

Peatükk 5

Energia ja entroopia

Keskonnale (või tema osale või kehale) rakendatud pind- ja mahujõud põhjustavad tema osade liikumist. Liikumise olemus sõltub keskkonna (või keha) omadustest. Näiteks deformatsioon, jäiga keha liikumine, vedeliku voolamine. Seeega teevad keskkonnale rakendatud jõud tööd ja keskkond omandab energiat. Nimeetatud energiale võib liituda veel muu päritoluga energiad (näiteks soojusenergia, keemiline energia jne.). Pideva keskkonna mehaanika puhul piirduakse muude energiate osas tavaliselt vaid soojusenergiaga. Summaarne energia¹ on seega

¹ I. k. *Total energy*

5.1. *Energia jäävuse seadus — termodünaamika esimene seadus*

5 - 2

põhjustatud soojusenergiast ja välisjõudude tööst. Osa sellest summaarsest energiast „kulutatatakse” kineetilise energi kujul (näiteks keskkonna deformeerimiseks või vedeliku voolamiseks). Ülejäänud osa summaarsest energiast kujutab endast vaadeldava keskkonna (kui mehaanikalise süsteemi) *sisenergiat*². Deformeeruva keha puhul võib sisenergia koosneda näiteks soojusenergiast ja deformatsioonienergiast, vedeliku voolamisel aga soojusenergiast ja viskoosse dissipatsiooniga seotud energiast.

5.1 Energia jäävuse seadus — termodünaamika esimene seadus

Paragrahvis 4.2 esitasime globaalse energia jäävuse seaduse kujul

$$\mathcal{K} + \dot{\mathcal{E}} = \mathcal{W} + \sum_{\alpha} \mathcal{U}_{\alpha}, \quad (5.1)$$

kus \mathcal{K} on kineetiline energia, \mathcal{E} – siseenergia, \mathcal{W} – välisjõudude töö (keha suhtes) ajatühikus, st., (välisjõudude) mehaanikaline võimsus ja \mathcal{U}_{α} – teiste energialiikide

² I. k. *Internal energy*. Siseenergia mõiste võttis 1851. a. kasutusele W. Thomson sõnastamiseks termodünaamika I seadust.

(soojus, elektrenergia, keemiline energia jne.) mehaanikaline ekvivalent ajaühiku kohta. Lihtsuse mõttes vaatleme edaspidi vaid soojusenergiat.

Soojuse ja mehaanikalise energia vahelise seose avastas Carnot (1824–32) ja formuleeris selgelt Joule (1843). Globaalne energia jäävuse seadus on termodünaamika tuntud kui termodünaamika esimene seadus ja ta esitatakse kujul

$$\dot{\mathcal{K}} + \dot{\mathcal{E}} = \mathcal{W} + Q, \quad (5.2)$$

kus Q on soojuse juurdevool ajaühikus, ja teda mõõdetakse samades ühikutes kui mehaanikalist võimsust \mathcal{W} , st., $\dim Q = \dim \mathcal{W} = ML^2/T^3$.

Pideva massijaotusega keskkonnas

$$\mathcal{K} = \frac{1}{2} \int_{\mathcal{V}} \rho v_p v_p dv \quad \text{ja} \quad \mathcal{E} = \int_{\mathcal{V}} \rho \varepsilon dv, \quad (5.3)$$

kus ε on siseenergia tihedus. Mehaanikaline võimsus pärineb massijõududest ja pindjõududest³ —

$$\mathcal{W} = \int_S t_{rp} v_p da_r + \int_{\mathcal{V}} \rho f_p v_p dv. \quad (5.4)$$

³nn. polarsel juhul ka massimomentidest ja pinnamomentidest

5.1. Energia jäävuse seadus — termodünaamika esimene seadus

5 - 4

Soojuse juurdevool koosneb kahest osast (i) juurdevool läbi pinna S kehasse \mathcal{V} ja

(ii) keha siseallikaist toodetud soojus, st.,

$$Q = \int_S q_p da_p + \int_{\mathcal{V}} \rho h dv, \quad (5.5)$$

kus q_p on soojuse juurdevool pinnahüki kohta ja h — keha siseallikaist toodetud soojus massihüki kohta.

