

מבוא לתרמודינמיקה ומצבי צבירה

מחברת - אילאי וישנבסקי שלוש

27 ביולי 2024

תוכן העניינים

4	I מבוא - מצבי צבירה ולחץ
4	1 הגדרות והתחלות - סקירה
5	1.0.1 טרמינולוגיה
5	1.1 החוק האפס של התרמודינמיקה
5	1.2 החוק הראשון של התרמודינמיקה
5	1.3 החוק השני של התרמודינמיקה
6	1.4 מבוא ללחץ (מתרגול)
6	1.5 מושגי יסוד בפזיקה אטומית וכימיה
7	2 אפיון מצבי צבירה ומאמצים
7	2.1 דיאגרמת מעבר פאזה
8	2.2 הגדרות כלליות למצבי הצבירה
8	2.3 צפיפות במצב צבירה ובמעברי פאזה
10	2.4 אלסטיות
10	2.4.1 מאמץ מתיחה/לחיצה (tensile strength)
11	2.4.2 מאמץ גזירה
11	2.4.3 דחיפה איזוטרופית - מאמץ נפחי
12	2.4.4 סיכום אפיון מצבי צבירה
13	3 זורמים והידרוסטטיקה
13	3.1 דגש - צפיפות מסה
14	3.2 לחץ בזורמים
15	3.3 עוד לחץ ויישומים
15	3.3.1 ביטוי ללחץ
15	3.3.2 חוק כלים שלובים
15	3.3.3 מד צפיפות
16	3.3.4 מד לחץ - מנומטר
16	3.3.5 מעליות הידראוליות ועקרון פסקל
17	3.3.6 מד לחץ - ברומטר
17	3.3.7 ציפה של גוף ועקרון ארכימדס
18	3.3.8 עוד יחידות לחץ
19	II דינמיקת נוזלים (לא בחומר)

19	דינמיקה 4
19	4.1 משוואת אוילר (שימור תנע)
19	4.1.1 משוואת נאבייר סטוקס
20	4.2 משוואת רציפות (שימור מסה)
21	4.3 הנחות מקלות
21	4.3.1 משוואת שימור אנרגיה
21	4.3.2 משוואת מצב
21	4.3.3 הנחות מקלות
22	4.4 משוואת ברנולי
22	4.4.1 שימור מסה
22	4.4.2 שימור אנרגיה

24	III תרמודינמיקה
24	4.5 הגדרות
24	4.5.1 פונקציות/משתני מצב
24	4.5.2 דיפרנציאל של פונקציית מצב
25	4.5.3 גדלים אקסטנסיביים ואינטנסיביים
25	4.5.4 שיווי משקל תרמודינמי
25	4.5.5 תהליך קוואזיסטטי
28	4.6 חוק האפס
28	4.6.1 הגדרת הטמפרטורה
29	4.6.2 הוכחה לקיום פונקציית הטמפרטורה
30	4.7 הגדרת גז אידאלי

32	5 החוק הראשון
32	5.0.1 הגדרת החוק
33	5.1 מעברי חום
33	5.1.1 מנגנוני מעבר חום
33	5.1.2 חוק פורייה
34	5.2 סוגי תהליכים
35	5.3 דוגמה לחישוב עבודה בתהליך קוואזי סטטי
35	5.3.1 דוגמה 1 - רון
36	5.3.2 דוגמה 2 - רפי
37	5.4 קיבול חום ואנתלפיה
37	5.4.1 אנתלפיה
37	5.4.2 קיבול חום
39	5.4.3 קיבול חום בתהליכים שונים
41	5.5 האנומליה של המים

42	6 התורה הקינטית של גזים אידאליים
42	6.0.1 פיתוח
43	6.0.2 גז אידאלי חד אטומי
43	6.0.3 גז אידאלי כללי - עקרון החלוקה השווה
44	6.0.4 דוגמה והערה חשובה על קוונטים
45	6.0.5 מסקנות - קיבול חום

46	7 תהליכים אדיאבטיים ואיזותרמים
46	7.0.1 אדיאבטה בדיאגרמת pV
46	7.0.2 בדיקת שפיות - חישוב עבודה
47	7.1 הנוסחה הברומטרית
47	7.1.1 הגרסה האיזותרמית
48	7.1.2 מציאת טמפרטורה כתלות בגובה
49	7.1.3 תיקון - הגרסה האדיאבטית

50	7.2 מהירות הקול	
51	8 החוק השני של התרמודינמיקה	
51	8.0.1 תהליכים בלתי הפיכים	
51	8.1 ניסוח החוק השני	
51	8.1.1 קלווין, קלאוזיוס וקרנו	
51	8.1.2 הערה - דיאגרמות	
53	8.1.3 מנועים הפיכים	
53	8.1.4 משפט קרנו	
54	8.1.5 מעגל קרנו	
55	8.1.6 הגדרת טמפרטורה ע"פ נצילות אוניברסלית	
56	8.2 אנטרופיה	
56	8.2.1 מעט אינטואיציה	
56	8.2.2 הגדרת האנטרופיה והחוק השני	
59	8.2.3 שקילות הניסוחים	
59	8.2.4 חישוב אנטרופיה - תאוריה	
61	8.2.5 חישוב אנטרופיה - דוגמה (תהליך לא הפיך 1)	
63	8.2.6 חישוב אנטרופיה - עוד דוגמאות (תהליכים לא הפיכים)	
65	8.3 הפירוש הסטטיסטי לאנטרופיה	
66	9 החוק השלישי של התרמודינמיקה	
67	IV הפורמליזם התרמודינמי	
67	9.1 התאוריה	
70	9.2 דוגמה - גז אידאלי	
72	9.3 שיווי משקל תרמודינמי ופוטנציאלים תרמודינמיים	
72	9.3.1 עקרון המקסימום של האנטרופיה	
72	9.3.2 עקרון המינימום של האנרגיה הפנימית	
72	9.3.3 פוטנציאלים תרמודינמיים וטרנספורם לג'נדר	
73	9.3.4 האנרגיה החופשית של הלמהולץ	
73	9.3.5 עקרון האנרגיה החופשית של הלמהולץ המינימלית	
74	9.3.6 אנטלפיה	
74	9.3.7 עקרון האנטלפיה המינימלית	
75	9.3.8 האנרגיה החופשית של גיבס	
75	9.3.9 עקרון מינימום האנרגיה החופשית של גיבס	
76	9.3.10 הפוטנציאל הגרנד-קנוני	
76	9.3.11 הצגת אוילר של פוטנציאלים תרמודינמיים	
76	9.3.12 דוגמה - אנרגיה חופשית של גז אידאלי	
78	9.4 קשרי מקסוול	
79	9.4.1 הריבוע הקדוש	
79	9.4.2 מדידות ונגזרות נפוצות	
81	9.4.3 דוגמה	
82	9.5 מעברי פאזה ויציבות תרמודינמית	
82	9.5.1 מצב יציב $d^2U > 0$	
84	9.5.2 דו קיום	
86	9.5.3 חוק הפאזה של גיבס	
87	9.5.4 משוואת ון-דר-ואלס	
87	9.5.5 איזותרמות ומעברי פאזה	

חלק I

מבוא - מצבי צבירה ולחץ

1 הגדרות והתחלות - סקירה

1.0.1 טרמינולוגיה

- מערכת מבודדת - מערכת שלא נכנס או יוצא ממנה כלום, כולל חום וחומר.
- קירות אדיאבטים - מבודדי חום (adiabatic). אין שינוי בחום המערכת $\Delta Q = 0$.
- קירות דיאטרמים - לא מבודדי חום.
- תהליך קווי סטטי - תהליך שמתבצע לאורך טווח זמן ארוך מספיק כך שבכל רגע המערכת בקירוב טוב מאוד נמצאת בשיווי משקל.
- לדוגמה, היתוך זכוכית הוא קווי סטטי בסקלות זמן יומיומיות (אך בסקלות זמן גדולות מאוד ניתן לחשוב על זכוכית כנוזל).
- תהליך הפיך - תהליך שקיים לו תהליך שקול אך הפוך בזמן. לדוגמה חימום הוא הפיך (ניתן לקרר בחזרה).
- כעת נבצע סקירה מהירה - לא מצופה להבין לעומק. ישנו חוק שלישי אך לא נציין אותו פה.

1.1 החוק האפס של התרמודינמיקה

החוק הראשון מגדיר את הגודל טמפרטורה. לשתי מערכות בשיווי משקל תרמי תהיה אותה טמפרטורה.

1.2 החוק הראשון של התרמודינמיקה

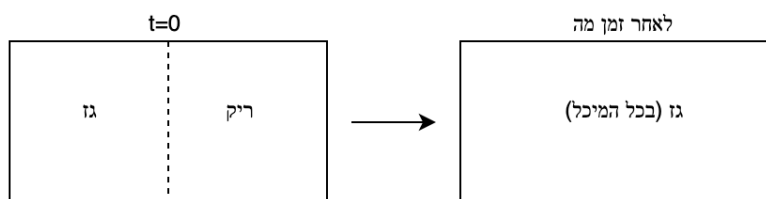
מתקיים שימור אנרגיה:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

כלומר השינוי באנרגיה U שווה לשינוי בעבודה + השינוי בחום.
אנרגיה - פונקציית מצב (מתארת את המערכת)
חום + עבודה - אינן פונקציית מצב. על כן מסומנות עם δ , להזכיר לנו זאת. (נדבר על זה עוד בהמשך).

1.3 החוק השני של התרמודינמיקה

נבחן מערכת מיכל - חצי ואקום וחצי גז. ב $t = 0$ מסירים את הדופן מפרידה בין 2 חצאי המיכל. אף על פי שהאנרגיה נשמרת קבועה ($\delta W = \delta Q = 0$) הגז מתפשט, ולא להפך (התהליך לא הפיך) - כלומר למרות שהאנרגיה קבועה יש חשיבות לזמן (אנחנו רגילים שהמעבר לשיווי משקל מתבצע כתוצאה מפוטנציאל כלשהו, אך הפעם לא).



על כן נסיק שיש פה עוד חוק כלשהו שלא התחשבנו בו. במטרה זו הוגדרה פונקציה "אנטרופיה" S .

החוק השני: אין תהליך שהתוצאה *היחידה* שלו זה מעבר חום מגוף קר לגוף חם. האנטרופיה תמיד גדלה.

$$\Delta S \geq 0$$

1.4 מבוא ללחץ (מתרגול)

הגדרה 1.1 לחץ P - מוגדר בתור כוח אנכי (למשטח כלשהו) dF_{\perp} , ליחידת שטח da (גודל סקלרי!):

$$P = \frac{dF_{\perp}}{da}$$

או כאשר הלחץ אחיד, מתקיים

$$P = \frac{F_{\perp}}{a}$$

$$1 \text{ Pascal} = \frac{1N}{1m^2} = 10^{-5} \text{ bar} = 10^{-5} \text{ atm} = 1.45 \cdot 10^{-4} \text{ PSI}$$

עבור גוף בשיווי משקל שקול הכוחות הוא אפס. לכן אם f_b כוחות הפועלים על כל נפח הגוף, מתקיים:

$$\int_A P d\vec{A} + \vec{f}_b = 0$$

כאשר האינטגרל $\int_A P d\vec{A}$ מביע כוחות מגע הנובעים מאלקטרומגנטיות (דחיית חלקיקים). לדוגמה כוח הכביש על גלגלי מכונית במנוחה (במקרה זה $\vec{f}_b = m\vec{g}$, ואז אם הלחץ קבוע אז הכוח על כל גלגל $\frac{mg}{A}$ כאשר A שטח מגע הגלגל עם הכביש).

1.5 מושגי יסוד בפיזיקה אטומית וכימיה

הגדרה 1.2 מספר אטומי z - כמה פרוטונים יש בגרעין האטום. (לדוגמה $^{12}_6C$ - 6 הוא המספר האטומי, 12 מספר המסה שזה מספר פרוטונים+נייטרונים. כלומר יש 6 נייטרונים).

הגדרה 1.3 דלטון Da - משמשת למדידת מסות של אטומים/מולקולות - $1Da = \frac{m(^{12}C)}{12}$. לדוגמה $m(^{16}O) \approx 16Da$.

הגדרה 1.4 מספר אבוגדרו N_A - מספר האטומים ב-12 גרם של פחמן 12. $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$.

הגדרה 1.5 מול - יחידת מידה של כמות חלקיקים מסוג מסוים. $1mol = N_A$. כלומר (לדוגמה) מול פחמן הוא מספר אבוגדרו אחד של אטומי פחמן.

אם N מספר החלקיקים, n מספר המולים: $N = N_A n$.

הגדרה 1.6 מסה מולרית - המסה של 1 מול חומר בממוצע. אם m מסת כל החומר, M המסה המולרית ו- n מספר המולים: $m = Mn$. * מספרית מספר המסה של יסוד הינה המסה המולרית ביחידות gr/mol .

לדוגמה, כמה מולים וכמה מולקולות יש בליטר מים? (נתונה מסה מולרית של מימן וחמצן M_H, M_O , וצפיפות מים ρ)

$$n = \frac{m}{M_{H_2O}} = \frac{\rho V}{2M_H + M_O} \approx 55.5mol$$

כמות המולקולות הינה $N = N_A n \approx 3.34 \cdot 10^{25}$

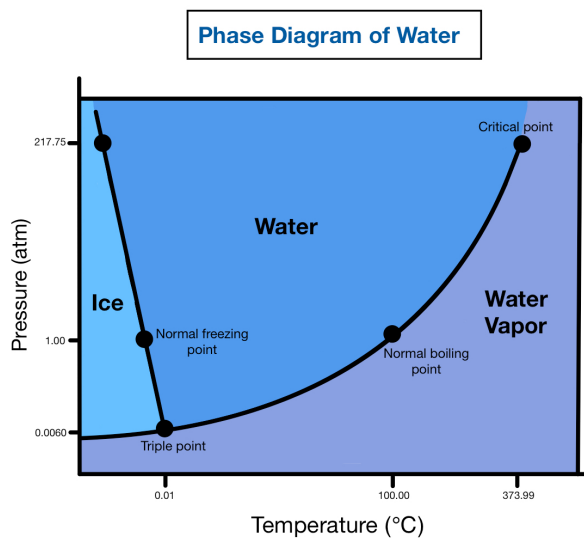
2 אפיון מצבי צבירה ומאמצים

* נשתמש ב coarse graining - לקחת אלמנט נפח v מזוסקופי. כלומר, לקחת dv אבל לא קטן אינסופית, אלא בקנה מידה כזה שאינו קטן מדי מכדי לזהות מולקולות יחידות, אך לא גדול מדי מכדי למצע (מלשון ממוצע) איזורים גדולים מדי ולאבד אינפורמציה. בקנה מידה זה נוכל להגדיר צפיפות מסה $\rho = \frac{dm}{dv}$.

מצבי הצבירה העיקריים הינם מוצק נוזל וגז (phases of matter).
המעברים השונים בין מצבי הצבירה נקראים מעברי פאזה (phase transitions).
הם מתרחשים כאשר התנאים החיצוניים (טמפ', לחץ...) משתנים.

2.1 דיאגרמת מעבר פאזה

דיאגרמת פאזה מתארת את התחומים של לחץ וטמפ' בהם חומר מסוים נמצא בכל אחד ממצבי הצבירה. לדוגמה, דיאגרמת פאזה של מים:



בנוזל וגז ("זורמים") קיימת אינטראקציה בין החלקיקים השונים אשר הופכת את הדינמיקה שלהם למורכבת.

גז אידאלי - גז שבו אין אינטראקציה בין החלקיקים השונים (זהו קירוב טוב מאוד להרבה גזים, כיוון שהמולקולות כה רחוקות אחת מהשנייה).

2.2 הגדרות כלליות למצבי הצבירה

הגדרה 2.1 מוצק¹

חומר צפיד. לכל אטום במוצק יש מיקום קבוע ביחס לכל האטומים האחרים, והוא לכל היותר מתנדנד סביב המיקום הזה בסטיות קטנות מאוד (מוצק לא אידאלי). כלומר לכל 2 נקודות בגוף $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ אינו משתנה בזמן (בקירוב). דרגות החופש היחידות הינן תנועת וסיבוב מרכז המסה. המוצק שומר על הצורה שלו וכמעט שאיננו דחיס.

הגדרה 2.2 גז

חומר שבו כל מולקולה (או אטום) נעה באופן חופשי במרחב ורק לעיתים רחוקות מתנגשת במולקולה אחרת או בדופן המיכל בה היא נמצאת. גז נוטה למלא את כל נפח המיכל שבו נמצא. בשל הנפח הריק בין מולקולות הגז הוא מאוד דחיס. גז הוא זורם (fluid).

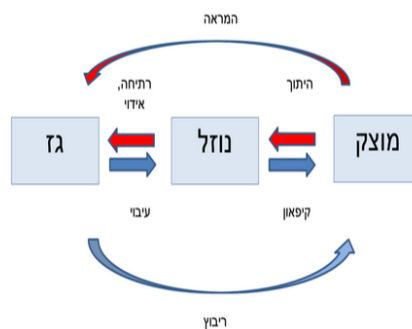
הגדרה 2.3 נוזל

זהו המצב המורכב ביותר מבין השלושה. כמעט אינו דחיס. כלומר המולקולות נמצאות קרובות ככל שניתן זו לזו. מולקולות עדיין בתנועה ולכן הנוזל לא שומר על צורתו. נוזל הוא זורם.

2.3 צפיפות במצב צבירה ובמעברי פאזה

הצפיפות ע"פ מצבי צבירה:

1. מוצק: החלקיקים קרובים והצפיפות גבוהה.
 2. נוזל: כמעט זהה למוצק (שינוי של מספר אחוזים).
 3. החלקיקים רחוקים זה מזה ולכן הצפיפות קטנה ב-3 סדרי גודל מהמוצק.
- לרוב מדברים על צפיפות בתנאי לחץ/טמפ' מסוימים "STP" (standard temp. pressure) כי אחרת הצפיפות משתנה. בערך לחץ אטמוספרי וטמפ' 0° צלזיוס.
- (בחומרים שאינם הומוגנים יש להתייחס לצפיפות מקומית $\rho(\vec{r}) = \frac{dm}{dV}$ אך מזוסקופית).



באנגלית:

המראה = סובלימציה
הקפאה/קפאון = סולידיפיקציה
עיבוי = קונדנסציה
ריבוי = ביפוזיציה

¹ ישנם מוצקים לא מסודרים (אמורפים) ומוצקים מסודרים (גבישים). ישנם גבישים מחזוריים וגבישים לא מחזוריים (קוויזגבישים).

צפיפות במעבר פאזה

במעבר פאזה צפיפות החומר משתנה.

כאשר הטמפרטורה עולה הצפיפות יורדת ויש קפיצה במעבר הפאזה.

הצפיפות תלויה גם בלחץ.

- בעת מעבר פאזה טמפ' החומר קבועה.



סיכום - תכונות פאזות

(B, τ הם מ-פרק אלסטיות)

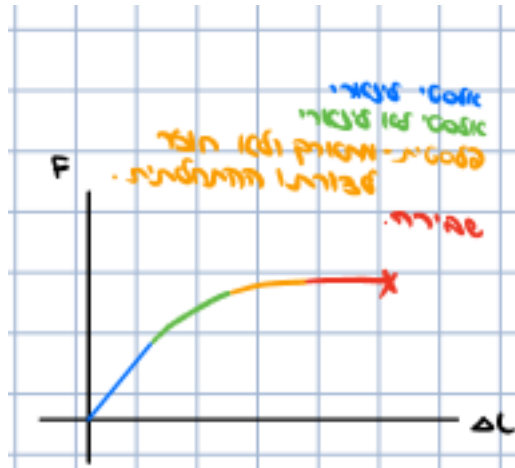
מוצק - צפיד, כמעט שאינו דחיס, צפיפות גבוהה ($\sim 10^3 \frac{kg}{m^3}$), $\tau \approx \frac{B}{2}$

נוזל - זורם, כמעט שאינו דחיס, צפיפות גבוהה ($\sim 10^3 \frac{kg}{m^3}$), $\tau = 0$

גז - זורם, דחיס, צפיפות נמוכה ($\sim 1 \frac{kg}{m^3}$), $\tau = 0$

2.4 אלסטיות

אפשר להבדיל בין מצבי בצבירה השונים לפי תגובתם להפעלה של כוח. מוצקים בדר"כ מגיבים באופן אלסטי אלא אם נפעיל כוח חזק מדי דבר אשר יגרום לתגובה פלסטית (עיוות המוצק) או לשבירה.



תחום אלסטי - מתקיים קשר ליניארי $F \propto \frac{\Delta L}{L}$ (בדומה לחוק הוק).
תחום פלסטי - לאחר שמפסיקים להפעיל את הכוח החומר לא חוזר למצבו המקורי.
שבירה - שבירה.

נראה מספר דרכים להפעלת מאמץ/כוח. באמצעות מאמצים אלה נראה איך אפשר להבדיל בין מצבי הצבירה השונים.

2.4.1 מאמץ מתיחה/לחיצה (tensile strength)

בדומה לחוק הוק, קיים הקשר:

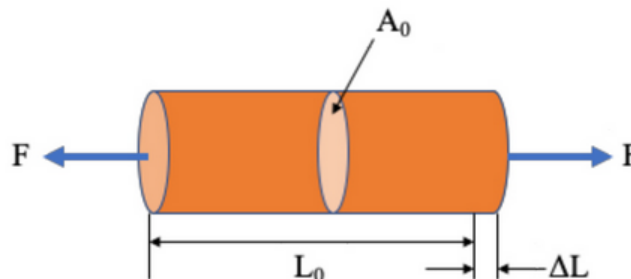
$$\frac{F}{A} = Y \frac{\Delta L}{L}$$

כאשר:

- $\frac{\Delta L}{L}$ המעוות (גודל חסר מימדים, strain).
- Y מודול יאנג (משחק תפקיד דומה לקבוע הקפיץ בחוק הוק, תלוי רק בתכונות החומר). לעיתים מסומן E . מתאר את הקשר בין הכוח שפועל על עצם מסוים למעוות שלו.

• $\frac{F}{A}$ נקרא מאמץ.

במקרה זה שהכוח ניצב למשטח נקרא מאמץ מתיחה.
המאמץ ומודול יאנג נמדדים ביחידות לחץ $\frac{N}{m^2}$.
להלן איור של מאמץ מתיחה:



ניתן למדוד את Y בכך שנבנה כמה מוטות מהחומר ונתייחס אליהם בתור קפיצים עם קבוע K . נמדוד את K זה ואז $Y = K \frac{L}{A}$.

כך מתנהגים מוצקים תחת מאמץ מתיחה, אבל fluids gonna flow.

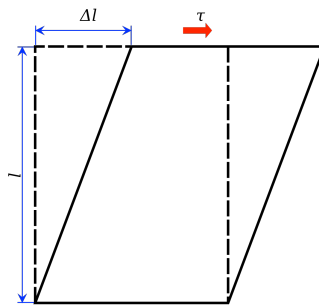
2.4.2 מאמץ גזירה

באופן דומה נגדיר τ - מודל הגזירה:

$$\frac{F}{A} = \tau \frac{\Delta L}{L}$$

כאשר במקרה זה מדובר במאמץ גזירה, כלומר מאמץ המקביל לשטח.

לגבי זורמים נקבל $\tau = 0$ כי אין צורך להפעיל כוח על מנת לשנות את צורת החומר².



יש לשים לב שמאמץ גזירה אינו משנה נפח הגוף.

2.4.3 דחיפה איזוטרופית - מאמץ נפחי

מפעילים כוח נורמלי $\Delta P dA$ זהה על כל נקודה במעטפת ($\Delta P = P_{out} - P_{in}$). לדוגמה בבלון מדובר בהפרש הלחץ בפנים ובחוץ).

