

תרמית סיכום

5 בינואר 2021

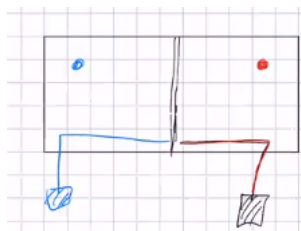
אנטרופיה ואינפורמציה

(שבוע 5-7)

אינפורמציה:)

ניצור תהליך שמפר את החוק השני של התרמודינמיקה. תהליך זה נקרא השדון של מקסוול או המנוע של סזילרד. מנוע זה גורם לכך שהאנטרופיה של המערכת תרד. מבנה המנוע נניח שיש לנו קופסא עם אטום אחד של גז אידיאלי. השדון מסתכל על הקופסא, ואם האטום נמצא מימין, הוא שם מחיצה באמצע הקופסא. את המחיצה הוא מחבר למשקולת. המנוע עובד באופן איזותרמי. כאשר הגז מתפשט, הוא מזיז את המחיצה ומגיע לנפח $2V$ (?). השינוי באנטרופיה הוא $\ln(2)$, ולכן $\frac{\delta Q}{T} = k_b \ln(2)$ כך ש- $\delta Q = T k_b \ln(2)$. התהליך איזותרמי, ולכן העבודה שווה ל- $T k_b \ln(2)$. אם החלקיק נמצא משמאל, נחבר את המשקולת משמאל. קיבלנו מנוע שממיר את כל החום לעבודה! וזה לא ייתכן מהחוק השני.

הרבה שנים הפרדוקס הזה לא הגיע לפתרון. הפתרון בסוף נובע מעיקרון המחיקה של לנדוור. בשביל שהשדון יבצע את הפעולה שלו, הוא היה צריך לשמור בזיכרון שלו האם החלקיק נמצא מימין או משמאל. כל תהליך שנרצה לבצע כולל קבלת אינפורמציה, וביצוע פעולה לפי האינפורמציה. לא ניתן להזיז את המחיצה אם השדון לא יודע מאיזה צד לחבר את המנוע, ובשביל לעשות זאת השדון צריך באופן רגעי לפחות לכתוב את האינפורמציה. כדי שהתהליך של המנוע יהיה מחזורי, נצטרך למחוק את הזיכרון. נבנה זיכרון מגז אידיאלי. יש לנו קופסא עם מחיצה באמצע, אם חלקיק נמצא מימין, נגדיר את הזיכרון להיות 1. אם החלקיק נמצא משמאל, הזיכרון הוא 0. לכתוב זיכרון יכול להתבצע ללא עלות. בעת מחיקת הזיכרון, צריך להסיר את המחיצה, ולדחוס את האטום לצד שמאל של הקופסא. לא ניתן להזיז את המחיצה, כי בעת המחיקה אנו לא יודעים היכן נמצא האטום. העבודה שנעשית היא $k_b T \ln(2)$ עבור המחיקה, והחום שיוצא הוא גם $k_b T \ln(2)$. כלומר, כל המידע שקיבלנו מהמנוע התבזבז לנו על המחיקה של המידע ולכן סה"כ אין עבודה שמתבצעת. העקרון של לנדוור הוא למעשה שהעבודה שצריך כדי למחוק מידע הוא לפחות $k_b T \ln(2)$.



איור 1:

∞	\rightarrow	0
10	\rightarrow	10
01	\rightarrow	1 10
11	\rightarrow	1 1 10

איור 2:

ניזכר בהגדרה ההסתברותית של האנטרופיה- $S[P] = -\sum_i P_i \ln(P_i)$. כאשר P הוא התפלגות של הסתברויות, ו- P_i הוא ההסתברות של המאורע ה- i .

הצבר המיקרו קאנוני, הוא המצב בו מתקיימת ההנחה היסודית של המכניקה הסטטיסטית נקבל שההסתברות שנקבל קונפיגורציה היא 1 חלקי כל המצבים. כך שהאנטרופיה שווה ל-

$$S[P] = -\sum_i P_i \ln(P_i) = -\sum_i \frac{1}{\Omega_s} \ln\left(\frac{1}{\Omega_s}\right) = \frac{\Omega_s}{\Omega_s} \ln(\Omega_s) = \ln(\Omega_s)$$

בולצמן הוסיף את k_b כדי לסדר יחידות. נתבונן במערכת בינארית (אפשר להסתכל על הדוגמא של הטלת מטבע). נסמן ב- P את הסיכוי שנקבל "0", וב- $1-P$ את הסיכוי שנקבל "1". האנטרופיה במקרה זה מקבלת את הערך-

$$S = -\sum_i P_i \log(P_i) = -P \log(P) - (1-P) \log(1-P)$$

כאשר נשתמש פה ב- \log בבסיס 2 כי יש לנו שתי אפשרויות. נרצה לשלוח מידע בצורה בינארית לגבי התהליך הבינארי הנ"ל. נוכל להרחיב את הדיון להודעה כללית, כך שאורך ההודעה הוא n . נרצה לקצר כמה שאפשר את האורך של ההודעה, לפי הסבירות שנקבל מידע מסויים. אם הסבירות של המידע מפולגת בצורה אחידה אין איך לקצר את אורך ההודעה. לחליפין, אם אני מצפה שיהיו הרבה אפסים בהודעה, ניתן להחליף למשל את הצירוף 00 ל-0, ונאריך מצד שני את ההודעות שמכילות 1. כמו ששניר עשה בתרשים הבא: כאשר 0 מייצגת את הסוף של המילה. אנחנו מקצרים את ההודעות הסבירות יותר, ומאריכים את ההודעות הסבירות פחות, כך שנקבל שסה"כ בממוצע אורך ההודעה מתקצר. ובמילים יותר מתמטיות, נקבל את העקרון של שאנון. הודעה טיפוסית היא הודעה שבה מופיע 0 פעמים, ו-1 $1-P$ פעמים. מספר ההודעות הטיפוסיות הוא $g = \binom{N}{N_0}$, כאשר N הוא מספר האירועים ו- N_0 הוא מספר הפעמים שהופיע 0. ככל ש- N גדל, כך קטן הסיכוי שההודעה תתקצר או תתארך יחסית להודעה הטיפוסית, ולכן אופטימיזציה של ההודעה הטיפוסית תקצר את האורך של ההודעה בצורה הטובה ביותר. כמו כן, בקירוב ש- N גדול, נקבל $\log(g) \approx NS[P]$ כלומר- $g \approx 2^{NS[P]}$. אם $P = \frac{1}{2}$, אורכן ההודעה יהיה N . אחרת, ולכל $P \neq \frac{1}{2}$ נקבל ש- $S[P] \leq \log(2) = 1$, ולכן אורך ההודעה יתקצר.

לא הבנתי מה הקשר בין מספר האותיות הטיפוסיות ובין האורך של ההודעה.

פוטנציאלים תרמודינמיים וקבועי מקסוול

(שבוע 8-9)

עד כה דיברנו על שני דברים עיקריים. הראשון הוא מעין הכללה של חוק שימור אנרגיה למערכות שיש מעבר של חום ולא רק של עבודה. במערכות מרובות חלקיקים יש מעבר של אנרגיה בצורת חום ולא רק כתוצאה מעבודה. העקרון השני שדיברנו עליו הוא החוק השני של התרמודינמיקה, שהוא שהאנטרופיה של המערכת תגדל. נגדיר עכשיו פוטנציאלים תרמודינמיים. פוטנציאלים אלו משחקים תפקיד דומה לפוטנציאל ממכניקה קלאסית. הפרש בין שני פוטנציאלים "סיפר" כמה עבודה ביצענו. פוטנציאלים תרמודינמיים ישחקו תפקיד זה, אך יכללו גם מעבר חום.

אתנחתא מתמטית – טרנספורם לז'נדר. משמעות הטרנספורם הוא החלפה של התלות הפונקציונלית, כפי שראינו במכניקה אנליטית. שם ראינו שבמקום שהלגרנז'יאן יהיה תלוי ב- \dot{q} , הוא יהיה תלוי ב- p . נגדיר שוב את טרנספורם לז'נדר. נניח שקיימת $f(x)$, ונרצה להפוך אותה לפונקציה y שתלויה ב- $\frac{\partial f}{\partial x}$. נתבונן על הדיפרנציאל של f : $df = \frac{\partial f}{\partial x} dx$. נגדיר $p = \frac{\partial f}{\partial x}$. נגדיר $y = f(x) - xp$. נשים לב ש- y היא אכן תלויה ב- p . הדיפרנציאל של y הוא

$$dy = \frac{\partial f}{\partial x} dx - p dx - x dp = p dx - p dx - x dp = -x dp$$

כך שהמשתנה הטבעי של y הוא p . הצלחנו לעשות את הטרנספורמציה שרצינו! מסתבר שהטריק הזה עובד רק על פונקציות קונבקציות (נגזרת שנייה קבועה), אחרת יש איבוד מידע. אבל אנחנו נניח שזה עובד לנו טוב (: נגדיר את הפוטנציאלים התרמודינמיים על ידי שינוי התלות הפונקציונלית של משתנים תרמודינמיים. לכל פוטנציאל יש משמעות תרמודינמית משלו, והוא תלוי במשתנים שונים, אפילו שהם נראים מאד דומים.

הפוטנציאלים התרמודינמיים

1. אנרגיה פנימית – התלות הפונקציונלית של האנרגיה הפנימית נובעת מהחוק השני: $dU = TdS - pdV$. המשתנים הטבעיים של האנרגיה הפנימית הם S, V , שהם שניהם משתנים אקסטנסיביים. על הנפח ניתן לשלוט בהרבה מקרים, אבל אי אפשר לשלוט כל כך על האנטרופיה. לכן, נרצה לעשות טרנספורם כדי לקבל תלות בגורמים שאנחנו יכולים לשלוט עליהם. מהנגזרות של האנרגיה נקבל-
 $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$. נבחן תהליך עם נפח קבוע, בתהליך זה מתקיים $dU = \delta Q = TdS$, וכן $dQ = C_V dT$, כך ש-
 $U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$

2. אנתלפיה – בגודל זה נרצה שהלחץ יהיה קבוע. נמיר את V ל- P , על ידי הטרנספורם- $H = U + PV$. באופן דיפרנציאלי נקבל

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

קיבלנו פונקציה חדשה, שהמשתנים שלה הם S, P . בתהליך איזוברי לגודל זה יהיה שימוש, מכיוון ש- $dH = TdS$, כי $dP = 0$. אם התהליך הפיך, אז $TdS = \delta Q = C_P dT$, ולכן $H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$. שוב נגזור ונקבל $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$.