Avaldame nüüd kõik valemis (5.2) olevad liikmed läbi ruumintegraalide — \checkmark

$$\dot{\mathcal{K}} = \int_{\mathcal{V}} \left[\rho a_p v_p dv + \frac{1}{2} v_p v_p \frac{D}{Dt} (\rho dv) \right], \quad (5.6)$$

$$\dot{\mathcal{E}} = \int_{\mathcal{V}} \left[\rho \dot{\varepsilon} dv + \varepsilon \frac{D}{Dt} (\rho dv) \right], \quad (5.7)$$

$$\mathcal{W} = \int_{\mathcal{V}} [t_{rp,r} v_p + t_{rp} v_{p,r} + \rho f_p v_p] dv, \quad (5.8)$$

$$Q = \int_{\mathcal{V}} (q_{p,p} + \rho h) dv. \quad (5.9)$$

Jagades kiiruse gradiendi ja pingetensori sümmeetriliseks ja kaldsümmeetriliseks osaks, st., $v_{p,r} = d_{pr} + w_{pr}$ ja $t_{pq} = t_{(pq)} + t_{[pq]}$, saame anda *globalsele energia jäävuse seadusele* kuju

$$\begin{aligned} & \int_v [\rho \dot{\varepsilon} - t_{(pr)} d_{rp} - q_{p,p} - \rho h] dv = \\ & = \int_v v_p (t_{rp,r} + \rho f_p - \rho a_p) dv - \\ & - \int_v w_{pq} t_{[pq]} dv - \int_v \left(\frac{1}{2} v_p v_p + \varepsilon \right) \frac{D}{Dt} (\rho dv). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Lokaalse energia jäävuse seaduse saame võrdusest (5.10) kui vaatleme vaid integraalialuseid avaldisi. Selgub, et p.p. olevad integraalialused avaldised on kõik nullid — esimene kujutab endast liikumishulga lokaalse tasakaalu seadust, teises $t_{[pq]} = 0$ vastavalt kineetilise momendi lokaalse tasakaalu seadusele ja kolmanda liige $D(\rho dv)/Dt = 0$ massi jäävuse seaduse põhjal. Seega, (arvestades et $t_{(pq)} = t_{pq}$)

$$\rho \dot{\varepsilon} = t_{pr} d_{pr} + q_{p,p} + \rho h. \quad (5.11)$$

Saadud diferentsiaalvõrrand väljendab *lokaalset energia jäävuse seadust* ja teda nimetatakse ka *energia lokaalse tasakaalu diferentsiaalvõrrandiks*. Kuna arvesse

5.2. Potentsiaalne energia

5 - 6

pole võetud energia jaotust elementaarlahu pinnal, siis võidakse siia lisada veel üks $q_{p,p}$ tüüpi liige. Viimases avaldises esinevat liidetavat

$$\phi = t_{pq} d_{pq} \quad (5.12)$$

nimetatakse *pinge võimsuseks*.

5.2 Potentsiaalne energia

Vaatleme juhtu, kus välisjõud f_p on statsionaarsed ja avaldatavad läbi potentsiaali

$$U(\mathbf{x}) \text{ — } f_p = -U_{,p}. \quad (5.13)$$

Seega, summaarne potentsiaalne energia

$$\mathcal{U} = \int_v \rho U dv. \quad (5.14)$$

Mahu- ja pinnamomentide puudumisel saab mehaanikalise võimsuse avaldis (5.4) nüüd kuju

$$\mathcal{W} = \int_s t_{rp} v_p da_r - \int_v \rho U_{,p} v_p dv. \quad (5.15)$$