* קיים מאמץ כזה עבור מוצק נוזל וגז כולם.*

אם החומר אלסטי הגוף יתכווץ/יתרחב.

$$\Delta P = B \left(-\frac{\Delta V}{V} \right)$$

כאשר $\frac{\Delta V}{V}$ הכיווץ היחסי, B הינו $bulk modulus$ ($Pa = \frac{N}{m^2}$), מדד לדחיסות. נהוג להגדיר את B באופן דיפרנציאלי:

$$B = -V \frac{dP}{dV}$$

κ הינו מדד לקומפרסביליות:

$$\kappa = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$$

* דחיסות מוצק ונוזל דומה (בקושי דחיסים), ושונה מגז (דחיס).*

2.4.4 סיכום אפיון מצבי צבירה

צפיפות מסה - מבדילה בין מוצק+נוזל (צפיפות גבוהה) לגז (צפיפות נמוכה)

$$\rho = \frac{\Delta m}{\Delta V}$$

מודול נפח - מבדיל בין מוצק+נוזל (אי דחיסים) לגז (דחיס)

$$P_{out} - P_{in} = \Delta P = B \left(-\frac{\Delta V}{V} \right)$$

מודול גזירה - מבדיל בין מוצק ($\tau > 0$) לנוזל (לא צמיגי) + גז ($\tau = 0$)

$$\frac{F}{A} = \tau \frac{\Delta L}{L}$$

מודול מתיחה - מבדיל בין מוצק (נמתח) לנוזל+גז (זורמים)

$$\frac{F}{A} = Y \frac{\Delta L}{L}$$

3 זורמים והידרוסטטיקה

בפרק זה -

1. דגש על כיצד מוגדרת צפיפות המסה.
2. לחץ בזורמים
3. נושא הלחץ יותר לעומק (חה) כולל שימושים.

3.1 דגש - צפיפות מסה

עבור זורמים מגדירים לחץ וצפיפות המסה שמשתנים מנקודה לנקודה. על מנת להגדיר את הצפיפות משתמשים ב"גרעון" או "coarse graining".

הגדרה 3.1 נגדיר צפיפות מסה במדויק - נסתכל על נפח קטן ΔV עם מסה Δm בנקודה \vec{r} , ואז

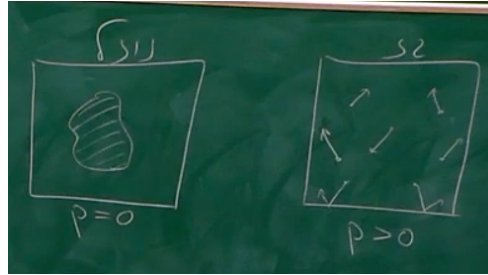
$$\rho(\vec{r}) = \frac{\Delta m}{\Delta V}$$

כאשר ΔV מזוסקופי. כלומר לא קטן מדי מכדי לזהות מולקולות יחידות, אך לא גדול מדי מכדי למצע (מלשון ממוצע) איזורים גדולים מדי ולאבד אינפורמציה.

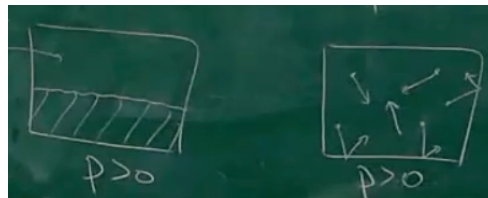
3.2 לחץ בזורמים

הערה 3.2 ניתן לחשוב על לחץ עבור זורמים כך - נדמיין בוכנה סגורה זעירה (עם שטח חתך A) עם קפיץ ובפנים ריק, והבוכנה בתוך הזורם. אז הלחץ שמפעיל הזורם מוגדר כ- $P \equiv \frac{F}{A}$.

1. קיים לחץ בכל נקודה בזורם ולא רק בדפנות הכלי (בדומה לחוט בעל מתיחות בכל נק').
2. הלחץ לא תלוי בכיוון (אף ע"פ שמוגדר באמצעות כוח וקטורי, P סקלרי).
3. לחץ בנוזל גדל ככל שיורדים יותר עמוק, אך לחץ בגז נשאר כמעט קבוע (עבור מרחקים קטנים, פשוט מטבע צפיפותו הנמוכה יותר).
ללא כבידה: אין אף כוח חיצוני הפועל על הנוזל ולכן הלחץ אפס³. לעומת זאת הגז ממשיך לנוע ולהתנגש בקירות ולכן יש לו לחץ חיובי.



עם כבידה: על הנוזל כעת פועל לחץ (הדפנות מפעילות עליו כוח), ובנוסף לחץ אדים.



ניתן להפריד את הלחץ לשני גורמים עיקריים⁴:

1. הזורם נתקל בדפנות הכלי (במקרה זה עקב כבידה).
2. התנגשות החלקיקים הנעים זה בזה ובדפנות (לחץ תרמי).

³ בפועל, ישנו לחץ (זניח). לחץ אדים - לחץ שנובע מהמולקולות שבורחות מדי פעם, ובנוסף לחץ שנובע ממתח הפנים.
⁴ בנוזל דומיננטי בעיקר הסוג הראשון ובגז הסוג השני.

3.3 עוד לחץ ויישומים

3.3.1 ביטוי לחץ

אם נבחן קובייה dv , נסמן את הלחץ מעל ומתחת $p(z)$ ו- $p(z + dz)$. אז הכוח dF_z הפועל על הקובייה הינו:

$$dF_z = p(z) dxdy - p(z + dz) dxdy = -\frac{\partial p}{\partial z} dv$$

כיוון ש- $dxdy$ שטח הפאה העליונה והתחתונה.
כלומר התקבל (אם נחזור על תהליך זה עבור F_x, F_y):

$$\vec{dF} = -\nabla p dv$$

אם נבחן לדוגמה זורם תחת כוח כבידה, בציר z האנכי מתקיים:

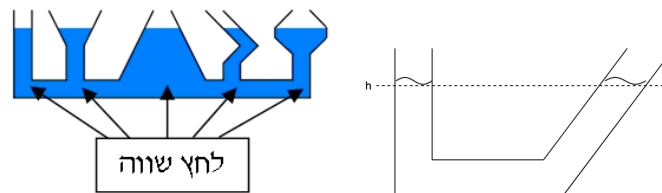
$$-\frac{\partial p}{\partial z} dv = \underbrace{mg}_{dF} = \rho g dv \Rightarrow p = p_0 - \rho g z$$

*הלחץ תלוי רק בגובה. הלחץ זהה בכל הנקודות בקו אופקי בכלי עם נוזל אחד⁵, במנוחה, גם אם הקו האופקי לא עובר כולו בתוך הנוזל.

לדוגמה: אם נציב p לחץ אטמוספרי ו- ρ צפיפות המים - נקבל שכל 10 מטר שיורדים במים שקול לחץ אטמוספרי נוספת. ובאופן דומה.

3.3.2 חוק כלים שלובים

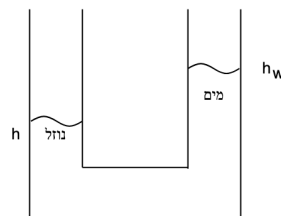
כיוון שהלחץ תלוי רק בגובה, בהכרח עבור נוזל כלשהו בשיווי משקל, גובה פני המים קבוע⁶ (אחרת נקבל שינוי בלחץ ועל כן כוח). חוק זה נקרא חוק הכלים שלובים.



3.3.3 מד צפיפות

ניתן להכניס מד צינורות מים ונוזל נוסף למיכל משותף (כבאיור). בשיווי משקל (בהנחה שלא מתערבבים המים והנוזל) הלחץ בתחתית קבוע, כלומר $p_0 + \rho_0 gh = p_0 + \rho_w gh_w$ (הפעם גובה הנוזלים בצינורות לא זהה $h_w \neq h$ בניגוד לבכלים שלובים, שם הנחנו שהנוזל הומוגני).

ולכן מקשר זה מתקבל שניתן למדוד את צפיפות הנוזל, $\rho = \rho_w \frac{h_w}{h}$.



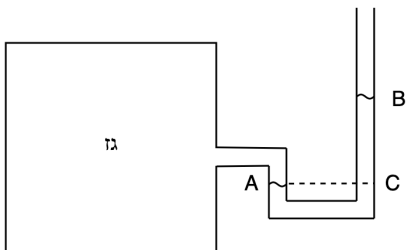
⁵כאשר מדובר במספר זורמים יש לדייק. לדוגמה - ראו את מד הצפיפות ומד הלחץ בהמשך.

⁶נראה זאת - אם 2 נק A, B בקרקעית המיכל אז $p_A = p_B$ כיוון ש $-\vec{F}_x = 0 = \frac{\partial p}{\partial x}$ (לא פועל על המים כוח בציר האופקי אז בציר זה הלחץ קבוע). לבסוף $p_A = p_B \Rightarrow p_0 + \rho g h_A = p_0 + \rho g h_B \Rightarrow h_A = h_B$.

3.3.4 מד לחץ - מנומטר

נדמיין גז במיכל עם לחץ p_{gas} , אליו מחובר צינור ובו נוזל בצפיפות מסה ρ . ניתן למדוד את הלחץ במיכל בכך שנמדוד גובה המים h (המרחק BC). מתקיים $p_A = p_{gas} = p_C$ ובנוסף $p_C = p_B + \rho gh$. לכן מתקבל:

$$\underbrace{p_{gas}}_{\text{"לחץ אבסולוטי"}} = p_B + \underbrace{\rho gh}_{\text{"לחץ מדוד"}}$$



3.3.5 מעליות הידראוליות ועקרון פסקל

הגדרה 3.3 עקרון פסקל קובע כי שינוי לחץ בנק' אחת בנוזל לא דחיס, מועבר באופן אחיד לכל יתר הנוזל ובפרט בדפנות הכלי.

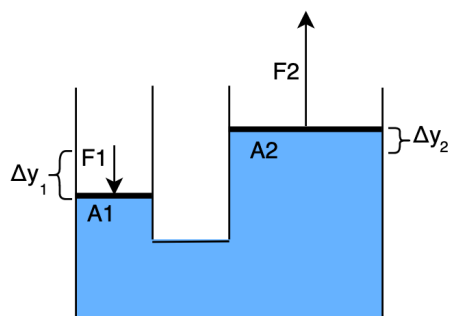
מעלית הידראולית היא מערכת מכנית המאפשרת להשקיע כוח F_1 ולקבל כוח F_2 גדול יותר כתוצאה.

הערה 3.4 עם זאת, היא אינה מפרה שימור אנרגיה מתקיים $F_1 \Delta y_1 = F_2 \Delta y_2$. כלומר אנו מרוויחים כוח חזק יותר, אך הבוכנה תנוע מרחק קצר יותר.

בנוסף כיוון שמדובר בנוזל לא דחיס, $A_1 \Delta y_1 = A_2 \Delta y_2$ (מ2) המשוואות הממוסגרות ניתן לקבל מיד שהשינוי בלחץ על 2 הבוכנות זהה, בהתאם לעקרון פסקל).

המערכת מורכבת מ2 בוכנות עם שטח חתך A_1, A_2 . הכוח F_1 גורם לשינוי בלחץ $\Delta p_1 = \frac{F_1}{A_1}$. לפי עקרון פסקל השינוי בלחץ על הבוכנה השנייה $\Delta p_2 = \frac{F_2}{A_2}$ הינו זהה $\Delta p_1 = \Delta p_2$. כלומר

$$F_2 = \left(\frac{A_2}{A_1} \right) F_1$$



3.3.6 מד לחץ - ברומטר

באמצעות ברומטר ניתן למדוד את הלחץ האטמוספרי p_{atm} . לוקחים צינור עם נוזל וחוסמים את הפתח. הופכים את הצינור ומשקיעים אותו בקערה עם אותו הנוזל (ראו איור). לחץ גובה פני המים בקערה הוא p_{atm} . ברווח מעל הנוזל שבצינור בקירוב טוב ריק, $p = 0$. לכן עם גובה המים בצינור h אז

$$p_{atm} = \rho gh$$



*כדי שלא נצטרך צינור ארוך מאוד, רצוי נוזל בעל צפיפות ρ גבוהה כך ש- h קטן. לכן משתמשים בכספית - אך היא רעילה, אז כבר פחות...

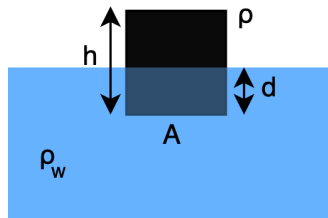
3.3.7 ציפה של גוף ועקרון ארכימדס

על גוף שצף על המים פועל לחץ אטמוספרי מלמעלה, לחץ מהמים למטה ובנוסף כוח כבידה. שקול הכוחות שלו⁷:

$$\Sigma F_y = \underbrace{\rho_w g d A}_{\text{pressure}} - \underbrace{\rho g h A}_{mg}$$

הכוח כתוצאה מהלחץ נקרא כוח ציפה $F_B = \rho_w A d g$. כאשר הגוף הוא במנוחה $F_B = mg$, ולכן:

$$\frac{d}{h} = \frac{\rho}{\rho_w}$$



הגדרה 3.5 חוק ארכימדס קובע כי כוח הציפה שווה למשקל $m_w g$ של הנוזל שיכל למלא את הנפח שהגוף תופס (אלמלא הגוף היה שם). למעשה בדיוק ראינו זאת: $F_B = \rho_w A d g = m_w g$.

⁷הלחץ האטמוספרי מלמעלה ולמטה ולכן מתבטל

3.3.8 עוד יחידות לחץ

$$1Pa = \frac{N}{m^2}$$

לחץ אטמוספירה אחת: $1atm = 101325Pa \approx 10^5 Pa$

$$1bar = 10^5 Pa$$

הלחץ שיוצר עמוד כספית בגובה של מילימטר⁸: $1mmHg \approx 133.3Pa$ (לחץ דם נמדד ביחידות אלה).

יחידת ה-torr היא הערכה היסטורית עבור mmHg. הם מאוד קרובים אך יש ביניהם הבדל קטן. $1torr = \frac{1atm}{760} \approx 133.3Pa$

$$1psi = \frac{pounds}{inch^2} \approx 6.8948kPa$$

יש מלא יחידות...

*הערה: לחץ אבסולוטי הוא הלחץ כפי שהגדרנו אותו עד עכשיו.

לחץ מדוד (gauge pressure) הוא $p_g = p_{abs} - p_{atm}$ הלחץ פחות הלחץ האטמוספרי. הוא נקרא לחץ מדוד כי במנומטר זהו הגודל הנמדד. (לדוגמה, לחץ דם סטנדרטי (מדוד, לא אבסולוטי) הוא 80 עד 120 mmHg).

- כאן הסתיימה ההקדמה לתרמודינמיקה. ברכותי! you made it

$$g = 9.80665 \text{ עבר}^8$$

חלק II דינמיקת נוזלים (לא בחומר)

4 דינמיקה

4.1 משוואות אוילר (שימור תנע)

נבנה משוואות תנועה לזורמים על סמך החוק השני של ניוטון ושיקולי לחץ. הכוח הפנימי (*internal*) שפועל על אלמנט זורם קטן נובע מהלחץ שפועל על השפה שלו. ולפי משפט הדיברגנץ (ממפיס 2) מתקבל:

$$\vec{F}_{int} = - \oint_S p d\vec{a} = - \int_V \vec{\nabla} p dV$$

ואם ניקח נפח אינפיניטסימלי נקבל את הכוח ליחידת נפח שפועל בזורם בכל נקודה⁹

$$\frac{d\vec{F}_{int}}{dV} = \vec{f}_{int}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} p(\vec{r}, t)$$

ואם נשתמש בחוק השני עבור אותו האלמנט (גם הפעם ליחידת נפח כלומר $\rho \frac{d\vec{m}}{dV}$), נקבל:

$$-\vec{\nabla} p(\vec{r}, t) = \rho \frac{d\vec{v}}{dt}$$

נוכל לרשום את הנגזרת כך:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{v}}{dt} &= \frac{\partial \vec{v}}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \\ &= \left[v_x \frac{\partial}{\partial x} + v_y \frac{\partial}{\partial y} + v_z \frac{\partial}{\partial z} \right] \vec{v} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \\ &= (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \end{aligned}$$

כך שהתקבלה מהחוק השני של ניוטון משוואת דינמיקה עבור זורמים, משוואת אוילר:

$$(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \frac{\vec{\nabla} p(\vec{r}, t)}{\rho} + \vec{f}_{ext}$$

כאשר \vec{f} כוח ליחידת מסה (לדוגמה עבור $\vec{f}_{ext} = mg$ נכתוב $\vec{f}_{ext} = g$), זאת כיוון שחילקנו את המשוואה ב dV ואז ב ρ . חלוקה ב ρdV שקולה לחלוקה ב dm המסה. אם נציב $\vec{f} = \vec{g}$ נקבל את המקרה הפרטי של זורם רק תחת כוח כבידה:

$$(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \frac{\vec{\nabla} p(\vec{r}, t)}{\rho} + \vec{g}$$

4.1.1 משוואות נאבייר סטוקס

צמיגות היא התנגדות למאמץ גזירה בנוזלים (למעשה לא תמיד $\tau = 0$ בזורמים). אם מתחשבים בצמיגות מקבלים את משוואת נאבייר סטוקס אשר היא משוואת הדינמיקה של זורמים המשומשת ביותר.

⁹(למעשה ראינו זאת כבר ב"ביטוי לנפח" בפרק הידרוסטטיקה. שם כתבנו $dF = -\nabla p dV$).

4.2 משוואת רציפות (שימור מסה)

נרצה לכתוב חוק שימור מסה עבור זורמים.
באופן דומה למקודם, נגזור את צפיפות המסה.

$$\frac{d\rho}{dt} = (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \rho + \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

2 התרומות לשינוי בצפיפות הן השינוי בנקודה מסוימת והשינוי עקב זרימה.
ואז השינוי במסה של אלמנט נפח:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d(\rho V)}{dt} = V \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{dV}{dt} = 0$$

נקבל:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \vec{\nabla} \cdot \vec{v}$$

ואז :

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$$

(המעברים לעיל אינם טריוויאליים).
אפשר להציב את $\frac{d\rho}{dt}$ ולקבל:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0}$$

4.3 הנחות מקלות

4.3.1 משוואת שימור אנרגיה

משוואה שנובעת מחוק שימור האנרגיה, או החוק הראשון של התרמודינמיקה. בה נוסף השדה הסקלרי טמפרטורה $T(\vec{r}, t)$ (לא נלמד אותה בקורס זה).

4.3.2 משוואת מצב

משוואה שנותנת קשר בין הלחץ לשאר המשתנים הרלוונטים.

$$P = P(\rho, T)$$

4.3.3 הנחות מקלות

כל המשוואות שכתבנו לעיל נגזרות דיפרנציאליות חלקיות, וחלקן אפילו לא לינאריות - כלומר קשות לפתירה. נבצע הנחות מקלות - נדבר על "זורם אידאלי" שעבורו משוואות אלה נהיות פשוטות יותר. 2 הנחות על הזורם, ו-21 הנחות על סוג הזרימה.

1. בלתי דחיס. הצפיפות קבועה $\frac{d\rho}{dt} = 0$. לכן מחוק שימור מסה נקבל חוק פשוט יותר $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$.

2. חסר חיכוך. בעל צמיגות אפס.

3. זרימה עמידה. כל הגדלים הרלוונטים קבועים. כלומר $\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial t} = 0$.

4. אי רוטציונית (למינארית). ללא מערבולות. כלומר $\vec{\nabla} \times \vec{v} = 0$.

ניתן לתאר את תנועת הנוזל באמצעות קווי זרימה (stream lines, באנלוגיה לקווי שדה חשמלי).

*מהירות תנועת הזורם משיקה לקווי הזרימה.

*קווי הזרימה לא נחתכים (כי הזרימה למינארית).

*קווי הזרימה לא ישתנו בזמן (כי הזרימה עמידה).

*צפיפות קווי הזרימה פרופורציונית למהירות.

שנית באנלוגיה לשדה חשמלי (שגם מקיים $\nabla \cdot E = 0$ ו- $\nabla \times E = 0$) ניתן להגדיר זרימה פוטנציאלית עם שדה סקלרי φ , כך ש- $\vec{v} = \vec{\nabla} \varphi$ ו- φ מקיימת את משוואת לפלאס ($\nabla^2 \varphi = 0$).

4.4 משוואת ברנולי

נבחן תנועת נוזל אידאלי בצינור. ניקח חלק מסוים בצינור. נכנסת "פרוסת" מים כלשהי בכניסה לצינור במהירות v_1 , ושטח חתך A_1 . באותו הזמן יוצאת פרוסת מים ביציאה מהחלק בצינור שבחרנו, במהירות v_2 ושטח חתך A_2 .

4.4.1 שימור מסה

בגלל שימור מסה ושהנוזל בלתי דחיס, בדיוק כמה נפח שנכנס צריך לצאת מהצינור (כמובן שדבר לא משתנה במרכז הצינור כיוון שהזרימה עמידה). כלומר:

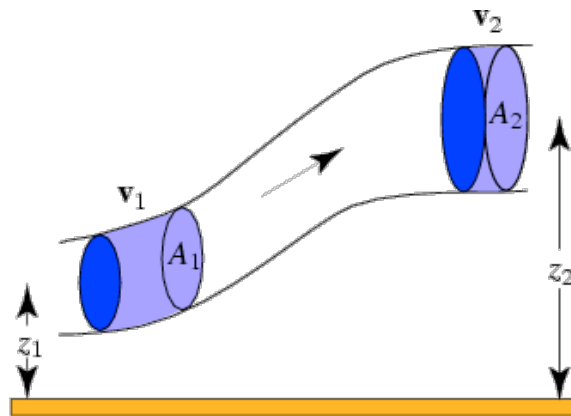
$$dV_{in} = dV_{out} \Rightarrow A_1 v_1 dt = A_2 v_2 dt$$

כלומר קיבלנו:

$$A_1 v_1 = A_2 v_2 \iff \frac{v_2}{v_1} = \frac{A_1}{A_2}$$

ככל ש A_2 קטן יותר v_2 גדול יותר. כלומר אם נקטין את הצינור הנוזל יצא מהר יותר! (ידוע מחיי היום יום).. ניתן לנסח זאת גם בתור:

$$Av = \text{const.}$$



4.4.2 שימור אנרגיה

נשתמש בשימור אנרגיה כדי לחלץ עוד אינפורמציה על המערכת.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = W$$

אנרגיה קינטית
ההפרש באנרגיה הקינטית הוא

$$\begin{aligned} \Delta E_k &= \frac{1}{2} m_2 v_2^2 - \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \\ &= \frac{1}{2} (A_2 v_2 \Delta t \rho) v_2^2 - \frac{1}{2} (A_1 v_1 \Delta t \rho) v_1^2 \end{aligned}$$

אנרגיה פוטנציאלית
ההפרש באנרגיה הפוטנציאלית הוא

$$\Delta U = m_2 g z_2 - m_1 g z_1 = A_2 v_2 \Delta t \rho g z_2 - A_1 v_1 \Delta t \rho g z_1$$

העבודה
נחשב את העבודה באמצעות הלחץ מהצדדים (יעוד פעם $\Delta x_i = v_i \Delta t$), כאשר הפעם המינוס נובע מהמכפלה הסקלרית:

$$W = F_1 \cdot \Delta x_1 + F_2 \cdot \Delta x_2 = p_1 A_1 v_1 \Delta t - p_2 A_2 v_2 \Delta t$$

לבסוף המשוואה שהתקבלה היא:

$$A_2 v_2 \Delta t \cdot \frac{1}{2} \rho v_2^2 + A_2 v_2 \Delta t \cdot \rho g z_2 - A_1 v_1 \Delta t \cdot \frac{1}{2} \rho v_1^2 - A_1 v_1 \Delta t \cdot \rho g z_1 = p_1 A_1 v_1 \Delta t - p_2 A_2 v_2 \Delta t$$

אך ראינו ש $A_1 v_1 \Delta t = A_2 v_2 \Delta t$ משימור מסה, לכן ניתן לצמצם בגורם זה ולהעביר אגפים.

$$p_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 + \rho g z_1 = p_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 + \rho g z_2$$

כלומר,

$$p + \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho g z = \text{const.}$$

זוהי משוואת ברנולי.
מסביר:
כוח עילוי.
מיתרי הקול.
ווילון האמבטיה.
שטח חתך מים מברז
חור צדדי במיכל עם נוזל.

חלק III

תרמודינמיקה

4.5 הגדרות

נתחיל בהצגת מספר הגדרות.

ראשית נבדיל בין סוגי משתנים (1,2), ולאחר מכן נגדיר את הבסיס שבמסגרתו נעבוד בקורס זה (3,4).

