \frac{1}{T_2} \quad (2)$$

כאשר בנוסף מאפשרים לשתי המערכות לבצע עבודה מכנית אחת על השנייה, כלומר להחליף נפחים, מתקיים גם התנאי

$$\frac{P_1}{T_1} \equiv \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, E_2} \equiv \frac{P_2}{T_2} \quad (3)$$

ולכן במקרה זה משתווים הטמפרטורות והלחצים של שתי המערכות  $(T_1 = T_2, P_1 = P_2)$ .

## 2.2 שיווי משקל תרמודינאמי במערכת מחולקת של גז אידיאלי

נדון במערכת של גז אידיאלי המחולקת לשתי תתי מערכות המופרדות ע"י מחיצה שיכולה להעביר אנרגיה ונפח (כלומר יכולה לזוז). נסמן את האנרגיה, הנפח ומספר החלקיקים של תת המערכת הראשונה ב- $E_1, V_1$  ו- $N_1$  בהתאמה, ובאופן דומה עבור המערכת השנייה נסמן ב- $E_2, V_2$  ו- $N_2$ . הביטוי (1) 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 (3,2) את ערכי שיווי המשקל  $E_1^*$  ו  $V_1^*$ .

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{3k_B N_1}{2E_1}$$

וכנ"ל לתת מערכת השנייה, ולכן

$$\begin{aligned} \frac{3k_B N_1}{2E_1^*} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{E_1^*} &= \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2^*=E-E_1^*} = \frac{3k_B (N - N_1)}{2(E - E_1^*)} \\ \Rightarrow N_1 (E - E_1^*) &= (N - N_1) E_1^* \\ \Rightarrow E_1^* &= \frac{N_1}{N} E \end{aligned}$$

ובאותה צורה מחושב גם הנפח

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1}{\partial V_1} &= \frac{k_B N_1}{V_1} \\ \Rightarrow \frac{k_B N_1}{V_1^*} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \Big|_{V_1^*} &= \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \Big|_{V_2^*=V-V_1^*} = \frac{k_B (N - N_1)}{(V - V_1^*)} \\ \Rightarrow V_1^* &= \frac{N_1}{N} V \end{aligned}$$

לבסוף, נראה שערכים אלה באמת מתאימים לשיווי משקל של גז אידאלי בלי מחיצה, כלומר נראה ש  $I \equiv S(E, V, N) = S_1(E_1^*, V_1^*, N_1) + S_2(E - E_1^*, V - V_1^*, N - N_1)$

$$\begin{aligned} I &= k_B N_1 \left( \frac{3}{2} \log \left[ \frac{4\pi m E_1^*}{3h^2 N_1} \right] + \log \left[ \frac{V_1^*}{N_1} \right] + \frac{5}{2} \right) \\ &\quad + k_B (N - N_1) \left( \frac{3}{2} \log \left[ \frac{4\pi m (E - E_1^*)}{3h^2 (N - N_1)} \right] + \log \left[ \frac{V - V_1^*}{N - N_1} \right] + \frac{5}{2} \right) \\ &= \frac{5}{2} k_B N + k_B N_1 \left( \frac{3}{2} \log \left[ \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right] + \log \left[ \frac{V}{N} \right] \right) \\ &\quad + k_B (N - N_1) \left( \frac{3}{2} \log \left[ \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right] + \log \left[ \frac{V}{N} \right] \right) \\ &= k_B N \left( \frac{3}{2} \log \left[ \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right] + \log \left[ \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} \right) \end{aligned}$$

כמצופה.

### 3 מערכת שני מצבים בצבר המיקרוקנוני

נתונה מערכת של  $N$  חלקיקים ברי הבחנה הקבועים במקום (אין להם אנרגיה קינטית). לכל חלקיק יש 2 מצבים אפשריים: מצב 0 שבו לחלקיק אנרגיה 0, ומצב 1 שבו אנרגיה  $\epsilon$ . נחקור את המערכת בצבר המיקרוקנוני. לשם כך נרצה לדעת מהי אנטרופיית המערכת באנרגיה  $E$ .