Kuna

$$\dot{\mathcal{U}} = \frac{D}{Dt} \int_v \rho U dv = \int_v \rho \dot{U} dv = \int_v \rho U_{,p} v_p dv. \quad (5.16)$$

siis saab avaldis (5.15) omakorda kuju

$$\mathcal{W} = \int_s t_{rp} v_p da_r - \dot{\mathcal{U}} \quad (5.17)$$

ja globaalne energia jäävuse seadus (termodünaamika esimene seadus)

$$\dot{\mathcal{K}} + \dot{\mathcal{E}} + \dot{\mathcal{U}} = \int_s t_{rp} v_p da_r + Q. \quad (5.18)$$

Antud kujul väidab termodünaamika esimene seadus, et kogueenergia muutus võrdub pindjõudude võimsus pluss soojuse juurdevool ajaühikus.

Kui p.p. on null, siis

$$\mathcal{K} + \mathcal{E} + \mathcal{U} = \text{const.} \quad (5.19)$$

Selline olukord esineb kui keha on isoleeritud (st. $Q = 0$) ja pinnajõud ning kiirused on nullid või omavahel risti.

5.3. Deformatsiooni energia

5.3 Deformatsiooni energia

Vaatleme järgnevalt juhtu, kus globaalne energia jäävuse seadus on esitatud üldkujul (5.2). Eldame, et pingetensori saab jagada kahte ossa

$E\mathbf{t}$ — hüperelastne pinge, ehk pingetensori taastuv osa (pööratav); $D\mathbf{t}$ — dissi-patiivne pinge, ehk pingetensori taastumatu osa (pöördumatu). Seega

$$\mathbf{t} = E\mathbf{t} + D\mathbf{t}. \quad (5.20)$$

Hüperelastne pinge defineeritakse läbi potentsiaali $\tau(x_k, K)$, mida nimetatakse *deformatsiooni energia funktsiooniks*, järgmiselt —

$$\rho \dot{\tau} = E t_{pq} d_{pq}. \quad (5.21)$$

Asendame pingetensori avaldistest (5.20) ja (5.21) lokaalsesse energia jäävuse seadusse (5.11) ning integreerime üle ruumala —

$$\underbrace{\int_v \rho \dot{\varepsilon} dv}_{=\dot{\mathcal{E}}} = \underbrace{\int_v \rho \dot{\tau} dv}_{=\dot{\mathcal{J}}} + \underbrace{\int_v D t_{(pr)} d_{pr} dv}_{=D} + \underbrace{\int_v (q_{p,p} + \rho h) dv}_{=Q}, \quad (5.22)$$

ehk

$$\dot{\mathcal{E}} = \dot{\mathcal{J}} + \mathcal{D} + Q. \quad (5.23)$$

\mathcal{E} tähistab siin kogu siseenergiat, \mathcal{J} — kogu hüperelastse deformatsiooni energiat, \mathcal{D} — kogu dissipatiivset võimsust ja Q — soojuse võimsust (soojuse juurdevoolu ajatihikus). Viimased avaldised esitavad globaalse energia jäävuse seaduse uuel kujul — *siseenergia muutumise põhjustavaad hüperelastse deformatsiooni energia muutus, dissipatiivne võimsus ja soojuse juurdevool (soojuse võimsus)*.

Ka Piola-Kirchhoffi pseudopingetensori saab tuua sisse läbi potentsiaali τ . Kuna $j = \rho_\circ/\rho$, siis valemi (4.44) põhjal

$$t_{kl} = \frac{\rho}{\rho_\circ} T_{Kl} x_{k,K}. \quad (5.24)$$

Teisendame avaldise (5.21) p.p. —

$$E t_{kl} d_{lk} \stackrel{\bullet}{=} E t_{kl} v_{l,k} \stackrel{(5.24)}{=} \frac{\rho}{\rho_\circ} E T_{Kl} x_{k,K} v_{l,k} \stackrel{(3.212)}{=} \frac{\rho}{\rho_\circ} E T_{Kl} \frac{D x_{k,K}}{Dt}. \quad (5.25)$$