1. משתנים שהינם פונקציות מצב וכאלה שאינם

2. משתנים אינטנסיביים ואקסטנסיביים

3. שיווי משקל תרמודינמי

4. תהליך קוואזיסטטי

4.5.1 פונקציות/משתני מצב

חשוב להבדיל בין גדלים שמתארים את המערכת שהינם פונקציות מצב (נקרא גם משתנה מצב) ואלה שאינם.

הגדרה 4.1 פונקציית מצב היא פונקציה המתארת תכונה של מערכת תרמודינמית אשר תלויה רק במצב המערכת ברגע מסוים ולא במצביה הקודמים.

לדוגמה, אנרגיה פנימית, נפח כולל, מספר חלקיקים (ובהמשך: אנתלפיה ואנטרופיה) כולן פונקציות מצב. עבודה (ובהמשך גם חום) אינה פונקציית מצב כי היא מוגדרת כתלות בדרך.

4.5.2 דיפרנציאל של פונקציית מצב

נזכיר מהו דיפרנציאל מדויק:

הגדרה 4.2 הדיפרנציאל $dF = \sum_j F_j dx_j$ מדויק אם קיים שדה סקלרי $\phi(x_1, \dots, x_k)$ כך ש $\vec{F} = \vec{\nabla} \phi$. או באופן שקול, $\vec{\nabla} \times \vec{F} = 0$.

במקרה זה מתקיים $\int_{C_a \rightarrow b} dF = F_b - F_a$, כלומר האינטגרל אינו תלוי במסלול.

+ עבור פונקציות מצב קיים דיפרנציאל מדויק. כלומר דיפרנציאל שהאינטגרל שלו לא תלוי במסלול (אלא רק בנקודות ההתחלה והסוף) ומסומן ב- d . לדוגמה, עבור אינטגרל על ϕ (משתנה מצב כלשהו):

$$\int_{\phi_1}^{\phi_2} d\phi = \phi_2 - \phi_1$$

+ כיוון שעבודה אינה פונקציית מצב, האינטגרל על עבודות דיפרנציאליות תלוי במסלול, ומסומן ב- δ , ובדומה עבור חום.

$$\int_{C_1} \delta W \neq \int_{C_2} \delta W$$

כלומר יתכנו 2 מסלולים שונים שהעבודה לאורכם שונה.

4.5.3 גדלים אקסטנסיביים ואינטנסיביים

הגדרה 4.3 גודל אקסטנסיבי הוא גודל פיזיקלי שפרופורציונלי לכמות החומר במערכת שהוא מתאר - גודל התלוי במסה. כאשר 2 מערכות מתחברות, הגדלים האקסטנסיביים שלהן נסכמים. **לדוגמה**, מסה, נפח, תנע, אנרגיה (ובהמשך: קיבול חום, אנטרופיה, פוטנציאל תרמודינמי).

הגדרה 4.4 גודל אינטנסיבי הוא גודל שאינו תלוי בכמות החומר במערכת. כאשר 2 מערכות זהות מתחברות, הגדלים האינטנסיביים שלהן נשארים זהים. **לדוגמה**, טמפרטורה, לחץ, מהירות.

4.5.4 שיווי משקל תרמודינמי

בתרמודינמיקה אנו משתמשים בתיאור מקרוסקופי של החומר. הגדלים הרלוונטיים - מסה, נפח, צפיפות (מוגדרת באמצעות גרעון), לחץ, טמפרטורה ועוד.

כאשר נטפל בתהליכים תרמודינמיים נתמקד בעיקר במצבים בהם המערכת נמצאת בשיווי משקל תרמודינמי.

הגדרה 4.5 שיווי משקל תרמודינמי - הגדלים המקרוסקופיים המתארים את המערכת אינם משתנים בזמן. כאשר נדבר על טמפרטורה ולחץ של מערכת, ההנחה היא שהמערכת היא בשיווי משקל תרמודינמי ובקירוב גדלים אלה קבועים בכל המערכת.

4.5.5 תהליך קוואזיסטטי

אם המערכת נעה ממצב אחד לאחר ולאורך כל תהליך המעבר בין המצבים הסטייה משיווי משקל היא אינפיניטסימלית - בכל רגע המערכת בשיווי משקל - נקרא לתהליך "תהליך קוואזיסטטי". כלומר:

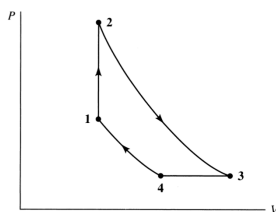
הגדרה 4.6 תהליך קוואזיסטטי - תהליך שקורה לאט מספיק כך שהמערכת תישאר בשיווי משקל תרמודינמי במהלכו. קוואזי משמעו כמעט/כאילו. תהליך כמעט סטטי.

הכוונה ב"לאט מספיק" היא ביחס יש לזמן האופייני שלוקח למערכת לחזור לשיווי משקל.

תהליך קוואזי סטטי הוא הפיך.

* !!!¹⁰ רק בתהליך קוואזי סטטי ניתן להגדיר במדויק גדלים אינטנסיביים עבור המערכת. !!! *

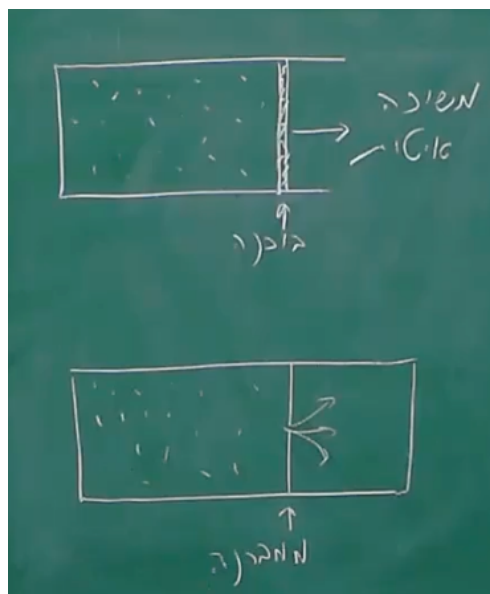
אם מערכת מתחילה במצב מסוים ועוברת מספר תהליכים קוואזיסטטיים שמחזירים אותה למצב ההתחלתי, נאמר שעברה מחזור. בסוף המחזור ערכי כל משתני המצב של הערכת זהים כבתחילת התהליך.



¹⁰ כלומר להגדיר את המצב המאקרוסקופי של המערכת; אחרת, לחלקים שונים של המערכת יהיו ערכים שונים של גדלים אלה כיוון שהמערכת אינה בשיווי משקל במהלך התהליך.

דוגמה להתליכים

1. מיכל עם גז, ובוכנה אשר מושכים לאט לאט כך שהגז מתפשט - תהליך קוואזיסטטי. כמובן שהוא הפיך כיוון שניתן לדחוף את הבוכנה בחזרה לאט ולהגיע בחזרה לאותם נפח/טמפרטורה לחץ התחלתיים.
2. מיכל עם גז אשר אחת מדפונתיו היא ממברנה. וברגע $t = 0$ קורעים פתח בממברנה - תהליך לא קוואזיסטטי. הגז יברח בתהליך דינמי - אין שיווי משקל. תהליך זה אינו הפיך - לכן במהלכו לא ניתן לתאר את המערכת באמצעות דיאגרמת pV .

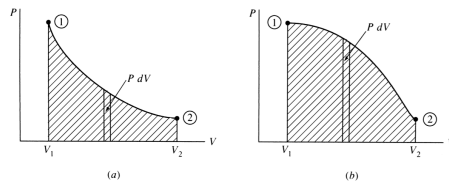


עבודה בתהליך קוואזיסטטי

בתהליך קוואזיסטטי מוגדר הלחץ במערכת ולכן ניתן לכתוב את העבודה שמבצעת המערכת על סביבתה (לדוגמה דרך בוכנה) כך:

$$\delta W = Fdx = PAdx \Rightarrow \begin{cases} \delta W = PdV \\ W = \int_{V_i}^{V_f} PdV \end{cases}$$

גם כאן ניתן לראות שהעבודה תלויה במסלול (כאן מסורטטים מסלולים במרחב PV). העבודה היא השטח תחת המסלול):



השטח מתחת לעקומת $P(V)$ מייצג שטח רק עבור תהליך קוואזיסטטי. אחרת לא מוגדר הלחץ כיוון שהוא משתנה אינטנסיבי.

בתהליכים שאינם קוואזיסטטיים נמצא דרכים אחרות לחשב את העבודה (את חלקן ראינו ונראה בקלאסית 1 ו-2 : עבודה מכנית ועבודה המבוצעת ע"י שדה חשמלי).

התרמודינמיקה בנוייה בתור תיאור אקסיומטי - באופן אמפירי נבנו חוקי טבע שהוגדרו כאקסיומות ומהן ניתן להסיק מסקנות. אקסיומות אלה הם החוקים של התרמודינמיקה (לאחר שבנו את חוקים אלה, שמו לב שחסרה אקסיומה בסיסית שמדבר על קיומה של טמפרטורה ולכן הוסיפו את חוק האפס).

התרמודינמיקה מוסיפה גודל נוסף לעולם הפיזיקה הקלאסית - חום.

הגדרה 4.7 חום - אנרגיה המועברת באמצעי שאינו באמצעות עבודה מכנית. קונבנציה:

- חום שמועבר אל מערכת הוא חיובי.
- עבודה שמבצעת מערכת על הסביבה היא שלילית.

שני גופים נמצאים בשיווי משקל תרמודינמי (שמ"ת) אם הם במגע תרמי ולא עובר ביניהם חום (בהתאם לאיך שהגדרנו שמ"ת).

4.6 חוק האפס

חוק האפס של התרמודינמיקה: שיווי משקל תרמי הוא יחס טרנזיטיבי¹¹.
 * חוק האפס גורר קיום מחלקות שקילות - מחלקות של מערכות שכל 2 מערכות באותה מחלקות הן בשמ"ת, וכל 2 מערכות במחלקות שונות אינן בשמ"ת.
 * חוק האפס גורר כי קיים גודל פיזיקלי שהינו פונקציית מצב - הטמפרטורה.

4.6.1 הגדרת הטמפרטורה

הרעיון מאחורי כל תרמומטר הוא שישנן תופעות פיזיקליות המושפעות מטמפרטורה. לדוגמה, שנוזל מתפשט כשעובר אליו חום. כך ניתן לדוגמה לקחת צינור עם כספית/כהל¹² ולהצמיד אותו למערכות שונות עד שמ"ת וכך ליצור סקלה של טמפרטורה. בפרט, נגדיר את הטמפרטורה כך שיש בינה ובין גובה הכספית קשר לינארי (כלומר נרצה שהשנתות על הצינור התרמומטר שלנו יהיו במרווחים זהים).
 כדי לבנות קשר לינארי מספיק 2 נקודות (נקודות על גרף הטמפרטורה-גובה כספית $T(h)$ שדמיינו, שבו כל גובה מייצג מחלקת שקילות) ולמתוח ביניהן קו ישר.

לדוגמה, מעלות צלזיוס מוגדרות באמצעות 2 מחלקות השקילות של מים קופאים ומים רותחים, כך שמחלקות אלה הן $T = 0^{\circ}C$ ו- $T = 100^{\circ}C$.

עוד דוגמה היא סקלת הפרנהייט, המוגדרת גם כן באמצעות קפאון ורתיחת מים באופן לינארי, אך אלו מוגדרים בתור $T = 32^{\circ}F$ ו- $T = 212^{\circ}F$.

כדי לוודא שההתפשטות תלויה לינארית בטמפרטורה, ניתן לצייר גרף $T_1(T_2)$ שבו בציר אחד הטמפרטורה ע"פ נוזל אחד, ובשני הטמפרטורה ע"פ נוזל אחר (לדוגמה כספית וכהל). נרצה שיתקיים $T_1 = T_2$.
 כמובן שבו 100 ו-0 מעלות יסכימו, כי כך הגדרנו את הסקלה. נקבל שלא כל צמד נוזלים יתנהגו לינארית בין 0 ל-100, וזה גם תלוי בתחום הטמפרטורות שנבחר, אבל עבור כספית וכהל הדרישה מתקיימת באופן מספק.

בכל מקרה נרצה דרך אמינה יותר שעובדת לכל תחום טמפרטורות. למטרה זו נשתמש בגזים. בפרט נשתמש בגז אידיאלי כפי שנראה בהמשך.

¹¹טרנזיטיביות היא תכונת "כלל המעבר". כלומר חוק האפס: אם A בשמ"ת עם B, ו-B בשמ"ת עם C, אז גם A בשמ"ת עם C.
¹²קטן, כך שאינו משפיע על חום המערכת שאנו מודדים

4.6.2 הוכחה לקיום פונקציית הטמפרטורה

תהיינה מערכות A, B, C . A, C בשמ"ת וגם B, C בשמ"ת.
 +כיוון ש A ו- C בשיווי משקל הן מקיימות אילוץ כלשהו - $F_{AC}(P_A, V_A, P_C, V_C) = 0$
 לכן ניתן לבטא: $V_C = f_{AC}(P_A, V_A, P_C)$
 +כיוון ש B ו- C בשיווי משקל הן מקיימות אילוץ כלשהו - $F_{BC}(P_B, V_B, P_C, V_C) = 0$
 לכן ניתן לבטא: $V_C = f_{BC}(P_B, V_B, P_C)$

וכמובן הנפח יחיד, ולכן $f_{AC}(P_A, V_A, P_C) = f_{BC}(P_B, V_B, P_C)$ (1).

מחוק האפס, A, B בשיווי משקל ולכן מקיימות אילוץ כלשהו - $F_{AB}(P_A, V_A, P_B, V_B) = 0$ (2).

למעשה (1) גורר את (2). אך ב(1) יש תלות ב- P_C ו-(2) אין. כלומר P_C מצטמצם במשוואה (1) ואינו באמת מופיע.
 לכן חייבת להיות קיימת פונקציה כך שנוכל לכתוב את (1) מחדש בתור

$$\theta(P_A, V_A) = \theta(P_B, V_B)$$

θ נקראת טמפרטורה! (כמובן לא הגדרנו את הטמפרטורה באופן ייחודי, רק הראינו את קיומה. גם $-\theta, \theta + 5, \theta^2$ כולן מקיימות את קשר (1) ולכן גם הן פונקציות מועמדות להגדרת הטמפרטורה).

4.7 הגדרת גז אידאלי

הגדרה 4.8 גז אידאלי - גז שבו שהצפיפות נמוכה מאוד כך שאין אינטראקציה בין החלקיקים. (אף גז אינו אידאלי לחלוטין, אך נראה שזהו קירוב טוב עבור גזים מסוימים).
באופן אמפירי, התגלתה משוואת המצב עבור גז אידאלי¹³:

$$pV = Nk_B T$$

p לחץ, V נפח, N מספר החלקיקים, T הטמפרטורה.

משוואת המצב מתארת 4 חוקים שונים:

1. חוק בויל: אם N, T קבועים אז $pV = \text{const.}$

2. חוק שרל: אם N, p קבועים אז $V \propto T$

3. חוק אבוגדרו: אם T, p קבועים אז $V \propto N$

4. חוק גי לוסאק: אם N, V קבועים אז $p \propto T$

ניתן לבדוד למשל את V ולקבל פונקציית מצב $V(p, T, N)$.
נוכל לכתוב דיפרנציאל שלה:

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} dN \\ &= -\frac{Nk_B T}{P^2} dp + \frac{Nk_B}{P} dT + \frac{k_B T}{P} dN \end{aligned}$$

כמובן שזהו דיפרנציאל מדויק/שלם, כיוון שאנחנו יודעים שקיימת לו פונקציה קדומה $V(p, T, N)$. לכן האינטגרל שלו אינו תלוי במסלול.
כמובן כפי שכבר נאמר, ישנם אינטגרלים שאינם מדויקים ולכן תלויים במסלול, כגון עבודה W .
לדיפרנציאל של עבודה dW אין פונקציה קדומה ולכן אינה פונקציית מצב.

במשוואת המצב לעיל מכפילים מספר גדול מאוד (N) בקטן מאוד (k_B).
לעיתים בשביל נוחות החישוב מעדיפים כימאים (וגם אנחנו) לכתוב את המשוואה קצת אחרת (כמובן באופן שקול).
ניתן לכתוב את משוואת המצב גם בתור:

$$pV = nRT$$

כאשר $n = \frac{N}{N_A}$ מספר המולים, $R = k_B N_A$ קבוע הגז האוניברסלי.
דרך שלישית עם $\rho = \frac{n}{V}$ צפיפות מולים.

$$P = \rho RT$$

הערה 4.9 כפי שנאמר ב"הגדרת טמפרטורה", ניתן להשתמש בגזים כדי ליצור סקלת טמפרטורה. למעשה כעת אנו רואים את הסיבה. ניתן למדוד את הלחץ והנפח ולחשב את הגודל pV , והתלות שלו בטמפרטורה עבור גזים אידאליים שונים היא לינארית בכל תחום טמפרטורות ע"פ משוואת המצב. לכן גרף $T_1(T_2)$ שתיארנו יהיה לינארי (בפרט $T_1 = T_2$) תמיד עבור גזים אידאליים שונים.
עבור אקסטרופולציה של הגרף $pV(T)$ (זוהי אקסטרופולציה, המשך של הקו הלינארי, כיוון שלא ניתן בפועל להגיע ללחץ אפס) נקבל נקודת 0 זהה לכל גז ($pV = 0$) שנקראת "האפס המוחלט". זוהי טמפרטורה 0 בסקלת קלווין (כך סקלת קלווין מוגדרת), שעבורה לחלקיקי הגז 0 אנרגיה קינטית.

הטמפרטורה המתאימה לאפס המוחלט בסקלת צלזיוס היא $-273.15^\circ C$.
סקלת קלווין מוגדרת ע"פ האפס המוחלט והנקודה המשולשת של המים.¹⁴

¹³ כאשר $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ קבוע בולצמן
¹⁴ החל מ-2019 סקלת קלווין מוגדרת באופן שונה - קלווין מוגדר באמצעות קבוע בולצמן. כלומר יחידת קלווין היא זו שעבורה קבוע בולצמן מקבל את הערך שציינו.

(הנקודה המשולשת של המים מגדירה באופן אבסולוטי את p, V ולכן את המכפלה pV - זוהי הנקודה שבה ניתן לראות מים, קרח ואדי מים - חיתוך הקווים בדיאגרמת פאזה).

5 החוק הראשון

5.0.1 הגדרת החוק

החוק הראשון של התרמודינמיקה הוא חוק שימור אנרגיה. אנרגיה אינה נעלמת או נוצרת - אלא רק עוברת בין גופים או מועברת לחום. ליתר דיוק:

החוק הראשון של התרמודינמיקה:

$$\Delta U = \Delta Q + W$$

ΔU השינוי באנרגיה הפנימית של מערכת,
 W העבודה שבוצעה על המערכת¹⁵,
 ΔQ החום שזרם אל המערכת.

או עבור שינויים אינפיניטסימלים:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

הסימון δ מעיד שהשינויים בחום ובעבודה אינם ביטויים המהווים דיפרנציאל מדויק, משום שהחום והעבודה אינן פונקציות מצב של המערכת התלויות רק במצב הנוכחי של המערכת.

נשים לב - קונבנציה:

- חום שמועבר אל מערכת הוא חיובי (כי המערכת מקבלת אנרגיה).
- עבודה שמבצעת מערכת על הסביבה היא שלילית (כי המערכת מאבדת אנרגיה).

¹⁵ במקומות רבים ינסחו את החוק בתור $\Delta U = Q - W$, ויגדירו את W להיות העבודה שמבצעת המערכת על הסביבה. כמובן אלו הגדרות שקולות.

5.1 מעברי חום

5.1.1 מנגנוני מעבר חום

שלושת התהליכים העיקריים שבאמצעותם מתרחש מעבר חום:

1. קרינה אלקטרומגנטית (לדוגמה שמש מחממת כדה"א).
2. הסעה convection - העברת חום באמצעות תנועת חומר ממקום למקום (לדוגמה מעבר אוויר חם באטמוספירה. נפוץ בזורמים).
3. הולכה conduction - העברת אנרגיה ברמה המיקרוסקופית (נפוץ במוצקים. המעבר נובע ממגע, המולקולות בגוף אחד מעבירות תנע ואנרגיה למולקולות בגוף אחר).

5.1.2 חוק פורייה

בעת הולכת חום (תזכורת: מעבר חום באמצעות מגע) קצב מעבר החום לאורך מוט מתנהג באופן דומה לבחוק אוהם:

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{\Delta T}{L}$$

כאשר L אורך המוט, A שטח החתך של המוט, κ תכונה של החומר, ו- ΔT הפרש הטמפרטורות בין קצוות המוט.

הערה 5.1 כאשר גוף האדם מרגיש חום/קור, הוא אינו מרגיש את הטמפרטורה אלא את מעבר החום. לכן במגע עם מתכת ופלסטיק, נרגיש שהמתכת (שמוליכה חום מהר יותר) קרה יותר אף על פי שהטמפרטורה שלהן זהה.

5.2 סוגי תהליכים

ניזכר בחוק הראשון. עבור תהליך קוואזי סטטי נוכל לכתוב:

$$\Delta U = Q + W = \Delta U - \int p dV$$

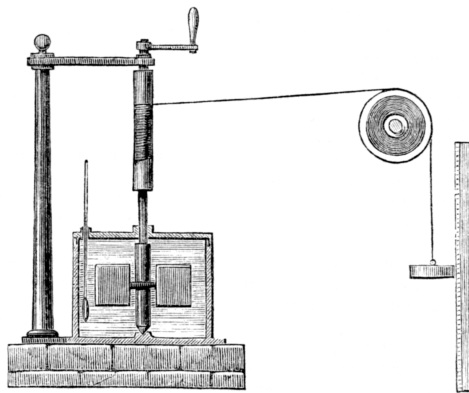
נציין סוגי תהליכים שונים, ועבור כל אחד מהם נאפיין את העבודה/חום/אנרגיה עבור גז אידאלי¹⁶ באמצעות החוק הראשון.

תהליך איזוכורי: אין שינוי בנפח $V_i = V_f$
על כן $W = 0$ ($\Delta U = Q$) - כלומר אין עבודה מכנית, כל החום שמועבר למערכת הופך לאנרגיה פנימית כי לא מתבצעת עבודה.
*לדוגמה, מיכל סגור שמחממים/מקררים מבחוץ (לאט - קוואזיסטטי).

תהליך איזוברי: אין שינוי בלחץ $p_i = p_f$
על כן $\Delta U, Q, W$ אינם אפס - כלומר חום המועבר למערכת מבצע עבודה וגם משנה את האנרגיה הפנימית של המערכת.
*לדוגמה, מערכת בוכנה עם גז. אם נחמם אז הנפח יגדל והלחץ ישאר קבוע.

תהליך איזותרמי: אין שינוי בטמפרטורה $T_i = T_f$
על כן $\Delta U = 0$ אין שינוי באנרגיה. זאת כיוון שאם אין שינוי בטמפרטורה משמע שכל החום שהועבר למערכת, מיד מנוצל לביצוע עבודה מכנית שהמערכת מבצעת על הסביבה ($W = -\Delta Q$).
בנוסף מתקיים עבור גז אידאלי $p \propto \frac{1}{V}$
*לדוגמה, ניתן להכניס כל מערכת ל"אמבט תרמי" - כלומר נוזל בנפח מאוד גדול וטמפרטורה מסוימת כך שלכל שינוי בטמפרטורה של המערכת אפקטיבית מיד חום מועבר בין האמבט והמערכת כך שיחזרו להיות באותה הטמפרטורה.

תהליך אדיאבטי: $Q = 0$ - אין מעבר חום, ואז $\Delta U = W$. בייסקלי כל קלאסית 1.
(נזכיר - ההפך מאדיאבטי = דיאטרמי).
* יש לשים לב - זה שלא היה מעבר חום לא אומר שהטמפרטורה לא השתנתה. לדוגמה - מערכת החימום של ג'אול. המשקולת מימין נופלת (עקב כבידה) ובכך מושכת את החוט שמסובב "פרופלור" בתוך נוזל שבמיכל. ניתן לראות תרמומטר יוצא מהמיכל. בכך שהושקה עבודה מכנית (סיבוב הפרופלור) עקב החיכוך הטמפרטורה עלתה אף על פי ש $\Delta Q = 0$.



