

Московский физико-технический университет
Факультет общей и прикладной физики

Вопрос по выбору во 2 семестре
(Общая физика: термодинамика)

Основы и аксиоматика термодинамики оригинальным путём

Автор:
Иванов Кирилл, 625 группа

Семинарист:
Слободянин Валерий Павлович

г. Долгопрудный
2017 год

1. Введение

В курсе термодинамики, изучаемом в МФТИ, постулируют сначала так называемое «нулевое» и затем первое начала термодинамики, а затем, изучая тепловые машины и циклы, приходят ко второму началу термодинамики. В процессе такого перехода весьма естественно формируется определение **энтропии** как приведённого тепла:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Впоследствии с помощью этого получается обобщение первого начала термодинамики в виде $TdS = dU + \delta A$.

Мы же попробуем ввести понятие энтропии немного по-другому, опираясь на другие понятия.

2. Вывод энтропии

2.1 Определение условных параметров

Рассмотрим произвольный сосуд с некоторым газом. Весьма естественно определить такие макропараметры, как *давление* P и *объём* V из чисто логических и механических соображений. Введём также понятие *условной температуры* τ как некоего третьего параметра нашей системы и будем считать его «мерой нагретости тела» (понимая, однако, наличие и более объективного смысла температуры, на котором мы не будем останавливаться в данной работе).

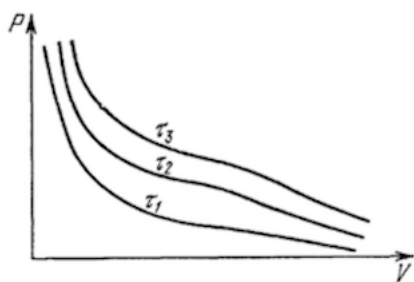


Рис. 1: Семейство изотерм с температурой τ_i

Определив *термостат* как тело с бесконечно большой теплоёмкостью, поместим туда наш газ. Зафиксировав в термостате этот параметр, будем изменять P и V , и так сделаем для разных температур. Опыты показывают, что для каждой температуры можно построить кривую (*изотерму*) на плоскости PV , которые не будут пересекаться, и при нормальных условиях будут приближённо иметь вид гипербол.

Тогда такой газ мы назовём *идеальным*, а условная температура $\tau = \tau(P, V)$ будет являться функцией состояния системы. Кроме того, для уравнения состояния будет справедливо следующее:

$$PV = \text{const} \Rightarrow \tau(P, V) = \tau(PV) \quad (1)$$

Так можно сформулировать **принцип температуры** о существовании функции состояния, остающейся неизменной при любом процессе на изотерме (в термостате).

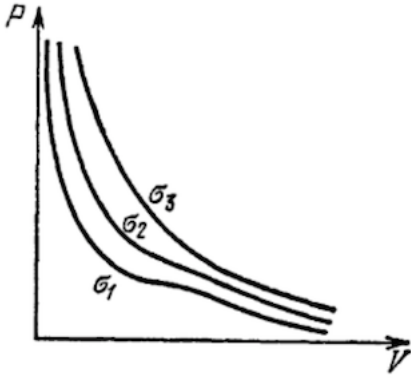


Рис. 2: Семейство адиабат с энтропией σ_i

Теперь определим *адиабат* как абсолютно теплонепроницаемое тело и получим другое семейство кривых с параметром *условной энтропии*. Так как они не пересекаются, то $\sigma = \sigma(P, V)$ тоже однозначная функция состояния системы, и можно сформулировать **принцип энтропии**. Для введённого выше идеального газа уравнение состояния имеет вид (полученный опытным путем)

$$PV^\gamma = \text{const} \Rightarrow \sigma(P, V) = \sigma(PV^\gamma) \quad (2)$$

где $\gamma > 1$ — *показатель адиабаты*. Таким образом, обозначив константы из (1) и (2) за x, y соответственно, мы получаем однозначное решение этой системы в виде

$$P = \left(\frac{x^\gamma}{y}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}, \quad V = \left(\frac{y}{x}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (3)$$

2.2 Абсолютные параметры

Результаты, полученные в (3), также показывают нам очень важное свойство — каждая адиабата и каждая изотерма пересекаются в одной и только одной точке плоскости PV . Тогда мы получаем, что соотношение между парами параметров газа P, V и τ, σ является **взаимно однозначным**, и плоскость PV эквивалентна $\tau\sigma$ -плоскости. Рассмотрим это поподробнее.