Vahetu kontroll näitab, et kui avaldada Piola-Kirchhoffi pingetensor kujul

$$E T_{Kl} = \rho_\circ \frac{\partial \tau}{\partial x_{k,K}}, \quad (5.26)$$

5.3. Deformatsiooni energia

5 - 10

siis asendades viimase võrranditesse (5.25), saame valemi (5.21). Valemite (5.24) ja (5.26) abil saab omakorda avaldada

$$E t_{kl} = \rho x_{k,K} \frac{\partial \tau}{\partial x_{l,K}}. \quad (5.27)$$

Vaatleme deformatsioonienergia erijuhthu, kus

$$\tau = \tau(j) = \tau \left(\frac{\rho_\circ}{\rho} \right). \quad (5.28)$$

Nüüid

$$E t_{kl} = \rho x_{k,K} \frac{\partial \tau}{\partial j} \frac{\partial j}{\partial x_{l,K}} = \rho x_{k,K} \frac{\partial \tau}{\partial j} j X_{K,l}. \quad (5.29)$$

Defineerides *elastse hüdrostaatilise surve*

$$\pi \equiv \pi(j) \stackrel{\text{def}}{=} -\rho_\circ \frac{\partial \tau}{\partial j}, \quad (5.30)$$

saame avaldisele (5.29) kuju

$$E t_{kl} = -\pi \delta_{kl}. \quad (5.31)$$

Kasutades (5.21) saame viimasest

$$\rho \dot{\tau} = -\pi v_{k,k}. \quad (5.32)$$

Kuna $D(dv)/Dt = v_{k,k}dv$, siis (5.22) põhjal

$$\dot{J} = - \int_v \pi \frac{D}{Dt}(dv). \quad (5.33)$$

Üldjuhul saab pingetensori jagada surveks \bar{p} (s.o. *keratensor*) ja *deviatoriks* \bar{t}_{kl}

$$t_{kl} = -\bar{p}\delta_{kl} + \bar{t}_{kl}, \quad (5.34)$$

$$\text{kus} \quad \bar{p} = -\frac{1}{3}I_t \quad \text{ja} \quad \bar{t}_{kk} = 0. \quad (5.35)$$

Pinge võimsus ϕ avaldub nüüd kujul

$$\phi = t_{kl}d_{lk} = -\bar{p}v_{k,k} + \bar{t}_{kl}d_{kl}. \quad (5.36)$$

Kui deviatorosa on null, siis $\bar{p} = \pi$ puhul näeme, et $\phi = \rho\dot{r}$

5.4. Entroopia

5.4 Entroopia

5.4.1 Entroopia mõiste

Entroopia on termodünaamiline olekufunktsioon, mis iseloomustab energia pöördumatut hajumist. Tihti defineeritakse entroopiat ka kui suurust millega mõõdetakse süsteemi korrastamatuse astet. Energia ja entroopia kontseptsioonid on termodünaamika alustalad. Termodünaamika esimene seadus — energia jäävuse seadus — sätestab, et materiaalses süsteemis muutub energia ühest vormist teise kuid ei teki juurde ega kao. Samas ei sätesta see seadus, mis vormis selline energia muutumine ehk ülekanne toimub. Näiteks ei anna termodünaamika esimene seadus informatsiooni selle kohta, kas selline ülekanne on pööratav või pöördumatu. Viimane küsimus energia ülekande pööratavusest on eriti tähtis juhtudel, kus on vaja teada energia hulka, mida on võimalik vaadeldava süsteemi puhul kasutada. *Entroopia* kontseptsioon tuuakse sisse selleks, et mõõta energia hulka, mis on pöördumatult muundunud kasutatavast vormist kasutamatusse. Viimase all tuleb mõista seda hulka energias, mida pole enam võimalik muunda (mehaanikaliseks) tööks. Näiteks, kui deformeeruvale kehale mõjub jõud, siis keha (üldjuhul) deformeerub. Viimase protsessiga kaasneb alati teatav tempera-

tuuri tõus (soojusenergia juurdekasv). Sellist soojusenergia kasvu deformeerumisprotsessis iseloomustabki entroopia.