3. האנרגיה החופשית של הלמהולץ – עכשיו נמיר את התלות להיות לפי הטמפרטורה ולא באנטרופיה, כי זהו גודל שהרבה יותר קל לשלוט בו. נסמן- $F = U - TS$. כך ש-

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT$$

בתהליך עם טמפרטורה קבועה, נקבל ש- $dF = -PdV$. ולכן בתהליך הפיך- $F = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = W$. כלומר, הפוטנציאל הזה מספר לנו על העבודה שמתבצעת ללא שינוי בטמפ'. נמצא שוב את הנגזרות של F - $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P$.

4. האנרגיה החופשית של גיבס- עכשיו נמיר את התלות להיות רק במשתנים אינטנסיביים, P, T . נבצע לשם כך שני טרנספורמי לז'נדר. תחילה לפונציקה שתלויה ב- P, S (אנתלפיה) ואז להחליף את S בפונציה שתלויה ב- T . נגדיר $G = H - TS$. כך ש-

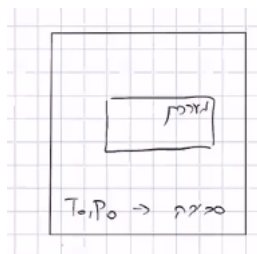
$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT$$

כך שהמשתנים הטבעיים הם P, T . שוב מגזירה נקבל $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$.

בחלק מהספרים מציגים בשלב זה את הפוטנציאל הכימי, אבל אנחנו נחכה למאוחר יותר כדי לראות זאת.

זמינות

ראינו כי במערכת מבודדת תרמית קיבלנו שהמערכת תהיה בשיווי משקל כאשר האנטרופיה תהיה מקסימלית. לצערנו, קשה לשלוט בבידוד התרמי של מערכות, וכן במדידה של האנטרופיה ולכן נרצה לחפש גדלים אחרים שמקבלים אקסרמום בשיווי משקל. לשם כך נגדיר גודל שנקרא "הזמינות" שיגיד לנו כמה עבודה זמינה לביצוע עבודה מהמערכת. נרצה למצוא ביטוי מתמטי של הזמינות, וכדי לעשות זאת, ניעזר בעיקרון מקסימום אנטרופיה במערכת שבה הגדלים האינטנסיביים מקובעים. נניח שקיים לנו אמבט גדול שמקבע את הטמפרטורה והלחץ של המערכת. גם אם יהיו שינויים בניסוי שמתבצע בתוך האמבט, הוא לא ישפיע על המשתנים האינטנסיביים של האמבט הגדול מכיוון שהוא מאד גדול יחסית לכל ניסוי שנבצע בו. נגדיר את האמבט הגדול בתור "הסביבה". כפי שניתן לראות בצירוף-



איור 3:

נרצה לראות את חילופי הגלים השונים שמאפיינים את המערכת עם הסביבה. נסמן u_0 האנרגיה של הסביבה. כך ש- $du_0 = -du$ משימור אנרגיה, וכן $-du = T_0 dS_0 - P_0 (-dv)$ שנינו האנטרופיה הוא $dS_0 = -\left[\frac{dU + P_0 dV}{T_0}\right]$ שינוי האנטרופיה הכולל יהיה סכום שינוי האנטרופיה של הסביבה ושל המערכת. מהחוק השני של התרמודינמיקה ומעיקרון מקסימום אנטרופיה, נדרוש ש- $dS_0 + dS \geq 0$, ואם התהליך הפיך אז נקבל שוויון. עכשיו נוכל להציב במקום dS_0 את הביטוי שמצאנו לעיל, ונוכל למצוא את הביטוי המיוחל שמקבל אקסטרמום. נציב ונקבל-

$$dS - \left[\frac{dU + P_0 dV}{T_0}\right] \geq 0$$

$$\Rightarrow T_0 dS - dU - P_0 dV \geq 0$$

$$dU + P_0 dV - T_0 dS \leq 0$$

נגדיר את הזמינות $A = U + P_0V - T_0S$. כך ש- $dA = dU + P_0dV - T_0dS$. נשים לב שלא גזרנו לפי P_0, T_0 מכיוון שהשינוי בפרמטרים אלו יחסית לגודל הסביבה מתבטל. לדוגמה אם נשים קוביית קרח באולם ספורט, הקובייה תימס אך שום דבר לא ישתנה באולם ספורט, מכיוון שהוא משמעותית יותר גדול. נשים לב שאי השוויון שראינו לעיל הוא למעשה $dA \leq 0$. כלומר השינוי בזמינות תמיד שלילי, והזמינות הולכת וקטנה ככל שנתקרב לשיווי משקל. כאשר נחבר את המערכת שלנו לסביבה, הגודל של הזמינות של המערכת ילך ויקטן. הוא יפסיק לקטון כאשר $dA = 0$, שזה קורה למשל בתהליך הפיך או במצב של שיווי משקל. המערכת תשאף תמיד להקטין את dA לפי יכולתה, בהינתן אילוצים במערכת ותגיע לשיווי משקל כאשר dA מינימלי. ומצאנו גודל נוסף שמקבל אקסטרמיזציה בשיווי משקל! למה זה עוזר לנו בחיים? אנחנו יכולות להסתכל על פרמטרים שונים ש- A תלויה בהם, ועל ידי משחק של קיבוע גדלים מסויימים, נוכל להסיק מסקנות לגבי מתי מערכת נמצאת בשיווי משקל. להלן רשימה של פרמטרים של המערכת (ספוילר- פוטנציאלים), ומתי הם מקבלים אקסטרמיזציה:

אקסטרמיזציה של הפוטנציאלים השונים בשיווי משקל

1. נסתכל על מערכת עם אנטרופיה קבועה (לא משהו שאפשר לעשות בעולם האמיתי), ונפח קבוע. במקרה זה נקבל ש- $dV = dS = 0$, ולכן $dA = dU$. כך שנקבל שיווי משקל כאשר האנרגיה היא מינימלית.
2. שימוש נוסף הוא במערכת שבה האנטרופיה קבועה, והלחץ קבוע (הלחץ נקרא המשתנה הצמוד). נקבל ש- $dA = dU + P_0dV = dH$. כלומר, אם אנחנו נקבע את האנטרופיה והלחץ, המערכת תשאף למינימיזציה של האנתלפיה (שיווי המשקל יתקבל במינימום אנתלפיה).
3. נתבונן כעת במערכת מבודדת תרמית, עם נפח קבוע, אז נוכל להסיק כי אין מעבר אנרגיה. לא מתבצעת עבודה, ולא עובר חום. לכן $dA = -T_0dS$. מכיוון ש- $dA \leq 0$, אז נוכל להסיק כי $dS \geq 0$, ולכן המערכת תנסה למקסם את האנטרופיה (זאת למעשה טואולוגיה, כי מכאן התחלנו- עיקרון מקסימום אנטרופיה, אבל טוב לראות שאנחנו קונסיסטנטיות).
4. נתבונן במערכת בנפח קבוע עם טמפרטורה קבועה. אז נקבל ש- $dA = dU - T_0dS \leq 0$, וכן נשים לב כי $dA = dF$ במקרה זה, ולכן נקבל ש- $dF \leq 0$. כך שבמקרה זה השיווי משקל יתקבל עבור מינימיזציה של האנרגיה החופשית של הלמהולץ.
5. נתבונן במערכת עם טמפ ולחץ קבועים. במקרה זה לא ניתן להעניף אף דיפרנציאל, אך נשים לב כי $dA = dG$, ולכן המערכת תבצע מינימיזציה של האנרגיה החופשית של גיבס, ושיווי משקל יתקבל במינימום G .
כלומר הפוטנציאלים השונים מראים לנו בכל מני תנאים שונים מתי המערכת תהיה בשיווי משקל.

העבודה הזמינה

ננסה להבין עכשיו כמה אנרגיה אפשר להוציא מהמערכת. נתחיל במקרה שבו הנפח קבוע והטמפרטורה קבועה. הפוטנציאל שנרצה להשתמש בו במקרה זה הוא האנרגיה החופשית של הלמהולץ. נניח תהליך הפיך, ולכן

$$dF = dU - TdS = \delta Q + W_{rev} - \delta Q = W_{rev}$$

כאשר W_{rev} היא העבודה ההפיכה שהסביבה מבצעת כל המערכת, כך ש- $dF = -W_{by}$. אם התהליך אינו הפיך נשתמש באי שוויון קלאוזיוס- $\Delta S \geq \frac{\delta Q}{T_0}$. כך ש-

$$dF = dU - TdS \leq \delta Q + W_{rev} - \delta Q = W_{rev}$$

כך ש- $dF \leq W_{rev}$, ולכן $dF \leq -W_{by}$. באופן שקול, העבודה שניתן לבצע על ידי המערכת היא לכל היותר $-dF$, שהיא במקרה זה $-dA$. ובניסוח של שניר- $-dF = -dA = W^{out}$. הניצול המקסימלי יתקבל כאשר יש שוויון, וזה מה שקורה בתהליך הפיך. חלק מהשינוי של האנטרופיה בתהליך שאינו הפיך נובע מכך שהתהליך אינו הפיך, ואז לא נוכל לנצל את כל החום שיוצא מהמערכת לעבודה, כי חלקו מתבזבז על אנטרופיה. למעשה, ככל שניתן לנצל יותר עבודה, כך התהליך הוא יותר אידיאלי.

