תרמודינמיקה אביב תשס"ב

א.מבוא:

1.נושא הקורס

2.הבסיס התאורטי

3.גז אידיאלי

4.מושגים בפירוט: P, V, T, U, Q, W

5.מושגים בקצרה: S, H, A, G, M

6.משמעות פיסיקלית של נגזרת למשל: $\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T$

7.גדלים אינטנסיביים ואקסטנסיביים

8.החוק הראשון

9.מצב יציב ומצב שיווי משקל

ב. תהליכים והחוק הראשון

1.תהליך הפיך, תהליך קוּוזי-סטטי

2.תהליך לא קוּוזי-סטטי

3.תהליך אדיאבטי

4.תהליך איזוטרמי

5.תהליך איזוברי

6.תהליך איזוכורי

7.תנאים לשיווי משקל:P, μ, T , אילוצים

8.תנאי שיווי משקל תחת גרוויטציה

9.החוק הראשון

10.חום סגולי C_x

11.מכונת קרנו על בסיס גז אידיאלי

_ _ _ _ _

12.עבודה מגנטית

13.חומר פרמגנטי

14.מחזור קרנו על בסיס חומר פרמגנטי

ב. מערכות מגנטיות

1. חומר פָּרַמגנטי: $U=-MH$
2. חומר פֶּרוֹמגנטי, למשל: $U=-aM^2$, $a=$קבוע

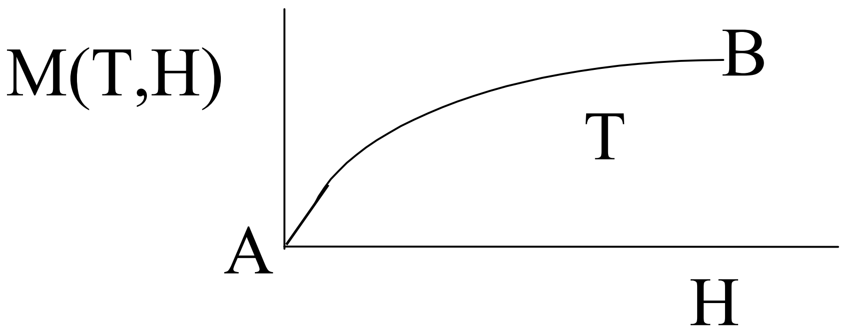
   בשדה מגנטי: $U=-aM^2-MH$
3. ספין $S=1/2$: $M=\mu(N_\uparrow - N_\downarrow)$
4. מיגנוט ותנע סיבובי: $\mu\propto j,\ M\propto J$
5. רלקסציה תוך שינוי M מחייב שינוי J
6. עבודה מגנטית במערכת הנ"ל: $\delta W=MdH$

   ראו: F. Reif, p 440
7. בחומר (1): $\delta Q=-HdM$
8. בחומר (2): $\delta Q=-(2aM+H)dM$
9. תהליך אדיאבטי החומרים (1) , (2): $dM=0$
10. האם יתכן במערכות הנ"ל תהליך אדיאבטי לא הפיך? לא
11. בש.מ.: $M=M(T,H)$,

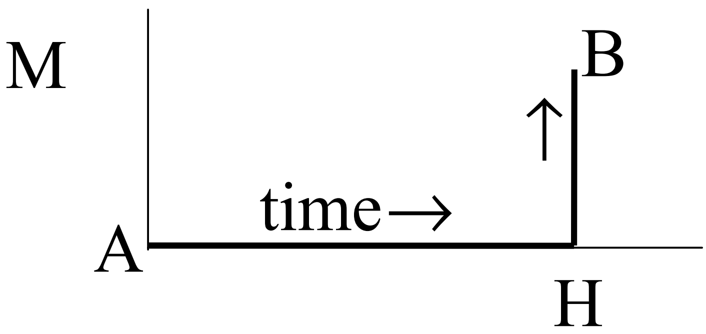
12.דוגמא: $S=1/2$: $M=M_0\tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$

13. בגבול $\mu H<<k_B T$: $M = M_0\frac{\mu H}{k_B T} = \alpha\frac{H}{T}$

14. בתהליך קוזיסטטי, איזוטרמי לפי (12):



