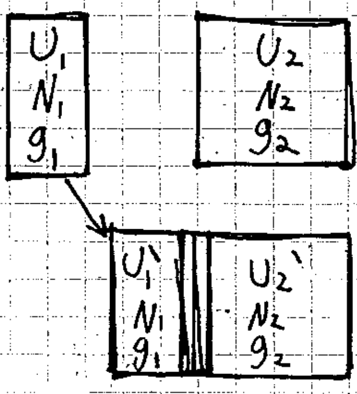
פיסיקה תרמית - תרגול 3

מגע תרמי ושיווי משקל תרמי בין מערכות

שבוע שעבר קיבלנו על פונקציית הכפלויות של מגנט עם N ספינים וספין שורי $2s = N_\uparrow - N_\downarrow$:
$$g(N,s) = g(N,0)\, e^{-\frac{2s^2}{N}}$$

הקשר למערכות פיזיקליות נובע מכך שהמצב המאקרוסקופי ע מאפיין אנרגיה למערכת. למעשה, הרבה יותר שימושי להגדיר את הפונקציה g במונחי אנרגיה. למשל הבה נשים את המגנטים שלנו בשדה מגנטי חיצוני $\vec{B}$, אזי האנרגיה תהיה: $U = -2s\cdot \vec{m}\cdot \vec{B}$, כאשר $\vec{m}$ הוא המומנט המגנטי של ספין בודד, והגדרנו את המצב בו ספין מכוון במקביל לשדה B כמצב עם אנרגיה נמוכה יותר (פאראמגנט לעומת קיו-מגנט)

נדון כעת בשתי מערכות נפרדות כאלו, אשר לכל אחת מהן אנרגיה משלה, ונשאל מה קורה כאשר הן מובאות במגע תרמי, המאפשר לאנרגיה לזרום ממערכת אחת לשניה. אנחנו דורשים שימור אנרגיה כללית, אבל מאפשרים מעבר של אנרגיה בין המערכות.



$$U_1' + U_2' = U_1 + U_2$$

N_1, N_2 לא השתנו. בשלב הזה אנחנו עוד לא מאפשרים מעבר חלקיקים בין המערכות

מה קובע איך תתחלק האנרגיה בין המערכות? האם היא זורמת מהמערכת עם אנרגיה גבוהה למערכת עם אנרגיה נמוכה? **לא!**

לדוגמא, ניקח 2 קופסאות המכילות גז, אשר לכל אחת מהן

יש בקיום אותה אנרגיה. קופסה אחת מכילה מעט חלקיקים מאוד אנרגטיים והשנייה מכילה הרבה חלקיקים פחות אנרגטיים. אם נביא את המערכות הללו למגע תרמי (למשל, ע"י כך שנאפשר לחלקיקים להתנגש אחד בשני וכך להעביר אנרגיה קינטית מאחד לשני, אבל תוך שמירת הצירכון של מאיזון מערכת הם התחילו), האנרגיה הכוללת תישמר אך האנרגיה במע' עם מעט חלקיקים תרד והאנרגיה במערכת עם הרבה חלקיקים תעלה.

אנחנו נראה שהתשובה הכללית לשאלה זו מובילה להגדרת הטמפרטורה.

את האנרגיה הכללית, ניתן לחלק בין המערכות בהרבה דרכים. החלוקה המסתברת ביותר היא זו שעבורה מספר המיקרו-מצבים האפשריים הוא הגבוה ביותר. פונקציית הכפליות של המערכת הכוללת היא:

$$g(N,S)=\sum_{S_1} g_1(N_1,S_1)\cdot g_2(N_2,S-S_1)$$

כאשר

$$S=S_1+S_2$$
$$N=N_1+N_2$$

נתבונן באיבר אחד מתוך הסכום הנ"ל:

$$\boxed{g_1(S_1)\cdot g_2(S-S_1)}=g_1(0)\cdot g_2(0)\cdot e^{-\frac{2S_1^2}{N_1}}\cdot e^{-\frac{2S_2^2}{N_2}}=\boxed{g_1(0)g_2(0)\,e^{-\frac{2S_1^2}{N_1}}\,e^{-\frac{2(S-S_1)^2}{N_1}}}$$