נסתכל על הזמינות בהקשר האנרגיה החופשית של גיבס. במקרה זה, P קבוע, ו- T קבוע, וכן $dA = dG$. כך שהזמינות נותרת-

$$dA = dU - T_0 dS + P_0 dV = Q + W - T_0 dS + P_0 dV$$

מאי שוויון קלאוזיוס נקבל $Q - T_0 dS \leq 0$ ולכן $dA \leq W + P_0 dV$. העבודה שנוכל לנצל מהמערכת היא ההפרש בין העבודה שהמערכת מבצעת והעבודה שמתבזבזת על התפשטות- $W_{avail} = W_{out} - P_0 dV$. למעשה מכיוון שהמערכת צריכה לגדול, לא נוכל לנצל את העבודה שנדרשה להתפשטות שלה. לכן, $dA \leq W + P_0 dV$, נשים לב ש- $dG = Q - T_0 dS - \underbrace{W^{out} + P_0 dV}_{=-W_{avail}}$. מאי שוויון קלאוזיוס, נקבל $dG \leq -W_{avail}$, כך ש- $dA = dG \geq W_{avail}$.

אז מה הקשר לפוטנציאלים התרמודינמיים? אנחנו נרצה למצוא עקרונות אקסטרמום למערכת עם כל מני תנאים שונים, ובשביל זה הגדרנו את הזמינות ואת הפוטנציאלים, בתנאים שונים נקבל ערכים שונים שמקבלים אקסטרמום.

קשרי מקסוול

קשרי מקסוול הם דרך לקשור בין כל הדיפרנציאלים. למרות שהם אולי נראים כמו טריקים מתמטים מונפצים, הם מאוד חשובים לכל פיזיקה. נניח כי קיימת פונקציה $f(x, y)$ שהיא גזירה ברציפות, אז נקבל ש- $\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)$, כלומר אין חשיבות לסדר הגזירה. נפעיל עיקרון זה על הפוטנציאלים התרמודינמיים. נתחיל מהאנרגיה החופשית של גיבס. נשים לב כי

$$dG = -SdT + VdP = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

נוכל לגזור שנית לפי P, T כך ש-

$$\frac{\partial G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial G}{\partial P \partial T}$$

ונקבל את קשר מקסוול:

$$\boxed{- \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$

אפשר להפעיל עיקרון זה על יתר המשתנים, ונקבל-

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (4)$$

1 הוא ממשוואת האנרגיה, 2 הוא מהאנתלפיה, 3 הוא מהאנרגיה של הלמהולץ ואת 4 ראינו כבר, הוא מגיע מגיבס.

תרגיל: נראה שהנגזרת של קיבול חום בלחץ קבוע לפי הנפח בטמפרטורה קבועה היא פונציה של P, V, T . כלומר, קיימת f כך ש-
 $\left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T = f(P, V, T)$. נשים לב ש-

$$C_P = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{T \Delta S}{\Delta T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

נרצה להמיר את הקשר למשהו שניתן למדוד במעבדה:

$$C_P = \left[\frac{\partial}{\partial P} T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \right]_P$$

$$maxwell\ 1 = -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \right]_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

החוק השלישי של התרמודינמיקה

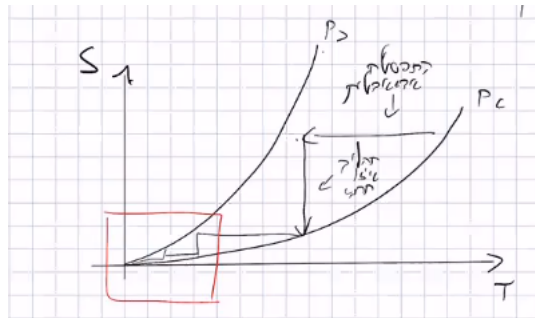
זה החוק האחרון שנלמד בסמסטר הזה! יש כמה ניסוחים שונים, ולהוכיח את הקשר ביניהם זה קצת "וודו" לפי שניר, אז נראה רק את השורה התחתונה. ניזכר כי קיבול החום בלחץ קבוע הוא $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$, נבצע אינטגרציה ונקבל את האנטרופיה $S = \int \frac{C_P}{T} dT$. ניתן למדוד את גודל זה בעזרת קלורימטריה- ניתן להעריך כמה חום נכנס למערכת על ידי העבודה שהושקעה במערכת (נניח בפלטה חשמלית, זרם מומר לחום וניתן למדוד את העבודה של הזרם), ולמדוד את השינוי בטמפרטורה. זה מאד מורכב לבצע נסיונות, כי צריך לבודד המון משתנים, אבל נוכל להניח כי זה אפשרי. מכאן אפשר נסיונית למדוד את האנטרופיה $S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT$ עד כדי קבוע. החוק השלישי עוזר לנו להתמודד עם הקבוע-

החוק השלישי: כאשר המערכת בשיווי משקל פנימי, $S \rightarrow 0$ כאשר $T \rightarrow 0$.

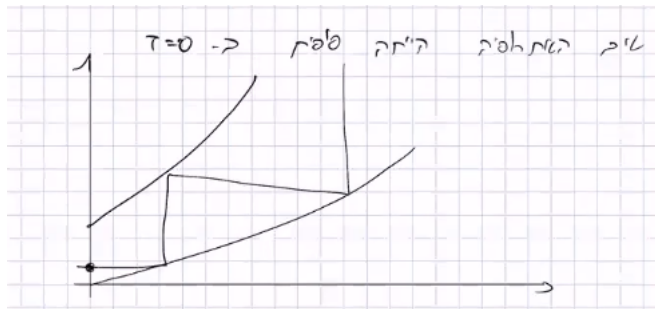
זה נכון תחת ההנחה שזמן הרלקסציה קטן מזמן הניסוי ולכן אינו נכון בזכוכית.

משמעויות:

1. גם קיבול החום שואף ל-0 כאשר $T \rightarrow 0$. מכיוון ש- $S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_P(T)}{T} dT$. נניח בשלילה ש- C_P היה הולך לקבוע שונה מ-0. אז היינו מקבלים שהאינטגרל מתבדר, מה שסותר את החוק השלישי.



איור 4:



איור 5:

2. ממשוואת הגז האידיאלי, אנחנו יודעות ש- $C_V = \frac{f}{2} N k_b$, ולכן משוואת הגז האידיאלי אינה נכונה בגבול $T \rightarrow 0$. כמו כן, האנטרופיה של גז אידיאלי מתבדרת ב- $T = 0$. כלומר בטמפר' נמוכות נדרש לתיקון משוואת הגז האידיאלי, שיגיע ממכניקת קוונטים ועוד כל מני דברים של חכמים.

3. התפשטות תרמית חייבת להתאפס. אם $S \rightarrow 0 \Leftrightarrow T \rightarrow 0$, אז $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \rightarrow 0$, ומקשרי מקסוול $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \rightarrow 0$ גודל זה נקרא ההתפשטות התרמית, כך שאין התפשטות תרמית בטמפר' נמוכות.

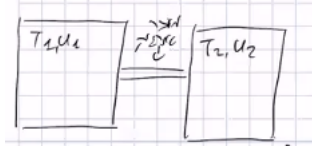
4. בלתי ניתן לקרר לטמפר' $T = 0$ במספר סופי של צעדים. נבנה מקרר שפועל באופן הבא. בשלב הראשון נבצע התפשטות אדיאבטית, במהלכו הגז יתקרר. כדי שהגז לא יתפשט עד אינסוף, ניאלץ בשלב השני הגדלת לחץ באופן איזותרמי. נמשיך עד שנגיע לטמפר' 0. כפי שניתן לראות בציור, נדרש לבצע צעדים אלו אינסוף פעמים, כי ככל שנתקרב ל-0, נדרש לבצע צעדים קטנים יותר: אם החוק השלישי לא היה נכון, היינו מצליחים בקלות "לפגוע" ב- $T = 0$:

נשים לב שאם נתבונן במנוע קרנו, נקבל שהנצילות שואפת ל-1 כאשר $T_c \rightarrow 0$, אך מהחוק השלישי לא נוכל להגיע ל- $T_c = 0$, ולכן לא נגיע לנצילות מושלמת. (במנוע קרנו- $\eta = 1 - \frac{T_c}{T_H}$)

5. בהקשר התמונה המיקרוסקופית של האנטרופיה, ראינו כי $S = k_b \log(\Omega)$, ולכן כאשר $T \rightarrow 0$ נקבל $S = k_b \log(\Omega) \rightarrow 0$, ולכן $\Omega = 1$, כלומר קיים רק מצב אחד עבורו האנטרופיה שווה ל-0. יש כאן משהו עמוק יותר שמגיע ממכניקת קוונטים, אבל צריך 4-5 קורסים לפי שניר כדי להבין את המשמעות של מה שקורה כאן.

הפוטנציאל הכימי

עד כה, דיברנו רק על מקרים בהם מספר החלקיקים קבוע, ונרצה כעת לדון במערכות שבהן יש אפשרות להחליף חלקיקים עם הסביבה. נניח מקרה כללי של מערכת עם חור כך שיכולה להחליף חלקיקים עם הסביבה. יש כמובן עוד אפשרויות לשינוי מספר החלקיקים, כגון ריאקציות כימיות בהן יש שינוי בחלקיקים עצמם. פוטנציאל כימי הוא מאד חשוב ויופיע עוד הרבה פעמים בלימודים,



איור 6:

בעיקר בהקשר של קוונטים. אז מה בעצם קורה כשאנחנו נותנים למספר החלקיקים להתשנות? נרצה לעשות הכללה של החוק הראשון של התרמודינמיקה, על ידי התחשבות במספר החלקיקים. נוסיף את העבודה הכימית μdN , כך ש- $dU = TdS - PdV + \mu dN$. כלומר μ הוא הפוטנציאל הכימי שלנו, ומתקיים $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$. בעזרת פוטנציאלים תרמודינמיים אחרים, נקבל

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$$

$$dG = VdP - SdT + \mu dN \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T}$$

ניזכר שראינו כי עבור שתי מערכות, עם טמפ' T_1, T_2 ואנרגיות U_1, U_2 , לאחר צימוד תרמי נקבל

$$dS_{tot} = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N,V} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N,V} dU_2 = -\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N,V} dU$$

השוויון האחרון נובע מכך שמשמור אנרגיה נקבל $-dU = dU_1 = -dU_2$. כמו כן, מכיוון ש- $dU_i = TdS_i$, נקבל ש- $T_i = \left(\frac{\partial U_i}{\partial S_i}\right)_{N,V}$, ולכן נקבל

$$dS_{tot} = \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] dU$$

אם $T_1 > T_2$, אז המעבר הוא ממערכת 1 למערכת 2 ולכן $dU > 0$ ו- $dS > 0$. אם הטמפ' שווית נקבל שיווי משקל.