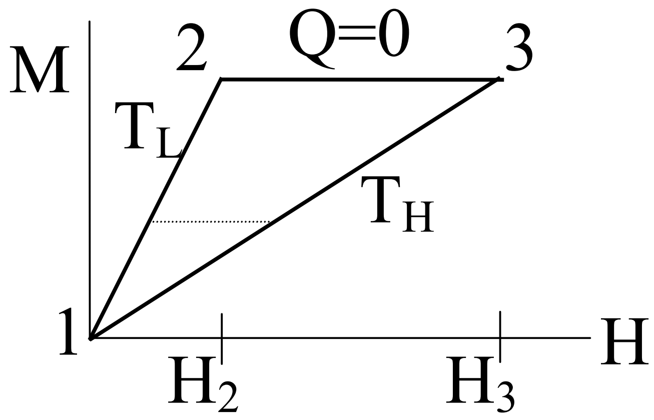
15. שינוי מהיר מאד איזוטרמי מ- $H=0$ **ל-** H



16. M **גודל פיסיקלי מדיד בש.מ. ולא בש.מ.**

17. קרור ע"י תהליך אדיאבטי קוזיסטטי

18. מנוע קרנו על בסיס חומר (1) + (13)



עבודה במערכת מורכבת יותר:

$$\delta W = PdV + MdH$$

אנטלפיה

1. אנטלפיה: $H=U+PV$

2. ב- P קבוע: $\delta Q_P = \delta H_P$

3. מדידות H ב- P קבוע: $Q_P = \Delta H_P$

4. $H^0(std)=0$; $std = \text{element, at } 25^oC\text{, 1atm}$

5. בריקאציה: $Cu + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CuO$

$$H^0(CuO,25^oC,1atm) = \Delta H^{reaction} = Q_P{}^{reaction}$$

6. $C_P = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_P$, $H(T_2,P)=H(T_1,P) + \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$

מעבר P: $\left.\frac{\partial H}{\partial P}\right|_T = V(1-\alpha T)$, $\alpha = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P$

7. $\delta Q = dU + PdV \rightarrow$

$$C_P = C_V + \left(\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + P\right)\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P$$

החוק השני של התרמודינמיקה

1.הקדמה:

א.מדוע מים בשלולית מתנדפים למרות שזה דורש השקעת אנרגיה?

ב. מדוע אלקטרון במוליך למחצה נמצא בפס ההולכה ולא ברמת הדונור?

ג. מדוע חום ל א זורם מגוף קר לחם יותר באופן ספונטאני?

ד. בתהליך התפשטות איזוטרמי של גז אידיאלי כל החום הנכנס הופך לעבודה ואילו במכונת קרנו רק חלק?

ה.מסקנה? החוק הראשון איננו מספיק לתאור המציאות הניסיונית.

2. <u>החוק השני לפי קלאוזיוס:</u>

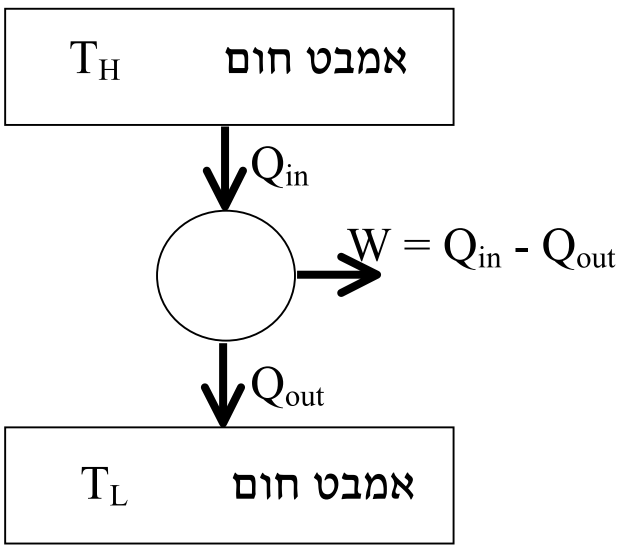
אין תהליך שתוצאתו היחידה היא מעבר חום מגוף קר לגוף חם יותר.

לחילופין:
אין תהליך מחזורי שתוצאתו היחידה מעבר חום מגוף קר לגוף חם יותר.

3. <u>הניסוח של קלוין:</u>
אין תהליך שתוצאתו היחידה הפיכת חום ממאגר חום <u>יחיד</u> לעבודה ($0<W$).

לחילופין:
אין תהליך מחזורי שתוצאתו היחידה הפיכת חום ממאגר חום <u>יחיד</u> לעבודה ($0<W$).

