פיזיקה תרמית - תרגול 6

I חוקי התרמודינמיקה

חוק האפס: טרנזיטיביות של שיווי משקל:

אם 2 מערכות נמצאות בשיווי משקל תרמי עם מערכת שלישית, אזי הן גם בשיווי משקל אחת עם השנייה.
צורת ניסוח נוספת היא ששתי מערכות מגיעות לשיווי משקל תרמי ביניהן כאשר הן משוות טמפרטורות (זוהי הגדרת הטמפרטורה). ואז זה ברור שאם $T_1=T_2$ וגם $T_2=T_3$ אזי $T_1=T_3$.

חוק הראשון: שימור אנרגיה:

$$dU = đQ + đW = Tds - Pdv$$

$đW \equiv$ עבודה מכאנית שמבוצעת על המערכת

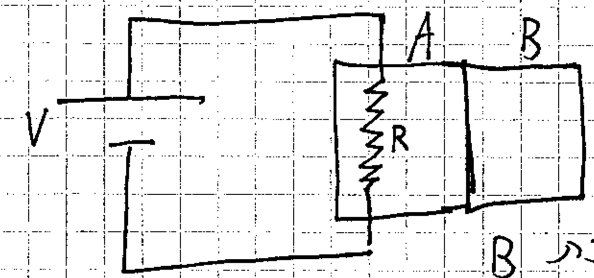
$đQ \equiv$ שינוי אנרגיה ספונטאנית כתוצאה ממעבר חום לתוך או החוצה מהמערכת

$T \equiv \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_V$ טמפרטורה $\qquad$ $P \equiv -\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_S$ לחץ

נדגיש ש- dU (שינוי האנרגיה הפנימית של המערכת) הוא דיפרנציאל שלם, אך שני החלקים המרכיבים אותו $đW, đQ$ אינם כאלה וערכם תלוי בסוג התהליך (לכן סימנו $đ$ במקום d. לעיתים משתמשים בסימון δ).
התלות בסוג התהליך באה לידי ביטוי בכך שניתן להביא מערכת מאנרגיה U_1 לאנרגיה U_2 או ע"י עבודה מכאנית בלבד, או ע"י מעבר חום מהסביבה למערכת ללא עבודה מכאנית.

הערה: עקרונית, $đW$ מכיל גם עבודה לא מכאנית.

למשל, עבודה חשמלית:



הזרם במעגל גורם למערכת A (המכילה נגד) להתחמם. מערכת A, בתורה, מחממת את מערכת B ע"י כך שהיא מאפשרת לחום לעבור ביניהן

על מערכת A+B: מושקעת עבודה, ללא חימום $dU_{A+B}=đW_{A+B}$

על מערכת B: מושקע חימום, ללא עבודה: $dU_B = đQ_B$

חוק שני: האנטרופיה של מערכת מבודדת לא יכולה לקטון ספונטנית: $\Delta S \geq 0$.

המערכת תמיד תשאף למאקרו-מצב עם מספר המיקרו-מצבים הגדול ביותר, שהוא המצב הסביר ביותר (בהרבה!).

חוק שלישי: בגבול של טמפרטורות השואפות לאפס, האנטרופיה צריכה להתאפס: $S(T\to 0) \longrightarrow 0$.

אנחנו נראה בהמשך הקורס שזה שקול לכך שקיבול החום של מערכת שואף לאפס בטמפ' 0: $C_V(T\to 0) \Longrightarrow 0$

כאשר $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V$.

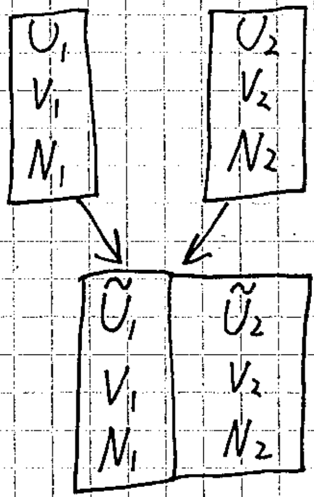
כמו כן, זה שקול לכך שלעולם לא ניתן להביא מערכת לטמפ' $T=0$ במספר סופי של פעולות.

וזה גם שקול לכך שאין כזה דבר מנוע עם יעילות של 100% ← כל תהליך שבעזרתו מפיקים אנרגיה, הוא בהכרח גם מבזבז אנרגיה ← אין "יש מאין" או "פרפטום מוביליי".

חוק שני, ניסוח שקול: תהליך תרמודינאמי הוא "הפיך", כלומר ניתן לחזור אחורה למצב ההתחלתי, רק אם השינוי באנטרופיה לאורך התהליך הוא אפס $\Delta S=0$.