נרצה להבין כעת מתי נגיע למצב שיווי משקל, עם מערכת שבה משתנה הטמפ' ולא מספר החלקיקים. נתבונן בשתי מערכות, עם מספר חלקיקים שונה שיש חור בין הדפנות שמאפשר מעבר חלקיקים. באופן דומה לתזכורת, נקבל

$$dS_{tot} = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U,V} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_1}\right)_{U,V} dN_2 = \left[-\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U,V} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_1}\right)_{U,V}\right] dU$$

כאשר השוויון האחרון נובע מכך שמשמור מספר חלקיקים, ולכן $-dN = dN_1 = -dN_2$. כמו כן, מכיוון ש- $\mu dN_i = T_i dS_i$, נקבל ש- $\frac{\mu}{T_i} = \left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i}\right)_{U,V}$, ולכן נקבל

$$dS_{tot} = \left[\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1}\right] dU$$

נניח שיווי משקל תרמודינמי, ולכן נקבל שאם $\mu_1 > \mu_2$ יש מעבר חלקיקים בין מערכת 1 למערכת 2. אם יש שוויון הגענו לשיווי משקל דפיוסיבי. כמובן שיש מערכות יותר מסובכות מזו, עם חלקיקים שמתפרקים וגורמים לשינוי מספר החלקיקים באופן זה, או מערכת שאינו בשיווי משקל תרמי. אנחנו לא נתעסק במערכות אלו (:). שניר ממליץ להסתכל על הפוטנציאל כמו על פוטנציאל חשמלית. אם חלקיק נמצא במקום אם פוטנציאל גבוה, הוא ירצה לעבור למקום עם הפוטנציאל הנמוך. באופן אינטואיטיבי, הפוטנציאל הכימי מתאר את כיוון תנועת החלקיקים.

נשחק עם טרנספורמי לז'נדר:

הפוטנציאל הגרנד קנוני- לפעמים אי אפשר לקבע את מספר החלקיקים, אך ניתן לקבע את μ . נרצה להמיר את התלות ב- N להיות תלות ב- μ . נגדיר $\Phi_G = F - \mu N = U - TdS - \mu N$. באופן דיפרנציאלי-

$$d\Phi_G = -SdT - PdV - Nd\mu$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S, \left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -P, \left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu}\right)_{V,T} = -N$$

כמה קשרים נחמדים וטיפה מפתיעים שמאפשרים לנו לחשב גדלים חשובים, שמשתמשים בתכונות אקסטנסיביות:

האנרגיה החופשית של גיבס פר חלקיק היא הפוטנציאל הכימי

האנרגיה החופשית של גיבס תלויה בשני משתנים אינטנסיביים, ובמשתנה אקסטנסיבי. כמו כן, הפוטנציאל הוא אקסטנסיבי, ולכן נוכל להסיק כי $G(N, P, T) = N\varphi(T, P)$ כאשר φ אינטנסיבית. כמו כן, ראינו כי $\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu$. מגזירה ישירה של G נקבל ש- $\mu = \varphi(T, P) = \frac{G}{N}$, כנדרש. כך שכאשר נגיע לשיווי משקל גם פוטנציאל גיבס ישתווה. הטריק הזה לא יעבוד לנו אם פוטנציאלים אחרים, מכיוון שרק פה היה לנו משתנה אקסטנסיבי יחיד. ננסה לעשות אותו טריק עבור האנרגיה ונקבל $U(S, V, N) = N\hat{\varphi}\left[\frac{V}{N}, \frac{S}{N}\right]$, מכיוון ש- V ו- S תלויים במספר החלקיקים, ולכן $\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \hat{\varphi} + N\frac{\partial \hat{\varphi}}{\partial N}$, שזה לא ביטוי אלגנטי כמו לעיל.

נוסחאות אוילר

אם נגדיל את המערכת ב- λ , נקבל ש- $U \rightarrow \lambda U, S \rightarrow \lambda S, N \rightarrow \lambda N$. הגדלים האינטנסיביים אינם משתנים בהגדרה. כך שכאשר אנחנו משנים את גודל המערכת אנחנו יודעים ש- $\lambda S(U, V, N) = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)$. ולכן S הומוגנית מסדר ראשון. נגזור לפי λ , כאשר $\lambda = 1$. נקבל

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

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

$$\Rightarrow \boxed{U = TS - PV + \mu N}$$

קיבלנו גרסה לא דיפרנציאלית לנוסחא היסודית. כמו כן, $G = U - TS + PV = \mu N$, כך ש- $G = \frac{\mu}{N}$ (קונסיסטנטיות!). ניתן לזהות את הגרנד פוטנציאל: $\Phi_G = F - \mu N = U - TS - \mu N = -PV$. נקבל את הקשר הנוסף: $\Phi_G = -PV$.

נוסחת גיבס דורהם

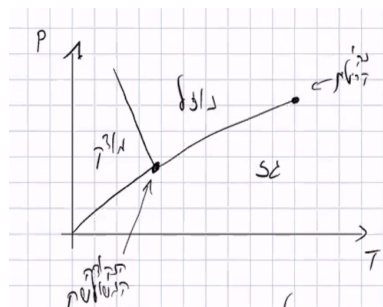
מנוסחת אוילר-

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu = dU + SdT - VdP - Nd\mu$$

כאשר השוויון השני נובע מהנוסחה היסודית של התרמודינמיקה, ולכן נקבל ש- $0 = SdT - VdP + Nd\mu$, וזוהי נוסחת גיבס דורהם.

מעברי פאזה (של טמפרטורות מטבח)

(שבוע 11-10)



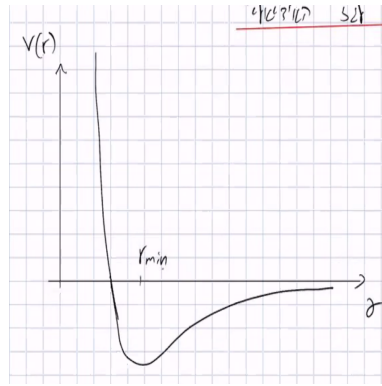
איור 7:

ראינו בתחילת הקורס תרשים כללי של מעברי פאזה. על ידי משחק עם לחץ וטמפרטורה ניתן לעבור בין פאזות שונות. **פאזה** מצב של החומר בו שינוי קטן במשתנים התרמודינמיים מוביל לתגובה קטנה. לדוגמא אם אנחנו נמצאים במצב גז, אז שינוי קל בטמפרטורה לא ישפיע משמעותית על תכונות הגז. זה לא נכון קרוב למעבר הפאזה. **מעבר הפאזה** הוא תחום סינגולרי (נקודה או קו, במימד יותר נמוך ממרחב הפאזה), שבו שינוי קטן של משתנים תרמודינמיים גורר שינוי גדול בתכונות החומר.

עד כה, השתמשנו במודל הגז האידיאלי כקירוב טוב להתנהגות של גז, אבל הוא לא מספיק כדי לתאר את המעברים של הפאזות, מכיוון שהמודל לא מכיל מידע על אינטראקציה בין חלקיקים, ולכן לא ניתן להכליל אותו למצב נוזלי או מוצק. ניתן מודל פשוטני מעט פחות כדי לתאר אינטראקציה זו, מודל וון דר וולס, שנותן בקירוב טוב מאד את האינטראקציה בין החלקיקים למרות שהוא פשוטני. המודל אינו מתאר בצורה מוצלחת מצב מוצק (:

נרצה להתחשב בשני אפקטים בעת יצירת המודל החדש:

לחלקיקים או מולקולות יכולות להימשך ולהידחות זו מזו על ידי כוח וון דר וולס. 1. במרחקים קצרים יש דחייה בין המולקולות. 2. אך יש תחום "זנב" שיש בו משיכה של החלקיקים, ניתן לראות זאת בתרשים של פוטנציאל אינטר מולקולרי:



איור 8:

אפקט זה נוצר מאפקט דיפול עליו אפשר ללמוד בצורה שטחית במגמת כימיה או בצורה אמיתית בקוונטים.

נחשב את משוואת גז וון דר ולס! נמצא תחילה את התרומה של החלק המושך. האנרגיה מתקבלת מהאנרגיה לחלקיק, כפול מספר החלקיקים. האנרגיה לחלקיק נובע מהצפיפות של הגז, ונוכל לסמן אותו בתור קבוע a כפול מספר החלקיקים לנפח. כך שנקבל $U = -a \frac{N}{V} N = -\frac{aN^2}{V}$. הסימן שלילי, כי הכוח מושך. הלחץ האפקטיבי שנוצר מקיים $du = -P_{eff}dV$, ולכן $P_{eff} = \frac{\partial U}{\partial V} = \frac{aV^2}{V^2}$. כמו כן, הלחץ האמיתי הוא הסכום של הלחץ האידיאלי והלחץ האפקטיבי, כך ש- $P_{ideal} = P - P_{eff} = P + \frac{aN^2}{V^2}$. נציב את P ממשוואת הגזים האידיאליים ונקבל $(P + \frac{aN^2}{V^2})V = nRT$. נוכל לסמן במקום V את הנפח המולרי, $\frac{V}{n}$, ונקבל $(P + \frac{aN^2}{V^2})V = RT$. הסימון הזה ימשיך איתנו לאורך כל הפרק, אז כל פעם שחסר N זאת הסיבה.