4. ציור סכמטי של מכונת חום:



<u>5. משפט:</u>
שני הניסוחים של החוק השני אקויולנטיים.

הוכחה בשלילה:
א.בכיוון אחד: הנחת הניסוח של קלוין
ומכאן הניסוח של קלאוזיוס.

ב.בכיוון ההפוך: הנחת הניסוח של קלאוזיוס
ומכאן הניסוח של קלוין.

<u>6. פרפטום מובילה:</u>
מהסוג הראשון:
בניגוד לחוק הראשון (שימור אנרגיה).

מהסוג השני:
בניגוד לחוק השני ($0<W<Q_{in}$).

מהסוג השלישי:
התעלמות מחיכוך גם כשיש חיכוך.
(יש מקרים ללא חיכוך: בעל-מוליכות
ובעל-נוזלות).

1.משפט קרנו:

אין מכונה העובדת במחזור בין שני אמבטי חום שיותר יעילה ממכונת קרנו העובדת בין שני אמבטי חום אלה.

הוכחה:

א.ניצול הפיכות מכונת קרנו.

ב.שימוש בחוק השני בניסוח של קלוין או של קלאזיוס.

2.מסקנה:

א.לכל מכונות קרנו אותה יעילות.

ב. היעילות היא: $\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$

תרמודינמיקה II

<u>אנטרופיה</u>

1. הגדרת אנטרופיה: $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

2. לכן: תהליך אדיאבטי <u>הפיך</u> = תהליך עם אנטרופיה קבועה.

3. מההגדרה: $\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$

4. משמעות אנטרופיה:
   א. קנה מידה לאי סדר.
   ב. לוג מספר או צפיפות מצבים.

5. dS דיפרנציאל שלם או S פונקצית מצב:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

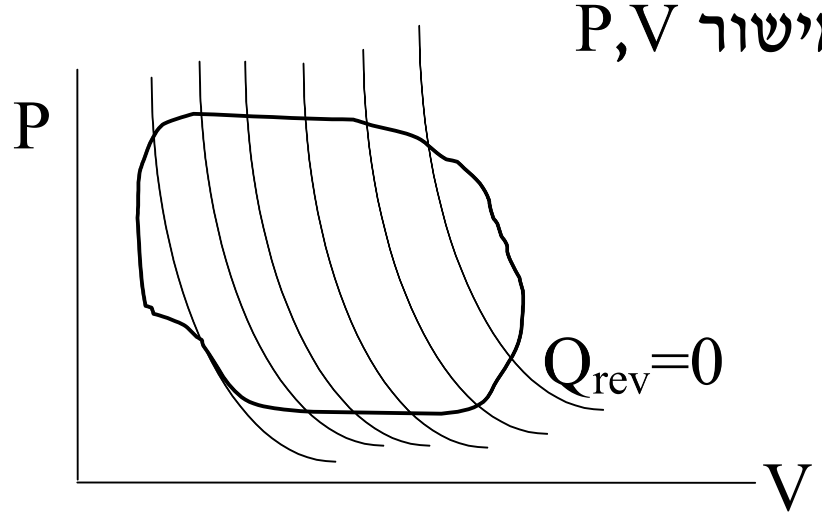
הוכחה:

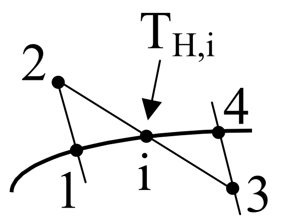
א.נוכיח עבור מחזור קרנו.

מתוך: $\frac{Q_{in}}{T_H} - \frac{Q_{out}}{T_L} = 0$

ב. נקרב את האינטגרל עבור מחזור כללי הפיך ע"י אינטגרל על סדרת מחזורי קרנו.

למשל במישור P,V





נבחר איזוטרמה קצרה $T_{H,i}$ (או $T_{L,i}$) כך שנקודת החיתוך i תתן:

$$W_{1,2,i,3,4} = \int_{1,2,i,3,4} PdV = \int_{1,i,4} PdV = W_{1,i,4}$$

ומתוך ΔU_{14} לא תלוי במסלול לכן:

$$Q_{23} = Q_{1,2,i,3,4} = Q_{1,i,4}$$

ג. נקבל את התשובה למקרה הכללי.