II שיווי משקל מכני ← מעבר נפח

טיפלנו במעבר בשתי מערכות מבודדות שיכלו להעביר ביניהן אנרגיה, אך הנפח ומספר החלקיקים של כל תת-מערכת היו קבועים:



$$U_1+U_2=\tilde{U}_1+\tilde{U}_2=U=const$$
$$V_1, V_2, N_1, N_2 = const$$

ראינו ששתי המערכות הנ"ל מגיעות לשיווי משקל תרמי כאשר האנטרופיה היא מקסימלית ביחס לשינויים בכל הפרמטרים שיכולים להשתנות ⇐ במקרה הזה רק $dU_1=-dU_2$
(כל יתר הגדלים קבועים)

קיבלנו מתנאי זה שמתקיים $\frac{1}{T_1}=\frac{\partial S_1}{\partial U_1}=\frac{\partial S_2}{\partial U_2}=\frac{1}{T_2}$

⇐ שיוויון טמפרטורות.

כעת נאפשר גם לנפחים להשתנות (כלומר, יש בוכנה שנעה בין המערכות) ונשאל מהו התנאי לשיווי משקל.
כעת, צריכים למקסם את S ביחס לשינויים של כל הפרמטרים שיכולים להשתנות: $dU_1=-dU_2,\ dV_1=-dV_2$

$$\boxed{dS=\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)dU_1+\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)dV_1+\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)dU_2+\left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)dV_2}$$

כאשר השתמשנו באדיטיביות של האנטרופיה, שנובעת מתכונת פונקציית הכפליות:

$$\boxed{S=S_1(U_1,V_1,N_1)+S_2(U_2,V_2,N_2)}$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V = \frac{1}{T}$$

<u>נשתמש בכלל ש:</u>

$$\boxed{\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_U} = \frac{-\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S}{\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V} = -\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V \cdot \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = -\frac{1}{T}\cdot(-P) = \boxed{\frac{P}{T}}$$

כמו־כן, מתקיים $dU_1 = -dU_2,\ dV_1 = -dV_2$

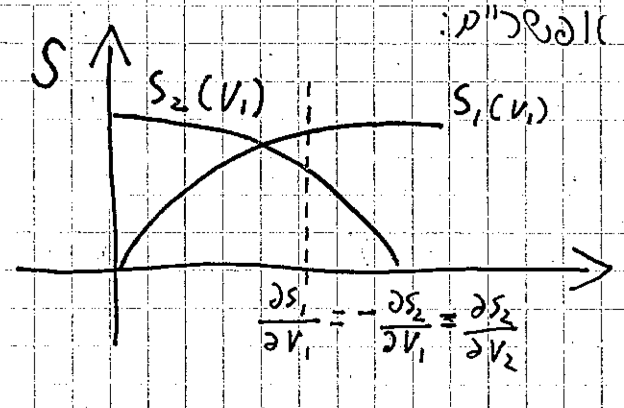
$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1 = 0 \quad \Leftarrow$$

$$\Downarrow$$

(1) $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \Longrightarrow \boxed{T_1 = T_2}$

(2) $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Longrightarrow \boxed{P_1 = P_2}$

איך רואים שנפח התת־מערכת עם לחץ P גבוה יותר הוא זה שגדל (נניח שכבר השוונו טמפרטורות $T_1 = T_2$).
ברור שככל שהנפח גדול יותר, האנטרופיה גדולה יותר, כי יש יותר מצבים אפשריים:



$V_1 = V_{tot} - V_2$

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = -\frac{\partial S_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}$$

אם אנחנו משמאל לשיווי משקל, אז V_1 קטן מדי, והוא ירצה רק לגדול על חשבון זה ש־ V_2 קטן. אבל זה אומר שהנפח של המערכת עם $\left|\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T\right| = \frac{P}{T}$ גדול יותר גדל, והמערכת עם $\left|\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T\right| = \frac{P}{T}$ קטן יותר קטן $\Leftarrow$ המערכת עם לחץ גדול יותר יגדיל את נפחו, כמו שציפינו.

VIII מערכות מרובות סוגי חלקיקים

עד כה, התייחסנו למספר החלקיקים בכל תת-מערכת כקבוע שאינו יכול להשתנות, $dN=0$.

באופן כללי, כמו שאנרגיה יכולה לזרום בין מערכות, כך גם חלקיקים.
כמו כן, ריאקציה כימית יכולה לשנות את מספר החלקיקים במערכת מסויימת.