התרומה של החלק הדוחה מתקיים על ידי הפחתה אפקטיבית של הנפח, מכיוון שבמרחקים קצרים החלקיקים לא מסוגלים להיות זה ליד זה. נוכל לסמן ש- $V \mapsto V - b$. לכן נציב במשוואה שמצאנו לעיל ונקבל $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$. זוהי משוואת וון דר ולס! נוכל לסדר מחדש ונקבל $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$. נשים לב שבצפיפות נמוכה, כלומר $V \gg \sqrt{a}, b$, לכן נקבל התנהגות שהיא בקירוב גז אידיאלי. נתבונן במרחב הפאזה של גז זה.

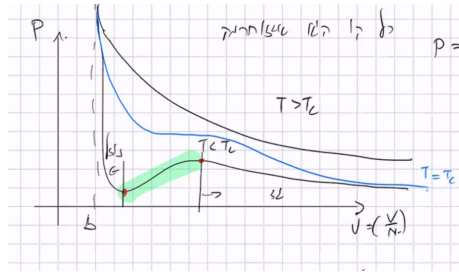
1. בנפחים גדולים נקבל שהרכיב $\frac{RT}{V-b}$ שולט, ובנפחים נמוכי החלק $\frac{a}{V^2}$ שולט.

2. כמו כן, לכל טמפ' שקטנה מטמפ' קריטית כלשהי, נקבל שהפונקציה מונוטונית יורדת, אך עבור T קטן מהטמפ' הקריטית אנו נקבל נקודת קיצון מינמלית ונקודת קיצון מקסימלית. נשים לב ש- $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ (הקומפרסביליות התרמית) מוגדרת חיובית, אך בטמפ' נמוכות נקבל שיש מקטע עם קומפרסביליות שלילית, שזה לא פיזיקלי! התשובה לדילמה זו היא שיש שתי פאזות, פאזה של גז ופאזה של נוזל, ובין לבין יש לנו מצב של "דו קיום" שיש גז ונוזל שחיים ביחד. מכיוון שיש גז שהוא יותר דחיס מנוזל ונקבל את הקומפרסביליות כנדרש.

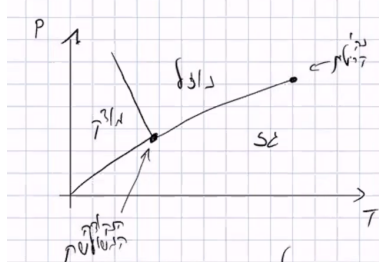
3. בטמפ' הקריטית נראה איזותרמה עם נקודת פיתול.

4. בטמפ' שיותר גדולות מהטמפ' הקריטית, ניתן לעבור בין גז לנוזל בצורה רציפה. בתחום שבו אין מעבר רציף, הנפח המולרי של גז ונוזל שונה, ולכן המעבר בין מצב הגז למצב הנוזל לא קורה בצורה רציפה. ההסבר המדויק של מה המשמעות של מעבר חלק נובע מהסבר שנקבל רק בתואר השני ואולי קצת במכניקה סטטיסטית. לפני הטמפ' הקריטית יש הבדל בסימטריה של החומר ביחס למרחב- בנוזל אין סימטריה כי הנוזל לא בהכרח ימלא את המיכל שנמצא בו ולעומת זאת בגז יש סימטריה ביחס למרחב.

ניתן לראות זאת בשרטוט, כולל בירוק התחום שבו κ_T לא מוגדרת, חוץ מהנקודת פיתול כי שגיר לא יודע לצייר נקודת פיתול. הנקודה הקריטית היא אותה נקודה שראינו בשרטוט של מעברי פאזה שראינו קודם, ומובאת כאן בשנית לתזכורת:



איור 9:



איור 10:

נמצא את הטמפ' הקריטית, על ידי דרישה שהנגזרת הראשונה והשנייה מתאפסות:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{k_b T}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \Rightarrow k_b T = (V-b)^2 \frac{2a}{V^3}$$

וכן

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{k_b T}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \Rightarrow k_b T = \frac{1}{2} (V-b)^3 \frac{6a}{V^4}$$

נחלק את המשוואות $1 = \frac{3(V-b)a}{2V}$ (לוודא שזה נכון). נקבל ש- $V_C = 3b$. מהצבה בנוסחת הגז נקבל ש- $T_C = \frac{8a}{27k_b b}$ ו- $P_C = \frac{a}{27b^2}$.

בניית מקסוול ומעברי פאזה בטמפרטורות נמוכות

ננסה להבין עכשיו מה קורה בטמפ' הקריטית. כאמור, יש סתירה בין הגרף שהתקבל ובין הקומפרסביליות של הגז. כדי ליישב סתירה זו נבצע שוב את טרנספורם לז'נדר תוך התחשבות בנקודות הסינגולריות, ונמצא תיקון למודל המקורי.

האנרגיה החופשית של הלמהולץ בגז ון דר ולס- כפי שראינו, $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$. את P אנחנו יכולים לחלץ ממשוואת הגז, ונבצע אינטגרציה לפי V כדי לקבל את F . נקבל ש- $F = -k_b T \ln(V-b) - \frac{a}{V} + f(T)$ כאשר f היא פונקציה כללית שנובעת מכך שעשינו אינטגרציה לפי V אבל F יכולה להיות תלויה ב- T , ולכן כשאנחנו נגזור לפי V האיבר הזה יתאפס. אנחנו נרצה להתייחס לאיזותרמות, ולכן T קבוע כך שזה לא הולך להשפיע עלינו.

האנרגיה החופשית של גיבס- נבצע טרנספורם לז'נדר, ונקבל

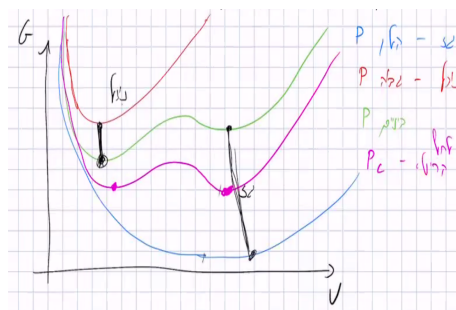
$$G = F + PV = -k_b T \ln(V-b) - \frac{a}{V} + f(T) + PV$$

נשים לב שעדיין יש לנו שם V , למרות ש- G אמור להיות תלוי ב- P, T . אך לא ניתן להפוך את הפונקציה של $P(V)$ ל- $V(P)$ בכל התחום מכיוון שפונקציית הגז אינה חח"ע בתחום שקטן מהטמפ' הקריטית. ניזכר בעיקרון המינימיזציה, אם נקבע את הטמפ' ואת

הלחץ, אז כדי למצוא את מצב שיווי המשקל נרצה למצוא את המינימום של הפוטנציאל של גיבס, שזה נובע מכל הסיפור של הזמינות מלפני שבועיים-

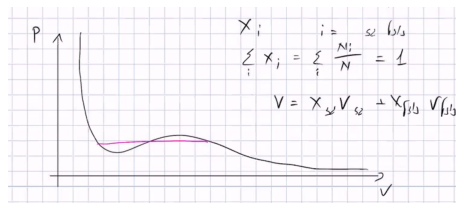
$$G = \min_V [F + PV]$$

ניקח טמפ' $T < T_C$ ונסתכל על $G(V)$ עבור P קבוע. נסתכל קודם כל על לחץ קבוע. בלחצים נמוכים נהיה בפאזה של גז, ונקבל פונקציה עם מינימום אחד. אם נהיה בלחץ גבוה, נהיה בפאזה של נוזל, ונקבל מינימום אחד, שהנפח בו נמוך מהנפל של הגז והאנרגיה החופשית יותר גדולה. בתחום ביניים, נקבל (ונוצרך) לסמוך על שניר שעשה את החדוא), נקבל שתי נקודות מינימום, אחת שמתאימה לפאזה של נוזל ואחת שמתאימה לפאזה של גז. החומר יבחר להיות במינימום הגלובלי של $G(V)$, כי שם יהיה בשיווי משקל. בתחום הביניים למשל החומר יהיה בתחום הנוזל כי זה המינימום הגלובלי. כמו כן, קיימת עקומה קריטית שבה הנקודות מינימום שוות, ולחומר שווה להיות בשני המצבים באותה צורה. נשים לב שכל נקודת מינימום היא נקודת שיווי משקל בכל זאת, אבל נחשבים "מחוץ לשיווי משקל" כי המערכת תשאף לצאת מהם. בכל זאת קיימים מצבים בהם המערכת תישאר במינימום הלא גלובלי זמן רב. זה ייראה כך:



איור 11:

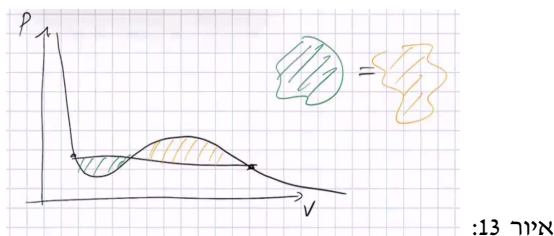
נשרטט את הלחץ כתלות בנפח עם טמפ' קבועה. קיימת נקודה שבה הלחץ הוא קריטי, ואנחנו יודעים שבתחום זה ניתן לעבור בצורה חלקה בין הגז לנוזל, ולכן נוכל לשטח את העקומה המקורית, כפי שנעשה בשרטוט. אם אנחנו נמצאים בלחץ הקריטי, אנחנו יכולים להיות בכל נפח באותה מידה (גז או נוזל), ונקבל $V_{tot} = X_{gas}V_{gas} + X_{liquid}V_{liquid}$, כאשר X_{gas} הוא החלק היחסי של החומר שנמצא במצב גז. ככל שהנפח גדל, כך החלק היחסי של החומר שהוא גז הוא גדול יותר. עם נשנה את החלק היחסי של הגז והנוזל, החלץ יהיה קבוע, אך הנפך יגדל כי הנפח המולרי של גז גדול יחסית לנפח של הנוזל. ניתן לראות את הבניה בשרטוט:



איור 12:

