

Московский физико-технический университет
Факультет общей и прикладной физики

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

Энтропия. Второе начало термодинамики

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:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1)$$

Впоследствии с помощью этого получается обобщение первого начала термодинамики в виде $TdS = dU + \delta A$ и энтропии как одного из параметров четырёх термодинамических потенциалов.

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).

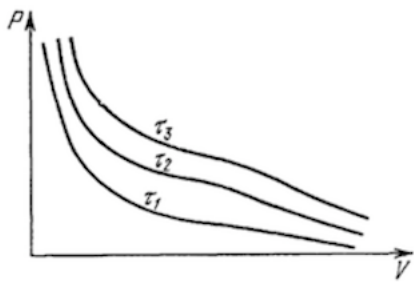


Рис. 1: Семейство изотерм с температурой τ_i

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:

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

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

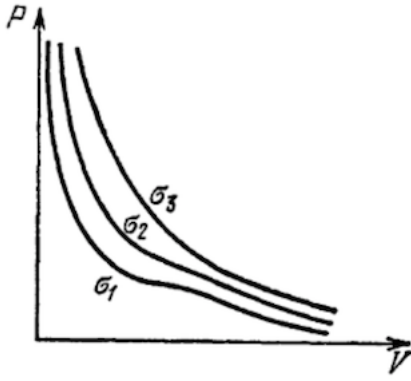


Рис. 2: Семейство адиабат с энтропией σ_i

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)

$$PV^\gamma = \text{const} \Rightarrow \sigma(P, V) = \sigma(PV^\gamma) \quad (3)$$

где $\gamma > 1$ — *показатель адиабаты*. Таким образом, обозначив константы из (2) и (3) за x, y соответственно, мы получаем однозначное решение этой системы в виде

$$P = \left(\frac{x^\gamma}{y}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}, \quad V = \left(\frac{y}{x}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (4)$$

2.2 Абсолютные параметры

Результаты, полученные в (4), 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 подробнее.

Переход одной плоскости в другую эквивалентен следующему переходу элементарных площадей:

$$dPdV \longrightarrow \mathcal{D}d\tau d\sigma \quad (5)$$

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:

$$\mathcal{D} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1 \quad (6)$$

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

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} & \frac{\partial T}{\partial y} \\ \frac{\partial S}{\partial x} & \frac{\partial S}{\partial y} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial P} & \frac{\partial x}{\partial V} \\ \frac{\partial y}{\partial P} & \frac{\partial y}{\partial V} \end{vmatrix} = \left(\frac{dT}{dx} \frac{dS}{dy} - 0 \right) (V \cdot \gamma P V^{\gamma-1} - P \cdot V^\gamma) = T' S' y (\gamma - 1) = 1 \quad (7)$$

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

$$T' = \frac{1}{S'y(\gamma - 1)} \quad (8)$$

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

$$T' = \frac{dT}{dx} = \frac{1}{R}, \quad S' = \frac{dS}{dy} = \frac{R}{\gamma - 1} \frac{1}{y} \quad (9)$$

Проинтегрируем эти уравнения:

$$\begin{cases} T = \frac{x}{R} + C_T = \frac{PV}{R} + C_T \\ S = \frac{R}{\gamma - 1} \ln y + C = \frac{R}{\gamma - 1} \ln PV^\gamma + C \end{cases} \quad (10)$$

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

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - C_T)V^{\gamma-1}}{(T_0 - C_T)V_0^{\gamma-1}} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - C_T)^\gamma P^{1-\gamma}}{(T_0 - C_T)^\gamma P_0^{1-\gamma}} \quad (11)$$

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

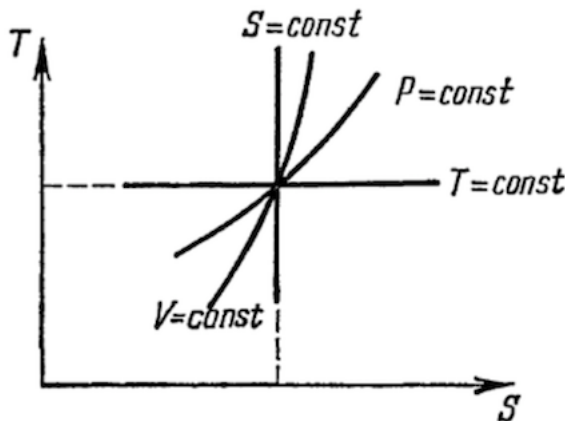


Рис. 3: Изопроцессы на плоскости TS

Пользуясь первым уравнением из (10) и первым равенством из (11), мы получаем систему:

$$\begin{cases} PV = RT \\ PV^\gamma = \text{const} e^{(\gamma-1)\frac{S}{R}} \end{cases} \quad (12)$$

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

$$\begin{cases} V = \text{const} \Rightarrow T = T_1(V) e^{(\gamma-1)\frac{S}{R}} \\ P = \text{const} \Rightarrow T = T_2(P) e^{(\gamma-1)\frac{S}{\gamma R}} \end{cases} \quad (13)$$

Где $T_1(V), T_2(P)$ — функции от объема 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):

$$\delta A = f dx = -dU(x) \Rightarrow f = -\frac{\partial U}{\partial x} \quad (14)$$

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. $S = \text{const}$):

$$\delta A_S = PdV_S = -dU_S \quad (15)$$

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

$$dU = -PdV + \alpha dS \quad (16)$$

По математическому свойству полного дифференциала получаем:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (17)$$

Запишем это в виде равенства якобианов и воспользуемся его свойствами:

$$\frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} \Rightarrow \frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(P, V)} = 1 \quad (18)$$