אבל ברור שהאנרגיה של מערכת תלויה במספר החלקיקים ולכן חייבים לתקן את הביטוי לאנרגיה שרשמנו מקודם:

$$dU = \underbrace{TdS}_{\text{מעבר חום/שינוי אנרגיה ספונטני}} - \underbrace{PdV}_{\text{עבודה מכנית}} + \underbrace{\mu dN}_{\text{שינוי מספר חלקיקים}}$$

ל-μ קוראים הפוטנציאל הכימי. זוהי בעצם האנרגיה הדרושה להוסיף חלקיק אחד למערכת מבלי לשנות את הנפח ומבלי להזרים חום פנימה/החוצה.

נתונה מערכת המורכבת משני תאים מחוברים שבכל אחד מהם מספר חלקיקים N_1, N_2 ואנרגיה U_1, U_2. הקיר מקובע כך שנפח כל תא הוא קבוע, אך חלקיקים וחום יכולים לזרום בין המערכות. מהו התנאי לשיווי משקל?

$\Leftarrow$ <u>מתקיים:</u> $dU_1 = -dU_2 \qquad dN_1 = -dN_2$

$$dV_1 = dV_2 = 0 \quad , \quad S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$$

$$\Rightarrow \quad dS = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 - \frac{\mu_1}{T_1}dN_1 - \frac{\mu_2}{T_2}dN_2 = 0$$

$$\Downarrow$$

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)dN_1 = 0$$

$$\Leftarrow \quad \boxed{T_1 = T_2} \; , \; \boxed{\mu_1 = \mu_2}$$

כמו שהטמפרטורה הוא מעין פוטנציאל הקובע את כיוון זרימת החום, וכמו שהלחץ הוא מעין פוטנציאל הקובע את כיוון "זרימת הנפח", כך הפוטנציאל הכימי קובע את כיוון זרימת החלקיקים.

תרגיל: הראו שחלקיקים יזרמו מהמערכת עם μ גבוה למע' עם μ נמוך (בהנחה שכבר השוו טמפרטורות).

IV גדלים אקסטנסיביים / אינטנסיביים

גודל אקסטנסיבי של מערכת הוא גודל שגדל יחד עם המערכת.

למשל: אנרגיה U

נפח V

מס' חלקיקים N

אנטרופיה (כפליות) S

מתוך הגדלים האקסטנסיביים נוכל לדעת כל אינפורמציה על המערכת ולכן "משוואה יסודית" (משוואת מצב) היא מהצורה

$$U = U(S,V,N) \quad \text{או} \quad S = S(U,V,N)$$

הדיפרנציאל של משוואת מצב הוא מהצורה:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S}dS + \frac{\partial U}{\partial V}dV + \frac{\partial U}{\partial N}dN = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$$

μ, P, T הם גדלים אינטנסיביים שאינם תלויים בגודל המערכת.

מעצם המהות של גדלים אקסטנסיביים, הם מהווים פונקציות הומוגניות מסדר ראשון:

$$\boxed{U(\lambda S,\lambda V,\lambda N) = \lambda U(S,V,N)}$$

(האנרגיה/האנטרופיה של מע' בנפח $2V$ ועם $2N$ חלקיקים כפולה מזו של מע' עם נפח V ו-N חלקיקים)

ע"י גזירת 2 אגפי המשוואה לפי S, V או N, ניתן

לראות בקלות שהגדלים האינטנסיביים הם פונקציות הומוגניות מסדר אפס

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S,V,N)$$

$$P(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = P(S,V,N)$$

$$\mu(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \mu(S,V,N)$$

<u>דוגמה:</u>

נתונה מערכת מבודדת, ללא מעברי חום, כלומר באנטרופיה קבועה $(dS=0)$

מערכת זו מקיימת את הקשר $PV^{\gamma} = const$ במהלך תהליכים תרמו-דינאמיים. γ הוא קבוע שנקרא "הקבוע האדיאבטי".

הוכח שהאנרגיה של המערכת ניתנת לכתיבה כ-

$$U = \frac{1}{\gamma-1} PV + N \cdot f\left(\frac{PV^{\gamma}}{N^{\gamma}}\right)$$

עבור פונקציה שרירותית $f(x)$.

<u>פתרון:</u>

$$\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = -P \Rightarrow \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = \frac{g(S)}{V^{\gamma}}$$

כאשר הגדרנו $\boxed{PV^{\gamma} = -g(S) = const}$

$$\Rightarrow U(S,V,N) = \frac{g(S)}{1-\gamma}\frac{V}{V^{\gamma}} + h(S,N)$$

"קבוע" אינטגרציה

$$\frac{g(S)}{V^{\gamma}} = -P \Rightarrow S = f(PV^{\gamma})$$

כאשר f היא הפונקציה ההופכית ל-g.

$$\Rightarrow U(S,V,N) = \frac{PV}{\gamma-1} + h(f(PV^{\gamma}),N) = \frac{PV}{\gamma-1} + F(PV^{\gamma},N)$$

עבור $F(x,y)$ פונקציה כלשהי.