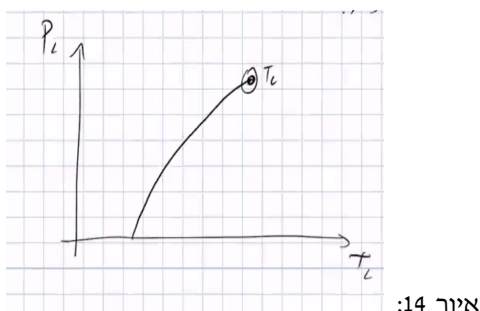
זה נקרא "בניית מקסוול", וזה הופך את כל המערכת שלנו לפיזיקלית. הנקודה הקריטית של הנפח מתקבלת כאשר נקודות המינימום של G שוות, וזה יקרה כש- $\mu_{gas} = \frac{G}{N_{gas}} = \frac{G}{N_{liquid}} = \mu_{liquid}$. ניתן לפתור זאת בקלות על ידי משוואת גיבס דוהם. (תזכורת-

זוהי משוואה משלימה למשוואה היסודית, שבה כל הגדלים הם אינטנסיבים - $SdT - VdP + Nd\mu = 0$. לאורך האיזותרמה אז $dT = 0$. נוכל כעת לקשר בין $VdP, Nd\mu$: $\Delta\mu = \int \frac{V_{molar}}{N} dP = \int V_{molar} dP$. בלחץ הקריטי, $\Delta\mu = 0$. נבצע אינטגרציה, ובלחץ הקריטי השטח מעל ומתחת לבניית מקסוול (השטחים הירוקים והצהובים בתמונה הבאה) משתווים. זה נובע מכך שהפוטנציאל הכימי שווה עבור הלחץ הקריטי, ולכן נוכל לקבל באופן מתמטי ש- $\int V_{molar} dP = 0$, כלומר השטח מתחת לבניית מקסוול ומעל בניית מקסוול מתאפס. כך קיבלנו משיקולים מאד פשוטים, ובאופן אוניברסלי לקבל את התמונה של מרחב הפאזה שראינו אי אז בתחילת שבוע 10.



איור 13:

באופן זה ניתן לבנות את עקומת $P_C(T_C)$ של מעבר הפאזה, בגז ון דר ולס נקבל עקומה שמסתיימת בדיוק בטמפ' הקריטית:

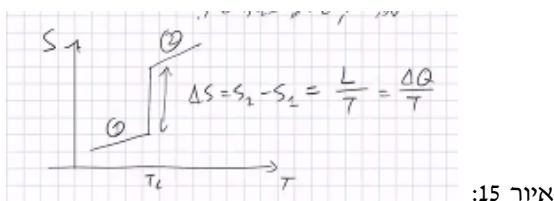


איור 14:

לסיכום, ממודל כללי של משוואת מצב של גז וון דר ולס, הגענו לתיאור מאד מדוייק של מגוון רחב של חומרים ומצבים, וזוהי הגדולה של תרמודינמיקה ומכניקת קוונטים. ציטוט שנר: "אני מאד נהנתי מהשיעור היום ואני מקווה שגם אתם". אפשר לעשות על זה עשרות קורסים שונים, אבל אנחנו נתמקד עכשיו בכמה נושאים בלבד.

חום כמוס\חום לטנטי\latent heat

ניזכר כי קיבול החום הוגדר להיות $C_x = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$ כאשר 1 קורה רק בתהליך קוויסטטי. במקרים רבים, במעבר מפאזה 1 לפאזה 2, נקבל קפיצה באנטרופיה, והיא נובעת משינוי האנטרופיה האינהרנטי של חומרים שונים. נגדיר את החום הכמוס להיות $\frac{\Delta Q}{T}$. זה החום הדרוש כדי לעבור מפאה אחת לשניה:



איור 15:

נחזור לתיאור המיקרוסקופי של האנטרופיה עבור מול אחד של חלקיקים. מספר המצבים משתנה רק כתוצאה משינוי הנפח (לגז יש יותר מקומות להיות במרחב) באופן גס. נקבל אם כך-

$$\frac{\Omega_{gas}}{\Omega_{liquid}} = \left(\frac{V_{gas}}{V_{liquid}} \right)^{N_A} = \left(\frac{\rho_{gas}}{\rho_{liquid}} \right)^{N_A}$$

$$\Rightarrow \Delta S = k_b \ln \left(\frac{\Omega_{gas}}{\Omega_{liquid}} \right) = k_b \ln \left(\frac{\rho_{gas}}{\rho_{liquid}} \right)^{N_A} \approx k_b N_A \ln(10^{-3}) \approx 7k_b N_A$$

משוואת קלאוזיוס קלפרון

משוואה זו מתארת את העקומה של מעבר הפאזה. אם שתי פאזות נמצאות בשיווי משקל, נוכל להסיק כי פוטנציאלים הכימיים שלהם ישתוו. נניח ואנחנו זזות מעט לאורך העקומה בה מתקיים שיווי המשקל, נדרוש שהפוטנציאלים הכימיים ישתוו, ולכן נקבל

$$\mu_1(P + dP, T + dT) = \mu_2(P + dP, T + dT)$$

$$d\mu_1 = d\mu_2$$

מיחסי ג' ד (עבור אנטרופיה ונפח מולרי) נקבל

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

נגדיר את החום הכמוס פר חלקיק - $l = \frac{L}{N} = T \Delta S$, ונקבל $\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(V_1 - V_2)}$. כלומר, כדי למצוא את העקומה הקריטית, מספיק לדעת את החום הכמוס. נוכל לכתוב גם בצורה ה"חלקיקית" -

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_1^{not\ molar} - V_2^{not\ molar})}$$

זהו למעשה תיאור של שיפוע העקומה שמתאר את ההפרדה מפאזה אחת לאחרת.

כלל הפאזות של גיבס

כלל זה מתאר איך ייראו דיאגרמות של פאזות. הגיאומטריה של תמונת הפאזה של היא לא אקראית, ונובעת מדרגות החופש. נתבונן במקרה שמתבצעת רק עבודה מכנית - PV . נניח כי קיימים c סוגי חלקיקים (חמצן, חנקן, מים...) ונניח שכל אחד כזה יכול להיות ב- p פאזות שונות (גז, נוזל, מוצק...). נעריך כמה דרגות חופש יש לנו, כלומר מהם הגדלים במערכת עליהם ניתן לשלוט. אם מסתכלים רק על העבודה המכנית, מבחינת הגדלים האינטנסיביים קיימים 2 דרגות חופש - T, P . בנוסף, ניתן לשלוט בחלק היחסי של כל פאזה בכל חומר, ובהנחתן שסך החלקיקים לא משתנה נישאר אם $p(c-1) - 1$ " מגיע מכך שהכמות של החומר האחרון נקבעה על ידי הכמות של יתר החומרים. יכול להיות שחלקיקים יבצעו ריאקציה או ישנו סוג, אבל לא ישתנה מספר החלקיקים. לכן, מספר דרגות החופש (כולל T, P) הוא $2 + p(c-1)$. נדרוש כי המערכת בשיווי משקל, ולכן עבור החלקיק ה- i נקבל את האילוצים -

$$\mu_i(\text{phase } 1) = \mu_i(\text{phase } 2) = \dots = \mu_i(\text{phase } p)$$

כלומר, יש-1 p אילוצים, לחלקיק וסה"כ יש $c(p-1)$ אילוצים ולכן סך דרגות החופש הוא-

$$F = (2 + p(c-1)) - (c(p-1)) = c - p + 2$$

דוגמא- אם $c = 1$, כלומר רק חלקיק מסוג 1, מספר דרגות החופש הוא $F = 3 - p$.

1. אם $p = 1$, אז $F = 2$, הפאזה מכילה את כל המרחב (המרחב הוא דו מימדי)

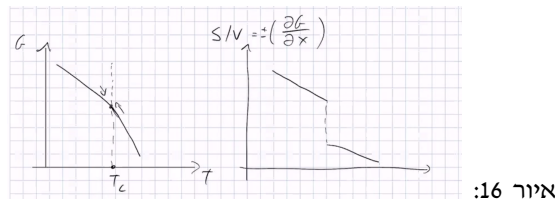
2. אם $p = 2$, אז $F = 1$, שתי הפאזות יכולות להיות בדו קיום רק לאורך מסילה (דרגת חופש אחת במרחב דו מימדי)

3. אם $p = 3$, אז $F = 0$ וקיימת רק נקודה אחת שבה הפאזות יכולות להתקיים יחד בשיווי משקל.

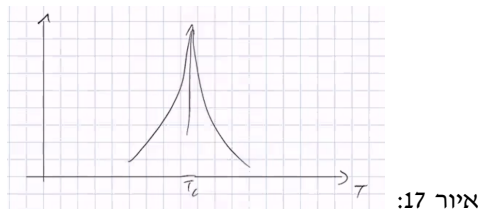
קיבלנו תיאור של מרחב הפאזה כמו שאנחנו מכירים אותו!