Тогда умножим это равенство на знакомый нам якобиан $\mathcal{D} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)}$, равный единице согласно (6), и применим формулу произведения якобианов:

$$\frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1 \Rightarrow \frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(T, S)} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_S = 1 \quad (19)$$

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

$$\alpha = T + \varphi(S) \quad (20)$$

где $\varphi(S)$ — произвольная функция от энтропии. Разумеется, сам потенциал U определяется из (16) с точностью до члена $\int \varphi(S)dS$, что позволяет быть верным исходному равенству (15). Мы зададим нормировку для U , определив $\varphi(S) \equiv 0 \Rightarrow \alpha = T$. Тогда получаем итоговую формулу для адиабатического потенциала:

$$dU = TdS - PdV \quad (21)$$

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

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (22)$$

3.2 Изотермический процесс

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

$$dF = -PdV + \beta dT \quad (23)$$

Опять перепишем это через якобианы:

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \Rightarrow \frac{\partial(\beta, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)}, \Rightarrow \frac{\partial(\beta, T)}{\partial(P, V)} = 1 \quad (24)$$

Умножим на якобиан из (6):

$$\frac{\partial(\beta, T)}{\partial(T, S)} = - \left(\frac{\partial \beta}{\partial S} \right)_T = 1 \Rightarrow \beta = -S + \psi(T) \quad (25)$$

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

$$dF = -SdT - PdV \quad (26)$$

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

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (27)$$

Несложно получить простую связь между введёнными потенциалами вычитанием формулы (26) из (21):

$$dU - dF = TdS + SdT \Rightarrow d(U - F) = d(TS) \Rightarrow F = U - TS \quad (28)$$

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):

$$dE_{\text{внутр}} = \delta Q - PdV \quad (29)$$

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

Из этого следует, что равенства (29) и (21) определяют одну и ту же величину, тогда получаем классическое равенство

$$\delta Q = TdS \quad (30)$$

Определим также теплоёмкость как

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (31)$$

Тогда из (30) следуют естественные понятия теплоёмкости при постоянном объёме и давлению:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (32)$$

Теперь мы можем доказать для идеального газа классические утверждения. Продифференцируем (11) и подставим в формулы для (32), получая

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \frac{T}{T - C_T}, \quad C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \frac{T}{T - C_T} \quad (33)$$

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

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}, \Rightarrow \gamma = \frac{C_P}{C_V}, \quad C_P - C_V = R \quad (34)$$

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 (6) и закон сохранения энергии.

6. Интересные свойства

Вернемся теперь к стандартному представлению термодинамики и обратим внимание на некоторые интересные особенности энтропии и второго начала термодинамики.

6.1 Статистическая энтропия

Вообще понятие времени и его направленность в термодинамике очень важны. В самом деле, это следует из формулировки Клаузиуса 2 начала термодинамики и понятия необратимых процессов.

$$S = k \ln G \quad (35)$$

Вводя энтропию через статистический вес, мы получаем, что она является как бы «мерой хаоса» системы. Действительно, чем больше энтропии, тем больше статистический вес системы, т.е. тем большее число возможных состояний система может иметь. С этой точки зрения можно понимать возможность системы принять большее число состояний за неупорядоченность и недетерминированность, т.е. за «хаос».

Верен **закон неубывания энтропии**: среди всех направлений эволюции системы предпочтительным оказывается то, при котором вероятность конечного состояния оказывается наибольшей. Т.е. с наибольшей вероятностью $\frac{dS}{dt} \geq 0 \Rightarrow S \uparrow$ — монотонно не убывает (за исключением флуктуаций).

6.2 Термодинамическая стрела времени

Британский ученый Стивен Хокинг в своей знаменитой книге «Краткая история времени» выделял весьма интересную вещь: **стрелу времени**. Суть этого понятия в том, что, несмотря на последовавшее после СТО и ОТО Эйнштейна объединение пространства-времени в единое четырехмерное целое, временная ось все же немного отличается от пространственных хотя бы тем, что у нее есть строгая направленность.

А именно, существует три стрелы времени: **термодинамическая** (указывающая направление времени, в котором возрастает беспорядок), *психологическая* (направление, в котором мы помним прошлое, а не будущее) и *космологическая* (направление, в котором Вселенная расширяется, а не сжимается). И все они направлены в одном направлении.

Рассмотрим подробнее термодинамическую. Она говорит нам о том, что всегда система с высокой степенью порядка с течением времени будет сохранять свое положение либо перейдет в состояние беспорядка (переформулировка закона неубывания энтропии).

Предположим обратное, что законы природы предусматривают, что развитие Вселенной из любого состояния заканчивается в состоянии высокого порядка. Очевидно, что на ранних стадиях Вселенная скорее всего находилась в состоянии беспорядка, тогда получается, что с течением времени беспорядок уменьшается, что является противоречием. Если бы мы жили в такой Вселенной, то мы бы наблюдали, как осколки упавшей со стола чашки прыгают и склеиваются обратно!

По мнению исследовавшего этот вопрос Хокинга, психологическая стрела времени этих людей должна быть направлена наоборот – из будущего в прошлое, т.е. они должны помнить события в будущем, а не в прошлом. Увидев разбитую чашку, они должны вспомнить, как она стоит на столе (в будущем), но когда она из-за уменьшения беспорядка оказывается на столе оказывается на столе, они бы не помнили, как она лежит на полу.

6.3 Квантовый демон Максвелла

Еще в XIX веке был известен парадокс демона Максвелла