¹⁶זאת כיוון שנשתמש בהנחה שהאנרגיה הפנימית U תלויה רק בטמפרטורה T ומספר החלקיקים N , שמתקיימת עבור גז אידאלי.

5.3 דוגמה לחישוב עבודה בתהליך קוואזי סטטי

5.3.1 דוגמה 1 - רון

נחשב את העבודה בתהליכים שונים על גז אידאלי.

תהליך איזוברי

במסגרת תהליך זה הלחץ קבוע. לכן:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p\Delta V$$

תהליך איזותרמי

במסגרת תהליך זה הטמפרטורה קבועה. לכן נרצה להשתמש במשוואת המצב של גז אידאלי ולבטא הלחץ באמצעות הטמפרטורה.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{Nk_B T}{V} dV = Nk_B T \ln \left| \frac{V_1}{V_2} \right|$$

*העבודה פה שלילית אם $V_1 < V_2$.

*במקום $Nk_B T$ ניתן גם לכתוב $p_1 V_1$ או $p_2 V_2$ (בכל נקודה בזמן מתקיים השוויון והטמפרטורה קבועה).

תהליך איזוכורי

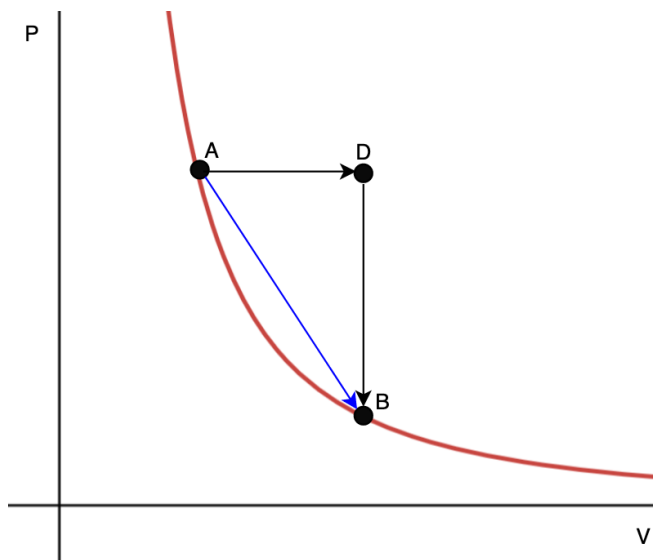
הנפח קבוע ולכן $dV = 0$.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$

*לא לחשוב שבגלל שלא התבצעה עבודה לא היה שינוי אנרגיה. $\Delta U = W + \Delta Q = \Delta Q$. וידוע שהיה מעבר חום ($\Delta Q \neq 0$) כיוון שהמכפלה pV השתנתה, ולכן גם הטמפרטורה T לפי משוואת המצב.

5.3.2 דוגמה 2 - רפי

בוצע ניסוי על מערכת מבודדת תרמית - מיכל עם גז ובוכנה. במקום משוואת המצב של גז אידאלי נשתמש בגז אשר עברו ניסיונית התקבל שמתקיים $p^3 V^5 = \text{const.}$ (רק בתהליכים מבודדים). כלומר על העקומה המתוארת ע"פ $p^3 V^5 = c$ תמיד מתקיים $\Delta Q = 0$ ולכן $\Delta U = W$.



תהליך מבודד $A \rightarrow B$ (לאורך העקומה האדומה)
נרצה לחשב את השינוי באנרגיה בין נק A, B על העקומה (שמתארות 2 מצבים של המערכות עם $V_B > V_A$).
בפרט מתקיים $p_A^3 V_A^5 = p^3 V^5$ ולכן $p = p_A \left(\frac{V_A}{V}\right)^{5/3}$.
נחשב:

$$\Delta U = - \int_{V_A}^{V_B} p dV = -p_A \int_{V_A}^{V_B} \left(\frac{V_A}{V}\right)^{5/3} dV = \frac{3}{2} p_A V_A^{5/3} \left(\frac{1}{V_B^{2/3}} - \frac{1}{V_A^{2/3}} \right) < 0$$

תהליך לא מבודד $A \rightarrow D \rightarrow B$ (בשחור)
כעת נבחן מסלול אחר שאינו על העקומה.
אם אנחנו עוברים מ A ל B דרך כל מסלול, השינוי באנרגיה זהה.
נניח שאנחנו עושים מסלול $A \leftarrow D \leftarrow B$ כאשר D אינה על העקומה.
העבודה לאורך המסלול $W_{ADB} = - \int p dV = -p_A (V_B - V_A) < 0$.
ולפי $\Delta Q = \Delta U - W$ נקבל $\Delta Q > 0$.

תהליך לא מבודד $A \rightarrow B$ (בכחול)
נבחן מסלול ישיר מ A ל B (שנית לא על העקומה, כלומר לא מבודד).
כעת אינטגרל העבודה ניתן ע"פ שטח מתחת לעקומה: $W_{AB} = \frac{1}{2} (P_A + P_B) (V_B - V_A)$.
והחום עוד פעם לפי $\Delta Q = \Delta U - W$ ¹⁷.

¹⁷ דרך נוספת היא לכתוב את משוואת הישר ולבצע את האינטגרל, כמובן נקבל את אותה התשובה.

5.4 קיבול חום ואנתלפיה

5.4.1 אנתלפיה

מושג יסודי: בתהליך איזוכורי ראינו שהגפח קבוע ולכן לא מתבצעת עבודה - כל החום שמועבר למערכת מומר לאנרגיה פנימית $\Delta U = Q$. לעומת זאת עבור תהליך איזוברי (לחץ קבוע) החום מתחלק בין ביצוע עבודה והגדלת האנרגיה פנימית. כיצד הוא מתחלק? במקרה זה נוח להגדיר פונקציית מצב חדשה, כך שבתהליך איזוברי יתקיים שהשינוי בה שווה לחום שהועבר. כך נוכל לומר שכל החום הושקע בלשונות את פונקציית מצב זו.

הגדרה 5.2 אנתלפיה היא פונקציית מצב¹⁸ (ומשתנה אקסטנסיבי כי תלויה ב-U) המוגדרת:

$$H = U + pV$$

נראה שההגדרה מתאימה לדרישותינו. בתהליך איזוברי $dp = 0$:

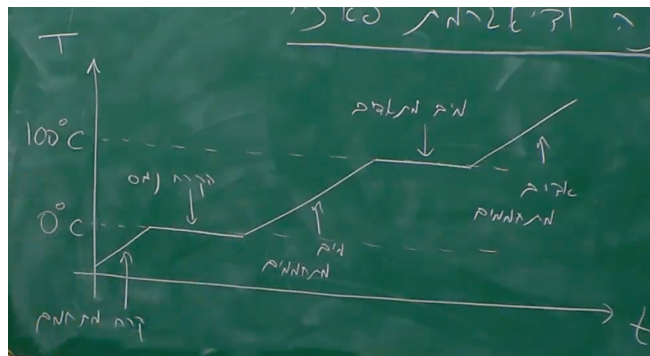
$$dH = dU + Vdp + pdV = dU + pdV$$

נציב במקום dU את החוק הראשון עבור תהליך קוואזיסטטי ונקבל

$$dH = \delta Q - pdV + pdV = \delta Q$$

כפי שדרשנו.

5.4.2 קיבול חום



אם ניקח קרח ונחמם לאט לאט בקצב אחיד נקבל את הגרף להלן.[^] כעת קל לראות שניתן לחשוב על מעבר פאזה בתור נקודה שבה $\frac{\partial p}{\partial T}$ לא רציף.

הגדרה 5.3 נגדיר עבור הקטעים שבה הטמפרטורה אינה קבועה - **קיבול חום C** מוגדר בתור כמות החום הנדרשת להעלות את הטמפרטורה בכמות מסוימת:

$$Q = C\Delta T$$

¹⁸ כיוון שהיא סכום ומכפלת פונקציות מצב

ברור שאם מכפילים את כמות החומר נאלץ להכפיל את כמות החום כדי להשיג אותו שינוי בטמפרטורה, כלומר קיבול החום הוא גודל אקסטנסיבי. לכן נגדיר

הגדרה 5.4 קיבול חום סגולי הוא קיבול החום ליחידת מסה $c = \frac{C}{m}$. לחומרים שונים קיבול חום סגולי שונה. ניתן לרשום כעת $Q = cm\Delta T$.

הגדרה 5.5 קלוריה מוגדרת בתור כמות החום הנדרש להעלות גרם אחד של מים במעלת צלזיוס אחת. לכן ניתן לכתוב שקיבול החום הסגולי של המים הוא (K עבור קלווין):

$$c_w = 1 \frac{Cal}{gram \cdot K}$$

$$(Cal = 4.1813J)$$

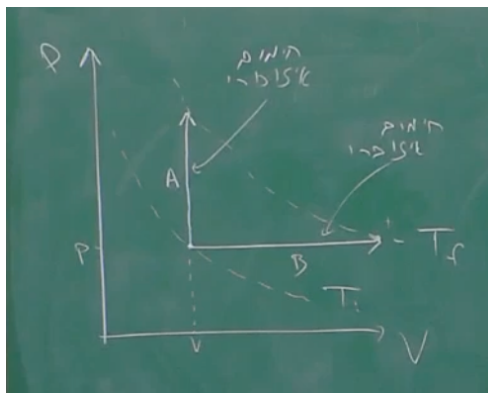
עבור מעברי הפאזה, שבהם משקיעים חום ולא משתנה הטמפרטורה, מגדירים חום כמוס.

הגדרה 5.6 חום כמוס מוגדר בתור כמות החום ליחידת מסה הנדרשת כדי להעביר חומר מסוים מעבר פאזה.

$$L = \frac{Q}{m}$$

כלומר מוגדר חום כמוס שונה עבור היתוך ואידוי (וגם המראה).

5.4.3 קיבול חום בתהליכים שונים



בגרף לעיל שני איזותרמות (עקומה שוות טמפרטורה, $p \propto \frac{1}{V}$) המאופיינות ע"י הטמפרטורות T_i ו- T_f . ביניהן איזוברה B ואיזוכורה A. נניח שמחממים גז אידאלי מ- T_i ל- T_f ב-2 אופנים:
 A - תהליך איזוכורי (נפח קבוע)
 B - תהליך איזוברי (לחץ קבוע)

- ראינו שבתהליך איזוכורי כל החום המושקע מומר להגדל האנרגיה הפנימית ועל כן הטמפרטורה.
 - לעומת זאת בתהליך איזוברי חלק מהחום מושקע ("מבוזבז") בתור עבודה.
 לכן קיבול החום בתהליך האיזוכורי והאיזוברי הם שונים - צריך יותר חום להגיע לטמפרטורה T_f בתהליך B מאשר A.

במטרה ליישב זאת נגדיר קיבולי חום שונים כאשר הלחץ קבוע או הנפח קבוע:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p,N}$$

כאשר עבור גז אידאלי מתקיים $C_p > C_V$.
 יתר על כן ידוע שבתהליך איזוכורי $\Delta U = Q$ ובתהליך איזוברי $\Delta H = Q$.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N}$$

כך השינוי באנרגיה הפנימית בתהליכים אלה היא:

$$\begin{aligned} (\Delta U)_A &= Q_A = C_V \Delta T \\ (\Delta U)_B &= Q_B - p \Delta V = C_p \Delta T - p \Delta V \end{aligned}$$

מאחר שעבור גז אידאלי U תלוי רק ב-T (ו-N) מתקיים $(\Delta U)_A = (\Delta U)_B$. מתקבל (באמצעות משוואת המצב לגז אידאלי):

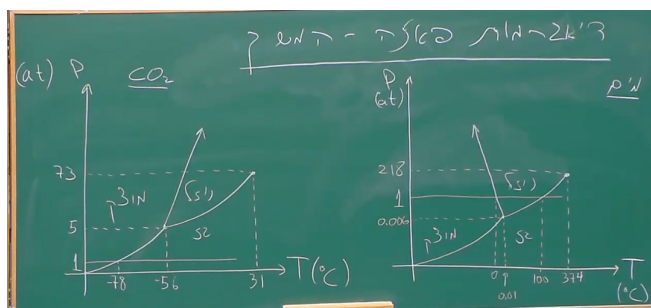
$$\begin{aligned} C_V \Delta T &= C_p \Delta T - p \Delta V \\ &= C_p \Delta T - N k_B \Delta T \end{aligned}$$

כלומר ללא תלות בטמפרטורה

$$\begin{aligned} C_p &= C_V + N k_B \\ c_p &= c_V + R \end{aligned}$$

(במשוואה השנייה קיבול חום מולרי).
נדגיש שזה מתקיים רק לגז אידאלי (השתמשנו בפונקציית המצב שלו).
בהמשך הקורס נכתוב קשר כללי יותר בין C_V , C_p עבור פונקציית מצב כללית.

5.5 האנומליה של המים



האנומליה של המים - ניתן לראות בדיאגרמת פאזה של המים שעבור טמפרטורה קבועה, אם נגדיל את הלחץ נקבל מעבר פאזה : גז ← מוצק ← נוזל.

כלומר הצפיפות של המוצק (קרח) נמוכה מהצפיפות של הנוזל (מים).

כך עובדת החלקה על הקרח: הלהבים יוצרים לחץ גדול (mg קבוע של גוף האדם ומקטינים את שטח המגע A , וכך $p = \frac{mg}{A}$ גדל) על הקרח, ועל כן הוא מותך ויוצר מעין לובריקציה כך שניתן להחליק על הקרח.

6 התורה הקינטית של גזים אידאליים

נקשר בין התיאור המקרוסקופי למיקרוסקופי ונקבל מספר תובנות.

6.0.1 פיתוח

נניח כרגיל שישנו גז אידאלי בכלי עם בוכנה בשטח A חסרת חיכוך. סך הכוח שפועל על הבוכנה הוא התנע הממוצע שנמסר בהתנגשות אחת \times מספר ההתנגשויות ליחידת זמן.

במצב של שיווי משקל, על כל חלקיק של הגז שפוגע בבוכנה (התנגשות אחת) מופעל מתקף $dp = 2mv_x$ (התנגשות אלסטית). כך לפי החוק השלישי על הבוכנה מופעל כוח שווה.

בזמן dt יפגעו בבוכנה כל המולקולות במרחק $x \leq v_x dt$ מהבוכנה. אם מספר המולקולות הכולל N ונפח הגז V יש $\frac{N}{V}$ מולקולות ביחידת נפח בממוצע. בנוסף בממוצע מחצי מהמולקולות נעות ימינה וחצי שמאלה. לכן מספר ההתנגשויות ליחידת זמן היא $v_x A \frac{1}{2} \frac{N}{V}$.

כך מתקבל שהכוח על הבוכנה הינו:

$$F = \underbrace{2mv_x}_{\text{תנע בהתנגשות}} \cdot \underbrace{v_x A \frac{1}{2} \frac{N}{V}}_{\text{תדירות התנגשויות}} = \frac{N}{V} A m v_x^2$$

בפועל מדובר ב- v_x^2 הממוצע בגז, נסמנו עם סוגריים. כך הלחץ על הבוכנה הינו:

$$(*) \quad p = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle$$

בנוסף כיוון שבגז אידאלי השפעת כח הכבידה זניחה, אין הבדל בין הכיוונים השונים

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

לכן נוכל לכתוב את (*) בתור:

$$pV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle \Rightarrow pV = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle$$

כאשר $\langle E_k \rangle$ האנרגיה הקינטית הממוצעת של מרכז מסה של מולקולה יחידה. אך ממשוואת הגז האידאלי ידוע גם $pV = Nk_B T$ כך שהתקבל

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

*כלומר הטמפרטורה היא מדד ישיר לאנרגיה הקינטית הממוצעת של המולקולות.

כלומר עבור כל דרגת חופש (x, y, z) יש בממוצע אנרגיה $\frac{1}{2} k_B T$ בשיווי משקל (כי $\langle E_k \rangle = 3 \langle E_{k,x} \rangle$).

6.0.2 גז אידאלי חד אטומי

עבור גז חד אטומי לכל חלקיק האנרגיה היחידה היא האנרגיה הקינטית (אנחנו מזניחים מבנה פנימי של האטום ומתייחסים אליו כנקודה - כך אין צורך להתחשב באלקטרונים או בסיבוב האטום).

$$\langle E_{tot} \rangle = \langle E_k \rangle$$

מכאן שהאנרגיה הפנימית של גז חד אידאלי אטומי היא

$$\boxed{U = N \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} N k_B T}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$pV = \frac{2}{3} U$$

6.0.3 גז אידאלי כללי - עקרון החלוקה השווה

כיוון שמדובר בגז אידאלי, גם פה אין אנרגיה שנובעת מהאינטראקציה בין החלקיקים השונים (כי בגז אידאלי מזניחים אינטראקציה בין חלקיקים). אך עבור כל מולקולה ישנה אנרגיה קינטית נוספת הנובעת מסיבוב או תנועה סביב מרכז המסה, ובנוסף אנרגיה פוטנציאלית פנימית מהאינטראקציה בין אטומים במולקולה יחידה.

עקרון החלוקה השווה:

במצב שיווי משקל בטמפר' T כל דרגת חופש מקבלת בממוצע אנרגיה קינטית $\frac{1}{2} k_B T$ ¹⁹. זה כולל גם דרגות חופש שנובעות מתנודות (עקב אינטראקציה בין אטומים), כיוון שבאוסילטור הרמוני האנרגיה הקינטית הממוצעת שווה לאנרגיה הפוטנציאלית הממוצעת.

נכליל עבור גז עם N מולקולות, שכל מולקולה מורכבת מ- r אטומים ו- p אופני תנועה שונים. האנרגיה עבור מולקולה יחידה $\langle E \rangle = 3r \cdot \frac{1}{2} k_B T + p \cdot \frac{1}{2} k_B T$. לכן האנרגיה הכוללת:

$$\boxed{U = \frac{3r+p}{2} N k_B T}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$U = \frac{pV}{\gamma-1}$$

כאשר הגדרנו (בהמשך נבין למה הגדרנו את γ כך)

$$\boxed{\frac{2}{3r+p} = \gamma - 1}$$

*מסקנה: בגז אידאלי (ללא אינטראקציה בין החלקיקים) האנרגיה הפנימית U פרופורציונלית ל- NT .

באופן כללי מספר אופני התנועה הוא:

$$p = 3r - 3 - \begin{cases} 2 & \text{מולקולה קווית} \\ 3 & \text{מולקולה לא קווית} \end{cases}$$

כיוון שלמעשה מספר אופני התנועה הוא פשוט מספר דרגות החופש שאינן תנועה של מרכז המסה (לכן נחסיר 3) או סיבוב (לכן נחסיר 2/3 כתלות במספר זוויות הסיבוב האפשריות). נבהיר באמצעות דוגמה.

¹⁹ נלמד להוכיח שנה הבאה, אך נשתמש בזה כבר כעת.

6.0.4 דוגמה והערה חשובה על קוונטים

ניתן דוגמה עבור גז אידאלי דו אטומי (כלומר כל מולקולה של הגז מורכבת מ-2 אטומים. לדוגמה $(O_2, H_2, CO \dots)$. כל חלקיק נראה בקירוב כמו זוג נקודות מסה שמחוברות בקפיץ (בקירוב אוסילטור הרמוני).

דרגות חופש: מספר דרגות החופש הוא 6. ניתן לחשוב על זה בשתי דרכים:

- לכל אטום 3 דרגות חופש. יש 2 אטומים, לכן 6.
- למרכז המסה \vec{R}_{cm} 3 דרגות חופש, ולווקטור היחסי המצביע מאטום אחד לשני $(\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1)$ 3 דרגות חופש נוספות - 2 זוויות ואורך (בקורדינטות כדוריות).

אופני תנודה: המולקולה קווית, לכן מספר אופני התנודה $1 = 3 - 2 = 3 - \underbrace{r}_2 - p = 1$ - כמובן ש- $p = 1$ כי התנודה היחידה היא התכווצות/התארכות הקפיץ.

האנרגיה: מצאנו $3r = 6$ ו- $p = 1$.

$$U = \frac{3r + p}{2} Nk_B T = \frac{7}{2} Nk_B T$$

הערה חשובה על קוונטים:

בפועל ההתנהגות הזו מתרחשת רק עבור טמפר' גבוהות בגלל תורת הקוונטים. בתורת הקוונטים האנרגיה באה בקוונטות - כמויות בדידות. לכן אם הטמפרטורה נמוכה מדי, אין מספיק אנרגיה לחלק לכל המולקולות אפילו מנה/קוונטה אחת. כלומר יש צורך באנרגיית סף מינימלית כדי לעורר את התנועה הסיבובית ואנרגיית סף נוספת כדי לעורר את התנודות. בטמפרטורה $0K$ יהיו רק דרגות החופש של מרכז המסה ונקבל $U = \frac{3}{2} Nk_B T$. בקירוב בטמפר' $100K$ יהיו גם דרגות הסיבוב ונקבל $U = \frac{5}{2} Nk_B T$. ולבסוף ב- $1000K$ תיווסף התנודה $U = \frac{7}{2} Nk_B T$.

6.0.5 מסקנות - קיבול חום

כעת נוכל לכתוב את קיבול החום של גז אידאלי:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \underbrace{\frac{3r+p}{2}}_{\hat{c}_V} Nk_B = \frac{1}{\gamma-1} Nk_B$$

או עבור קיבול חום מולרי $c_V = \hat{c}_V R$.

$$C_p = C_V + Nk_B = \frac{\gamma}{\gamma-1} Nk_B$$

וכעת ניתן לראות את המשמעות של γ :

$$\boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V} > 1}$$

היחס בין קיבול חום בתהליכים איזוברי ותהליך איזוכורי.

7 תהליכים אדיאבטים ואיזותרמים

7.0.1 אדיאבטה בדיאגרמת pV

כעת אנו יכולים לסרטט אדיאבטה (עקומה של תהליך עם $\Delta Q = 0$) בדיאגרמת pV . זאת כיוון ש $\delta Q = 0$ גורר $dU = -pdV$ ואנו יודעים כעת ש $U = \frac{1}{\gamma-1}pV$ (גזירה)

$$dU = \frac{1}{\gamma-1} (pdV + Vdp)$$

נוכל להשוות את 2 הביטויים שקיבלנו ל dU ונקבל:

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

אינטגרציה של משוואה זו נותנת

$$\begin{aligned} \gamma \ln V + \ln p &= \text{const} \\ \Downarrow \\ \boxed{pV^\gamma = \text{const}} \end{aligned}$$

כלומר בתהליך איזותרמי הטמפרטורה והאנרגיה קבועות ומתקבל $pV = \text{const}$.
אך בתהליך אדיאבטי שבו אין מעברי חום מתקבל $pV^\gamma = \text{const}$.

ניתן להשתמש במשוואות המצב ולמצוא קשרים נוספים המתקיימים בתהליך אדיאבטי

$$\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= \text{const} \\ T^\gamma p^{1-\gamma} &= \text{const} \end{aligned}$$

קשרים אלה נקראים לעיתים משוואות פואסון (להבדיל ממשוואות פואסון, אותו הפואסון, $\nabla^2 \phi = 4\pi\rho$ מקלאסית 2).

7.0.2 בדיקת שפיות - חישוב עבודה

נחשב עבודה בתהליך אדיאבטי ונראה שמתקבל כמצופה $W = \Delta U$ (כי $Q = 0$).
נחשב עבודה בהצבת $pV^\gamma = c$ (סימן הפלוס כי מחשבים את העבודה שמבוצעת על המערכת):

$$W = + \int_{V_1}^{V_2} p dV = c \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = c \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{V_1}^{V_2}$$

$$= \frac{c}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

נציב שנית $pV = cV^{1-\gamma}$ $pV^\gamma = c$

$$= \frac{1}{1-\gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \Delta U$$

7.1 הנוסחה הברומטרית

7.1.1 הגרסה האיזותרמית

כמו שביצענו ניתוח עבור נוזל, נסתכל על עמוד אוויר בעל שטח חתך A . נדמיין פרוסה בגובה h בגליל (דיסקה עם עובי dh שממוקמת בגובה h מבסיס הגליל). בשיווי משקל כוח הכבידה על פרוסת האוויר מאוזן ע"י הפרש הלחצים.

$$|df| = Adp = -dm \cdot g = -\rho Adh \cdot g \\ \Rightarrow dp = -\rho g dh$$

כפי שראינו בהידרוסטטיקה.