הקטלוג של ארנפסט

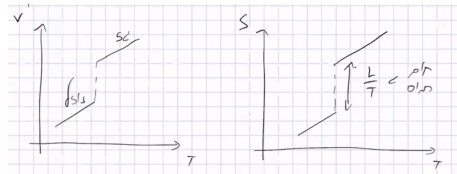
ניתחנו את מעבר הפאזה של גז ון דר ואלס, אבל האם אפשר לעשות זאת עבור כל חומר? מסתבר, שעם הקטלוג של ארנפסט התשובה היא כן (!!!) וזה אחד הכלים החשובים של פיזיקה רב גופית. הסדר של מעבר הפאזה, הוא הנגזרת הראשונה של האנרגיה החופשית של גיבס כפי שראינו בתרגול. לדוגמא, מעבר מסדר ראשון הוא כאשר האנרגיה החופשית של גיבס מכילה נקודה שאינה גזירה בטמפ קריטית כלשהו ($kink$ או שפיץ). כפי שניתן לראות בגרף הבא:



נגזרות מסדר שני הן פונקציות שנקראות "פונקציות היגב" וכוללות את קיבול החום ואת הקומפרסביליות. בטמפ הקריטית, נקבל התבדרות של הפונקציות הנ"ל, והפונקציה שלהם תיראה כך:

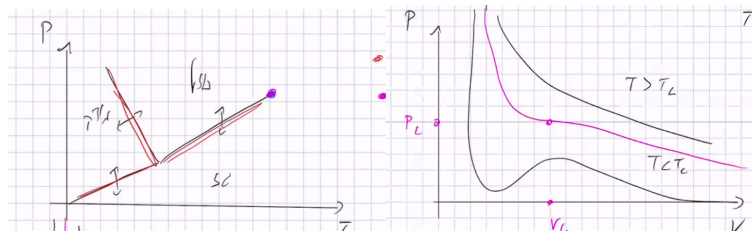


כלומר, סביב הטמפ הקריטית נקבל פונקציית דלתא, כי זוהי הנגזרת שנייה שמתבדרת. במעבר מנוזל לגז, ראינו קפיצה בפונקציית הנפח כתלות בטמפ', וכן בפונקציית האנטרופיה כתלות בטמפ'. מעבר זה הוא מעברי פאזה מסדר ראשון. ניתן לראות את הקפיצה בנגזרת באיור הבא:



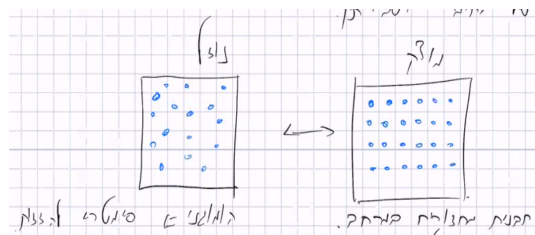
איור 18:

מסתבר שכל המעברים בין מוצק, נוזל, גז הם מעברים מסדר ראשון, חוץ מהנקודה הקריטית שבקצה של הפאזה, כפי שניתן לראות באיור הבא (בורוד) זהו מעבר מסדר שני, כי בסדר זה מתחילים לפתח אי רציפות של הנגזרת מסדר שני, והתבדרות מסדר שלישי (במציאות זאת לא אי רציפות, אלא התבדרות אינסופית). כפי שראינו בניתוח של הנקודה הקריטית, מתקבלת על העקומה של לחץ כתלות בנפח נקודת פיתול, שמה נראה אי רציפות בנגזרת. המעבר מסדר שני נקרא גם כן "מעבר רציף" והוא מתנהג בצורה אוניברסלית, למשל המעבר פאזה הזה שקול לשינוי מגנטיזציה. ניתן לראות בגרפים הנ"ל כל מיני דברים:



איור 19:

הגישה המודרנית להבנה של מעברי פאזה עוסקת בסימטריות של החומר ובשבירתן. למשל, במעבר בין נוזל למוצק יש מעבר . מחומר הומוגני (נוזל ממלא את כל הכלי בו נמצא) ולכן סימטרי להזזות, ולעומת זאת מוצק יוצר תבנית מחזורית במרחב ולכן לא סימטרי לכל ההזזות במרחב (סימטרי להזזות עד כדי הזזה בקבוע סריג). ניתן לראות זאת בתרשים-



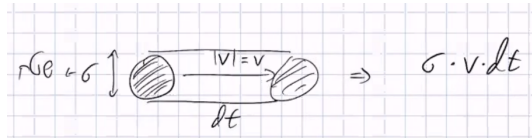
איור 20:

עם הבנה של מעברים קוונטים, ניתן להסיק כי במקרה של קוונטים יש חומרים שמעבר הפאזה שלהם לא קשור בסימטריה או בשבירתה. חומרים אלו נקראים טופולוגים, והם החזית של המחקר המודרני בתרמודינמיקה.

הגעה למצב שיווי משקל

(שבוע 11-12)

עד עכשיו, דיברנו על מצבים של שיווי משקל, אבל לא דיברנו על איך המערכת מגיעה למצב זה. נתאר בחלק זה את התהליך המיקרוסקופי של הגעה לשיווי משקל. נתבונן למשל במקרה של מבחנה עם אוויר ובוכנה. נניח שנדחוס בצורה שאינה קוויזיסטית



איור 21:

את הבוכנה. כתוצאה מהגברת התנגשויות של חלקיקים, המערכת תצא משיווי משקל עד שלאט לאט תחזור אליו. נרצה למצוא את קבועי הרלקסציה של מערכת זו. נניח שיש לנו במערכת מולקולה שנעה במהירות v (זה לא וקטור! זה סקלר!). ההיטל של הנפח של המולקולה על המישור המאונך לתנועה שלה נקרא "חתך הפעולה", ונסמן אותה ב- σ . כשהמולקולה נעה במרחב היא למעשה סורקת נפח גלילי בצורה הבאה:

נרצה לחשב את הסיכוי ליחידת זמן שהמולקולה תפגוש מולקולה אחרת, ומסתבר שזה $n \cdot \sigma \cdot v \cdot dt$. במקרה זה הוא הצפיפות של החומר. למעשה החישוב הוא $\frac{V_{scanned}}{V_{molar}}$. נגדיר את ההסתברות הבאה $w(t)$ היא האירעה התנגשות עד לזמן t . נעריך את ההסתברות שב- $w(t+dt)$ לא אירעה התנגשות. בעזרת שתי משוואות:

$$1. \text{ פיתוח טיילור, } w(t+dt) = w(t) + \frac{dw}{dt} dt$$

$$2. \text{ הדרך השניה היא לכפול את ההסתברות שעד } t \text{ לא אירעה התנגשות כפול שב-} dt \text{ לא אירעה התנגשות} = w(t+dt) = w(t)(1 - n\sigma v dt)$$

נציב זו בזו את המשוואות ונקבל- $\frac{1}{w} \frac{dw}{dt} = -n\sigma v \Rightarrow w = e^{-n\sigma v t}$. כדי לנרמל, נכפול את $w(t)$ בהסתברות שב- $t+dt$ קרתה התנגשות, ונקבל- $e^{-n\sigma v t} n\sigma v dt$, והאינטגרל של פונציה זו הוא אכן יוצא 1 מ-0 עד ∞ . נרצה לחלץ קבוע זמן, I שהוא הזמן האופייני בין שתי התנגשויות. נקבל-

$$\tau = \int_0^\infty dt \cdot t e^{-n\sigma v t} n\sigma v = \frac{1}{n\sigma v} \int_0^\infty dx \cdot x e^{-x} \Rightarrow \tau = \frac{1}{n\sigma v}$$

ניתן לראות כאן כי הגדלת שטח החתך וכן הגדלת המהירות יקטינו את קבוע זמן ההתנגשויות, כלומר החלקיקים יתנגשו לעיתים יותר קרובות. הגורם הכי משפיע הוא הצפיפות, ככל שהחומר מכיל יותר חלקיקים כך הוא יותר צפוף. נרצה לחשב עכשיו את קבוע המרחק האופייני בין ההתנגשויות. נגדיר את **מרחק התנועה החופשית** (Mean Free Pass) שיהיה מוגדר כ- $\lambda = \langle v \rangle I$. במערכת שלנו אנחנו מסתכלים על הרבה חלקיקים שנעים יחד, ולכן תעניין אותנו המהירות היחסית שלהם כשאנחנו רוצות לבדוק מתי החלקיקים יתנגשו. לדוגמא אם לחלקיק יש מהירות שמאלה ולחלקיק אחר מהירות ימינה הן לא יתנגשו. כאשר $\langle v \rangle$ הוא המהירות היחסית הממוצעת בין שני חלקיקים- $\vec{v}_1 - \vec{v}_2$. נקבל

$$v_r = \sqrt{\langle \vec{v}_r^2 \rangle} = \sqrt{\langle v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2 \rangle} = \sqrt{\langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle \vec{v}_1 \rangle \langle \vec{v}_2 \rangle}$$

מכיוון שמניחים אי תלות של המהירויות נוכל להסיק כי הממוצע של וקטורי המהירות מתאפס. נקבל אם כך ש- $v_r = \sqrt{2}v_{rms}$ שהיא המהירות הממוצעת של כל חלקיק. כך ש- $\lambda = \frac{v}{\sqrt{2}\sigma v n} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$. גם כאן ככל שהצפיפות גדלה כל מרחק ההתנגשות עולה. עבור גז אידיאלי נקבל $\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}P\sigma}$. נשים לב שהחישוב שלנו הוא מאד מופשט, והפיזיקה שהתעלמנו ממנה מתחבאת בתוך החישוב של ה- σ .

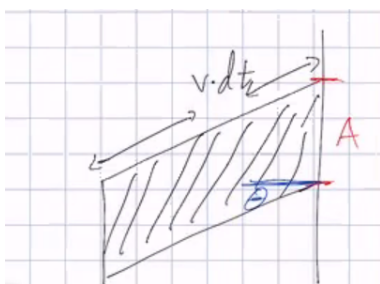
קבועי הולכה

תזכורת קצרה על התפלגות חלקיקים- נשתמש בחישובים הבאים הרבה בהתפלגות מקסוול בולצמן ובתורה הקינטית של הגזים. בפיתוח שעשינו בתחילת הקורס קיבלנו שתי תוצאות משמעותיות.