כאשר המערכת באנרגיה  $E$ , מספר החלקיקים במצב 1 הוא  $N_1 = \frac{E}{\epsilon}$ .

מספר המצבים של המערכת באנרגיה  $E$  הוא מספר הדרכים השונות לבחור את  $N_1$  החלקיקים שבמצב 1 מתוך  $N$  החלקיקים:

$$\Omega(E, N) = \binom{N}{N_1} = \binom{N}{\frac{E}{\epsilon}}$$

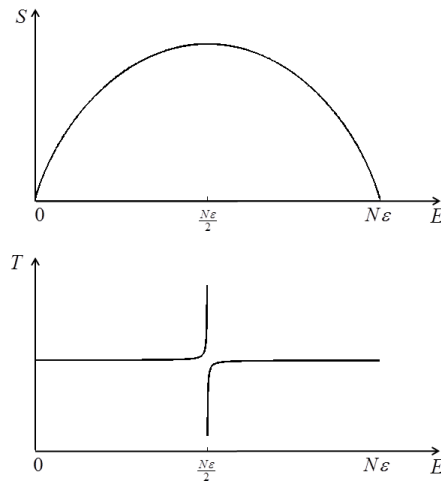
לכן האנטרופיה היא:

$$S(E, N) = k_B \log \Omega(E, N) \underset{N \gg 1}{=} k_B \left[ N \log N - \frac{E}{\epsilon} \log \frac{E}{\epsilon} - \left( N - \frac{E}{\epsilon} \right) \log \left( N - \frac{E}{\epsilon} \right) \right]$$

מכאן ניתן לקבל את הטמפרטורה::

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B}{\epsilon} \log \left( \frac{N\epsilon}{E} - 1 \right)$$

האנטרופיה והטמפרטורה של המערכת כפונקציה של האנרגיה:



מהי הטמפרטורה של המערכת עבור ערכים שונים של האנרגיה?

| $T$       | $\frac{1}{T}$ | $E$                     |
|-----------|---------------|-------------------------|
| 0         | $\infty$      | 0                       |
| $\infty$  | $0^+$         | $\frac{N\epsilon^-}{2}$ |
| $-\infty$ | $0^-$         | $\frac{N\epsilon^+}{2}$ |
| 0         | $-\infty$     | $N\epsilon$             |

(הכוונה בסימון  $x^+$  היא לערך השואף ל- $x$  מימין, ובאופן דומה  $x^-$  מסמן שאיפה משמאל) כאשר המערכת נמצאת ברמת היסוד  $E = 0$ , כלומר כל החלקיקים נמצאים ברמת האנרגיה הנמוכה, הטמפרטורה של המערכת היא 0.

כאשר מגדילים את אנרגיית המערכת עד שחצי מהחלקיקים נמצאים ברמת האנרגיה הנמוכה וחצי בגבוהה ולמערכת אנרגיה  $E = \frac{N\epsilon}{2}$ , טמפרטורת המערכת שואפת ל- $\infty$ .  
 כאשר  $E > \frac{N\epsilon}{2}$ , מתקיים  $-\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} < 0$  - טמפרטורת המערכת שלילית, בסתירה לפוסטולט. משמעות הדבר היא שעבור אנרגיות בתחום זה, הגדלת האנרגיה גורמת להקטנת מספר המצבים האפשריים ולכן להקטנת האנטרופיה. זה קורה מכיוון שאנרגיית המערכת חסומה - היא יכולה לקבל ערך מקסימלי של  $N\epsilon$  כאשר כל החלקיקים ברמה 1. במציאות, האנרגיה אינה חסומה מלמעלה מכיוון שהאנרגיה הקינטית אינה חסומה מלמעלה. טמפרטורה שלילית היא "חמה" יותר מטמפרטורה חיובית - כאשר מצמידים (כלומר, מאפשרים לאנרגיה לעבור) מערכת עם טמפרטורה שלילית למערכת עם טמפרטורה חיובית, חום יעבור מהמערכת עם הטמפרטורה השלילית לזו עם הטמפרטורה החיובית.