פה הצפיפות תלויה בגובה, $\rho = \rho(h)$. לכן נרצה לבטא אותה באמצעות משתנים אחרים - בפרט כתלות בלחץ, כך נקבל משוואה דיפרנציאלית.

ניתן לכתוב $\rho = \frac{Nm}{V}$ כאשר N מספר החלקיקים V נפח ו- m מסת כל חלקיק (בממוצע). עבור אוויר $m \approx 29u$ בממוצע (u מסה אטומית, $1u = 1Da \approx 1.66 \cdot 10^{-27} kg$).
האוויר הוא בקירוב טוב גז אידאלי. נשתמש במשוואת המצב כדי לכתוב $\rho = \frac{pm}{k_B T}$ מתקבל

$$\Rightarrow dp = -mg \frac{p}{k_B T} dh$$

נניח ש- T לא תלוי בגובה - אז קיבלנו את המשוואה הדיפרנציאלית שביקשנו. נפתור באמצעות הפרדת משתנים:

$$\int_{p(0)}^{p(h)} \frac{dp}{p} = -\frac{mg}{k_B T} \int_0^h dh$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p(h)}{p(0)} = -\frac{mg}{k_B T} h$$

וקיבלנו את הנוסחה הברומטרית!

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

ע"י כפל ב- $\frac{m}{k_B T}$ (ראינו $\rho = \frac{pm}{k_B T}$) נקבל את תלות הצפיפות בגובה:

$$\rho(h) = \rho_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

נשים לב שבאקספוננט יחס בין 2 סוגי אנרגיות. mgh אנרגיה פוטנציאלית כובדית, ובמכנה (בערך) הביטוי של האנרגיה הפנימית שראינו. תוצאה זו היא מופיע המון פעמים וניתן להכליל אותה (נראה בפיזיקה סטטיסטית בהמשך, אך כעת רק טעימה).

הגדרה 7.1 התפלגות בולצמן היא ההתפלגות המתארת את ההסתברות של מערכת הנמצאת בשיווי משקל תרמודינמי עם מאגר חום בטמפרטורה T , להיות במצב מסוים המתואר על ידי האנרגיה של המערכת E . ההסתברות מתוארת ע"פ:

$$p(E) \propto e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

במקרה שלנו כמובן $E = mgh$.

7.1.2 מציאת טמפרטורה כתלות בגובה

האם ההנחה שהטמפרטורה T לא תלויה בגובה מוצדקת? נבדוק זאת.

כאשר אוויר נע כלפי מעלה הצפיפות שלו קטנה.
 \Leftarrow הנפח של אוסף N מולקולות כלשהן גדל ללא העברת חום - כלומר בתהליך אדיאבטי.

נחזור אחורה בפיתוח לרגע לפני שהשתמשנו בהנחה:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{k_B T} dh$$

ונשתמש בתכונה של תהליך אדיאבטי, $p = cT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \Leftarrow p^{1-\gamma} T^\gamma = c$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\gamma c}{\gamma-1} T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}-1} dT \cdot \frac{1}{cT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$$

כך מתקבלת משוואה דיפרנציאלית של $T(h)$:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} = -\frac{mg}{k_B T} dh$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{mg}{k_B} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{mN_A g}{R}$$

מצאנו ש- $T(h)$ לינארי.

mN_A המסה המולרית של אוויר, $\sim 29g/mol$.

באוויר רוב המולקולות דו אטומיות ובטמפ' הרלוונטיות מתקיים $C_V = \frac{5}{2} k_B T$ לפי קוונטים, ו- $C_p = \frac{7}{2} k_B T$. כך $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5}$.

$$\frac{dT}{dh} \approx -0.01 \frac{K}{m} = -10 \frac{K}{km}$$

כל קילומטר שנעלה הטמפ' תרד ב- $10K$.

הזנחנו בדרך:

לחות מים, בגובה מסוים הטיפות יתעבו ומתקבל שחרור חום לאוויר.

שכבת האוזון, קרינה.

אבל בקירוב... מצאנו נוסחה.

$$T(h) = T_0 \left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{mgh}{k_B T_0} \right)$$

7.1.3 תיקון - הגרסה האדיאבטית

כעת עם הקשר המדויק של $T(h)$ נמצא את הלחץ המדויק יותר. מהקשר האדיאבטי, נקבל

$$\frac{p(h)}{p_0} = \left(\frac{T(h)}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

ולכן

$$p(h) = p_0 \left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{mgh}{k_B T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

זוהי הנוסחה הברומטרית האדיאבטית (המלאה יותר מהקודמת).

נשים לב, + בתהליך אדיאבטי, בגבול $\gamma \rightarrow 1$ נקבל $pV = \text{const}$ כלומר תהליך איזותרמי - T קבוע. בגבול זה נקבל את התוצאה הקודמת שלנו. כיוון ש $p(h)$ מהצורה

$$p(h) \sim \left(1 - \frac{x}{\alpha} \right)^\alpha$$

עם $\alpha = \frac{\gamma}{\gamma-1}$. כך $\gamma \rightarrow 1$ גורר $\alpha \rightarrow \infty$ גורר $p(h) \rightarrow e^{-x}$

+ גם עבור $h < \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{k_B T_0}{mg}$ נקבל את אותו הגבול, כלומר שבקירוב הטמפרטורה קבועה והנוסחה הברומטרית האיזותרמית שמצאנו היא נכונה. אם נחשב נקבל שזה עבור $h < 30 \text{ km}$.

7.2 מהירות הקול

מהירות הקול תלויה במידת הדחיסות של הגז - בכמה משתנה הנפח/הצפיפות כשמשנים את הלחץ.

$$v^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho}$$

כאשר $\rho = \frac{mN}{V}$ צפיפות מסה ו- m מסה ממוצעת של מולקולה.
ניוטון הניח שמדובר בתהליך איזותרמי:

$$v_{newton}^2 = \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{Nk_B T}{V} \Big|_{N,T} = \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\rho k_B T}{m} = \frac{k_B T}{m}$$

$$\Rightarrow v_{newton} \approx 280 \frac{m}{s}$$

לפלאס הבין שמדובר שבפועל בהתפשטות/כיווץ אדיאבטי ולא איזותרמי, $pV^\gamma = p \left(\frac{Nm}{\rho} \right)^\gamma = const$ ולכן $p = c\rho^\gamma$. נקבל

$$v_{laplace}^2 = \frac{\partial}{\partial \rho} (c\rho^\gamma) = \gamma c\rho^{\gamma-1} = \frac{\gamma p}{\rho} = \gamma \frac{k_B T}{m}$$

$$\Rightarrow v_{laplace} \approx 330 \frac{m}{s}$$

מקבלים פקטור נוסף של $\sqrt{\gamma}$, במקרה של אוויר $\gamma = \frac{7}{5}$.

8 החוק השני של התרמודינמיקה

החוק השני מדבר על כך שיש מגבלה ליכולת לנצל אנרגיית חום לביצוע עבודה. בנוסף, הוא מגדיר את הכיוון הטבעי של תהליכים בלתי הפיכים, ואת פונקציית המצב *אנטרופיה* (אשר מאפשר להגדיר טמפרטורה באופן אלטרנטיבי).

8.0.1 תהליכים בלתי הפיכים

+ דחיפת גוף על השולחן היא דוגמה להפיכת עבודה בשלמותה לחום (כל האנרגיה הקינטית שניתנה לגוף עוברת לחום באמצעות חיכוך). יש כיוון טבעי לתהליך זה - מבחינה מיקרוסקופית אין סתירה לחוקי הפיזיקה בתהליך ההפוך. כלומר יתכן שכל מולקולות השולחן לפתע יסתכרנו בתנועותיהם ויבצעו תהליך הפוך לחיכוך כך שיאיץ את הגוף שעל השולחן. אבל מבחינה מקרוסקופית ברור לנו שזה פשוט לא יקרה.

8.1 ניסוח החוק השני

8.1.1 קלווין, קלאוזיוס וקרנו

משפט 8.1 החוק השני על פי קלווין לא קיים תהליך תרמודינמי שהתוצאה היחידה שלו היא המרה של חום בשלמותו לעבודה.

משפט 8.2 הניסוח של קלאוזיוס לא קיים תהליך תרמודינמי שהתוצאה היחידה שלו היא העברה של חום מגוף קר לגוף חם.

מה הכוונה בתוצאה יחידה?

לדוגמה, התפשטות איזותרמית רגילה של גז אידאלי, $\Delta U = 0$.

ולכן מהחוק הראשון כל החום שהועבר לגז הומר לעבודה.

אבל בנוסף גם השתנה הנפח של הגז.

שני הניסוחים (של קלאוזיוס וקלווין) הם שקולים. **הוכחה:** (קלאוזיוס \Leftarrow קלווין) נניח בשלילה (קלווין) שניתן להמיר חום בטמפרטורה T בשלמותו לעבודה. אבל אז ניתן להשתמש בעבודה הזו כדי לחמם (לדוגמה באמצעות חיכוך) גוף בטמפרטורה T בסתירה לניסוח של קלאוזיוס. בכיוון השני (קלווין \Leftarrow קלאוזיוס), אם אפשר היה להעביר חום מגוף קר לחם, אז ניתן היה להעביר חום ממאגר חם לעבודה באופן חלקי ואת יתר החום להעביר למאגר קר, אבל אחכ להעביר את החום שעבר למאגר הקר בחזרה למאגר החם. אז מצאנו תהליך שממיר חום בשלמותו לעבודה בסתירה לניסוח של קלווין. ■

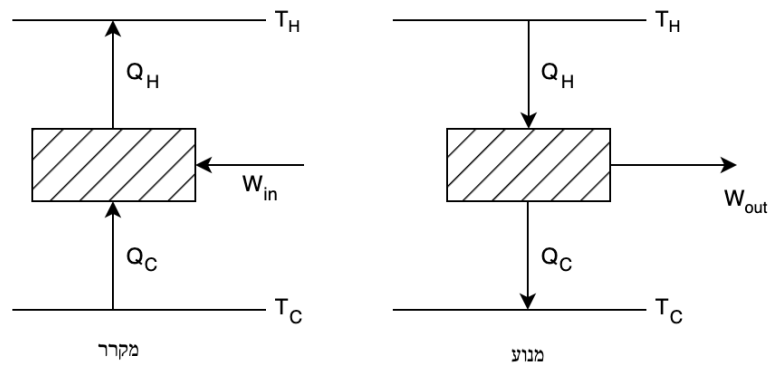
באופן כללי מנוע הוא מערכת תרמודינמית שמבצעת סדרת תהליכים תרמודינמיים באופן מחזורי - בכל מחזור היא משלימה "מעגל תרמודינמי". מנוע חום הוא מנוע שממיר חום לעבודה. קרנו התעניין בנצילות של מנוע חום.

אם Q_{in} החום שנכנס למנוע במחזור ו W_{out} העבודה שמופקת במחזור אז הנצילות מוגדרת להיות $\eta = \frac{W_{out}}{Q_{in}}$. לפי החוק הראשון $\Delta U = Q - W_{out}$ כלומר $W_{out} = Q - \Delta U$. מאחר שבסוף מחזור המנוע חוזר לאותה נקודה במרחב פאזה, אז $\Delta U = 0$. כלומר $W_{out} = Q = Q_{in} - Q_{out}$. ולכן $\eta = \frac{W_{out}}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}$. קיבלנו $\eta \leq 1$.

משפט 8.3 הניסוח של קרנו $\eta < 1$ (לא יתכן ש $\eta = 1$).

8.1.2 הערה - דיאגרמות

לעיתים נשתמש בדיאגרמות שבהן קווים הם כמו מאגר חום בטמפרטורה מסוימת, חצים מייצגים מעברי חום/עבודה, וקופסאות מייצגות תהליכים שונים. לדוגמה, נוכל לייצג מנוע בתור תהליך שלוקח חום Q_H ממאגר בטמפרטורה T_H , וממיר אותו לעבודה W_{out} ובנוסף Q_C שמועבר למאגר בטמפרטורה T_C - יש לשים לב שלא ייתכן תהליך כזה ללא החץ Q_C כי זוהי סתירה לחוק השני ע"פ קלווין.



משמאל ניתן לראות שהתהליך ההפוך של מנוע הוא מקרר. (הפכנו את כיוון כל החצים וקיבלנו את התהליך עם $t \rightarrow -t$ ש"הולך אחורה בזמן"). משקיעים עבודה כדי להעביר חום ממאגר מסוים למאגר אחר.

8.1.3 מנועים הפיכים

במנוע מתרחשים 2 תהליכים:

*העברת חום

*ביצוע עבודה

כדי שביצוע העבודה יהיה הפיך צריך לוודא שהתנועה המכנית חסרת חיכוך, והתהליך יהיה קווי סטטי (הפרש הלחצים בצידי הבוכנה והפרש הטמפרטורות הם אינפניטסימלים).²⁰

על כן במטרה לקבל מנוע הפיך, נגביל את התהליכים במנוע לתהליכים תרמודינמיים הפיכים:

1. תהליכים אדיאבטים (בכלל אין מעבר חום)

2. תהליכים איזותרמים (T קבועה).

8.1.4 משפט קרנו

משפט קרנו:

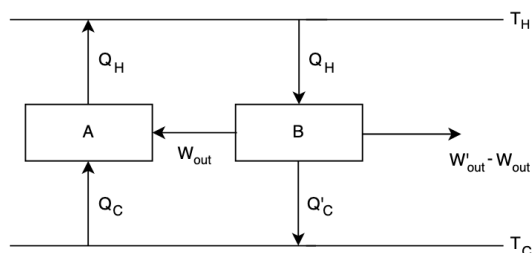
- לא קיים מנוע שהנצילות שלו גדולה מזו של מנוע הפיך.

- לכל המנועים ההפכים אותה נצילות.

הוכחה

נתון מנוע הפיך A . כאשר הוא פועל בין 2 מאגרי חום בטמפר' T_H, T_C הוא שואב חום Q_H מהמאגר החם, מבצע עבודה W_{out} , ומוסר חום Q_C למאגר הקר. הוא בעל נצילות $\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$.

נתון מנוע B כלשהו. נניח בשלילה שהנצילות שלו גבוהה יותר. כלומר אם יפעל בין T_H, T_C וישאב את אותו Q_H , הוא ימסור $Q'_C < Q_C$ חום למאגר הקר. על כן הוא יפיק יותר עבודה: $W'_{out} = Q_H - Q'_C > Q_H - Q_C = W_{out}$. נפעיל את A בכיוון ההפוך, בתור מקרר (מותר כי הגדרנו אותו בתור הפיך), ואת העבודה שמופעלת עליו הוא יקבל מהמנוע B .



אפקטיבית T_H אינו מקבל או מוסר חום כיוון Q_H נלקח ואז נמסר בחזרה אל המאגר.

אפקטיבית T_C מוסר חום $Q_C - Q'_C > 0$.

ואפקטיבית העבודה שהופקה בתהליך היא $W'_{out} - W_{out} > 0$.

כלומר כל המערכת שבנינו שקולה למנוע שלוקח חום מהמאגר הקר וממיר את כולה לעבודה. זוהי סתירה לחוק השני ע"פ קלאוזיוס.

⇐ הוכחנו כי בהכרח $\eta_A \geq \eta_B$.

אם גם B היה הפיך, היינו יכול להחליף את תפקידי המנועים (B יפעל כמקרר ו A כרגיל כמנוע), היינו מקבלים בנוסף $\eta_B \leq \eta_A$ ומכאן

■ $\eta_A = \eta_B$

הראינו זאת ללא תלות בנפח, לחץ וכו'. כלומר הנצילות של מנוע הפיך (*Reversible*) תלויה אך ורק בטמפרטורת המאגרים

$$\eta_{Rev} = \eta_{Rev}(T_C, T_H)$$

נוכל לנצל את המשפט:

- נחשב את הנצילות האחת של כל מנוע הפיך

- להגדיר מחדש טמפרטורה (עוד פעם..) באמצעות הנצילות האוניברסלית של מנוע הפיך

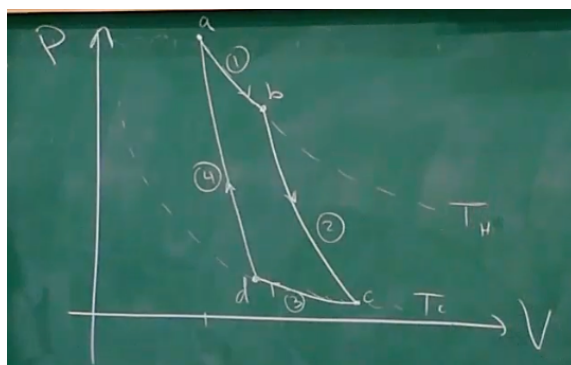
²⁰ למעשה אם נרצה שהנצילות של מנוע יהיה אופטימלי - אז הוא יעבוד מאוד לאט. בעיה עבור המהנדסים...

8.1.5 מעגל קרנו

ניקח מעגל הפיך יחסית פשוט ונחשב את הנצילות שלו. כך נדע את הנצילות של כל מנוע הפיך אחר, על פי משפט קרנו.

מעגל קרנו הוא מנוע המורכב מ-4 תהליכים הפיכים (ועל כן הינו הפיך):

- (1) התפשטות איזותרמית בטמפ' T_H מנפח V_A ל V_B .
- (2) התפשטות אדיאבטית מנפח V_B ל V_C ולטמפרטורה T_C .
- (3) דחיסה איזותרמית בטמפ' T_C מנפח V_C לנפח V_D .
- (4) דחיסה אדיאבטית מנפח V_D לנפח V_A ובחזרה לטמפ' T_H .



העבודה W_{out} היא כמובן השטח הכלוא ב"מרובע".

במהלך תהליך (1) נכנס חום Q_H ובתהליך (3) יוצא חום Q_C .

כפי שכבר ראינו $\eta_{Rev} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$

(1) בתהליך איזותרמי $\Delta U = 0$ ולכן $Q_H = -W$

$$Q_H = + \int_{V_A}^{V_B} p dV = N k_B T \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = N k_B T_H \ln \frac{V_B}{V_A}$$

(3) באופן דומה:

$$Q_C = N k_B T_C \ln \frac{V_C}{V_D}$$

לדורך אדיאבטות $TV^{\gamma-1} = const$. לכן $T_H V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$ ו $T_H V_A^{\gamma-1} = T_C V_D^{\gamma-1}$. מכאן נובע ש $\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$, ולבסוף מהקשרים לעיל $\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H}$. אז מצאנו, הנצילות המקסימלית למנוע שפועל בין מאגרי חום T_H, T_C :

$$\boxed{\eta_{Rev} = 1 - \frac{T_C}{T_H}}$$

"נצילות קרנו".

לדוגמה: מנוע שלוקח חום ממאגר בטמפ' $600K$ מבצע עבודה ומוסר את החום שנשאב למאגר בטמפ' $300K$ הוא בעל נצילות מקסימלית של $\frac{1}{2}$ (זהו רק במקרה האופטימלי של מנוע הפיך!).

8.1.6 הגדרת טמפרטורה ע"פ נצילות אוניברסלית

הבנו שלנצילות של מנוע הפיך יכולה להיות תלות רק בטמפרטורות t_C, t_H וראינו באופן כללי $\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$. לכן נוכל להגדיר פונקציה:

$$\frac{Q_H}{Q_C} \equiv f(t_C, t_H) = \frac{1}{1 - \eta_{Rev}}$$

טענה: f מקיימת $f(t_C, t_H) = \frac{f(t_0, t_H)}{f(t_0, t_C)}$ לכל t_0, t_C, t_H .
הוכחה: נדמיין מנוע השואב חום Q_C ממאגר בטמפרטורה t_C ומנוע השואב חום Q_H ממאגר בטמפרטורה t_H . שניהם מוסרים חום Q_0 למאגר בטמפרטורה t_0 . מהגדרת f ידוע $\frac{f(t_0, t_H)}{f(t_0, t_C)} = \frac{\frac{Q_H}{Q_0}}{\frac{Q_C}{Q_0}} = \frac{Q_H}{Q_C}$.

כעת נהפוך את המנוע ששואב מ t_C . אפקטיבית 2 המנועים שתיארנו שקולים למנוע אחד בין t_H, t_C שעבורו $f(t_C, t_H) = \frac{Q_H}{Q_C}$. ■

מאחר t_0 שרירותית, נקבע אותה כטמפרטורת ייחוס ונגדיר פונקציה חדשה עד כדי קבוע (k) .

$$\theta(t) = k \cdot f(t_0, t)$$

ואז מתקיים

$$\frac{Q_H}{Q_C} = f(t_C, t_H) = \frac{f(t_0, t_H)}{f(t_0, t_C)} = \frac{\theta(t_H)}{\theta(t_C)} > 1$$

הסידור בין טמפרטורות וחסות נשמר: $\theta(t_H) > \theta(t_C)$.
 נוכל להגדיר $\theta_{triple\ point} = 273.16K$ (בכך אנחנו קובעים את הקבוע k) ונקבל את סקלת קלווין.
 המשמעות של מה שעשינו:

במקום למדוד טמפרטורה באמצעות המכפלה pV ומשוואת המצב של גז אידאלי, אנו מגדירים טמפרטורת ייחוס (בנקודה המשולשת של המים). ניקח מאגר אחר - אם הוא חם יותר נפעיל מנוע שלוקח ממנו חום וזורק למאגר הייחוס שלנו, ואם הוא קר יותר ניקח מנוע שלוקח חום ממאגר הייחוס וזורק למאגר החדש. נמדוד את החום שהמנוע שואב ומוסר Q_C, Q_H ומהיחס נקבל את טמפרטורת המאגר החדש.

²¹שכרגע מוגדרות רק בתור מספר שמייצג איזה מאגר חם יותר - מאיפה לאיפה יזרום חום במגע של 2 המאגרים)

8.2 אנטרופיה

8.2.1 מעט אינטואיציה

עבור מנועים הפיכים קיבלנו את הקשר $\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}$ ועל כן:

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_C}{T_C}$$

נסמן ב $\frac{Q_i}{T_i}$ את החום שנוסף למערכת (למנוע) חלקי הטמפרטורה של המאגר ממנו חום זה הגיע, בתהליך ה- i של המעגל. עבור מעגל קרנו נקבל:

$$\sum_{i=1}^4 \frac{Q_i}{T_i} = \frac{Q_H}{T_H} + 0 + \left(\frac{-Q_C}{T_C} \right) + 0 = 0$$

זהו מקרה פרטי לתופעה הרבה יותר כללית שבאמצעותה נגדיר את האנטרופיה.

8.2.2 הגדרת האנטרופיה והחוק השני

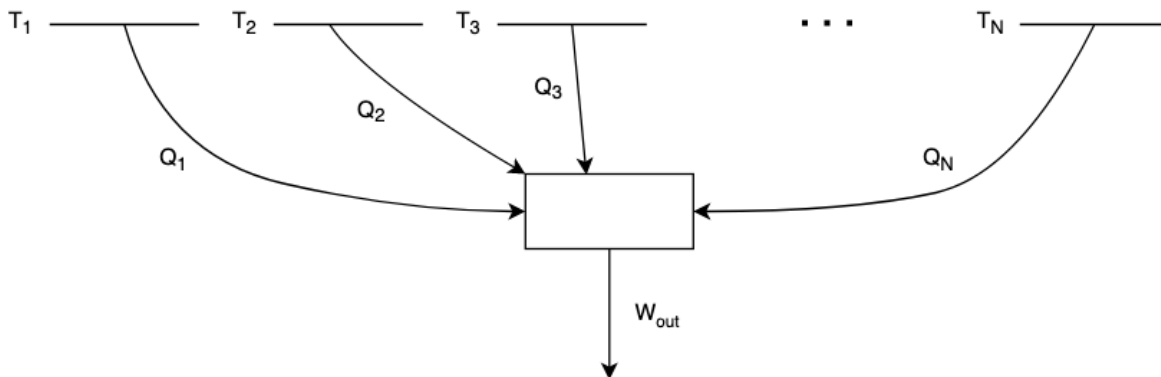
משפט עבור כל מעגל תרמודינמי בעל n תהליכים מתקיים

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

והשוויון (הסכום הוא אפס) מתקבל אם כל התהליכים הפיכים.