1. בעזרת התפלגות מקסוול בולצמן ראינו כי הסיכוי של חלקיק להיות במהירות מסויימת בהינתן הטמפרטורה T הוא $g(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$. זוהי ההתפלגות של כיווני המהירויות בכיוון x . נסתכל במקום על הגודל של המהירות הממוצעת $f(v)dv \propto v^2 dv e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$ ננרמל ונקבל

$$f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 dv e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

2. שטף החלקיקים לפי התורה הקינטית



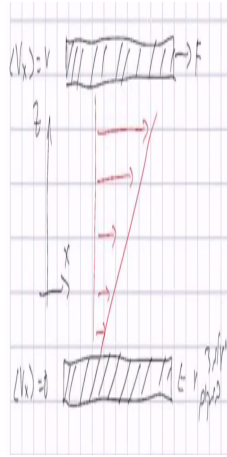
איור 22:

נדמיין בעיה שבה יש קיר עם שטח חתך A , ונסתכל על מולקולות שנעות לעבר הקיר במהירות v . נתבונן בשטח ממנו יגיעו החלקיקים שיפגעו בקיר- $A v dt \cos(\theta)$. נרצה להעריך כמה מולקולות יפגעו בקיר ליחידת זמן. נעריך כמה מולקולות יהיו בתוך השטח הנ"ל הזמן מסויים- $A v dt \cos(\theta) \cdot n f(v)$. כאשר $n f(v)$ מספר לנו כמה חלקיקים נמצאים במהירות מסויימת בשטח. נרצה להכפיל את הגודל הזה ב- $\frac{1}{2} \sin(\theta) d\theta$ כדי לקבל רק את המהירויות שנעות ימינה בכיוון θ . השטף של המולקולות מוגדר להיות המספר של החלקיקים שמגיעים לשטח מסויים ליחידת זמן- $\frac{1}{A} = \frac{1}{2} A v \cos(\theta) n f(v) \sin(\theta) d\theta$.

נחשוב על מצב שבו המערכת היא לא הומוגנית. בגדלים האינטנסיבים שלה. עד עכשיו בקורס ניסינו להימנע ממצב כזה, כדי שנוכל להגדיר את המערכת בצורה אחידה. למשל רצינו להגדיר מערכת שבה כל המערכת בטמפרטורה אחידה. על מנת להגדיר גדלים אינטנסיבים במערכת שאינה הומוגנית, נגדיר במקום הגודל עצמו את הגרדינט של הגודל במערכת. לשם כל נניח כי השינוי הוא מאד הדרגתי, ולכן בכל אלמנט של המערכת נוכל להגדיר את הגדלים שנרצה להסתכל עליהם בצורה אפקטיבית. נדבר עכשיו על ההולכה של שלושה גדלים, לכל חומר יש קבוע שמתאר את טיב ההולכה שלו.

אלגוריתם כללי למציאת מקמי ההולכה-

נניח שיש מערכת שמורכבת משכבות של חומר, ונרצה לראות את המעבר של חלקיקים משכבה מסויימת לשכבות מסביבו. נניח כי החלקיקים מעבירים איתם שינוי במטען (המטען יכול להיות כל דבר לצורך העניין, מטען חשמלי, תנע חום וכו') כלשהו לשכבה הבאה, שינוי זה נתון על ידי $\frac{\partial k}{\partial z}$ (נניח כי ההתקדמות בשכבות היא לאורך ציר z). ראינו כי מספר החלקיקים שעוברים בין השכבות ליחידת זמן ליחידת שטח (שטף) נתון על ידי $v \cos(\theta) n f(v) dv \frac{1}{2} \sin(\theta) d\theta$. נעריך את מרחק ההתקדמות של החלקיקים בין השכבות עקב תנועתן האקראית כמרחק התנועה החופשי, לחלקיק כלשהו יש מהירות כלשהי בזווית כלשהי θ , והוא יתקדם את המרחק האופייני עד שיפגע בחלקיק אחר. ולכן העומק אליו יחדור הוא $\lambda \cos(\theta)$. כמו כן, כל חלקיק מעביר איתו מטען $-\frac{\partial k}{\partial z}$ לשכבה הבאה, ולכן סך



איור 23:

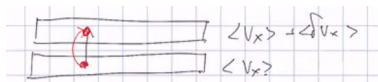
השינוי בשכבה הבאה נתון על ידי $-\frac{\partial k}{\partial z} \lambda \cos(\theta)$. סה"כ השינוי בשכבה מסוימת יהיה שטף החלקיקים שמגיעים לשכבה כפול השינוי במטען שמביאים איתם. ביטוי זה נתון על ידי $-v \cos(\theta) n f(v) dv \frac{1}{2} \sin(\theta) d\theta k \cos(\theta)$. כדי למצוא את השטף של השינוי במטען נעשה אינטגרציה ונקבל

$$\begin{aligned} \tilde{J} &= - \int_0^\infty \int_0^\pi v \cos(\theta) n f(v) dv \frac{1}{2} \sin(\theta) d\theta \frac{\partial k}{\partial z} \lambda \cos(\theta) \\ &= - \frac{n \lambda}{2} \frac{\partial k}{\partial z} \int_0^\infty v f(v) dv \int_0^\pi \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \\ &= - \frac{1}{3} n \lambda \langle v \rangle \frac{\partial k}{\partial z} \end{aligned}$$

מכיוון שהפיתוח שלנו היה נכון לכל ציר, ולא רק לציר z , נוכל להסיק שאם מתקיים הקשר $\tilde{J} = -\alpha \nabla k$, אז α נתון על ידי $\alpha = \frac{1}{3} \frac{n \lambda}{2}$.

הולכת תנע – הגודל הזה מספר לנו כמה החומר צמיג (דבש לעומת מים למשל)

נניח שיש לנו חומר שבנוי מאלמנטי משטח שנמצאים זה מעל זה נניח שפועל כוח אפקטיפי על האלמנט של החומר ימינה, המהירות הממוצעת לכיוון ימין תהיה v , וככל שנתרחק מהכוח לתוך החומר כך המהירות של כל אלמנט תקטן עד שתגיע ל-0. כלומר ככל שחלקיקים נמצאים גבוה יותר בחומר כך הם ינועו ימינה, וכן ככל שהם נמצאים נמוך יותר כך ינועו פחות מהר. נגדיר τ נקרא מאמץ הגזירה. אם נתבונן במערכת שבה מופעל בכיוון x , והשטחים ניצבים זה לזה, מאמץ הגזירה הוא הכוח שהמשטחים מפעילים זה על זה. A הוא השטח של כל אלמנט שטח. η היא הצמיגות, שזהו פשוטו מקדם הפרופורציה שמאפיין את המערכת. ככל שהמערכת יותר צמיגית, כך הגרדינט יקטן. זהו למעשה פיתוח טיילור של הכוח לשטח, כאשר עבור כוח 0 נקבל $\langle v_x \rangle = 0$ ולכן האיבר הראשון הוא הנגזרת. הגודל הזה הוא למעשה טנזור, ולכן יש לו שתי קורדינטות. נקבל שבאופן אפקטיבי, יש הולכה של תנע בין השכבות של החומר. נתבונן בשתי שכבות של חומר:



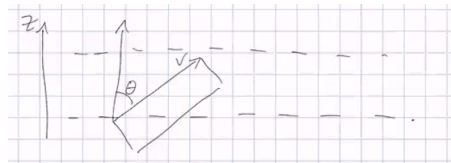
איור 24:

אחת במהירות $\langle v_x \rangle$ ואחת במהירות $\langle v_x \rangle + \delta v_x$. מולקולה שנעה בכיוון אקראי בכיוון z (למעלה) תגרום להעברה של

תנע בכיוון \hat{x} , מכיוון שהיא נעה במהירות יחסית נמוכה יותר מזו של השכבה מעליה. על ידי התנועה האקראית של החלקיקים, המערכת מאיטה את השכבות שנעות מהר יותר, ולכן מביאה את המערכת לשיווי משקל. באופן דומה, אם מולקולה נעה אקראית לכיוון $-\hat{z}$, היא תתרום תנע לכיוון \hat{x} (תרומה חיובית!) כלומר סה"כ נקבל שהתנע של המערכת שואפת להגיע לשיווי משקל ע"י התנועה האקראית של המולקולות בין השכבות. באופן פורמלי נגדיר את השטף של התנע π_{xz} שהוא מעבר תנע ליחידת שטח ליחידת זמן $-\frac{F}{A} = \pi_{xz} = -\eta \frac{d\langle v_x \rangle}{dz}$. אין הבדל בין τ פרט לסימן. ההבדל הוא שב- τ אנחנו מתבוננים על הגרדינט של מהירויות בהינתן שינוי בכוח חיצוני, וב- π אנחנו מסתכלים מה קורה למערכת בהינתן גרדינט נתון של המהירויות. המינוס במקרה של π נובע מההגדרה של הצמיגות ממספר חיובי, אבל המערכת מנסע להתנגד לשינוי. שוב לשטף של התנע יש שני אינדקסים. x מתאר את כיוון התנע, אבל השטף של התנע, שמתאר את השינוי של כיוון התנע הוא לכיוון z .

החישוב המיקרוסקופי של הצמיגות η

נניח שיש מערכת שמורכבת משכבות של חומר, ונרצה לראות את התרומה של תנע של משטח אחד עם תנע מוגבר לשכבות מסביבו. ראשית, נראה להעריך את שטף החלקיקים שעוברים בין השכבות ליחידת זמן ליחידת שטח. ראינו בתזכורת שגודל זה נתון על ידי
$$v \cos(\theta) n f(v) \frac{1}{2} \sin(\theta)$$



איור 25:

נעריך את מרחק ההתקדמות של החלקיקים בין השכבות עקב תנועתן האקראית כמרחק התנועה החופשי, לחלקיק כלשהו יש מהירות כלשהי בזווית כלשהי θ , והוא יתקדם את המרחק האופייני עד שיפגע בחלקיק אחר. ולכן העומק אליו יחדור הוא $\lambda \cos(\theta)$. כמות התנע שתעבור היא $-m \left(\frac{\partial \langle v_x \rangle}{\partial z} \right) \lambda \cos(\theta)$. הרכיב $\left(\frac{\partial \langle v_x \rangle}{\partial z} \right) \lambda \cos(\theta)$ מתאר לנו את ????

כך ש-

$$\pi_{xz} = \int_0^\infty \int_0^\pi v \cos(\theta) n f(v) dv \frac{1}{2} \sin(\theta) d\theta \left[-m \frac{\partial \langle v_x \rangle}{\partial z} \lambda \cos(\theta) \right]$$

after snir's calculation at home $:= -\frac{1}{3} nm \lambda \langle v \rangle \frac{\partial \langle v_x \rangle}{\partial z}$

ולכן $\eta = \frac{1}{3} nm \lambda \langle v \rangle$

2. הולכת חום - לכל חומר יש קבוע מוליכות חום שונה

3. הולכת חלקיקים - קבוע הדיפוזיה