מכפלה זו תהיה מקסימלית עבור ערך כלשהו של S_1; אותו נסמן ע"י $\bar{S}_1$. על מנת למצוא אותו, נרצה למקסם את הביטוי הנ"ל. לשם כך, נעבוד עם log של הביטוי הנ"ל, שכן log היא פונק' מונוטונית ולכן אם ל-$F(x)$ יש אקסטרמום, כך גם ל-$\log(F(x))$ באותה נקודה. לכן נמצא את הביטוי

$$\log(g_1(0))+\log(g_2(0))-\frac{2S_1^2}{N_1}-\frac{2(S-S_1)^2}{N_2}$$

נגזור לפי S_1 ונשווה לאפס:

$$-\frac{4\bar{S}_1}{N_1}+\frac{4(S-\bar{S}_1)}{N_2}=0$$

$$\boxed{\frac{\bar{S}_1}{N_1}=\frac{S-\bar{S}_1}{N_2}=\frac{\bar{S}_2}{N_2}}$$

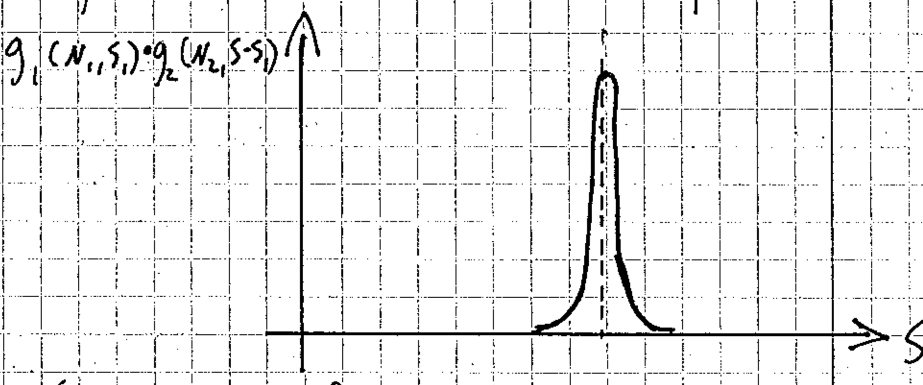
קל לוודא שנקודה זו אכן מהווה מקסימום וכאן שמתקיים

$$\frac{\bar{S}_1}{N_1}=\frac{\bar{S}_2}{N_2}=\frac{S}{N}$$

$$\boxed{\frac{S}{N}} = \frac{S_1+S_2}{N} = \frac{S_1}{N_1}\cdot\frac{N_1}{N}+\frac{S_2}{N_2}\cdot\frac{N_2}{N} = \frac{S_1}{N_1}\left(\frac{N_1}{N}+\frac{N_2}{N}\right) = \boxed{\frac{S_1}{N_1}}$$

קיבלנו בסה"כ שהמכפלה הנ"ל מקסימלית כאשר <u>הספין פר חלקיק</u> (השקול <u>לאנרגיה פר חלקיק</u>) משתווה בין המערכות.

אם המערכות מכילות מספר גדול של חלקיקים, המקסימום הנ"ל יהיה <u>חד מאוד</u> סביב הערך המסתבר ביותר $\bar{S}_1$, ורק מספר קטן יחסית של קונפיגורציות ישלטו בתכונות המערכת המשולבת. ערך זה יאפיין את המערכת בשיווי משקל תרמי והפלוקטואציות סביבו תהיינה מאוד קטנות.



נציב את הערכים שקיבלנו חזרה בביטוי המקורי, ונקבל:

$$\boxed{\{g_1\cdot g_2\}_{max}} = g_1(\bar{S}_1)\cdot g_2(S-\bar{S}_1) = \boxed{g_1(0)\cdot g_2(0)\cdot e^{-\frac{2S^2}{N}}}$$

$$e^{-\frac{2\bar{S}_1^2}{N_1}}\cdot e^{-\frac{2\bar{S}_2^2}{N_2}} = e^{-2S_1\cdot\frac{S_1}{N_1}-2S_2\cdot\frac{S_2}{N_2}} = e^{-2\frac{S}{N}(S_1+S_2)} = e^{-\frac{2S^2}{N}}$$

כדי לחקור את חדות פונקציית הכפלויות, נניח שהמערכת סוטה במעט מהמצב המסתבר ביותר, כלומר כעת $S_1=\bar{S}_1+\delta$, $S_2=\bar{S}_2-\delta$.

