פיזיקה תרמית - תרגול יב

יציבות של מערכות תרמודינאמיות

(I) חזרה על פיתוח מהשיעור - קריטריון ליציבות

ראינו בעבר שעבור מערכת עם אנרגיה נתונה ונפח נתון, שיווי משקל מתקבל עבור מקסימום אנטרופיה:

$$U_{tot}=const + V_{tot}=const \Longrightarrow \text{equilibrium} \text{ אמ"מ } \begin{pmatrix} dS=0 \\ d^2S<0 \end{pmatrix}$$

עוד ראינו שניתן להפוך טענה זו ולומר שעבור מערכת עם אנטרופיה נתונה ונפח נתון, שיווי משקל מתקבל עבור אנרגיה פנימית מינימאלית: $\begin{pmatrix} dU=0 \\ d^2U>0 \end{pmatrix}$

ראינו שתנאי זה מתקיים כאשר מצמידים 2 מערכות ומתירים לחום / נפח / חלקיקים לעבור בין המערכות. כך קיבלנו את התנאים לשיווי משקל $\boxed{T_1=T_2,\ P_1=P_2,\ \mu_1=\mu_2}$

את כל התנאים האלו קיבלנו רק מהדרישה ש: $dS=0$ (או לחילופין $dU=0$), ללא שימוש בתנאי על הנגזרת השנייה. כעת נראה שהתנאי על הנגזרת השנייה בעצם מהווה מבחן ליציבות של מצב שיווי המשקל.

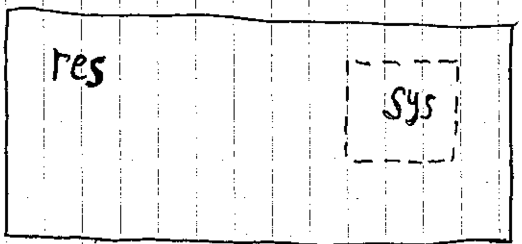
ממכאניקה אנחנו רגילים לחשוב על נק' אקסטרמום של אנרגיה פוטנציאלית בתור נקודות שיווי משקל: גוף שנמצא באקסטרמום של האנרגיה לא יחוש כוח: $(\vec{\nabla} U=0 \Rightarrow \vec{F}=0)$. אנחנו עוד רגילים לחשוב על נקודות מקסימום של U כנקודות שיווי משקל לא יציבות, שכן כל הפרעה קטנה תגרום לגוף לברוח מנקודה זו. נקודות מינימום של האנרגיה הינן

נקודות שיווי משקל יציבות, והפרעות קטנות סביב נקודות
אלו יגרמו לתנודות הרמוניות קטנות סביב נקודת השיווי
משקל.

במע' תרמודינאמית, הדיון הוא דומה, עם הבדל אחד חשוב:
הפרעה שמוציאה מע' ממצב שיווי משקל יציב גוררת פעולה
שתחזיר את המערכת למצב שיווי המשקל, ללא אוסילציות
סביבו ← בתרמודינאמיקה של מצבי שיווי משקל, אין overshoot
הפרש טמפרטורות תגרור השוואת טמפרטורות ולא אוסילציות
סביב שוויון טמפרטורות. $\boxed{\text{לזרימת חום אין אינרציה}}$

[redacted]

נדמיין מע' תרמודינאמית מאקרוסקופית גדולה. נרצה
כעת לדמיין חתיכה קטנה של המערכת הגדולה בתור המערכת
שלנו, ואת יתר המערכת הגדולה בתור מאגר חום ומאגר לחץ
עבור תת-מערכת שלנו:



נסמן ב- U, S, V
את האנרגיה פנימית, אנטרופיה
ונפח עבור המערכת שלנו,
וב- $\tilde{U}, \tilde{S}, \tilde{V}$ את הגדלים של המאגר.

נאפשר לגדלים האלה להשתנות, אבל נדרוש שמספר החלקיקים
בתת-מערכת ובמאגר "יישארו קבועים" (ע"י כך שנניח את
הקיר הדימיוני בין המע' למאגר, כך שתמיד אותו מספר חלקיקים
יהיה כלוא בפנים).