Süsteemi summaarne entroopia:

$$H = \int_v \rho \eta dv, \quad (5.37)$$

kus η on *erientroopia* ehk *entroopia tihedus* (massiühiku kohta)⁴. Tema dimensioon $\dim(\eta) = (\text{energia})/(\text{mass} \cdot \text{temperatuur})$

5.4.2 Termodünaamiline olek

Termodünaamika üks põhieeldus väidab, et igal materjalil jaoks leidub üks ja ainult üks funktsioon, mida nimetatakse siseenergia tiheduse funktsiooniks ja mis on esitatav kujul

$$\varepsilon = \varepsilon(\eta, \nu_1, \dots, \nu_n, \mathbf{X}). \quad (5.38)$$

Erientroopia η ning mehaanikalised, keemilised, elektromagneetilised jne. parameetrid ν_α iseloomustavad süsteemi termodünaamilist käitumist. Füüsikaliselt

⁴I.k. *specific entropy or entropy density*

erineb parameeter η parameetritest ν_α vaid dimensiooni poolest — η dimensioon on seotud soojusenergia ja temperatuuriga olles sõltumatu parameetrite ν_α dimensioonist. Teisisõnu, mehaanikalised, keemilised, elektromagneetilised jt. füüsikalised parameetrid, mis on sõltumatud soojusenergiast, on ebapiisavad siseenergia tiheduse ε kirjeldamiseks.

Kuna siseenergia tiheduse funktsioon ε iseloomustab vaadeldava materjali sisenist ehitust, siis nimetatakse teda *olekufunktsiooniks*. Suurusi η ja ν_α nimetatakse *termodünaamilisteks olekumuutujateks* ning nad määravad süsteemi *termodünaamilise oleku* materiaalses punktis \mathbf{X} . Kui funktsioon ε ei sõltu materiaalsest koordinaadist \mathbf{X} , siis nimetatakse vaadeldavat keskkonda *termodünaamiliselt homogeenseks*.

Parameetrid η ja ν võivad omakorda sõltuda ajast, ja ruumikoordinaadist või liikumisest, st.

$$\eta = \eta(\mathbf{x}, t), \quad \nu = \nu(\mathbf{x}, t), \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t). \quad (5.39)$$

Gibbs (1873, 1875) pakkus võrrandile (5.38) välja järgnise interpretatsiooni. Vaatleme termodünaamiliselt homogeenset keskkonda kus $\nu_1 = \nu$ ja $\nu_\alpha = 0$, kui $\alpha > 1$. Sel juhul esitab (5.38) energiapinda kolmemõõtmelises termodünaamiliste olekumuutujate ruumis ε, ν, η . Parameetriline kõver $\varepsilon = \varepsilon(s)$, $\eta = \eta(s)$, $\nu = \nu(s)$,

✓

$s_1 \leq s \leq s_2$ on aga interpreteeritav kui *termodünaamiline trajektoor*⁵, mida mööda vaadeldav keskkond läheb ihest termodünaamilisest olekust $(\eta(s_1), \nu(s_1))$ üle teise olekusse $(\eta(s_2), \nu(s_2))$. Vastavat diagrammi kutsutakse *Gibbsi diagrammiks*. Trajektoori, kus entroopia $\eta = \text{const}$ nimetatakse *isoentroopiliseks*⁶ ja trajektoori, kus temperatuur $\vartheta = \text{const}$ *isotermiliseks*. Esitatud interpretatsioon on loomulikult tildistatav ka mittehomogeensele keskkonnale ja juhule, kus $\nu_\alpha \neq 0$, $\alpha > 1$ — kasvab vaid termodünaamiliste olekumuutujate ruumi dimensioon.