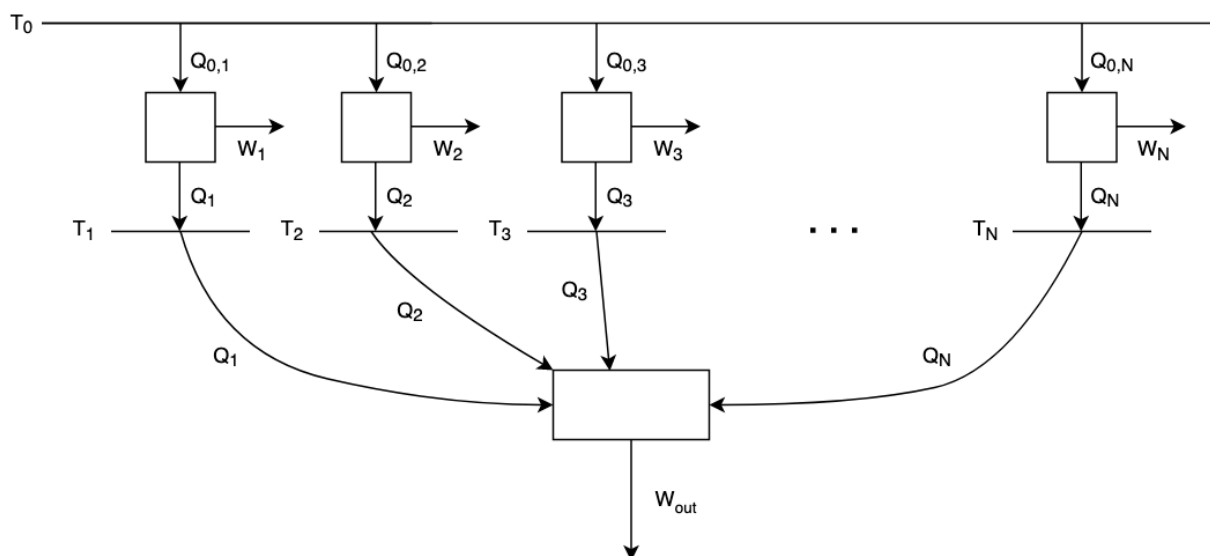
הוכחה

נדמיין מעגל תרמודינמי בעל n תהליכים (החצים של מעברי החום כולם לכיוון המערכת באיור, אך הכוונה היא שיש תלות בסימן, אם Q_i שלילי אז הוא מעביר חום מהמערכת אל המאגר T_i):



כך כפי שראינו כבר העבודה שמופקת היא סך מעברי החום $W_{out} = \sum_{i=1}^n Q_i$. כעת נוסיף N מעגלי קרנו שפועלים בין מאגר נוסף בטמפר' T_0 (לא בהכרח גבוהה/נמוכה יותר) לבין N המאגרים, שמתוכננים כך שהם בדיוק מפצים כל מאגר עבור החום שהוא העביר (או קיבל). מעגל קרנו ה- i לוקח חום $Q_{0,i}$ מ- T_0 , מעביר חום Q_i ל- T_i ומפיק עבודה W_i . מאחר שהמעגל הפיך:

$$\frac{Q_{0,i}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}$$



במעגל החדש המאגרים T_1, \dots, T_n אפקטיבית אינם ביטוי כלל. לכן מעגל זה שקול למעגל פשוט יותר, המקבל חום $Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0,i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$ ממאגר T_0 ומפיק מכולו רק עבודה $W_{out} = \sum_{i=1}^n W_i$. זה לא יתכן מהחוק השני (קלווין), לכן בהכרח מתקיים $Q_0 \leq 0$, $W'_{out} \leq 0$. זאת כיוון שהתהליך ההפוך, שבו משקיעים עבודה ומקבלים רק חום, אינו סתירה לחוק השני. כיוון ש $Q_0 \leq 0$ מתקבל מיידיית $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ כנדרש. במקרה וכל השלבים הפיכים נוכל להפוך את כיוון החצים, כל כמויות החום יחליפו סימן ונקבל $\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0$. כלומר אם התהליך הפיך אז $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$. ■

בגבול הרצף, נקבל

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

כאשר האינטגרציה היא על מעגל תרמודינמי, והשוויון מתקבל עבור תהליך הפוך.

מסקנה: עבור תהליכים תרמודינמיים הפיכים הגודל $\frac{dQ}{T}$ מתנהג כמו דיפרנציאל שלם (כיוון שהאינטגרציה שלו במסלול סגור נותנת אפס) ולכן האינטגרל על מסלול כלשהו (לא סגור, כלומר שאינו מעגל) לא תלוי במסלול. אז עבור תהליכים הפיכים נוכל למצוא לו פונקציה קדומה (פונקציית מצב), פונקציית המצב S נקראת אנטרופיה.

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

כיוון שהגדרנו אותה באמצעות הדיפרנציאל שלה, היא מוגדרת עד כדי קבוע (בדומה לאנרגיה פוטנציאלית). כלומר נבחר לה נקודת ייחוס כלשהי שבה היא אפס. בהמשך: החוק השלישי פותר את נקודת הייחוס הזו - הוא קובע סקלה אבסולוטית לאנטרופיה.

אך איך נגדיר אנטרופיה בתהליך לא הפיך (*Irreversible*)? נניח עברנו מנקודה A לנקודה B בתהליך לא הפיך. כיוון שהאנטרופיה היא פונקציית מצב לא צריכה להיות בעיה להגדיר אותה בכל תהליך, כיוון שאינה תלויה במסלול. לכן נבחר מסלול שרירותי הפיך, מ B בחזרה ל A .

כיוון שיצרנו מעגל, ידוע שמתקיים (מהמשפט שהוכחנו):

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{Irrev} + \left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{Rev} = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

את האינטגרל בתהליך ההפוך אנו יודעים לחשב בתור $S(A) - S(B)$. כך נקבל עבור תהליך שרירותי מ A, B

$$\boxed{\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \Rightarrow \frac{dQ}{T} \leq dS}$$

כאשר השוויון מתקבל אם התהליך הפוך.

* אם התהליך מבודד $dQ = 0$ נקבל

$$\boxed{dS \geq 0, \quad S(B) \geq S(A)}$$

החוק השני - ניסוח מודרני, קלאוזיוס 1865: במערכת מבודדת לא קיים תהליך תרמודינמי שכתוצאה ממנו האנטרופיה קטנה.

כל עוד מערכת נמצאת מחוץ לשיווי משקל תרמודינמי, יתרחשו תהליכים המובילים אותה לשיווי משקל. במהלך התהליכים האלה האנטרופיה ממשיכה לגדול ע"פ החוק השני. כאשר מגיעים לשיווי משקל, $dS = \frac{dQ}{T} = 0$.

מסקנה: במצב של שיווי משקל תרמודינמי האנטרופיה מקסימלית תחת אילוצי המערכת.

8.2.3 שקילות הניסוחים

כפי שראינו בניסוחים השונים של החוק השני, הוא מדבר על מגבלה של ניצול חום לביצוע עבודה, מעבר לחוק שימור האנרגיה. נראה כי הניסוח המודרני שקול לניסוחים הקודמים.

קלווין: כשמוציאים חום Q ממאגר בטמפרטורה T כך ש $dS = \frac{-dQ}{T}$, אם מקבלים רק עבודה ולא עוד מעבר חום, אז קיבלנו $dS < 0$ כלומר האנטרופיה קטנה בסתירה לחוק השני.

קלאוזיוס: אם מעבירים חום $Q > 0$ ממאגר T_1 למאגר T_2 . מתקיים:

$$0 \leq \Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \Rightarrow T_2 \leq T_1$$

הניסוחים של קלווין וקלאוזיוס הם מקרים פרטיים של הניסוח החדש הכללי יותר.

8.2.4 חישוב אנטרופיה - תאוריה

- ראשית נכתוב את החוק הראשון ודיפרנציאל אנרגיה כללי כדי לבטא את האנטרופיה כדיפרנציאל שלם.

החוק הראשון של התרמודינמיקה עבור תהליך קוויסטטי הפיך הינו

$$dU = dQ + dW = TdS - pdV$$

נדגים חישוב מפורש מנק' ייחוס לנקודה A כלשהי בתהליך הפיך: $S(A) = \int_0^A \frac{dQ}{T}$. נעבוד במישור VT (במקום pV כמו לרוב. נניח גם N קבוע).

במישור זה נוכל לכתוב:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N,T} dV$$

באמצעות 2 הביטויים לעיל נוכל לכתוב

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N,T} + p \Big) dV$$

קיבלנו דיפרנציאל שלם של dS :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,T} dV$$

כאשר

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N,T} + p$$

- כעת, נשתמש בכך שידוע שסדר הגזירה לא משנה ("תנאי אוילר") עבור דיפרנציאל שלם $(\partial_T (\partial_V S) = \partial_V (\partial_T S))$, כדי לחלץ עוד אינפורמציה.

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) \quad (=) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V \partial T} + \frac{\partial p}{\partial T} \right)$$

מהשוויון מתקבל (זה בדיוק הביטוי ממקודם!)

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) = \frac{\partial p}{\partial T}$$

כעת נוכל לרשום את דיפרנציאל האנטרופיה:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{\partial p}{\partial T} dV = C_V \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V}$$

כאשר הצבנו $p = \frac{Nk_B T}{V}$ עבור גז אידאלי. הביטוי הממוסגר כללי יותר (כי הוא לא בהכרח עבור גז אידאלי). לאחר אינטגרציה נקבל

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

תוצאה זו תקפה עבור כל תהליך קוויסטטי של גז אידאלי בו N קבוע^א.

בתהליך איזותרמי: $T_1 = T_2$ ולכן האיבר הראשון מתאפס.

בתהליך איזוכורי: $V_1 = V_2$ ולכן האיבר השני מתאפס.

בתהליך איזוברי: $p_1 = p_2$ ולכן $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$ ומתקבל $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$.

בתהליך אדיאבטי הפיך: $\Delta S = 0$ וכפי שמצופה נקבל $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$.^ב

^אאם הוא לא הפיך אפשר למצוא תהליך אחר שכן הינו הפיך עם אותן נק' התחלה וסוף - לכן הפיכות היא לא דרישה כדי להשתמש בנוסחה זו.

^בהסבר: $\Delta S = C_V (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2} + Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk_B \left(\ln \frac{V_1}{V_2} - \ln \frac{V_1}{V_2} \right) = 0$

הגדרה 8.4 תהליך אדיאבטי הפיך נקרא תהליך איזנטרופי ומקיים $dS = \frac{dQ}{T} = 0$. כל תהליך אדיאבטי קוויסטטי הוא הפיך.

8.2.5 חישוב אנטרופיה - דוגמה (תהליך לא הפיך 1)

נדמיין תהליך קוויזיסטטי במנוע בלתי הפיך עם גז אידאלי. מתחילים ב (p_0, V_0) .

- (1) חימום איזוכורי $p_0 \rightarrow 2p_0$
- (2) התפשטות איזותרמית $(2p_0, V_0) \rightarrow (p_0, 2V_0)$
- (3) דחיסה איזוברית $2V_0 \rightarrow V_0$

נחשב שינוי באנרגיה, מעבר חום, עבודה ואנטרופיה בכל שלב בתהליך.

(1) הלחץ מוכפל לכן הטמפרטורה מוכפלת ולכן האנרגיה הפנימית מוכפלת.

$$\Delta U = Q = \frac{3}{2} Nk_B (2T_0 - T_0) = \frac{3}{2} Nk_B T_0$$

לפי המשוואה לאנטרופיה בתהליך איזוכורי:

$$\Delta S_1 = \frac{3}{2} Nk_B \ln 2$$

(2) הטמפרטורה קבועה בתהליך איזותרמי ולכן $\Delta U = 0$. עם זאת יש מעבר חום, לכן ידוע שכולו מומר לעבודה $W_{out} = Q$.

$$W_{out} = \int_{V_0}^{2V_0} p dV = Nk_B 2T_0 \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = 2Nk_B T_0 \ln 2$$

לפי המשוואה לאנטרופיה בתהליך איזותרמי:

$$\Delta S_2 = Nk_B \ln 2$$

(3) בתהליך איזוברי :

$$W = - \int p dV = p_0 V_0 = Nk_B T_0$$

$$Q = C_p \Delta T = \frac{5}{2} Nk_B (T_0 - 2T_0) = -\frac{5}{2} Nk_B T_0$$

$$\Rightarrow \Delta U_3 = W + Q = -\frac{3}{2} Nk_B T_0$$

לפי המשוואה לאנטרופיה בתהליך איזוברי:

$$\Delta S_3 = C_p \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = -\frac{5}{2} Nk_B \ln 2$$

כעת נסכם את החישוב בטבלה:

	(1)	(2)	(3)	Total
$\frac{\Delta U_i}{Nk_B T_0}$	3/2	0	-3/2	0
$\frac{\Delta S}{Nk_B}$	$\frac{3}{2} \ln 2$	$\ln 2$	$-\frac{5}{2} \ln 2$	0
$\frac{W_{out}}{Nk_B T_0}$	0	$2 \ln 2$	-1	$2 \ln 2 - 1$
$\frac{Q_{in}}{Nk_B T_0}$	3/2	$2 \ln 2$	-	$2 \ln 2 + \frac{3}{2}$
$\frac{Q_{out}}{Nk_B T_0}$	-	-	5/2	$\frac{5}{2}$

כאשר הצבנו את החום ב Q_{in} כאשר היה חיובי וב Q_{out} כשהיה שלילי.
 U, S פונקציות מצב ולכן כמצופה התקבל שלאורך מחזור חזרו לערכן המקורי.
 אכן מתקיים $W_{out} + Q_{out} = Q_{in}$ משימור אנרגיה.
 לבסוף נחשב נצילות:

$$\eta = \frac{W_{out}}{Q_{in}} \approx 0.134$$

כמובן מכאן ניתן להסיק מיידית שהתהליך אינו הפיך (אף על פי שאנו כבר יודעים זאת כי תהליכים איזוכורים ואיזוברים אינם הפיכים) כיוון שנצילות קרנו של מנוע הפועל בין T_0 ו- $2T_0$ היא $\eta_c = 1 - \frac{T_0}{2T_0} = 0.5$

הערה: אולי נראה כאילו יש סתירה בין זה שהתקבל שהאנטרופיה נשארה זהה $\Delta S = 0$ ושהתהליך אינו הפיך. הפתרון - מצופה היה שהאנטרופיה תישאר זהה אפילו אם התהליך לא הפיך, כיוון שהיא פונקציה המצב. האמירה שהאנטרופיה גדלה עבור תהליך לא הפיך נכונה עבור תהליכים אדיאבטים בלבד - כלומר אם נרצה לראות שהאנטרופיה אכן גדלה, נצטרך לבחון מערכת גדולה יותר (בפרט, נקבל שהאנטרופיה של המאגרים בטמפ' T_0 ו- $2T_0$ גדלה).
 נחשב בפירוט את השינוי באנטרופיה של המאגרים.

(1) המאגר החם בטמפ' $2T_0$ מסר חום לגז בתהליך לא הפיך (כי טמפ' הגז הייתה נמוכה מ- $2T_0$).

$$\Delta S_{env,1} = \frac{Q}{2T_0} = \frac{-\frac{3}{2}Nk_B T_0}{2T_0} = -\frac{3}{4}Nk_B$$

(2) התהליך האיזותרמי הוא הפיך לכן נצפה שבתהליך זה כמה שהשינוי באנטרופיה של המאגר יתקזז בדיוק עם השינוי באנטרופיה של הגז

$$\Delta S_{env,2} = \frac{-2 \ln 2 Nk_B T_0}{2T_0} = -\ln 2 Nk_B$$

אכן מתקיים $\Delta S_{env,2} + \Delta S_2 = 0$.

(3)

$$\Delta S_{env,3} = \frac{5/2 Nk_B T_0}{T_0} = \frac{5}{2} Nk_B$$

כך שהתקבל סך השינוי באנטרופיה:

$$\Delta S_{tot} = Nk_B \left(-\frac{3}{4} - \ln 2 + \frac{5}{2} \right) \approx 1.06 Nk_B > 0$$

8.2.6 חישוב אנטרופיה - עוד דוגמאות (תהליכים לא הפיכים)

הרעיון

רוצים לחשב אנטרופיה עבור תהליך לא הפיך. האנטרופיה היא פונקציית מצב ולכן מספיק למצוא תהליך מקביל, אשר נקודת ההתחלה והסיום שלו זהות לתהליך שאנו מעוניינים בו. אז נחשב את השינוי באנטרופיה בתהליך הפיך זה. נקבל שהשינוי הכולל הוא אפס כמובן ($\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = 0$) בתהליך מבודד הפיך, אך אין סיבה לחשב את השינוי באנטרופיה למערכת הכוללת הגדולה יותר (שבה $\Delta S_{tot} = 0$). נחשב רק לחלק של המערכת שבו אנו מעוניינים. כלומר

$$0 = \Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{env}$$

יש תרומה מהמערכת שלנו ותרומה מהסביבה. אנו מעוניינים אך ורק ב- ΔS .

התפשטות אדיאבטית חופשית

המערכת הסטנטרדטית של מיכל, חצי גז וחצי ריק. הגז מתפשט וממלא את כל המיכל. אומנם התהליך לא הפיך (ההתפשטות התרחשה באופן דינמי ולא קוויסטטי), אך האנטרופיה פונקציית מצב ונוכל לחשב אותה על סמך נקודת ההתחלה והסיום. המיכל מבודד $dQ = 0$, וההתפשטות חופשית ($p = 0$) ומהחוק הראשון $dU = 0$. בגז אידאלי $dT = 0 \Leftrightarrow$ כלומר לכאורה נראה כאילו לא קרה כלום בתהליך. אבל כעת עם הידע החדש על אנטרופיה שרכשנו, אנחנו יודעים שאכן התבצע שינוי:

$$\Delta S = Nk_B \ln \frac{2V}{V} \Rightarrow \boxed{\Delta S = Nk_B \ln 2}$$

כלומר האנטרופיה גדלה ב- $k_B \ln 2$ לכל חלקיק (הגיוני, האנטרופיה היא גודל אקסטנסיבי). נשים לב גם שמתקיים - $0 < Nk_B \ln 2 = \frac{Q}{T}$, ואכן ראינו $\frac{dQ}{T} \leq dS$ (כאשר השוויון בתהליך הפיך).

תרמליזציה - מעבר חום

נדמיין 2 קוביות מתכת זהות בטמפ' T_H, T_C . מביאים אותן ביחד כך שיש מגע, והינן מבודדות משאר הסביבה. כיוון שהקוביות זהות, הן בעלות אותו קיבול חום. אם הטמפ' הסופית היא T_f , משימור אנרגיה נקבל:

$$CT_H + CT_C = 2CT_f \Rightarrow \boxed{T_f = \frac{T_C + T_H}{2}}$$

כלומר הגענו לטמפ' הממוצעת. נחשב אנטרופיה לכל אחת מהקוביות (עוד פעם, התהליך לא הפיך, אבל נדמיין תהליך הפיך מתאים שמצביע להתחלה והסיום שלו זהים לתהליך שלנו).

$$\Delta S = \int_{T_C}^{T_f} \frac{dQ}{T} + \int_{T_H}^{T_f} \frac{dQ}{T} = C \int_{T_C}^{T_f} \frac{dT}{T} + C \int_{T_H}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_C} + C \ln \frac{T_f}{T_H}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = C \ln \frac{T_f^2}{T_C T_H}}$$

ואכן ניתן להציב את T_f ולראות שמתקיים $T_f^2 > T_C T_H$, כלומר אכן האנטרופיה גדלה בתהליך.

ערבוב גזים אידאליים

נניח ישנם 2 גזים בנפחים V_1, V_2 בלחץ זהה p וטמפ' זהה T . שניהם במיכל אך מופרדים זה מזה במחצה. ברגע מסוים מסירים את המחצה. לפי משוואת המצב $pV_i = N_i k_B T$, ובסוף $p \sum V_i = \sum N_i k_B T$. לכן $\frac{\sum V_i}{V_i} = \frac{\sum N_i}{N_i}$.

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = N_1 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \\
&= N_1 k_B \ln \frac{N}{N_1} + N_2 k_B \ln \frac{N}{N_2} \\
&= \sum_{i=1} N_i k_B \ln \frac{N}{N_i} \\
&= -N k_B \sum_{i=1} x_i \ln x_i
\end{aligned}$$

כאשר הגדרנו $N = \sum_i N_i$ ו- $x_i = \frac{N_i}{N}$. ובפועל הביטוי עבור n גזים שונים יהיה זהה.

$$\Delta S_{mix} = -N k_B \sum_{i=1} x_i \ln x_i > 0$$

*אם נחזור למקרה של 2 גזים, $x = 0$ או $x = 1$ משמע כל הגז סוג אחד של חלקיקים. במקרה זה כמובן נקבל (בגבול, באמצעות להופיטל) $\Delta S = 0$.

*המקסימום מתקבל עבור $x = \frac{1}{2}$ כלומר בדיוק אותה כמות חלקיקים בכל אחד מ-2 הגזים. במקרה זה $\Delta S = N k_B \ln 2$ בדומה להתפשטות אדיאבטית שראינו מקודם. כלומר 2 גזים המתערבבים זהה באנטרופיה לגז אחד שמתפשט.

* נוכל לבצע ניסוי מחשבתי - מה אם יש לנו 2 גזים באותה כמות חלקיקים, אחד אדום ואחד ירוק. נקבל את האנטרופיה עבור $x = \frac{1}{2}$. ומה אם היו שניהם אדומים? אז לפתע $x = 0$ ואין שינוי באנטרופיה - לאנטרופיה אכפת מצבע הגז? התשובה: כן. האנטרופיה מסמלת אי סדר במערכת. באופן מדויק יותר, היא תלויה במספר הסידורים של המערכת. מיד נסביר עוד.

8.3 הפירוש הסטטיסטי לאנטרופיה

בסוף המאה ה-19, בולצמן מצא:

האנטרופיה של גוף תלויה במספר המצבים המיקרוסקופיים שיכולים להיות לו בהינתן המצב התרמודינמי המקרוסקופי שלו.

בפרט, האנטרופיה כתלות באנרגיה, נפח ומס' החלקיקים:

$$S(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, V, N)$$

כאשר Ω מספר המצבים המיקרוסקופיים בעלי אנרגיה U נפח V ומס' חלקיקים N . לגבי הניסוי המחשבתי על 2 הגזים בצבעים שונים - במקרה של גז שכולו אדום, לא התרחש תהליך שמשנה מס' המצבים האפשריים של המערכת ולכן לא היה שינוי באנטרופיה. לעומת זאת כשהגזים בצבעים שונים, ישנם הרבה יותר מצבים של המערכת שבהם היא מעורבת מאשר מספר המצבים בהם 2 הגזים בדיוק מסודרים בחצאי המיכל, ולכן היה שינוי באנטרופיה.

(בקורס מכניקה סטטיסטית שנה הבאה, נלמד לחשב את Ω במפורש. אין זה פשוט - צריך למעשה לספור את כמות המצבים של המערכת - כמה קובינציות של מיקומי החלקיקים קיימות, וגם להתחשב במספר הקומבינציות של מהירויות החלקיקים כך שתמיד האנרגיה הכוללת שלהם מסתכמת להיות U . בקוונטים קל יותר לחשב את Ω כיוון שהגדלים בדידים, לעומת בפיזיקה קלאסית שבה הם רציפים).

אם יש שתי תת מערכות עם מספר סידורים Ω_1, Ω_2 (ואנטרופיה S_1, S_2) אז כמובן שמספר המצבים של המערכת הכוללת (של שתייהן ביחד) תהיה $\Omega_1 \cdot \Omega_2$. מכאן מתקבל

$$S_{tot} = k_B \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = k_B \ln(\Omega_1) + k_B \ln(\Omega_2) = S_1 + S_2$$

שזה כזה ברור! אבל נותן לנו אינטואיציה ללמה יש פה פונקציית \ln - היא הופכת את המכפלה לסכום.

הנחת הארגודיות

ההנחה הבסיסית בפיזיקה סטטיסטית היא שכל המצבים המיקרוסקופיים עבור מצב מקרוסקופי נתון, בעלי אותה ההסתברות.

← אם על מערכת מסוימת לא מתקיימת הנחת הארגודיות - אז הפיזיקה הסטטיסטית (שנלמד שנה הבא) לא חלה עליה.