Переход одной плоскости в другую эквивалентен следующему переходу элементарных площадей:

$$dPdV \longrightarrow \mathcal{D}d\tau d\sigma$$

где $\mathcal{D} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(\tau, \sigma)}$ — *якобиан*. Тогда естественно положить $\mathcal{D} = 1$ для полного равноправия наших плоскостей. Эта нормировка позволяет выбрать определённые температурные и энтропийные шкалы, и отсчитываемые по ним величины мы будем называть уже *абсолютными* температурой T и энтропией S . Получаем:

$$\mathcal{D} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1 \quad (4)$$

Пользуясь вышевведенными обозначениями и считая $T = T(x), S = S(y)$, мы воспользуемся формулой произведения якобианов: $\frac{\partial(P, V)}{\partial(\tau, \sigma)} = 1 \Leftrightarrow \frac{\partial(T, S)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(P, V)} = 1 \Rightarrow$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} & \frac{\partial T}{\partial y} \\ \frac{\partial S}{\partial x} & \frac{\partial S}{\partial y} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial P} & \frac{\partial x}{\partial V} \\ \frac{\partial y}{\partial P} & \frac{\partial y}{\partial V} \end{vmatrix} = \left(\frac{dT}{dx} \frac{dS}{dy} - 0 \right) (V \cdot \gamma PV^{\gamma-1} - P \cdot V^\gamma) = T' S' y (\gamma - 1) = 1$$

Так мы получаем следующее соотношение, в котором левая часть является функцией от x , а правая от y :

$$T' = \frac{1}{S'y(\gamma - 1)}$$

Тогда эти части равны одной и той же константе, которую мы обозначим за $\frac{1}{R}$:

$$T' = \frac{dT}{dx} = \frac{1}{R}, \quad S' = \frac{dS}{dy} = \frac{R}{\gamma - 1} \frac{1}{y}$$

Проинтегрируем эти уравнения:

$$\begin{cases} T = \frac{x}{R} + C_T = \frac{PV}{R} + C_T \\ S = \frac{R}{\gamma - 1} \ln y + C = \frac{R}{\gamma - 1} \ln PV^\gamma + C \end{cases} \quad (5)$$

Где, конечно, C_T, C — константы интегрирования. Для удобства превратим величину под логарифмом в безразмерную, выбрав $C = S_0 - \frac{R}{\gamma - 1} \ln P_0 V_0^\gamma$:

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - C_T)V^{\gamma-1}}{(T_0 - C_T)V_0^{\gamma-1}} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - C_T)^\gamma P^{1-\gamma}}{(T_0 - C_T)^\gamma P_0^{1-\gamma}} \quad (6)$$

Так мы получили соотношения для температуры и энтропии, опираясь на введённые в параграфе 2.1 утверждения. Постоянная R будет определять лишь масштаб наших шкал, и выбрав ее равной $R = 8,31$ Дж/К·моль, получим шкалу Кельвина для температуры.

2.3 Плоскость TS

Пользуясь первым уравнением из (5) и первым равенством из (6), мы получаем систему:

$$\begin{cases} PV = RT \\ PV^\gamma = \text{const} e^{(\gamma-1)\frac{S}{R}} \end{cases}$$

Тогда, выражая из первого давление для изохорного и объем для изобарного процессов, второе уравнение будет иметь следующий вид:

$$\begin{cases} V = \text{const} \Rightarrow T = T_1(V) e^{(\gamma-1)\frac{S}{R}} \\ P = \text{const} \Rightarrow T = T_2(P) e^{(\gamma-1)\frac{S}{\gamma R}} \end{cases}$$

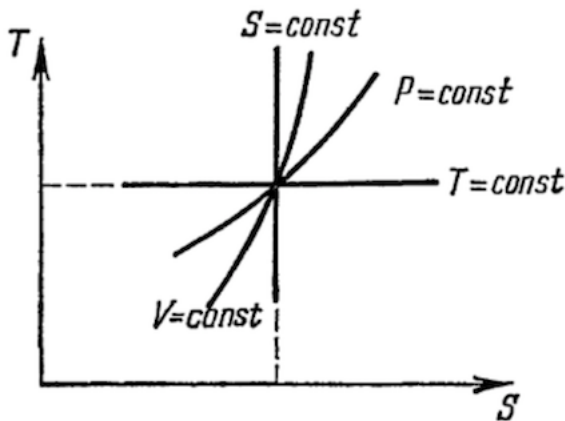


Рис. 3: Изопроцессы на плоскости TS

Где $T_1(V), T_2(P)$ — функции от объёма и давления, равные константам при фиксированных аргументах. Это и позволяет нам получить график всех знакомых изопроцессов на рис.3.

3. Термодинамические потенциалы

Обратимся к механической аналогии работы, представив элементарную работу как убыль некой функции — потенциала силы f (потенциальной энергии):

$$\delta A = f dx = -dU(x) \Rightarrow f = -\frac{\partial U}{\partial x}$$

В термодинамике же роль силы и координаты играют давление P и объем V соответственно. Тогда введём некий *термодинамический потенциал* так, чтобы его производная по объёму, взятая с противоположным знаком, равнялась давлению.