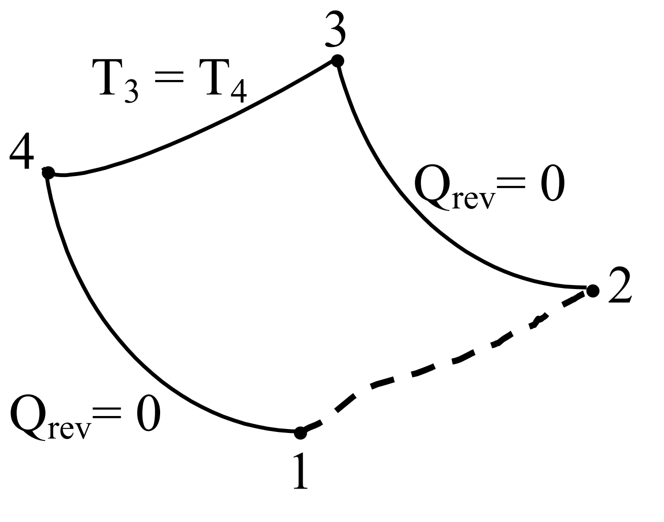
6. משפט: $$\int_1^2 \frac{dQ}{T}\bigg|_{T=T_{ext}} \le \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \Delta S_{12}$$

א.משמעות האינטגרל השמאלי.

ב. משפט עזר: בתהליך אדיאבטי: $\Delta S_{12} \ge 0$

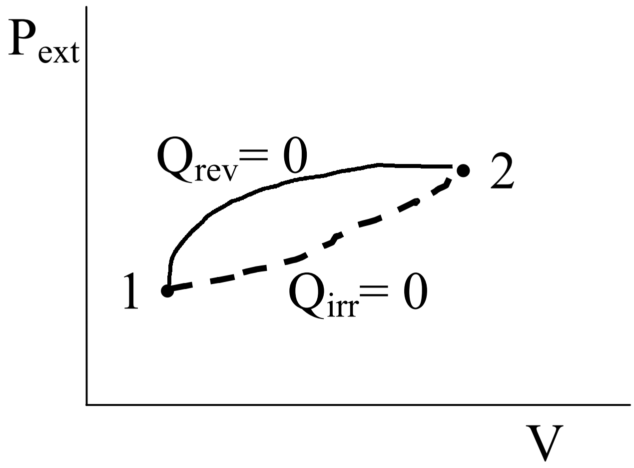
בתהליך אדיאבטי הפיך: ברור $\Delta S_{12}=0$

בתהליך לא הפיך:



ג. הרחבה למקרה הכללי (לאו דווקא אדיאבטה).

ד. השלמה: לא יתכן תהליך אדיאבטי הפיך וגם תהליך אדיאבטי לא הפיך בין אותם שני מצבי שווי משקל של מערכת.



הוכחה:

$$,W_{rev} = \int_1^2 P_{ext}\,dV\Big|_{rev} > \int_1^2 P_{ext}\,dV\Big|_{irr} = W_{irr}$$

$$W_{net} \neq 0 \leftarrow$$

בניגוד לנתונים שמראים: $W_{net} = 0$.

<u>7. הערה:</u>
כל הדיונים והוכחות של החוק השני עסקו במחזורים בהם הרכב המערכת נשאר קבוע. מסיבה זו היה שימוש בחוק הראשון בצורה:

$$\Delta U = Q - W$$

ההגדרה: $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$ כללית ותופסת גם כאשר יש שינוי בהרכב.

$S = S(T,V,n_i)$ פונקצית מצב גם במקרה זה.

רמז: במחזור $\Delta U = 0$, $\Delta n_i = 0$ לכן: $Q - W = 0$.

8. שילוב החוק הראשון והשני:

בתהליכים הפיכים $\delta Q = TdS$,

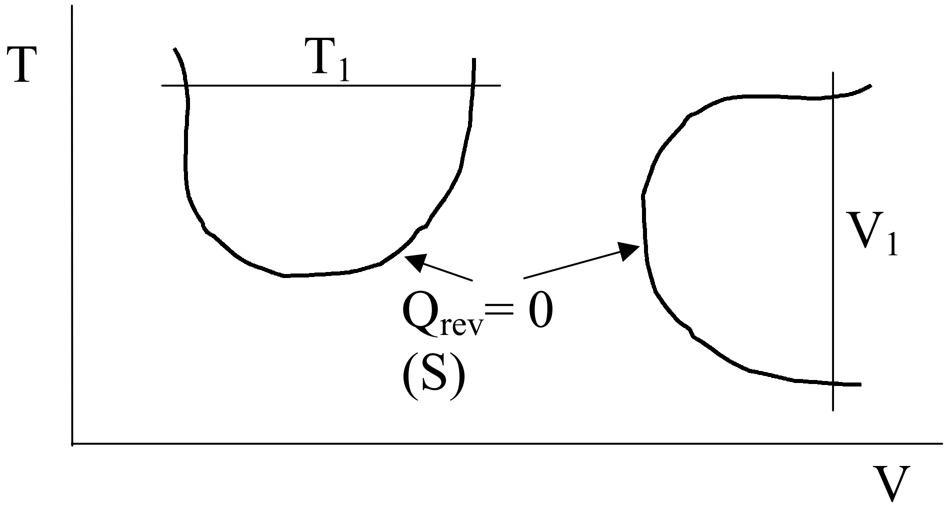
$$dU = TdS - PdV - \delta\overline{W} + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP - \delta\overline{W} + \sum \mu_i dn_i$$

9. <u>משפט:</u>

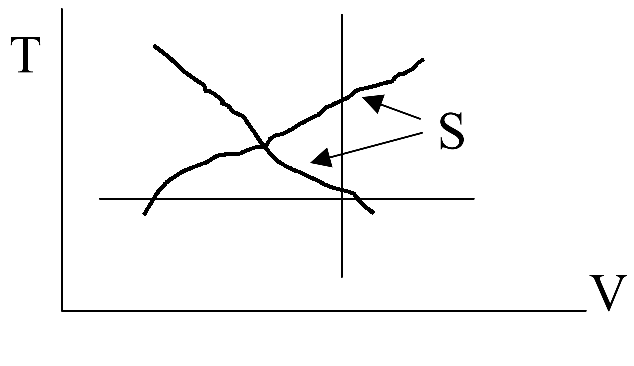
במרחב שני משתנים (כגון T,V) אדיאבטה הפיכה לא יכולה להחתך פעמים ע"י איזוטרמה הפיכה ולא ע"י איזוכורה הפיכה.

בלתי אפשרי:



מסקנה:

שתי אדיאבטות הפיכות לא יכולות להחתך במרחב דו ממדי. (לשתי אידאבטות אותו S)



10. מרחב תלת ממדי (בהרכב קבוע):
ישנם שתי תרומות לעבודה. כללית החוק הראשון יכתב:

$$dU = \delta Q - Y_1\, dX_1 - Y_2\, dX_2$$

למשל:

$$dU = \delta Q - P_{ext} dV - MdH$$

פונקציות מצב תלויות בשלושה משתנים בלתי תלויים למשל T, X_1, X_2 (בדוגמא: T,V,H).

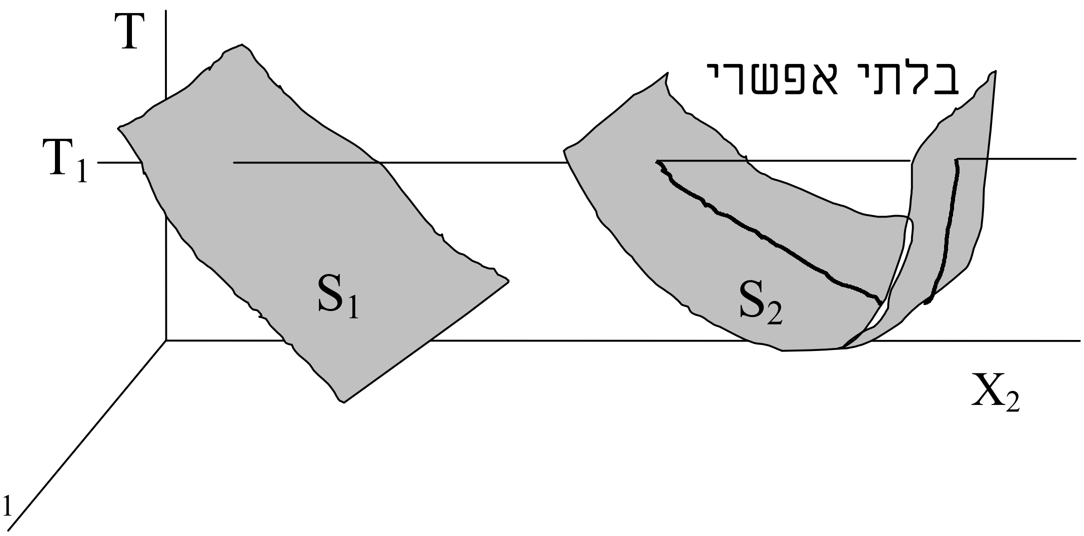
11. הערות:
א. במרחב התלת ממדי אוסף הנקודות בעלות אותה אנטרופיה מהווה משטח. לאנטרופיה S_0 המשטח מקיים את המשוואה:

$$S(T,X_1,X_2)=S_0$$

ב. במרחב התלת ממדי שתי אדיאבטות יכולות להחתך אם הן שייכות לאותו משטח S.