כך נקבל את **החוק השני בפיזיקה הסטטיסטית**: מערכת סגורה (עם U, V, N נתונים) מתפתחת באופן טבעי בזמן למצב שבו ההסתברות הסטטיסטית מקסימלית. (כי לכל המצבים המיקרוסקופיים הסתברות זהה, אז הדרך היחידה להגדיל את ההסתברות זה להגיע למצב עם מספר מצבים מיקרוסקופיים גדול יותר - ובכך בדיוק קבענו שבכל תהליך מבודד האנטרופיה גדלה).

שימו לב - הגדרנו את האנטרופיה עצמה כעת, ולא רק את ההפרש בה. ובזאת נמשיך עם התרמודינמיקה שלנו לחוק שלישי.

9 החוק השלישי של התרמודינמיקה

החוק השלישי הוא ההנחה של *Nernst*.

החוק השלישי - האנטרופיה של כל מערכת פיזיקלית שואפת לאפס כאשר הטמפרטורה שואפת לאפס.

בקוונטים, יש מצב יחיד (בדרך כלל) שהאנרגיה שלו היא המינימלית, מצב היסוד. כלומר כאשר $T \rightarrow 0$ המערכת נמצאת במצב היסוד שלה. כיוון שהמצב יחיד, מתקבל $S = k_B \ln 1 = 0$.

מסקנות:

- (1) קיבול החום (C_V, C_p) שואף לאפס כאשר $T \rightarrow 0$.
- (2) לא ניתן להגיע ל- $T = 0$.

נראה זאת.

- (1) נבחן תהליך איזוכורי, שבו מגיעים מטמפ' $T_i = 0$ ו- V לטמפ' $T_f > 0$ וכמובן אותו הנפח V . השינוי באנטרופיה (ע"פ החוק השלישי בטמפ' 0 האנטרופיה מתאפסת):

$$\begin{aligned}\Delta S &= S(T_f, V) - S(0, V) = S(T_f, V) \\ &= \int_0^{T_f} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, V} dT \\ &= \int_0^{T_f} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dQ}{T} \right) dT \\ &= C_V \int_0^{T_f} \frac{dT}{T}\end{aligned}$$

כדי שהאנטרופיה בסוף התהליך תהיה סופית אסור שהאינטגרל יתבדר. כלומר כאשר $T_i \rightarrow 0$ חייב להתקיים $C_V \rightarrow 0$ מהר יותר מאשר $\ln \frac{T_f}{T_i} \rightarrow \infty$ -ש. באופן דומה בתהליך איזוכורי נוכל לקבל ש- $C_p \rightarrow 0$.

- (2) קל לראות שלא ניתן להגיע ל- $T = 0$ בתהליך אדיאבטי. לפי החוק ה-III האזותרמה $T = 0$ מתלכדת עם האדיאבטה $S = 0$. אבל אף זוג אדיאבטות לא נחתך. \Leftarrow ולכן אם התחלנו בטמפ' $T \neq 0$ לא יתכן שנגיע בתהליך אדיאבטי ל- $T = 0$.

חלק IV הפורמליזם התרמודינמי

ראינו המון תוצאות אמפיריות - כעת לקראת סוף הקורס, נכניס אותן לפורמליזם מסודר ונראה כיצד ניתן להשתמש בו.

9.1 התאוריה

מערכת תרמודינמית מתוארת ע"י קשר פונקציונלי "משוואת היסוד" בין כל המשתנים האקסטנסיביים שמתארים אותה.

בהצגת האנרגיה:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_C)$$

(כאשר N_i מספר החלקיקים מכל סוג, כאשר יש C סוגים)

בהצגת האנטרופיה:

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_C)$$

נבחר את ההצגה בהתאם למה שנוח. באמצעות משוואת היסוד ידועה כל האינפורמציה על המערכת התרמודינמית.

(1)

+ העבודה: שימור האנרגיה קובע כי $dU = dQ + dW$, כאשר dQ כולל את כל מעברי החום ו- dW את כל העבודה *ההפיכה* שמתבצעת. לדוגמה עם HdM עבודה ע"י שדה מגנטי, Edp שדה חשמלי, kdx כוח אלסטי כמו קפיץ:

$$dW = -pdV + \vec{H} \cdot d\vec{M} + \vec{E} \cdot d\vec{p} + kdx + \sum_j \mu_j dN_j + \dots$$

+ מספר החלקיקים: באופן כללי נטפל במערכות שמורכבות ממספר רכיבים C (סוגים שונים של אטומים/מולקולות). בראקציות כימיות מספרי החלקיקים מכל סוג יכולים להשתנות וזה ישפיע על U .

+ הומוגניות: מאחר שכל המשתנים אקסטנסיביים, אם ניקח λ עותקים של מערכת, כולם יגדלו ב- λ . כלומר משוואת היסוד היא הומוגנית מסדר ראשון.

$$\begin{aligned} U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i) &= \lambda U(S, V, N_i) \\ S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_i) &= \lambda S(U, V, N_i) \end{aligned}$$

(2) הגדרת המשתנים האינטנסיביים

נסתכל על שינוי ב- U שנובע משינויים במשתנים שלו.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N_i\}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N_i\}} dV + \sum_{j=1}^C \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{i \neq j}} dN_j$$

נסמן לנגזרות החלקיות שמות, ונגדירן כמשתנים אינטנסיביים.
+ טמפרטורה:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N_i\}} \equiv T = T(S, V, \{N_i\})$$

+ לחץ:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N_i\}} \equiv -p = -p(S, V, \{N_i\})$$

+ פוטנציאל (אלקטרו)כימי²²:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{i \neq j}} = \mu_j = \mu_j(S, V, \{N_i\})$$

וכעת נרשום מחדש ונקבל את החוק הראשון של התרמודינמיקה, שכרגיל מוגדר רק בתהליכים הפיכים (קוויזיטטים) שרק בהם מוגדרים המשתנים האינטנסיביים.

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^C \mu_j dN_j$$

בדומה, בהצגת האנטרופיה (נעביר אגפים ונבודד את S)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T} dN_i$$

כאשר כמובן כל רכיב הוא הנגזרת של S (לדוגמה $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_i} = \frac{1}{T}$).

שלוש המשוואות שקיבלנו עבור T, p, μ_j כפונקציה של $S, V, \{N_i\}$ נקראות **משוואות המצב**.
ביודעין כל משוואות המצב ניתן לשחזר את משוואת היסוד באמצעות אינטגרציה ולקבל פונקציה קדומה.

טענה: משוואות המצב הומוגניות מסדר 0. כלומר, המשתנים שמוגדרים ע"ג נגזרות U הינם אינטנסיביים - $T(\lambda S, \lambda V, \{\lambda N_i\}) = T(S, V, \{N_i\})$.

הוכחה: ידוע $U(\lambda S, \lambda V, \{\lambda N_i\}) = \lambda U(S, V, \{N_i\})$ כי U אקסטנסיבית. נגזור לפי S באמצעות כלל השרשרת ונקבל

$$\left(\frac{\partial U}{\partial (\lambda S)} \right)_{\lambda V, \{\lambda N_i\}} \frac{d(\lambda S)}{dS} = \lambda \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N_i\}}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial (\lambda S)} \right)_{\lambda V, \{\lambda N_i\}} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N_i\}}$$

$$\Rightarrow T(\lambda S, \lambda V, \{\lambda N_i\}) = T(S, V, \{N_i\})$$

²² μ_j נותן כמה אנרגיה צריך כדי להוסיף עוד חלקיק מסוג j .

(3) הצגת אוילר של משוואת היסוד

אם ניקח את משוואת ההומוגניות של משוואת היסוד והפעם נגזור לפי λ , נקבל

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i) = \lambda U(S, V, N_i)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{d(\lambda S)}{d\lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \frac{d(\lambda V)}{d\lambda} + \sum_{i=1}^c \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_i)} \frac{d(\lambda N_i)}{d\lambda} = U$$

הביטוי שהתקבל נכון לכל λ , ולכן בפרט עבור $\lambda = 1$.

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \sum_{i=1}^c \frac{\partial U}{\partial N_i} N_i \dots = U$$

נגזרות אלה הן בדיוק המשתנים האינטנסיביים שהגדרנו. כך מתקבלת **הצגת אוילר**:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^c \mu_i N_i$$

באופן דומה בהצגת האנטרופיה

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T} N_i$$

*אכן, אם אנחנו יודעים את משוואת המצב, T, p, μ_i כתלות במשתנים האקסטנסיביים, מכאן ניתן לשחזר את משוואת היסוד.
* ניתן לראות שקיימת תלות בין המשתנים האינטנסיביים. נראה זאת מפורשות - נגזור את U שבהצגת אוילר.

$$dU = TdS + SdT - pdV + Vdp + \sum_{i=1}^c (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i)$$

התקבל ביטוי ל dU , אך כבר יש לנו ביטוי דומה ל dU (שתלוי רק במשתנים האקסטנסיביים - החוק הראשון). נסיק משילובם שמתקיים:

$$SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c N_i d\mu_i = 0$$

זוהי **משוואת Gibbs – Duhem** שמתארת את התלות במשתנים האינטנסיביים.
בהצגת האנטרופיה:

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{i=1}^c N_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0$$

בפרט, עבור מערכת הומוגנית $c = 1$ נוכל להגדיר אנטרופיה לחלקיק $s = \frac{S}{N}$ ונפח לחלקיק $v = \frac{V}{N}$ ונקבל

$$d\mu = sdT + vdp$$

*מספר המשתנים האינטנסיביים הבלתי תלויים הוא מספר דרגות החופש התרמודינמיות של המערכת הנתונה. למערכת עם c רכיבים יש $c + 1$ דרגות חופש תרמודינמיות.

9.2 דוגמה - גז אידיאלי

גז אידיאלי מתואר באמצעות 2 משוואות משוואת המצב $p(U, V, N)$ ו- $T(U, V, N)$:

$$pV = Nk_B T$$

$$U = \frac{1}{\gamma-1} Nk_B T$$

2 משתנים אינטנסיביים - p, T

3 משתנים אקסטנסיביים - U, V, N

לא מופיע פה האנטרופיה, לכן הגיוני להשתמש בהצגת האנטרופיה $(S = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N)$:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\gamma-1} k_B \frac{N}{U} \equiv \frac{1}{\gamma-1} k_B \frac{1}{u}$$

$$\frac{p}{T} = k_B \frac{N}{V} \equiv k_B \frac{1}{v}$$

חסר לנו $\frac{\mu}{T}(U, V, N)$. כדי למצואו נשתמש במשוואת גיבס-דוהם.

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{U}{N} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{V}{N} d\left(\frac{p}{T}\right)$$

$$= u \frac{k_B}{\gamma-1} \left(-\frac{1}{u^2}\right) + v k_B \left(-\frac{1}{v^2}\right)$$

$$\Rightarrow d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{k_B}{\gamma-1} \frac{1}{u} - k_B \frac{1}{v}$$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{T} = -\frac{k_B}{\gamma-1} \ln u - k_B \ln v + C$$

C קבוע אינטגרציה ונהוג לסמנו בתור $C = \frac{k_B}{\gamma-1} \ln \phi$ עם ϕ פרמטר כלשהו, ולקבל

$$\mu = -k_B T \ln \left(v \left[\frac{u}{\phi} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \right)$$

כעת נציב בהצגת אוילר של האנטרופיה ונקבל

$$S = \frac{1}{\gamma-1} Nk_B + Nk_B + Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{U}{N\phi} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \right)$$

$$\Rightarrow S(U, V, N) = Nk_B \left[\frac{\gamma}{\gamma-1} + \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{U}{N\phi} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \right) \right]$$

קוראים לה משוואת $Sackur - Tetrode$. משוואת היסוד של גז אידיאלי חד אטומי.

נוכל להציב קשר $U(T)$ ולקבל $S(T, V, N)$. נשאף $T \rightarrow 0$ ונקבל S מתבדר בסתירה לחוק השלישי.

מסקנה: גז אידיאלי בטמפרטורה אפס זו סתירה לחוק השלישי של התרמודינמיקה - וזה בסדר, בכל מקרה הרבה לפני שהגז יגיע לטמפ' 0 הוא יהפוך לנוזל/גז וכבר לא יקיים את משוואת היסוד שמצאנו.

הסיבה שיש לגז אידאלי שתי משוואות מצב ולא שלושה (ומכך נובעת דרגת החופש ϕ במשוואת היסוד), היא שאי אפשר להביא אותו לטמפר' $T = 0$ ולהשתמש בחוק השלישי כדי להגדיר שם את האנטרופיה בתור $S = 0$ - אז ניתן לדבר רק על הפרשי אנטרופיה.

(אגב בקוונטים נגלה ש $\phi = \frac{3h^2}{4\pi m}$ קבוע פלאנק ו m מסת חלקיק).

נעבור להצגת האנרגיה (מבודדים את U):

$$U(S, V, N) = N^\gamma \phi \left(\frac{1}{V} \right)^{\gamma-1} e^{\frac{S(\gamma-1)}{Nk_B} - \gamma}$$

ואם נגזור את משוואת היסוד הזו ע"פ S, V, N אכן נקבל משוואות המצב

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{\gamma-1}{Nk_B} U \\ p &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = (\gamma-1) \frac{U}{V} = \frac{Nk_B T}{V} \\ \mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \gamma \frac{U}{N} - \frac{S(\gamma-1)}{N^2 k_B} U = \dots = -k_B T \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{U}{N\phi} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \right) \end{aligned}$$

9.3 שיווי משקל תרמודינמי ופוטנציאלים תרמודינמיים

מחוק השני ניסחנו אפיון לשיווי משקל תרמודינמי - עקרון המקסימום של האנטרופיה.

9.3.1 עקרון המקסימום של האנטרופיה

ערכו של כל משתנה חופשי בשיווי משקל, בהינתן המצב המקרוסקופי $U, V, \{N_i\}$ הוא זה שיביא למקסימום של האנטרופיה. כלומר שיווי משקל בתהליך כזה הוא מקסימום של $S(U, V, \{N_i\})$.

* נרצה למצוא אפיון שקול של שיווי משקל תרמודינמי, אך בהצגת האנרגיה.

9.3.2 עקרון המינימום של האנרגיה הפנימית

ערכו של כל משתנה חופשי בשיווי משקל, בהינתן המצב המקרוסקופי של $S, V, \{N_i\}$ (כלומר המערכת איזנטרופית) הוא זה שיביא למינימום של האנרגיה הפנימית. כלומר שיווי משקל בתהליך כזה הוא מינימום של $U(S, V, \{N_i\})$.

הוכחה: נניח בשלילה שאנו לא במינימום אנרגיה - אז נוכל להשקיע את האנרגיה לביצוע עבודה על מערכת שנייה, שבחזרה תחמם את המערכת המקורית שלנו. אבל חימום המערכת שקול לעלייה באנטרופיה, והנחנו שהיינו באנטרופיה המקסימלית. כלומר קיבלנו "אנרגיה לא מינימלית" <=> מצב לא שיווי משקל" או באופן שקול "שיווי משקל <=> אנרגיה מינימלית".

* 2 העקרונות שקולים אך מתארים תהליכים שונים. אחד בו האנרגיה קבועה ומגיעים למקסימום אנטרופיה, והשני איזנטרופי שבו מגיעים למינימום אנרגיה.

* אם האנטרופיה קבועה, אז העבודה שניתן לבצע חסומה ע"י האנרגיה הפנימית שיש למערכת:

$$dU = dQ + dW \leq TdS - dW_{out}^{איזנטרופי} - dW_{out}$$

$$\Rightarrow dW_{out} \leq -(dU)$$

ובפרט עם הנפח קבוע נקבל $dU \leq 0$ שנותן לנו את עקרון מינימום האנרגיה.

9.3.3 פוטנציאלים תרמודינמיים וטרנספורם לג'נדר

מוטיבציה:

הדברים שמצאנו משמעותיים, אך עם זאת רוב התהליכים שמעניינים אותנו הם לא דווקא אלו שכעת בחנו (באחד U, V, N קבועים ובשני S, V, N קבועים). נרצה לאפיין שיווי משקל בתהליך כללי...

הרעיון:

הנגדיר גדלים חדשים בשם פוטנציאלים תרמודינמיים, כך שכל פוטנציאל יתאים לתהליך מסוג מסוים - עבור כל פוטנציאל כזה נוכל לנסח עקרון שיווי משקל בדומה לאלה שניסחנו עבור U, S , אך בהתאם לגדלים שנשארים קבועים בתהליך זה.

אם יש לנו לדוגמה עקרון מינימום עבור $U(S, V, \{N_i\})$ ונרצה להחליף אותו בעקרון מינימום שמבוסס על פונקציה אחרת שתלויה במשתנים אחרים. הדרך לעשות זאת היא טרנספורם לג'נדר, אשר לוקח פונקציה במשתנה אחד וממיר אותה לפונקציה במשתנה אחר, ללא אובדן אינפורמציה. ניתן דוגמה.

9.3.4 האנרגיה החופשית של הלמהולץ

זהו הפוטנציאל עבור תהליכים בהם T, V, N קבועים. יש לנו עקרון מינימום עבור $U(S, V, \{N_i\})$ ונרצה להחליף אותו בעקרון מינימום שמבוסס על פונקציה אחרת F , שתלויה ב $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ במקום S (ושמכילה את כל האינפורמציה על המערכת - כלומר הינה הצגה חדשה למשוואת היסוד). נשתמש בטרנספורם לג'נדר. נגדיר $F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N_i\}}$. כלומר:

$$F(T, V, \{N_i\}) = U - TS$$

נסתכל על דיפרנציאל של F .

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= -SdT - pdV + \sum \mu_j dN_j \end{aligned}$$

כלומר אכן יש תלות רק ב T, V, N , ולא איבדנו אינפורמציה כי בהינתן F ניתן למצוא בחזרה את U

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \{N_i\}}$$

*אם הטמפרטורה קבועה, העבודה שניתן לבצע חסומה ע"י F (מכאן ההגיון לקרוא ל F אנרגיה חופשית - זוהי האנרגיה שניתן לבצע באמצעותה עבודה). נראה זאת:

$$\begin{aligned} 0 \leq dS_{tot} &= dS + dS_{env} \\ &= dS - \frac{dQ}{T_{env}} \\ &= \frac{1}{T_{env}} [T_{env}dS - dU - dW_{out}] \\ &= \frac{1}{T_{env}} [-dF - dW_{out}] \end{aligned}$$

ולכן מתקבל

$$dW_{out} \leq -(dF)_T$$

ובפרט אם הנפח קבוע אז אין עבודה ונקבל $dF \leq 0$. ולכן נוכל לנסח את העקרון הבא.

9.3.5 עקרון האנרגיה החופשית של הלמהולץ המינימלית

ערכו של כל משתנה חופשי בשיווי משקל, בהינתן המצב המקרוסקופי של $T, V, \{N_i\}$ הוא זה שיביא למינימום של האנרגיה החופשית של הלמהול. כלומר שיווי משקל בתהליך כזה הוא מינימום של $F(T, V, \{N_i\}) = U - TS$.

9.3.6 אנתלפיה

נגדיר $H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} V$. נקבל:

$$H = U + pV$$

שוב נחשב דיפרנציאל:

$$\begin{aligned} dH &= SdT - pdV + pdV + Vdp + \sum \mu_j dN_j \\ &= TdS + Vdp + \sum \mu_j dN_j \end{aligned}$$

כלומר $H(S, p, N)$.

*בתהליך איזוברי העבודה שניתן לבצע חסומה ע"י H .

$$dW_{out}^{useful} \leq -(dH)_p$$

*נרצה לאפיין שיווי משקל באמצעות האנתלפיה. ידוע שבשיווי משקל האנרגיה מינימלית.

$$\begin{aligned} 0 \leq dU_{tot} &= dU + dU_{env} \\ &= dU + pdV \\ &= (dH)_p \end{aligned}$$

אכן קיבלנו שבתהליך איזוברי $dH \leq 0$.

9.3.7 עקרון האנתלפיה המינימלית

ערכו של כל משתנה חופשי בשיווי משקל, בהינתן המצב המקרוסקופי של $S, p, \{N_i\}$ הוא זה שיביא למינימום של האנתלפיה. כלומר שיווי משקל בתהליך כזה הוא מינימום של $H(S, p, \{N_i\}) = U + pV$.

9.3.8 האנרגיה החופשית של גיבס

$$\begin{aligned} G &= U - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) S - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) V = U - TS + pV \\ &= H - TS \\ &= F + pV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dG &= TdS - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp + \sum \mu_j dN_j \\ &= -SdT + Vdp + \sum \mu_j dN_j \end{aligned}$$

אז אכן $G = G(T, p, N)$.

$$\begin{aligned} 0 &\leq dS_{tot} = dS + dS_{env} \\ &= dS - \frac{dQ}{T_{env}} \\ &= \frac{1}{T_{env}} [T_{env}dS - dU - dW_{out}] \\ &= \frac{1}{T_{env}} [T_{env}dS - dU - pV - dW_{out}^{useful}] \\ &= -\frac{1}{T_{env}} [(dG)_{T,p} + dW_{out}^{useful}] \end{aligned}$$

*כך שקיבלנו חסם עליון לעבודה

$$dW_{out}^{useful} \leq -(dG)_{T,p}$$

*ואם לא התבצעה עבודה נקבל עקרון מינימום בשיווי משקל $dG \leq 0$

9.3.9 עקרון מינימום האנרגיה החופשית של גיבס

ערכו של כל משתנה חופשי בשיווי משקל, בהינתן המצב המקרוסקופי של $T, p, \{N_i\}$ הוא זה שיביא למינימום של האנרגיה החופשית של גיבס. כלומר שיווי משקל בתהליך כזה הוא מינימום של $G(T, p, \{N_i\}) = U - TS + pV$.

9.3.10 הפוטנציאל הגרנד-קנוני

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) S - \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right) N = U - TS - \mu N \\ &= F - \mu N\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}d\Omega &= TdS - pdV + \mu dN - SdT - TdS - \mu dN - Nd\mu \\ &= -SdT - pdV - Nd\mu\end{aligned}$$

אכן יש תלות רק ב T, V, μ .

9.3.11 הצגת אוילר של פוטנציאלים תרמודינמיים

ניתן לכתוב את כל הפוטנציאלים התרמודינמיים בצורת אוילר. נזכר בצורת אוילר:

$$U = TS - pV + \sum \mu_j N_j$$

מכאן מיד ניתן לקבל את צורות אוילר של יתר הפוטנציאל התרמודינמיים.

$$\begin{aligned}F &= U - TS = -pV + \sum \mu_j N_j \\ H &= U + pV = TS + \sum \mu_j N_j \\ G &= U - TS + pV = \sum \mu_j N_j\end{aligned}$$

9.3.12 דוגמה - אנרגיית חופשית של גז אידאלי

נניח גז חד אטומי, $\frac{1}{\gamma-1} = \frac{3}{2}$. לפי הגדרת האנרגיה החופשית של הלמהולץ, והצגת אוילר של:

$$F = U - TS = -pV + \mu N$$

נקבל (נציב משוואת המצב של גז אידאלי ואת μ שמצאנו):

$$F = -Nk_B T + \mu N = -Nk_B T \left\{ 1 + \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{U}{N\phi} \right)^{3/2} \right] \right\}$$

עוד לא סיימנו, כי יש לכל פוטנציאל את המשתנים הטבעיים שלו - $F = F(T, V, N)$. אך כתבנו עם תלות ב U ולא T . נציב $U = \frac{3}{2} Nk_B T$:

$$F = -Nk_B T + \mu N = -Nk_B T \left\{ 1 + \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{3k_B T}{2\phi} \right)^{3/2} \right] \right\}$$

מקוונטים ידוע לנו $\phi = \frac{3h^2}{4\pi m}$. נגדיר את אורך הגל התרמי של החלקיק (נלמד בשנה הבאה):

$$\lambda_{therm}^2 = \frac{\phi}{\frac{3}{2}k_B T} = \frac{h^2}{2\pi m k_B T}$$

ואז נוכל לרשום:

$$F = -Nk_B T \left\{ \ln \left(\frac{V}{N\lambda_{th}^3} \right) + 1 \right\}$$

9.4 קשרי מקסוול

קשרי/יחסי מקסוול הם הזהויות המתקבלות מגזירת פוטנציאל תרמודינמי (שהינו פונקציית מצב) לפי 2 משתנים - לפי תנאי אוילר נוכל לגזור באיזה סדר שנרצה, ומהשוויון נקבל זהות.