<u>נשתמש בהומוגניות:</u>

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \boxed{\lambda U(S,V,N) = \frac{\lambda PV}{\gamma-1} + F(\lambda^{\gamma} PV^{\gamma}, \lambda N)}$$

המשוואה הנ"ל נכונה לכל λ שנרצה ובפרט נוכל לבחור $\lambda = \frac{1}{N}$ ולקבל:

$$U(S,V,N) = \frac{PV}{\gamma - 1} + N \cdot F\left(\frac{PV^{\gamma}}{N^{\gamma}}, 1\right)$$

$$\boxed{U(S,V,N) = \frac{PV}{\gamma - 1} + N\, G\left(\frac{PV^{\gamma}}{N^{\gamma}}\right)}$$

כנדרש

(V) משוואות אוילר וקשרי גיבס דוהם

ראינו בכיתה כי מההומוגניות של הגדלים האקסטנסיביים נובע משוואת אוילר:

$$\boxed{U(S,V,N,\dots) = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} \cdot V + \frac{\partial U}{\partial N} N + \dots}$$

הנ- ... מייצג קורדינטות חופש נוספות שאולי יש למערכת, למשל שדה חשמלי/מגנטי.

זה נובע מכך ש: $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N, \dots) = \lambda U(S,V,N,\dots)$

נגזור את 2 האגפים לפי λ ונציב $\lambda = 1$. זה ייתן:

$$U(S,V,N) = \frac{\partial U}{\partial S} \cdot \underset{S = \frac{\partial (\lambda S)}{\partial \lambda}}{\underset{\downarrow}{S}} + \frac{\partial U}{\partial V} \cdot \underset{\frac{\partial (\lambda V)}{\partial \lambda}}{\underset{\downarrow}{V}} + \frac{\partial U}{\partial N} \cdot \underset{\frac{\partial (\lambda N)}{\partial \lambda}}{\underset{\downarrow}{N}} + \dots$$

נניח שאין עוד קורדינטות חופש אקסטנסיביות פרט ל- S, V, N. נקבל:

$$\boxed{U(S,V,N) = TS - PV + \mu N}$$

$$\Longrightarrow \boxed{S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N}$$

כשלוקחים את הדיפרנציאל של משוואת אוילר ומשווים עם הדיפרנציאל של האנרגיה הפנימית $dU = TdS - PdV + \mu dN$

מקבלים:

$$\boxed{S\,dT - V\,dP + N\,d\mu = 0}$$

המשמעות היא שגדלים אינטנסיביים אינם בלתי תלויים לגמרי.

ע"פ קשרי גיבס-דוהם, תמיד ניתן לבטא אחד מהם באמצעות השניים האחרים.

<u>דוגמא</u>

נמצא את המשוואה היסודית של מערכת מתוך 2 משוואות המצב הנתונות עבור מערכת תרמו-דינאמית:

$$T = \frac{3A\tilde{s}^2}{\tilde{v}} \quad , \quad P = \frac{A\tilde{s}^3}{\tilde{v}^2} \qquad \tilde{s} \equiv \frac{S}{N} \ , \ \tilde{v} \equiv \frac{V}{N}$$

<u>פתרון:</u>

<u>מתוך יחסי גיבס דוהם:</u>

$$d\mu = \tilde{v}\,dP - \tilde{s}\,dT$$

$$\Downarrow$$

$$d\mu = \tilde{v}\left(\frac{3A\tilde{s}^2}{\tilde{v}^2}d\tilde{s} - \frac{2A\tilde{s}^3}{\tilde{v}^3}d\tilde{v}\right) - \tilde{s}\left(\frac{6A\tilde{s}}{\tilde{v}}d\tilde{s} - \frac{3A\tilde{s}^2}{\tilde{v}^2}d\tilde{v}\right) =$$

$$d\mu = -\frac{3A\tilde{s}^2}{\tilde{v}}ds + \frac{A\tilde{s}^2}{\tilde{v}^2}d\tilde{v}$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu = -\frac{A\tilde{s}^3}{\tilde{v}} + \mu_0}$$

$$\Rightarrow \quad \tilde{u}(\tilde{s},\tilde{v}) = T\tilde{s} - P\tilde{v} + \mu = \frac{3A\tilde{s}^3}{\tilde{v}} - \frac{A\tilde{s}^3}{\tilde{v}} + \left(-\frac{A\tilde{s}^3}{\tilde{v}} + \mu_0\right)$$

$$\tilde{u}(\tilde{s},\tilde{v}) = \frac{A\tilde{s}^3}{\tilde{v}} - \mu_0$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{u(S,V,N) = \frac{AS^3}{NV} - N\mu_0}$$