נחשב את מספר המצבים השונים עבורם המע' תהיה עם ספינים שונים כ־δ:

$$g_1(N_1,\bar{S}_1+\delta)\,g_2(N_2,\bar{S}_2-\delta)=$$

$$=g_1(N_1,0)\,e^{-\frac{2\bar{S}_1^2}{N_1}}\cdot g_2(N_2,0)\,e^{-\frac{2\bar{S}_2^2}{N_2}}\cdot e^{-\frac{4\bar{S}_1\delta}{N_1}-\frac{2\delta^2}{N_1}+\frac{4\bar{S}_2\delta}{N_2}-\frac{2\delta^2}{N_2}}$$

נשתמש בכך ש: $\frac{S_1}{N_1}=\frac{S_2}{N_2}$ ונקבל

$$\boxed{g_1(N_1,\bar{s}_1+\delta)\cdot g_2(N_2,\bar{s}-\delta)=\{g_1\cdot g_2\}_{max}\, e^{-\frac{2\delta^2}{N_1}} e^{-\frac{2\delta^2}{N_2}} = g_1(N_1,\bar{s}_1)\, g_2(N_2,\bar{s}_2)\cdot \exp\left[-\frac{2\delta^2}{N_1}-\frac{2\delta^2}{N_2}\right]}$$

נקח כדוגמא את הערכים הבאים:

$$N_1=N_2=10^{22}\equiv N$$

$$\delta=10^{12} \Rightarrow \frac{\delta}{N_1}=10^{-10}$$

$$\Rightarrow g_1(N_1,\bar{s}_1+\delta)\, g_2(N_2,\bar{s}_2-\delta)=\{g_1\cdot g_2\}_{max}\cdot e^{-400} \approx \boxed{10^{-174}\{g_1,g_2\}_{max}}$$

כלומר, עבור סטייה יחסית מסדר גודל של 10^{-10}, הירידה במספר המצבים ביחס למספר המצבים של המצב המאקרוסקופי הסביר ביותר, היא בפקטור 10^{-174}.

מה המשמעות של המספרים הללו?

תרגיל: מה ההסתברות שהסטייה היחסית כפי שנמצאה בדוגמה הנ"ל תהיה לפחות 10^{-10}?

פתרון:

נמצא קודם את מספר המצבים עבור מערכת שסטייתה היא 10^{-10} מהמצב המסתבר ביותר שלה. כדי למצוא את מספר המצבים עבור הסטייה בגודל מערך זה, נבצע אינטגרציה על הביטוי שקיבלנו:

$$\int_{10^{12}}^{\frac{1}{2}10^{22}}\{g_1\cdot g_2\}_{max}\, e^{-\frac{2\delta^2}{N_1}-\frac{2\delta^2}{N_2}}\,d\delta \approx \int_{10^{12}}^{\infty}\{g_1 g_2\}_{max}\, e^{-\frac{2\delta^2}{N_1}}\, e^{-\frac{2\delta^2}{N_2}}\,d\delta$$

$$\underset{(N_1=N_2)}{=}\{g_1\cdot g_2\}_{max}\int_{10^{12}}^{\infty} e^{-\frac{4\delta^2}{N}}\,d\delta = \sqrt{\frac{N}{4}}\,\{g_1\cdot g_2\}_{max}\int_{10^{12}\sqrt{\frac{4}{N}}}^{\infty} e^{-t^2}\,dt$$

$$\delta=t\sqrt{\frac{N}{4}}$$

נשתמש בקירוב $2xe^{x^2}\int_x^{\infty}e^{-t^2}dt \approx 1,\ x\gg 1$ ונקבל:

$$\sqrt{\frac{N}{4}}\{g_1\cdot g_2\}_{max}\int_{10^{12}\sqrt{\frac{4}{N}}}^{\infty}e^{-t^2}dt=\boxed{\sqrt{\frac{N}{4}}\,\{g_1\cdot g_2\}_{max}\cdot\frac{1}{2\times 10^{12}\sqrt{\frac{4}{N}}\,e^{\left[10^{12}\cdot\sqrt{\frac{4}{N}}\right]^2}}}$$