<u>12. משפט:</u>

משטח של אדיאבטה במרחב התלת ממדי T,X_1,X_2 לא יכול להחתך פעמים ע"י תהליך הפיך המתואר ע"י ישר המקביל לציר T, או X_1, או X_2. (במרחב U,X_1,X_2 במשטח לא יכול להחתך גם ע"י ישר המקביל לציר U).

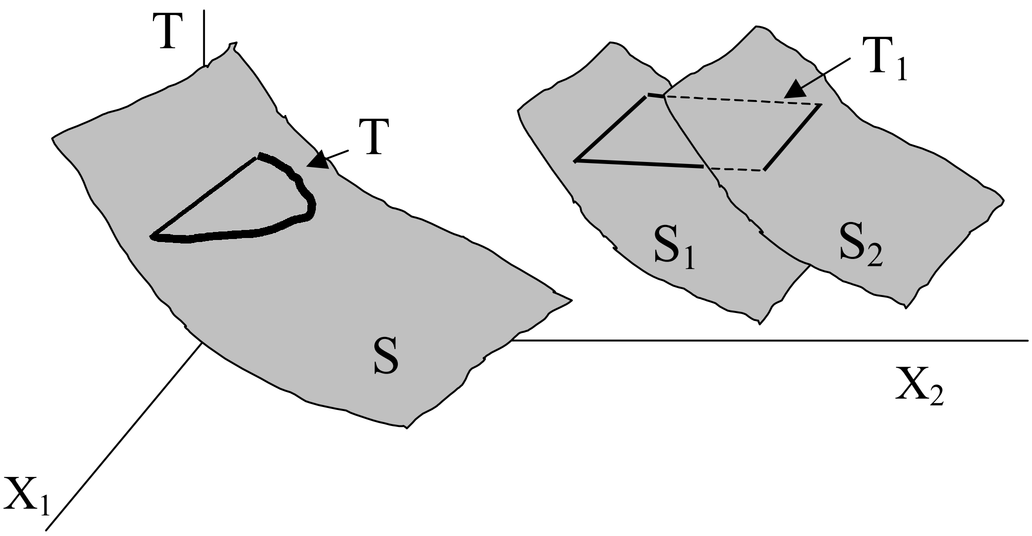


<u>13. הערות:</u>

א. במרחב התלת ממדי יתכן תהליך אדיאבטי הפיך שהוא גם איזוטרמה הפיכה.
יתכן תהליך אדיאבטי הפיך שהוא גם תהליך הפיך עם אנרגיה קבועה, ומכאן ללא עבודה נטו:

$$Y_1\, dX_1 + Y_2\, dX_2 = 0$$

ב. דרך שתי נקודות במרחב התלת ממדי יכולות לעבור שתי איזוטרמות הפיכות כאשר אחת מהן גם אדיאבטה הפיכה.