כעת נדמיין הפרעה קטנה, שמשנה את חלוקת הגדלים
המקרוסקופיים בין המערכות. נסמן $U' = U + \tilde{U}$
האנרגיה הכוללת של המערכת + המאגר.

מכיון שהיה לנו שיווי משקל בהתחלה, נצפה שבסדר ראשון:

$$(Tds - Pdv) + (\tilde{T}d\tilde{s} - \tilde{P}d\tilde{v}) = 0 \Longleftarrow dU' = dU + d\tilde{U} = 0$$

מכיוון שהנחנו $V_{tot} = const$, $S_{tot} = const$ נסיק $dv = -d\tilde{v}$, $ds = -d\tilde{s}$

זה יגרור ש $P=\tilde{P}$, $T=\tilde{T}$, כלומר שהטמפ' והלחץ
אחידים בכל המערכת + מאגר, כצפוי. זו תוצאה של $dU'=0$
בסדר ראשון.

כעת נדרוש גם $d^2(U')>0$, כלומר שאכן היה מינימום
אנרגיה בהתחלה.

מכיוון שהמאגר הרבה יותר גדולה מתת המערכת, נצפה
להזניח שינויים בסדרים גבוהים במאגר לעומת שינויים בסדרים
גבוהים במערכת. פורמאלית זה אומר שבפיתוח טיילור של U_{sys}
סביב שיווי המשקל U, מפתחים עד סדר שני, אבל בפיתוח טיילור
של U_{res} סביב שיווי המשקל $\tilde{U}$ מפתחים רק עד סדר ראשון,
כי $\frac{\tilde{U}-U_{res}}{\tilde{U}} \ll \frac{U-U_{sys}}{U}$.

לכן נקבל: $d^2U' \simeq d^2U > 0$

זה התנאי ליציבות של שיווי המשקל: היינו במינימום אנרגיה, עכשיו
אנחנו באנרגיה גבוהה יותר, אז נשאף לחזור לאנרגיה מינימלית
כלומר למצב ההתחלתי.

מתקיים:
$$\boxed{d^2U = \frac{1}{2}\left[U_{ss}(ds)^2 + 2U_{sv}\,ds\,dV + U_{vv}(dV)^2\right] > 0}$$

כאשר:
$$\boxed{U_{ss}} = \frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial u}{\partial s}\Big|_V\right)\Big|_V = \boxed{\frac{\partial T}{\partial s}\Big|_V}$$
$$U_{sV} = U_{Vs} = \frac{\partial^2 u}{\partial s\,\partial V} = -\frac{\partial P}{\partial s}\Big|_V = \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_s$$
$$\boxed{U_{VV}} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial u}{\partial V}\Big|_s\right)\Big|_s = \boxed{-\frac{\partial P}{\partial V}\Big|_s}$$

נחליף משתנה: $dT = U_{ss}ds + U_{sV}dV = \frac{\partial T}{\partial s}\Big|_V ds + \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_s dV$
$$\Rightarrow \boxed{ds = \frac{1}{U_{ss}}dT - \frac{U_{sV}}{U_{ss}}dV}$$

נציב את זה חזרה ל- d^2U ונקבל:

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

מתאר תנאי לשיווי משקל יציב.

כדי שזה יתקיים לכל dT ולכל dV חייבים להתקיים שני תנאים:

$$\frac{1}{U_{SS}} = \frac{\partial^2 U}{\partial T^2}\Big|_V > 0 \Longleftrightarrow \boxed{U_{SS} = \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_V = \frac{T}{T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V} = \frac{T}{C_V} > 0} \qquad \text{I}$$

במילים אחרות, היות שטמפרטורה $T>0$ תמיד, נדרוש $\boxed{C_V>0 \text{ על מנת ששיווי משקל יהיה יציב}}$

