Московский физико-технический университет Факультет общей и прикладной физики

Вопрос по выбору во 2 семестре

(Общая физика: термодинамика)

Пока хз еще

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:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{1}$$

Впоследствии с помощью этого получается обобщение первого начала термодинамики в виде $TdS = dU + \delta A$ и энтропии как одной изи четырех 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 объем V из чисто логических и механических соображений. Введём также понятие условной температуры τ как некого 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).

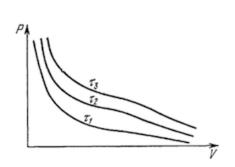


Рис. 1: Семейство изотерм с температурой τ_i

Определив mермостат 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 (usomepmy) на плоскости PV, которые не будут пересекаться, и при нормальных условиях будут приближённо иметь вид гипербол.

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

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

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

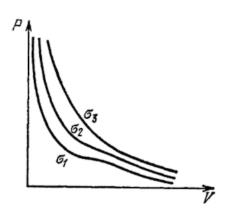


Рис. 2: Семейство адиабат с энтропией σ_i

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 введенного выше идеального газа уравнение состояния имеет вид (полученный опытным путем)

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

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

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 поподробнее.

Переход одной плоскости в другую эквивалентен следующему переходу элементарных площадей:

$$dPdV \longrightarrow \mathcal{D}d\tau d\sigma$$
 (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: $\frac{\partial(P,V)}{\partial(\tau,\sigma)}=1\Leftrightarrow \frac{\partial(T,S)}{\partial(x,y)}\frac{\partial(x,y)}{\partial(P,V)}=1\Rightarrow$

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

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

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

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

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

$$\tag{8}$$

Проинтегрируем эти уравнения:

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

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

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{PV^{\gamma}}{P_0 V_0^{\gamma}} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - C_T)V^{\gamma - 1}}{(T_0 - C_T)V_0^{\gamma - 1}} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{(T - C_T)^{\gamma} P^{1 - \gamma}}{(T_0 - C_T)^{\gamma} P_0^{1 - \gamma}}$$
(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 $R=8,31~\rm{Дж/K\cdot моль}$, получим шкалу Кельвина для температуры. Используя подобные рассуждения, мы можем ввести адиабатический и изотермические потенциалы, 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 $\gamma=\frac{C_P}{C_V}$.