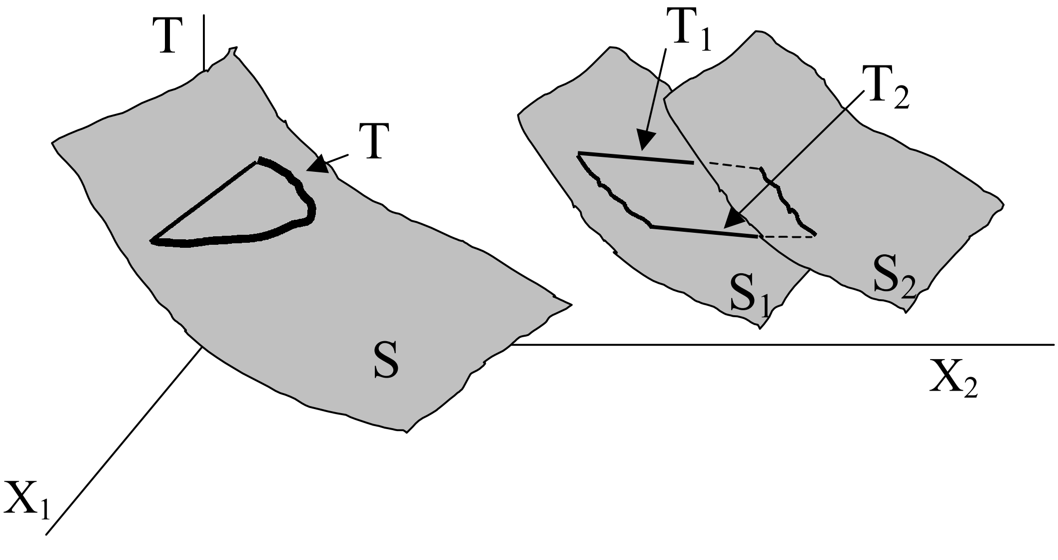


האם זה אפשרי? כן עם $W = 0$.

<u>דוגמא:</u>

בצד ימין מחזור קרנו עם $T_H = T_L = T_1$
ולכן עם $W = 0$, ($\eta = 0$).

מכונת קרנו עם $W > 0$ חייבת לעבוד בין טמפרטורות שונות:



14. "במערכת מבודדת בשיווי משקל, האנטרופיה, S, מקסימאלית":

זה זרגון שכוונתו המדוייקת היא: כאשר נסיר אילוצים הפועלים על המערכת ונאפשר לה להגיע לשווי משקל המערכת המבודדת תשתתף בתהליכים אדיאבטיים הפיכים ו/או לא הפיכים, בהם האנטרופיה לא תרד. כאשר תהיה בשווי משקל כל שינוי אדיאבטי והפיך (דהיינו דרך מצבי שווי משקל) יתבטא ב- $dS=0$.

15. דוגמא לחישוב ΔS:

נתונים שני מכילי מים עם אותה כמות מים, ב- $T_1 < T_2$. מביאים אותם המגע. חשבו את ΔS והראו כי הממוצע האריטמטי גדול מהממוצע הגאומטרי.

$$\frac{T_1 + T_2}{2} > \sqrt{T_1\, T_2}$$

ושוויון מתקיים כאשר $T_1 = T_2$.

16. בהרחבה:

$$\alpha A + \beta B > A^{\alpha} B^{\beta}, \qquad \alpha+\beta=1,\ \ A, B > 0$$

ושוויון מתקיים כאשר $A = B$.

<u>17. דוגמא לחישוב ΔS:</u>

מים רותחים ב- $373K$ בלחץ של אטמוספירה אחת. החום הכמוס של הרתיחה פר מול: L.
נתונים n מולים. מה שינוי האנטלפיה ומה שינוי האנטרופיה של המים כאשר כל המים הפכו מנוזל לגז?

<u>18. דוגמא לחישוב ΔS:</u>

נתון חומר פרמגנטי. מעלים את השדה המגנטי מאפס ל- h. (בשיווי משקל $M=aH/T$).

א. בתהליך איזוטרמי הפיך.

ב. בתהליך איזוטרמי מאד מהיר ומחכים לקבלת שיווי משקל.

מה שינוי האנרופיה בשני המקרים ומה

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T}\bigg|_{T=T_{ext}}$$

<u>19. האנטרופיה של גז אידיאלי:</u>

$$S(T,V,n) = nR\, ln[T^{\beta}V] + Const.$$

<u>20. אנרופיה של ערבוב (בתערובת אידיאלית) והפרדוקס של גיבס.</u>

$$\Delta S = -\, nR\, [x_A\, ln x_a + x_B\, ln X_B\,]$$

21. החוק השלישי של התרמודינמיקה

א. ניסוח ישן: האנטרופיה מתאפסת ב- $T=0$.

ב. ניסוח מתוקן: האנטרופיה של גביש אידיאלי מתאפסת ב- $T=0$.

ג. הסבר לפי פיסיקה סטטיסטית: $S = k_B \ln W$
W מספר מצבים או צפיפות מצבים ($W \sim E^N$)
ובטמפרטורה $T=0$ המערכת נמצאת רק במצב אחד בעל האנרגיה הנמוכה ביותר.

ד. ניסוח אקויולנטי: החום הסגולי C_X של גביש אידיאלי מתאפס כמו T^{α}, $0<\alpha$ לפחות כאשר $T \to 0$.