אם נציב מספרים ($N=10^{22}$) נקבל כי מספר המצבים עם סטייה יחסית הגדולה מ־ 10^{-10}, הוא מספר גדול של 10^{-165} ממספר המצבים סביב הערך הסביר ביותר.
המשמעות של זה היא שניתן להזניח את כל שאר האיברים בטור בביטוי עבור $g(N,s)$ ולשמור רק את זה המקסימלי אשר שולט בתכונות המערכת בשיווי משקל תרמי.

ההכללה כעת מ״קית:

אם נתונות 2 מערכות במגע תרמי וסה״כ אנרגיה קבועה, אזי הכפליות של המערכת המשולבת, ולכן גם ההסתברות למצוא את המערכת במצב מסויים נשלט ע״י האיבר הגדול ביותר בסכום:

$$g(N,U)=\sum_{U_1} g_1(N_1,U_1)\cdot g_2(N_2,U_2) \simeq g_1(N_1,\bar{U}_1)\, g_2(N_2,U-\bar{U}_1)$$

נגזור את 2 האגפים לפי $\bar{U}_1$ ונשווה לאפס, שכן $g(N,U)$ הנ״ל הוא מקסימלי לפי כל המשתנים אלו:

$$\frac{\partial g}{\partial U_1}=\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\cdot g_2+g_1\cdot\frac{\partial g_2}{\partial U_1}=\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\cdot g_2-g_1\cdot\frac{\partial g_2}{\partial U_2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{g_1}\cdot\frac{\partial g_1}{\partial U_1}=\frac{1}{g_2}\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \qquad (dU_1=-dU_2)$$

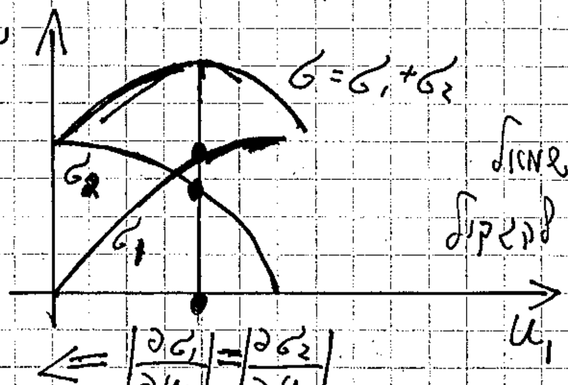
$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1}=\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2}}$$

לזכור — שכל הנגזרות הללו הן חלקיות, ומתבצעות כאשר מספר החלקיקים הוא קבוע.

איך מקשרים תיאור סטטיסטי-מיקרוסקופי זה לתרמודינמיקה קלאסית? ~~[illegible]~~ האבחנה היומיומית שלנו היא שאם מאפשרים למערכות להחליף אנרגיה ביניהן, אז הטמפרטורה שלהן משתווה, וכן שאנרגיה זורמת מה״חם״ ל״קר״.

נגדיר $\sigma = \ln(g)$ ונקבל שיש שיווי משקל כאשר

$$\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} = \frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} = -\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_1}$$



אם התחלנו ממצב שבו $\left|\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_1}\right| < \left|\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right|$, כלומר משמאל לנק' שיווי המשקל, נצטרך להגדיל את U_1, כלומר אנרגיה תעבור ממערכת 2 למע' 1.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial U_1} = 0 \Longleftarrow \left|\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right| = \left|\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_1}\right|$$

אם התחלנו מימין לשיווי משקל, כאשר $\left|\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_1}\right| > \left|\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right|$

אז נצטרך להקטין את U_1

$\Leftarrow$ אנרגיה תעבור ממע' 1 למע' 2

$\Leftarrow$ באופן כללי, אנרגיה זורמת ממערכת עם $\frac{\partial \sigma}{\partial U}$ נמוך למערכת עם $\frac{\partial \sigma}{\partial U}$ גבוה!