מלבד הקשרים התאורטיים שזה נותן לנו, יש לזה שימוש ניסיוני - לרוב קל יותר למדוד בניסוי אגף אחד מאשר את השני, בקשרי מקסוול. אז קשרים אלה נותנים לנו דרך למצוא את הגודל הקשה למדידה.

לדוגמה, עבור האנרגיה הפנימית (עבור מערכת הומוגנית, חלקיק מסוג אחד בלבד):

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN \\ &= TdS - pdV + \mu dN \end{aligned}$$

כעת קשרי מקסוול הם:

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

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

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

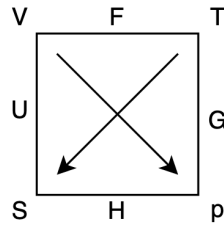
וכמובן ישנם עוד קשרי מקסוול עבור כל אחד מהפוטנציאלים התרמודינמיים האחרים.

9.4.1 הריבוע הקדוש

ראשית, יש דרך לזכור את הפוטנציאלים התרמודינמיים, באמצעות המשפט.

Great physicists have studied under very fine teachers

נכתוב את האות הראשונה של כל מילה סביב ריבוע ונקבל:



1. הריבוע כולו מתאר רק תהליכים ב N קבוע.
2. הפוטנציאלים התרמודינמיים על צלעות הריבוע, והמשתנים השונים על הקודקודים
3. בפינויות מנוגדות מופיעים משתנים צמודים ($\frac{\partial U}{\partial V} = -p$, $\frac{\partial U}{\partial S} = T$).
4. ליד כל פוטנציאל תרמודינמי מופיעים המשתנים שהוא תלוי בהם ($H(S, p, N)$, $G(T, p, N)$...).
5. את הדיפרנציאל של כל פוטנציאל נוכל לכתוב באמצעות החצים (כאשר כיוון החץ יתן את הסימן, והמשתנה הקרוב יהיה אינפי). לדוגמה $dG = Vdp - SdT$ או $dU = TdS - pdV$.
6. את קשרי מקסוול נוכל לקרוא באמצעות קודקודי הריבוע. נתחיל מאחת הפינות ונלך עם כיוון השעון, ונרשום נגזרת חלקית על סמך 3 הפינות הראשונות $\left(\frac{\partial 1}{\partial 2}\right)_3$. אז נתחיל מהקודקוד הרביעי נגד כיוון השעון, ובדומה נכתוב נגזרת חלקית $\left(\frac{\partial 4}{\partial 3}\right)_2$ (וכל פעם שגוזרים את p או S מוסיפים מינוס למשוואה כדי לקבל סימנים נכונים). לפי קשרי מקסוול מתקיים השוויון בין הנגזרות. לדוגמה אם נתחיל בקודקוד T , נקבל $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$.

9.4.2 מדידות ונגזרות נפוצות

נהוג להשתמש בקשרי מקסוול כדי עבור מביטויים עם נגזרות שונות, מספר נגזרות ספציפיות אשר אותן קל למדודן ניסיונית. אלה הן:

(1) קיבול החום בלחץ קבוע (בתהליך איזוברי $dH = dQ$)

$$C_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \stackrel{dQ=TdS}{=} T \left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

(בדומה יש קיבול החום בנפח קבוע)

(3) מקדם ההתפשטות התרמית (מה הגדילה היחסית בנפח כשמחממים גוף)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(4) מקדם הדחיסות האיזותרמית

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

(בדומה יש מקדם דחיסות איזנטרופי κ_S)

מתקיים באופן כללי:

$$C_p = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

(ניתן להוכיח זאת באמצעות כתיבת הנגזרות ופתירה)
ובפרט ראינו שעבור גז אידאלי $\frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} = Nk_B$.

9.4.3 דוגמה

מהו השינוי בטמפרטורה בדחיסה אדיאבטית הפיכה?
 התהליך איזותרופי $dS = \frac{dQ}{T} = 0$. לאורך התהליך הטמפרטורה תשתנה

$$\Delta T = T(S, p_f, N) - T(S, p_i, N)$$

אז כמובן שאנו מעוניינים בנגזרת $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N}$. מתקיים

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -1$$

ועל כן

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}$$

כעת ידוע $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ ומקשרי מקסוול $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\alpha V$ כך שהתקבל

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\alpha VT}{C_p}}$$

אכן הצלחנו לבטא את הנגזרת באמצעות גדלים שקלים יותר למדידה במערכת.
 בהינתן המערכת המתאימה ניתן לבצע אינטגרציה ולמצוא $T(p)$.
 לדוגמה עבור גז אידאלי $\alpha = \frac{1}{T}$, אז $\frac{dT}{dp} = \frac{V}{C_p} = \frac{Nk_B T}{pC_p}$ ואפשר לבצע אינטגרציה

$$\int \frac{dT}{T} = \frac{Nk_B}{C_p} \int \frac{dp}{p}$$

וכו וכו...

9.5 מעברי פאזה ויציבות תרמודינמית

9.5.1 מצב יציב $d^2U > 0$

ראינו שבשיווי משקל הנגזרת הראשונה של הפוטנציאל התרמודינמי (המתאים לתהליך) מתאפסת. אך במינימום לא רק שהנגזרת הראשונה מתאפסת, גם הנגזרת השנייה חיובית. נניח למען הפשטות $U = U(S, V)$ (N קבוע):

$$0 < d^2U = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (dS)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} dS dV + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (dV)^2$$

נרצה לבצע החלפת משתנים כדי להיפטר מהאיבר המעורב $dS dV$, שאיננו יודעים אם הוא חיובי או שלילי (ידוע $d^2U \geq 0$, והיינו רוצים להסיק משהו על כל איבר, אך בינתיים איננו יכולים). (תהליך זה למעשה שקול ללכסון באלגברה לינארית).

ראשית נכתוב את הנגזרות הרלוונטיות:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \equiv U_{SS} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V}$$

$$U_{SV} = U_{VS} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$$

$$U_{VV} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

וכעת נעבור מתלות S בתלות T ב- $(U = U(T, V))$ - זה ישלים את הלכסון (כי רון ליפשיץ אמר). המעבר לא חשוב פיזיקלית, אבל הוא תרגול טוב של נגזרות חלקיות:

$$\begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dV \\ &= U_{SS} dS + U_{SV} dV \end{aligned}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{U_{SS}} dT - \frac{U_{SV}}{U_{SS}} dV$$

ועל כן

$$\begin{aligned} d^2U &= \frac{1}{2} U_{SS} \left[\frac{1}{U_{SS}} dT - \frac{U_{SV}}{U_{SS}} dV \right]^2 + U_{VS} \left[\frac{1}{U_{SS}} dT - \frac{U_{SV}}{U_{SS}} dV \right] dV + \frac{1}{2} U_{VV} (dV)^2 \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{U_{SS}} (dT)^2 + \left(U_{VV} - \frac{U_{SV}^2}{U_{SS}} \right) (dV)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{U_{SS}} (dT)^2 + F_{VV} (dV)^2 \right] \end{aligned}$$

אכן קיבלנו אכסון, נראה רק שהמעבר האחרון נכון:

$$F = F(T, V) = U(S(T, V), V) - TS(T, V)$$

נגזור

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{\cancel{T}} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \cancel{-T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \end{aligned}$$

נגזור פעם שנייה

$$\begin{aligned} F_{VV} &= \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_S \\ &= U_{SV} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + U_{VV} \\ &= U_{VV} - \frac{U_{SV}^2}{U_{SS}} \end{aligned}$$

כאשר המעבר האחרון נובע מזה ש

$$0 = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = U_{SS} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + U_{SV}$$

הביטוי שקיבלנו הוא

$$0 < d^2U = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{U_{SS}} (dT)^2 + F_{VV} (dV)^2 \right]$$

בחזרה לפיזיקה. מכאן מתקבל שכל איבר הוא חיובי (כי דרשנו שלכל שינוי אינפי $d^2U > 0$, גם אם $dT = 0$ או $dV = 0$), ובפרט

$$\frac{1}{U_{SS}} = \frac{C_V}{T} > 0$$

+ מכאן נסיק שקיבול החום חיובי. זה די ברור - אם נכניס חום למערכת תרמודינמית יציבה ($d^2U > 0$) משמעו אנחנו במצב יציב, בסביבת מינימום) הטמפר' שלה תגדל.

$$F_{VV} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V \kappa_T} > 0$$

+ מכאן נסיק ש κ_T חיובי. כלומר התפשטות איזותרמית של מערכת תרמודינמית יציבה בהכרח מקטינה את הלחץ שלה.

כלומר אם κ_T או C_V אינם חיוביים, זה אומר שאיננו במצב יציב. ברגע שאיננו במצב יציב, משמע שאנחנו במעבר פאזה.

9.5.2 דו קיום

דו קיום הוא שיווי משקל בין 2 פאזות שונות. נשתמש בדיאגרמת pT - לכן הגיוני להשתמש באנרגיה החופשית של גיבס G . עבור p, T נתונים, הפאזה שנמצא היא זו שעבורה G מינימלית (אנחנו יודעים $dG \leq 0$, כלומר אם יש פאזה אחרת אם G קטנה יותר עבור אותם p, T המערכת תעבור אליה).

נדמיין בדיאגרמת pT עקומה המפרידה בין 2 פאזות.

N_i מספר החלקיקים בפאזה i .

$\mu_i = g_i(T, P)$ אנרגיית גיבס פר חלקיק בפאזה i .

אנרגיית גיבס הכוללת:

$$G = g_1 N_1 + g_2 N_2$$

כמובן מספר החלקיקים נשמר ולכן $dN_2 = -dN_1$. נדרוש שיווי משקל במצב הדו קיום (כלומר על העקומה) - כלומר מינימום אנרגיית גיבס.

$$\begin{aligned} 0 = dG &= g_1 dN_1 + g_2 dN_2 \\ &= (g_1 - g_2) dN_1 \\ &\Rightarrow \boxed{g_1 = g_2} \end{aligned}$$

קיבלנו שעל העקומה שעליה יש דו קיום, אנרגיית גיבס לחלקיק של 2 הפאזות היא שווה. זה מאוד הגיוני, כי ציפינו שבערכי p, T שעבורם נקבל את פאזה 1, יתקיים $g_1 < g_2$, ועבור ערכי p, T שעבורם נקבל את פאזה 2, יתקיים $g_2 < g_1$.

אם נבחן 2 נקודות במרחק אינפי אחת מהשנייה על עקומת הדו קיום, נקבל עבורן

$$\begin{aligned} g_1(T, p) &= g_2(T, p) \\ g_1(T + dT, p + dp) &= g_2(T + dT, p + dp) \Rightarrow dg_1 = dg_2 \end{aligned}$$

כמובן שהן חייבות להשתנות באותה הכמות על העקומה, כדי להישאר שוות אחת לשנייה. ידוע

$$dG = -SdT + Vdp$$

ולאחר חלוקה ב- N_i

$$(d\mu_i) dg_i = -s_i dT + v_i dp$$

שזוהי פשוט משוואת גיבס דוהם. מהשוויון

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

ולכן:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta S}{\Delta V}}$$

משוואת קלאוזיוס קפרון.
השינוי באנטרופיה נובע מהחום הכמוס שמועבר, כלומר $\Delta S = \frac{mL}{T}$.

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta v}}$$

(Δv השינוי בנפח לגרם או מול... בהתאם ליחידות של L)

כעת נוכל להבין את שיפועי העקומות בדיאגרמת פאזה שציירנו כבר בתחילת הקורס.
* במעבר מנוזל לגז גם האנטרופיה וגם הנפח חיוביים, ולכן שיפוע קו הדו קיום בהכרח חיובי.
* במעבר ממוצק לנוזל, האנטרופיה (כמעט - יש גם קוונטים) תמיד גדלה.
ברוב החומרים גם הנפח גדל ואז השיפוע חיובי, אך במים הנפח קטן ומכאן האנומליה של המים.

* אם נפתור את המשוואה הדיפרנציאלית נקבל את משוואת קו הדו קיום. $p(T)$ נקרא "לחץ האדים" (בהינתן T זהו הלחץ שבו הנוזל והגז בשיווי משקל ונוכל למצוא את שניהם בדו קיום).

נסמן ב- l את החום הכמוס לחלקיק ו- Δv השינוי בנפח לחלקיק.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\Delta v}$$

בגלל שנפח הגז כה גדול ביחס לנפח הנוזל, השינוי בנפח הוא בקירוב פשוט נפח הגז עצמו v_g .
נניח שהגז אידיאלי, ולכן משוואת המצב $pv_g = k_B T$. כלומר $pv_g = \frac{k_B T}{p}$. $\Delta v = v_g - v_l \approx v_g = \frac{k_B T}{p}$.
כעת נותר רק לפתור את המשוואה. כדי לפתור נגביל את עצמינו לחלק שבו החום הכמוס בקירוב קבוע.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{lp}{T^2 k_B} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{l}{k_B} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln p = -\frac{l}{k_B} \frac{1}{T} + C \Rightarrow \boxed{p = p_0 e^{-\frac{l}{k_B T}}}$$

הלחץ גדל אקספוננציאלית.

9.5.3 חוק הפאזה של גיבס

נספור את מספר דרגות החופש התרמודינמיות F במצב שבו מערכת עם c סוגי חלקיקים נמצאת בשיווי משקל של p פאזות שונות. כל פאזה מתוארת ע"י $c + 2$ משתנים שונים $(p, T, \mu_1, \dots, \mu_c)$. בכל אחת מ- p הפאזות קיים אילוץ בין המשתנים האינטנסיביים (גיבס-דוהם), אבל אם כולן קיימות באותו הזמן כל p האילוצים מתקיימים ונקבל $F = c + 2 - p$ דרגות חופש.

חוק הפאזות של גיבס קובע שמספר דרגות החופש של מערכת עם c רכיבים שנמצאת בשיווי משקל של p פאזות שונות באותו הזמן, הוא

$$F = c - p + 2$$

כפי שבדיוק הראינו.

עבור מערכת הומוגנית $c = 1$. אזי $F = 3 - p$. אם יש רק פאזה אחת $p = 1$ ויש 2 דרגות חופש $F = 2$. אז הפאזה תופסת משטח במרחב הפאזה. אם יש 2 פאזות $p = 2$ אז יש דרגת חופש אחת $F = 1$. אז הדו קיום תופס קו. אם יש 3 פאזות $p = 3$ אז אין דרגות חופש $F = 0$. לכן יש רק נקודה משולשת בדיאגרמת הפאזה. לא ייתכנו 4 פאזות $p = 4$ כי אין כזה דבר מספר שלילי של דרגות חופש.

9.5.4 משוואת ון-דר-ואלס

התיקון הראשון למשוואת המצב של גז אידאלי, אשר מביאה בחשבון אינטרקציה בין חלקיקים - מכיל שני שינויים ממשוואת גז אידאלי.

באינטרקציה טיפוסית, החלקיקים לא טעונים ו-

- אם זוג חלקיקים מאוד קרובים יש ביניהם דחייה מאוד חזקה. כאילו לכל חלקיק יש נפח b שאף חלקיק לא יכול להיכנס אליו. הנפח הפנוי לחלקיק כלשהו בגז הוא $V - Nb$ (במקום V כמו בגז אידאלי).

- מעבר למרחק הזה יש משיכה בין החלקיקים (משיכה בין דיפולים, קלאסית 2), שגורמת להקטנת הלחץ בהשוואה לגז האידאלי. ההקטנה בלחץ פרופורציונית לריבוע הצפיפות $\left(\frac{N}{V}\right)^2$, ואת מקדם הפרופורציה מסמנים ב- a .

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \rightarrow p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

ולאחר העברת אגפים

$$\left[p + a \left(\frac{N}{V}\right)^2 \right] (V - Nb) = Nk_B T$$

ואם נחלק ב- N נקבל את משוואת ון-דר-ואלס:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T$$

נחזור לביטוי הראשון (רק שינינו אותו למשתנים אינטנסיביים)

$$p(T, v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

9.5.5 איזותרמות ומעברי פאזה

נרצה לסרטט איזותרמה במישור p, v . קיימת טמפרטורה קריטית T_c שמפרידה בין 2 סוגים שונים של איזותרמות.

בפרט, עבור $T > T_c$: p פונקציה מונוטונית יורדת של v ולכן למשוואה $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ אין פתרונות.

עבור $T < T_c$: p לא מונוטונית, ולמשוואה $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ 2 פתרונות.

עבור $T = T_c$: שני הפתרונות מתלכדים ומתקבלת נקודת פיתול יחידה $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$. מתקבל שנקודת הפיתול הינה

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b$$

הערה בנוגע לאוניברסליות - אם נשתמש בערכים הקריטיים לעיל בתור יחידות המידה הטבעיות של המערכת - נמדוד נפח ביחידות של v_c , לחץ ביחידות של p_c וטמפרטורה ביחידות של T_c - כלומר הגדלים החדשים שלנו הינם

$$\hat{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \hat{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \hat{T} = \frac{T}{T_c}$$

ונזננים לנו משוואה אוניברסלית חסרת פרמטרים

$$\hat{p}(\hat{T}, \hat{v}) = \frac{8}{3} \frac{\hat{T}}{\hat{v}^{-1/3}} - \frac{3}{\hat{v}^2}$$

זוהי משוואת ה-"states corresponding of law". אין פה תלות באף פרמטר, זוהי אותה הפונקציה עבור כל חומר.

נבחן את האיזותרמה ב- $T < T_c$. נסמן את נק הקיצון (v_1, p_1) ו- (v_2, p_2) .

* עבור $p < p_1$:

- ישנו ערך אחד של v לכל p (חח"ע בקטע).
- נשים לב שהשיפוע $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$ כפי שראינו שהייב להתקיים במצב יציב תרמודינמית (כי $d^2U > 0$ או הקומפרסביליות חיובית $\kappa_T > 0$).
- וגם יחסית קטן, כלומר הקומפרסביליות גבוהה - מאוד דחיס בתחום זה. \Leftarrow פאזה גזית

* עבור $p > p_2$:

- גם כאן ישנו ערך אחד של v לכל p (חח"ע בקטע).
- גם פה הפאזה יציבה תרמודינמית: $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$
- אך $\left| \frac{\partial p}{\partial v} \right|$ גדול ולכן הקומפרסביליות קטנה. \Leftarrow פאזה נוזלית.

* עבור $p_1 < p < p_2$:

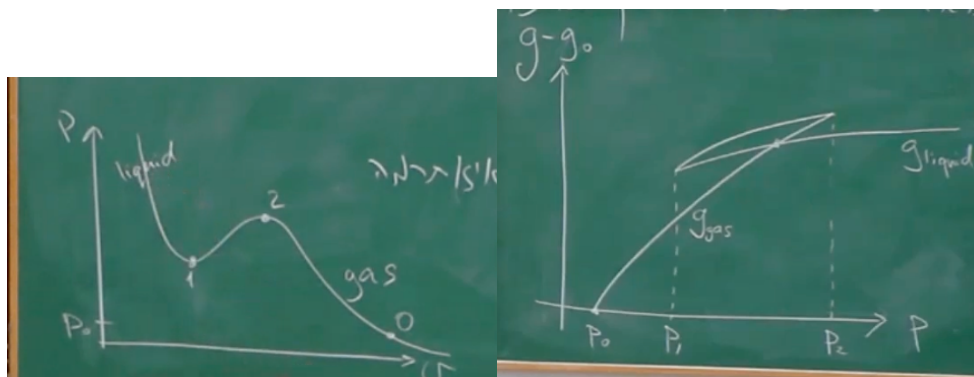
- לכל p נתון יש שלושה ערכים מתאימים של v ! אפשר לפסול את הערך האמצעי $(v_1 < v < v_2)$, כי עבורו השיפוע $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ כלומר אין יציבות תרמודינמית. בתחום זה $v_1 < v < v_2$ משוואת המצב לא מתארת את המציאות.
- כדי לבחור בין שני ערכי v הנוותרים - ננסח את השאלה אחרת.
- בהינתן p, T מסויימים, מה ערך המשתנה החופשי v כך שקיים שיווי משקל תרמודינמי?
- כעת ברור יותר שיש להשתמש באנרגיית גיבס ועקרון המינימום שלה - נבחר את v שעבורה G מינימלית. A משמאל ו- B מימין.
- עבור T ו- N קבועים:

$$(dg)_{T,N} = v dp$$

נבחר נקודת ייחוס 0 במורד האיזותרמה (כלומר מימין) וממנה נחשב אינטגרל.

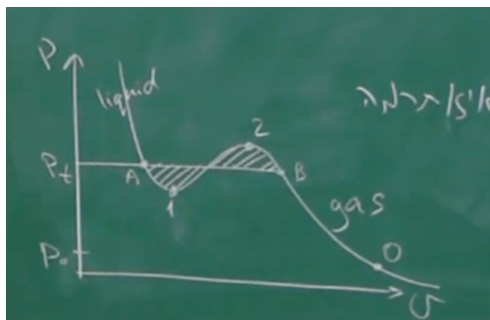
$$g(T, p) = g(T, p_0) + \int_{p_0}^p v dp$$

האינטגרל מתואר ע"י השטח בין האיזותרמה לציר הלחץ. אם נתחיל מהנקודה p_0 ונצייר את השטח, נקבל:



כעת בתחום $p_1 < p < p_2$ קל לראות שיש תחום שבו האנרגיית גיבס המינימלית שייכת לפאזה הגז וחלק שבו היא שייכת לפאזה הנוזל. הנקודה שמפרידה ביניהם היא p_t (transition) הלחץ שעבורו אנרגיית גיבס פר חלקיק שווה בין 2 הפאזות, ונקבל דו קיום (p_t הוא לחץ האדים). נזכור שבמהלך מעבר הפאזה הלחץ והטמפר' קבועים ורק הנפח משתנה.

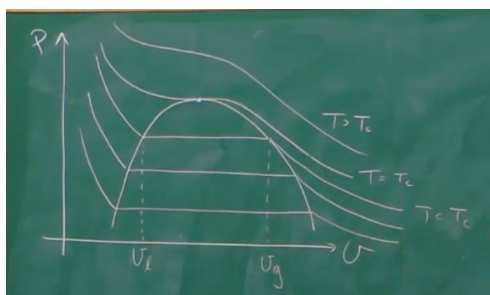
ניתן למצוא את p_t בידיעה שהלולאה מעליו מייצגת תחום שבו האינטגרל מתאפס (כי $g - g_{out}$ חזרה לאותו הערך). כלומר p_t היא כזו כך שהשטח המצויר מתאפס (לחלק השמאלי סימן מינוס):



זהו "חוק השטחים השווים".

מה שניתחנו כרגע נקרא מעבר פאזה מסדר ראשון. כיוון שאנרגיית גיבס רציפה (באיור שציינו של $g - g_{out}$ אך נגזרתה אינה) (בנקודה p_t הנגזרת אינה מוגדרת). כל התהליך שביצענו נקרא Construction Maxwell The (תהליך הבנייה של מקסוול).

אז התיקון לדיאגרמת pv שציינו הינו:



כאשר מתחת לכיפה יש דו קיום, משמאלה נוזל ומימינה גז, ובעת מעבר הפאזה אמרנו שהלחץ קבוע. v_l, v_g הנפחים שבהם מתחיל להתרחש מעבר הפאזה - הנפחים שעבורם $p = p_t$.

את הכמות היחסית של גז/נוזל במצב הדו קיום נוכל לחשב ע"י "כלל המנוף". אם החלקים היחסים מהנפח הכולל הם x_g, x_l ($x_g + x_l = 1$) אז הנפח הממוצע פר חלקיק הוא

$$v = v_g x_g + v_l x_l = v_g x_g + v_l (1 - x_g) = \dots$$

ומכאן מהנפח ניתן למצוא את x_g ביודעין v_l, v_g , ובדומה עבור x_l . מתקבל

$$x_l = \frac{v_g - v}{v_g - v_l} \quad x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}$$

וכאשר $v_l = v_g$ זוהי הנקודה הקריטית שאחריה ($T > T_c$) לא נוכל להבדיל בין נוזל וגז.

סוף הקורס

בהצלחה במבחן :