הוכחה:
בתהליך בתנאי X ($X=V, P, H, M, \ldots$) על

בסיס $TdS=\delta Q_{rev} = C_X dT$:

$$S = \int_0^T \frac{C_X dT}{T}$$

והתנאי הנ"ל חייב להתקיים על מנת שהאינטגרל יתכנס.

ה. דוגמאות: I) תרומת תנודות האטומים במוצק לחום הסגולי בטמפרטורות נמוכות:

$C_X = aT^3$ $a=$קבוע

II) במתכת יש גם תרומה לאלקטרוני ההולכה:

$C_X = aT^3 + \gamma T,\qquad a,\gamma$ קבועים

$$S = \int_0^T \frac{C_V dT}{T} = \frac{aT^3}{3} + \gamma T \xrightarrow[T\to 0]{} 0$$

נשים לב כי ב- T מספיק נמוך התרומה של אלקטרוני ההולכה לחום הסגולי היא הדומיננטית.

ו. מסקנות אחרות:

$$\Delta S_T = S(T,X_2) - S(T,X_1) \xrightarrow[T\to 0]{} 0,$$

$X=V,P...$

ומכאן: $\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,\overline{W}_{rev}=0,n_i} = 0,\quad \left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_{T,\overline{W}_{rev}=0,n_i} = 0,$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial X}\right|_{T,\overline{W}_{rev}=0,n_i} = 0$$

ומכאן בעזרת יחסי מקסוול:

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_{P,\overline{W}_{rev}=0,n_i} \xrightarrow[T\to 0]{} 0,$$

$$\gamma = \frac{1}{P}\frac{\partial P}{\partial T}\bigg|_{V,\overline{W}_{rev}=0,n_i} \xrightarrow[T\to 0]{} 0$$

ז. ניסוח אחר לחוק השלישי:

אין אפשרות להגיע ל- $T=0$ (במספר סופי של צעדים).

ניתן להראות זאת ע"י ניסיון לקרר עם מכונת קרנו כמשאבת חום.

הערה : אי אפשר להגיע ל- $T=0$ ע"י קרור בדה-מגנטיזציה אדיאבטית הפיכה עם חומר פרמגנטי אידיאלי (שיש לו רק מגנטיזיציה).

נניח שזה אפשרי. אזי התהליך ב-אנטרופיה S קבועה, שהיא כללית לא אפס, ולכן לא היינו יכולים להגיע ל- $S=0$ כנדרש ב- $T=0$, סתירה.

הערה: במערכת פיסיקלית אמיתית המומנטים המגנטים נמצאים בתוך גביש מארח אתו הם נמצאים במגע טרמי. מכאן שהתהליך לגבי המערכת המגנטית איננו יכול להיות ממש אדיאבטי.
אנו רואים כי קירוב עם מערכת לא פיסיקלית עלול לתת תשובה לא פיסיקלית בתנאים מסויימים (למשל $T \to 0$) ותשובות מקורבות טובות במקרים אחרים.

הפונקציות התרמודינמיות A ו- G

G.1 - האנרגיה החופשית של גיבס

א. ראינו כי במעבר פזה ברתיחה:

$\Delta H-T\Delta S=0$

ב. כדאי אולי להגדיר: $G=U - TS - PV$

ג. G פונקצית מצב המוגדרת למצבי שיווי משקל.

ד. בתהליך, הפיך, איזורטמי, איזוברי ללא עבודה "זרה" ובהרכב קבוע (כמו במעבר פזה הנ"ל):

$$\Delta G\big|_{T,P,d\overline{W}=0,n_i} = 0$$

2. משפט: בתהליך איזוטרמי ואיזוברי, $-\Delta G \geq \overline{W}$. השויון קיים בתהליך הפיך.

כאשר $\overline{W} = 0$: $\Delta G \le 0$. כלומר במקרה זה G יורדת אם התהליך לא הפיך ונשארת קבועה אם התהליך הפיך.

3. הערה: **δG קיים רק בתהליך הפיך.**

ΔGקיים בכל מקרה אם המצב ההתחלתי והסופי הם מצבי שיווי משקל (כך אנו תמיד מניחים).

4. A - האנרגיה החופשית של הלמהולץ

א. $A=U - TS$

ב. הצורה הדיפרנציאלית dA

5. משפט: בתהליך איזוטרמי $-\Delta A \geq W$

6. קשרים תרמודינמיים

7. תנאים לשווי משקל

8. יחסי גיבס-דוהם