<u>המשמעות של זה ברורה:</u> בתהליכים קוואזיסטטיים ואיזוכוריים

$$\boxed{C_V = T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V = \frac{dQ}{dT} > 0}$$

כלומר הכנסת חום למערכת חייבת להגדיל את הטמפ' של המערכת. אחרת נניח שהתחלנו עם אזור אחד במערכת שבו הטמפ' נמוכה יותר מיתר המערכת. לכן, חום יזרום מיתר המערכת אל תוך האזור הזה. אם $C_V<0$, מעבר החום יגרום לטמפ' של האזור לקטון עוד יותר, ונברח עוד יותר משיווי משקל. רק אם $C_V>0$, נוכל לקבל שיוויון טמפרטורות ולחזור לשיווי משקל.

$$U_{VV} - \frac{U_{SV}^2}{U_{SS}} = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Big|_T > 0 \qquad \text{II}$$

~~נעשה כאן טריק ונגזור את הנגזרת ש- T קבוע בנגזרת:~~

$$\cancel{\boxed{\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Big|_T} = \frac{\partial^2 (U-TS)}{\partial V^2}\Big|_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\Big|_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_T\right)\Big|_T = \boxed{-\frac{\partial P}{\partial V}\Big|_T > 0}}$$

~~במעבר הראשון, השתמשנו בכך ש: $dT = U_{SS}dS + U_{SV}dV = 0$~~

~~ולכן:~~

$$\cancel{\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = -\frac{U_{SV}}{U_{SS}} = -\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S \cdot \frac{C_V}{T}}$$

$$\Downarrow$$

$$\cancel{\left.\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right|_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(-\frac{C_V}{T}\cdot\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S\right)_T = 0}$$

$$\boxed{U_{VV} - \frac{U_{SV}^2}{U_{SS}} = -\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_S - \frac{\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S}{\left.\frac{\partial T}{\partial S}\right|_V}\left(\left.\frac{\partial P}{\partial S}\right|_V\right) = -\left[\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_S + \left.\frac{\partial P}{\partial S}\right|_V \cdot \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T\right] = -\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T}$$

כלומר התנאי הנוסף לשיווי משקל יציב הוא ש:

$$\boxed{\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T < 0}$$

אם מגדילים את הנפח בטמפ' קבועה,
אז הלחץ חייב לקטון. הקטנת הלחץ
יגרור שהנפח יקטן חזרה לגודלו המקורי.
אם הלחץ היה גדל עם הנפח; אז זה היה גורר שהנפח
עוד יותר יגדל, והיינו בורחים משיווי משקל.

<u>לסיכום</u> 2 התנאים לשיווי משקל יציב של מע' תרמודינמית:

