

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 одной из 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*  $\tau$  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).

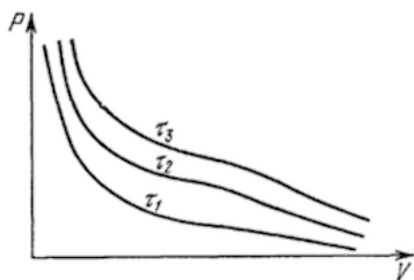


Рис. 1: Семейство изотерм с температурой  $\tau_i$

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).

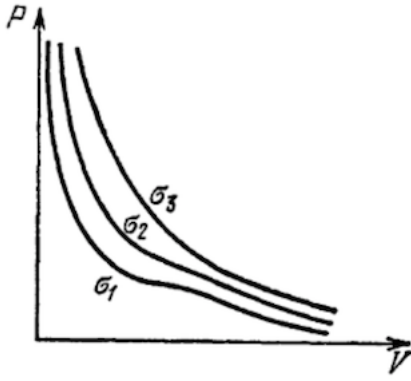


Рис. 2: Семейство адиабат с энтропией  $\sigma_i$

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 введенного 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  $\tau, \sigma$  является **взаимно однозначным**, и плоскость  $PV$  эквивалентна  $\tau\sigma$ -плоскости. Рассмотрим это поподробнее.

Переход одной плоскости в другую эквивалентен следующему переходу элементарных площадей:

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

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

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} & \frac{\partial T}{\partial y} \\ \frac{\partial S}{\partial x} & \frac{\partial S}{\partial y} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial P} & \frac{\partial x}{\partial V} \\ \frac{\partial y}{\partial P} & \frac{\partial y}{\partial V} \end{vmatrix} = \left( \frac{dT}{dx} \frac{dS}{dy} - 0 \right) (V \cdot \gamma P V^{\gamma-1} - P \cdot V^\gamma) = T' S' y (\gamma - 1) = 1 \quad (6)$$

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

$$T' = \frac{1}{S' y (\gamma - 1)} \quad (7)$$

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

$$T' = \frac{dT}{dx} = \frac{1}{R}, \quad S' = \frac{dS}{dy} = \frac{R}{\gamma - 1} \frac{1}{y} \quad (8)$$

Проинтегрируем эти уравнения:

$$\begin{cases} T = \frac{x}{R} + C_T = \frac{PV}{R} + C_T \\ S = \frac{R}{\gamma - 1} \ln y + C = \frac{R}{\gamma - 1} \ln PV^\gamma + C \end{cases} \quad (9)$$

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

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - C_T)V^{\gamma-1}}{(T_0 - C_T)V_0^{\gamma-1}} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - C_T)^\gamma P^{1-\gamma}}{(T_0 - C_T)^\gamma P_0^{1-\gamma}} \quad (10)$$

Так мы получили соотношения для температуры и энтропии, опираясь на введенные 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. Используя подобные рассуждения, мы можем ввести адиабатический и изотермические потенциалы через работу с якобианами, и пользуясь законом сохранения энергии в виде первого начала термодинамики, мы можем получить и соотношение  $\delta Q = TdS$ , что позволит доказать классические равенства  $C_T = 0$  и  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ .

## 2.3 Плоскость TS

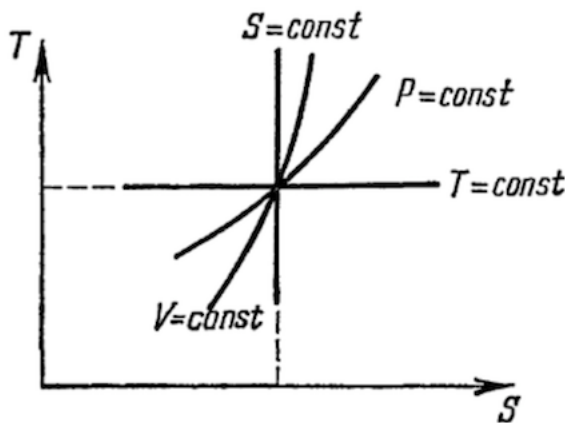


Рис. 3: Изопроцессы на плоскости  $TS$

Пользуясь первым уравнением из (9) и первым равенством из (10), мы получаем систему:

$$\begin{cases} PV = RT \\ PV^\gamma = \text{const} e^{(\gamma-1)\frac{S}{R}} \end{cases} \quad (11)$$

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

$$\begin{cases} V = \text{const} \Rightarrow T = T_1(V) e^{(\gamma-1)\frac{S}{R}} \\ P = \text{const} \Rightarrow T = T_2(P) e^{(\gamma-1)\frac{S}{\gamma R}} \end{cases} \quad (12)$$

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.