Потребуем, чтобы такой потенциал был функцией состояния газа (т.е. однозначно определялся в зависимости от своих параметров), и рассмотрим частные случаи.

3.1 Адиабатический процесс

Обозначим за *адиабатический потенциал* U и запишем работу в адиабатическом процессе (т.е. $S = \text{const}$):

$$\delta A_S = P dV_S = -dU_S \quad (7)$$

Очевидным обобщением на произвольный процесс является добавка члена, зависящего от изменения энтропии:

$$dU = -PdV + \alpha dS \quad (8)$$

По математическому свойству полного дифференциала получаем:

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

Запишем это в виде равенства якобианов и воспользуемся его свойствами:

$$\frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} \Rightarrow \frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(P, V)} = 1$$

Тогда умножим это равенство на знакомый нам якобиан $\mathcal{D} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)}$, равный единице согласно (4), и применим формулу произведения якобианов:

$$\frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1 \Rightarrow \frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(T, S)} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_S = 1$$

Отсюда мы можем найти вид функции α , проинтегрировав последнее соотношение:

$$\alpha = T + \varphi(S)$$

где $\varphi(S)$ — произвольная функция от энтропии. Разумеется, сам потенциал U определяется из (8) с точностью до члена $\int \varphi(S)dS$, что позволяет быть верным исходному равенству (7). Мы зададим нормировку для U , определив $\varphi(S) \equiv 0 \Rightarrow \alpha = T$. Тогда получаем итоговую формулу для адиабатического потенциала:

$$dU = TdS - PdV \quad (9)$$

Отсюда мы видим, что это функция от энтропии и объёма, и производные по этим аргументам соответственно равны

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

3.2 Изотермический процесс

Абсолютно аналогично введём *изотермический потенциал* F как $\delta A_T = PdV_T = -dF_T$, обобщением чего является соотношение

$$dF = -PdV + \beta dT$$

Опять перепишем это через якобианы:

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \Rightarrow \frac{\partial(\beta, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)}, \Rightarrow \frac{\partial(\beta, T)}{\partial(P, V)} = 1$$

Умножим на якобиан из (4):

$$\frac{\partial(\beta, T)}{\partial(T, S)} = - \left(\frac{\partial \beta}{\partial S} \right)_T = 1 \Rightarrow \beta = -S + \psi(T)$$

Отнормировав функцию β выбором $\psi(T) \equiv 0 \Rightarrow \beta = -S$, мы получаем итоговую формулу для изотермического потенциала:

$$dF = -SdT - PdV \quad (10)$$

Отсюда мы видим, что это функция от температуры и объёма, и производные по этим аргументам соответственно равны

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

Несложно получить простую связь между введёнными потенциалами вычитанием формулы (10) из (9):

$$dU - dF = TdS + SdT \Rightarrow d(U - F) = d(TS) \Rightarrow F = U - TS$$

Константа интегрирования выбрана равной нулю.

4. Энергия и теплоёмкость

Определим *внутреннюю энергию* системы как полную минус кинетическую и потенциальную. Тогда сформулируем **закон сохранения энергии** в виде возможности изменения внутренней энергии работой δA или подведением тепла δQ (где под *теплом* мы будем понимать энергию, переданную через тепловой контакт):

$$dE_{\text{внутр}} = \delta Q - PdV \quad (11)$$

Заметим при этом, что в адиабатическом процессе передача тепла невозможна, т.е. верно равенство $E_{\text{внутр}} \equiv U$.

Из этого следует, что равенства (11) и (9) определяют одну и ту же величину, тогда получаем классическое равенство

$$\delta Q = TdS \quad (12)$$

Определим также теплоёмкость как

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Тогда из (12) следует естественные понятия теплоёмкости при постоянном объёме и давлении:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (13)$$

Теперь мы можем доказать для идеального газа классические утверждения. Продифференцируем (6) и подставим в формулы для (13), получая

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \frac{T}{T - C_T}, \quad C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \frac{T}{T - C_T}$$

Отсюда понятно, что так как для ИГ эти величины есть константы, то зависимость от T уходит при $C_T = 0$. Тогда получаем известные формулы:

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}, \Rightarrow \gamma = \frac{C_P}{C_V}, \quad C_P - C_V = R$$

5. Вывод

Таким образом, мы получили все знакомые из курса термодинамики МФТИ понятия совершенно другим способом, опираясь на различные экспериментальные данные и построив другую систему аксиом — принцип температуры и энтропии, равенство (4) и закон сохранения энергии.

Список литературы

1. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин — «Термодинамика, статистическая физика и кинетика», издание второе — издательство «Наука», главная редакция физико-математической литературы — Москва, 1977
2. Кириченко Н.А. «Термодинамика и статистическая и молекулярная физика: Учеб. пособие для вузов, 4-е изд., испр. и доп. — М.: Физмат-книга, 2012.