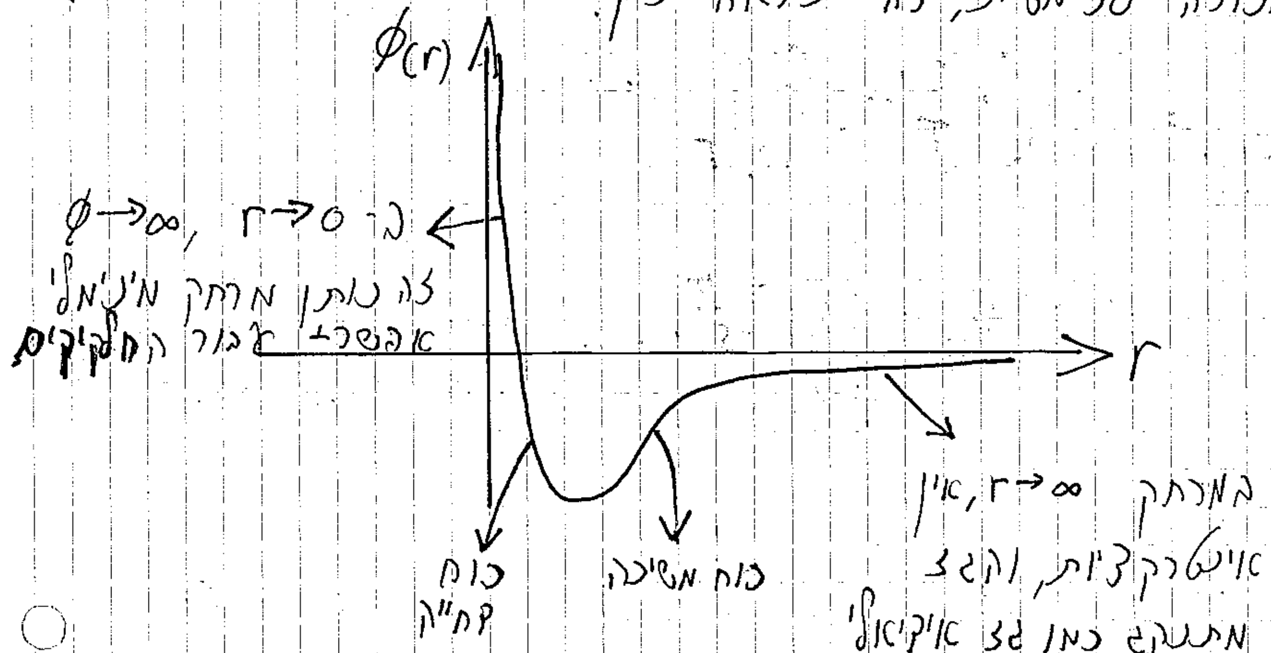
(I) <u>קיבול חום חיובי:</u> $\boxed{C_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V > 0}$

(II) <u>מקדם קומפרסביליות חיובי:</u> $\boxed{\kappa = -V\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T > 0}$

קל להיווכח שעבור גז אידיאלי 2 התנאים הנ"ל מתקיימים תמיד.

<u>גז ואן-דר-וואלס:</u> בפועל, יש אינטראקציות בין החלקיקים.
מסתבר שברוב המקרים ניתן למדל פוטנציאל זה ע"י פוטנציאל
Leonard-Jones (תדברו על כך יותר בסוף הסמסטר).

פוטנציאל זה דוחה במרחקים קצרים ומושך במרחקים ארוכים.
בצורה סכימטית, זה נראה כך:



אפקטיבית, ניתן למדל את הכוח הדוחה במרחקים קצרים כאילו יש נפח סופי לחלקיקים: כל חלקיק הוא "כדור קשיח" בנפח b $\Leftarrow$ הנפח המינימלי שתופסים N חלקיקים:
$V_{min} = Nb$ $\Leftarrow$ נחליף $(V)\longrightarrow(V-Nb)$ במשוואות המצב.
(בטמפ' $T=0$, החלקיקים לא ימלאו נפח 0, אלא נפח Nb)

את כוחות המשיכה במרחקים ארוכים ממדלים באמצעות פרמטר $a>0$ כפול ההסתברות ששני חלקיקים יהיו מספיק קרובים כדי לחוש אינטרקציה. הסתברות זו פרופורציונית ל- $\left(\frac{N}{V}\right)^2$ (צפיפות בריבוע). כלומר, סה"כ יש אינטרקציות מושכות בעוצמה $a\cdot\left(\frac{N}{V}\right)^2$. אינטרקציות אלו מורידות את הלחץ, כי החלקיקים נמשכים זה אל זה.
(למעשה, האנרגיה הפוטנציאלית שחש חלקיק מסוים הוא $\mathcal{E}_{pot}=-a\left(\frac{N}{V}\right)$ עם סימן $-$ כי הפוטנציאל מושך. לכן, סה"כ האנרגיה הפוטנציאלית במערכת הוא $\Delta U_{pot} = N\cdot\mathcal{E}_{pot} = -a\frac{N^2}{V}$.
ולכן השינוי בלחץ הוא האנרגיה הפוטנציאלית ליחידת נפח

$$\Delta P = \frac{\Delta U_{pot}}{V} = -a\left(\frac{N}{V}\right)^2$$

סה"כ משוואות המצב:

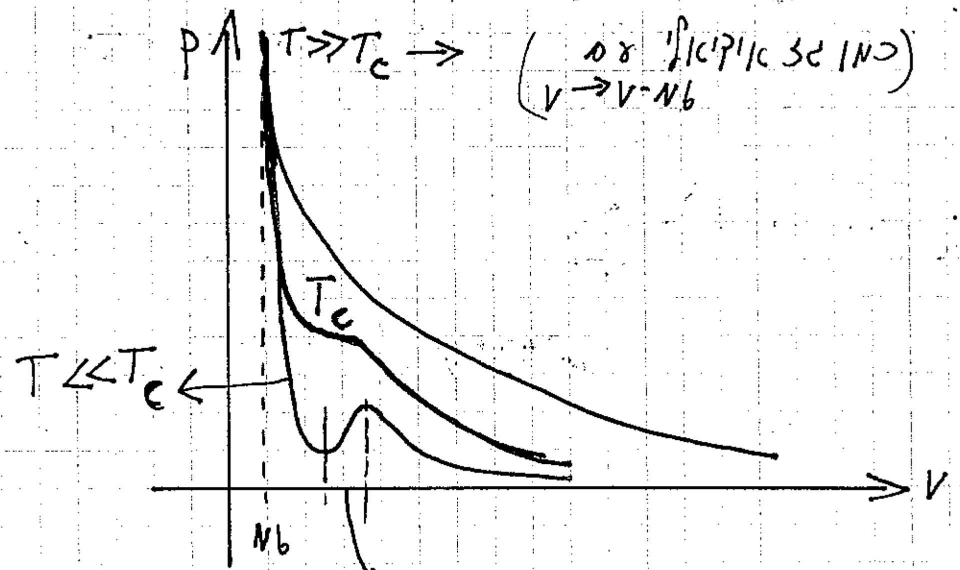
גז אידיאלי: $P = \frac{N k_B T}{V}$

גז V.d.W.: $\boxed{P = \frac{N k_B T}{V - Nb} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2}$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\left[P + a\left(\frac{N}{V}\right)^2\right]\cdot(V - Nb) = N k_B T}$$

אם מציירים גרפים של $P(V)$ עבור ערכי T שונים, מתברר:



באיזור הזה מתקיים $\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T > 0$

כלומר הגז לא יציב!

- בפועל מה שזה אומר זה שיהיו לנו 2 פאזות (למשל, גז ונוזל). מעל לטמפ' מסויימת, T_c, הגז תמיד יציב, ולא נקבל מעבר פאזה
- גז אידיאלי תמיד יציב ⇐ לא ניתן לקבל מעבר פאזה בגז אידיאלי. כדי לקבל מעבר פאזה, היינו חייבים להוסיף אינטרקציות ולדבר על גז VdW.

מהי הטמפ' הקריטית T_c, שמעליה $\frac{\partial P}{\partial V}\Big|_T < 0$ תמיד?

$$\frac{\partial P}{\partial V}\Big|_T = -\frac{NkT}{(V-Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^3} < 0$$

$$\Downarrow$$

$$Nk_BT > 2aN^2\frac{(V-Nb)^2}{V^3}$$

$$\boxed{T >} \frac{2aN}{k_BV}\left(1-\frac{Nb}{V}\right)^2 = \boxed{\frac{2}{k_B}\left(\frac{a}{b}\right)\cdot\frac{Nb}{V}\left(1-\frac{Nb}{V}\right)^2}$$

נסמן $X = \frac{Nb}{V}$, $0 \leq X \leq 1$

$\Leftarrow$ הגז תמיד יציב כל עוק $k_BT > 2\left(\frac{a}{b}\right)\cdot X(1-X)^2$

הפונקציה $X(1-X)^2$ מקבלת מקסימום כאשר $X=\frac{1}{3}$

$\Leftarrow$ כל עוק $k_BT > 2\,\frac{a}{b}\cdot\frac{1}{3}\cdot\left(\frac{2}{3}\right)^2 = \frac{8a}{27b}$

הגז תמיד יהיה יציב.