$\Leftarrow$ נגדיר את הטמפרטורה הסטטיסטית להיות:

$$\boxed{\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_N}$$

מספר חלקיקים קבוע

אם הטמפרטורה גבוהה, $\frac{1}{\tau}$ נמוך, $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_N$ נמוך. יש כבר כל כך הרבה אנרגיה למערכת (בגלל הטמפ' הגבוהה) שלשנות בקצת את U לא משנה את מספר המצבים האפשריים.

אם הטמפ' נמוכה, $\frac{1}{\tau}$ גבוה, $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_N$ גבוה. בטמפ' נמוכה, המערכת רגועה, ואין לה הרבה פלוקטואציות מסביב למצב שיווי משקל מוצק. כל שינוי של האנרגיה הכוללת תשנה את מצב שיווי המשקל קצת וכך גם את מספר המצבים האפשריים.

שימו לב שבהגדרה הנ"ל ל-τ יש יחידות של אנרגיה.

על מנת להתאים ליחידות של טמפרטורה, מגדירים

$$\tau = K_B \cdot T \quad , \quad [K_B] = \frac{erg}{°K} \Rightarrow [T] = °K$$

קבוע בולצמן $K_B \simeq 1.38\times 10^{-16} \frac{erg}{°K}$

$$\boxed{S \equiv K_B \cdot \sigma = K_B \ln(g)}$$ אנטרופיה

תרגיל:

נתונה מערכת של פרומגנט כמו בתרגול שעבר. מניחים אותה בשדה מגנטי חיצוני B ובמגע תרמי לסביבה בטמפ' T. מה יהיה הספין השיורי הממוצע שמקבל $\langle s \rangle$?

פתרון:

מפונקציית הריבוי שחישבנו, אנחנו יודעים:

$$\sigma = \ln(g(N,s)) = \ln(g(N,0)) - \frac{2s^2}{N}$$

האנרגיה היא $\boxed{U = -(2s)\cdot m \cdot B}$ ($m \equiv$ קיטוב מגנטי פר חלקיק. לכל ספין מקביל ל-B יש אנרגיה $-m\cdot B$ ולכל ספין אנטי-מקביל יש אנרגיה $+mB$).

לכן:

$$\sigma = \ln(g(N,0)) - \frac{U^2}{2m^2B^2N}$$

האנרגיה הממוצעת:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\tau / K_B} = K_B \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_N = -\frac{\langle U \rangle \cdot K_B}{m^2 B^2 N}$$

$$\Downarrow$$

$$\langle U \rangle = -\frac{m^2B^2N}{K_B \cdot T} = -2\langle s \rangle \cdot m \cdot B$$

$$\Downarrow$$

העודף-ספין חלקי מספר החלקיקים.

$$\boxed{\frac{2\langle s \rangle}{N} = \frac{mB}{K_B T}}$$

$\Downarrow$ ספין פר-חלקיק

mB – אנרגיה מגנטית אופיינית

$K_B T$ – אנרגיה תרמית אופיינית

(1) כאשר $mB \ll K_B T$, השדה המגנטי החיצוני נהיה לא חשוב. הטמפרטורה היא גבוהה ושולטת במערכת. המערכת היא אפקטיבית זהה למערכת עם N ספינים שמסתדרים אקראית, כמו שפתרנו בשבוע שעבר, ולכן $\langle s \rangle \simeq 0$

(2) כאשר $mB \gg k_BT$, אז הטמפ' נמוכה והשדה המגנטי החיצוני שולט במערכת. לכן, $\langle s \rangle \gg 1$, כי זה מאוד משתלם אנרגטית למערכת להסתדר במקביל לשדה החיצוני.

<u>הערה</u>: הביטוי שהשתמשנו בו לפונקצ"ית הכפליות g וגם לאנטרופיה S (טכנית האנטרופיה בלי k_B) הוא תקף רק כאשר הספין הכולל s קטן יחסית. זה נובע מקירובי סטירלינג שעשינו בפיתוח משבוע שעבר. במקרה שבו $k_BT \ll mB$, ולכן s יכול להיות גדול, נצטרך טיפול עדין יותר, וזה יהיה בהמשך.