Temperatuur ϑ ja *termodünaamiline ping*e τ_α on defineeritud järgmiselt —

$$\vartheta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta} \quad \text{ja} \quad \tau_\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu_\alpha}. \quad (5.40)$$

Seega fikseeritud materiaalse punkti jaoks avaldub siseenergia tiheduse lõpmata väike muut (siseenergia diferentsiaal) kujul

$$d\varepsilon = \vartheta d\eta + \tau_\alpha d\nu_\alpha. \quad (5.41)$$

Viimane on tuntud kui *Gibbs'i võrrand* [1873].

⁵I.k. *Thermodynamic path*

⁶I.k. *isentropic*

5.4. Entroopia

Võrrandist (5.41) saab lihtsalt leida siseenergia tiheduse muutumise kiiruse fikseeritud materiaalses punktis $\mathbf{X} = \text{const}$

$$\dot{\varepsilon} = \vartheta \dot{\eta} + \tau_\alpha \dot{\nu}_\alpha. \quad (5.42)$$

Valemite (5.38), (5.39) ja (5.40) põhjal

$$\vartheta = \vartheta(\eta, \nu, \mathbf{X}) \quad \text{ja} \quad \tau_\alpha = \tau_\alpha(\eta, \nu, \mathbf{X}) \quad (5.43)$$

ning seega võib η asemel valida ϑ uueks (sõltumatuks) olekumuutujaks, st.,

$$\eta = \eta(\vartheta, \nu, \mathbf{X}), \quad \varepsilon = \varepsilon(\vartheta, \nu, \mathbf{X}) \quad (5.44)$$

ja

$$\tau_\alpha = \tau_\alpha(\vartheta, \nu, \mathbf{X}) \quad \text{ehk} \quad \nu_\alpha = \nu_\alpha(\vartheta, \nu, \mathbf{X}). \quad (5.45)$$

Võrrandeid (5.44) nimetatakse termilisteks olekuvõrranditeks⁷.

Parameetrite ν_α ja termodünaamiliste pingete τ_α interpreteerimisest.

Kui $\nu_1 = 1/\rho$ on erimaht, siis $-\tau_1$ nimetatakse *termodünaamiliseks surveks*. Kui vaadeldav keskkond on segu erinevatest ainetest ja ν_2, ν_3, \dots on komponentide kontsentratsioonid, siis pingeid τ_2, τ_3, \dots nimetatakse *keemilisteks potentsiaalideks*.

⁷I.k. *thermal equations of state*

5.4.3 Entroopia tootmine

Lokaalne entroopia tootmine

Kasutame lokaalset energia jäävuse seadust (5.11)

$$\rho \dot{\varepsilon} = t_{(pr)} d_{pr} + q_{p,p} + \rho h$$

ja Gibbs'i võrrandi järeldust (5.42)

$$\dot{\varepsilon} = \vartheta \dot{\eta} + \tau_\alpha \dot{\nu}_\alpha.$$

Kui elimineerida viimastest $\dot{\varepsilon}$ ning arvestada, et entroopia tootmine on seotud vaid pingetensori dissipatiivse osaga, saame diferentsiaalvõrrandi erientroopia η määramiseks —

$$\rho \vartheta \dot{\eta} = Dt_{(pr)} d_{pr} + q_{p,p} + \rho h - \rho \tau_\alpha \dot{\nu}_\alpha. \quad (5.46)$$

Seda nimetatakse ka *lokaalseks entroopia tootmise võrrandiks*.

5.4. Entroopia

Globaalne entroopia tootmine

Vastav võrrand saadakse kui integreerida lokaalset entroopia tootmise avaldist (5.46) (avaldades elnevalt $\rho \dot{\eta}$) üle mahu \mathcal{V} ning kasutada seoseid

$$\int_{\mathcal{V}} \rho \dot{\eta} dv = \frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}} \rho \eta dv \doteq \dot{H} \quad (5.47)$$

ja

$$\int_{\mathcal{V}} \frac{1}{\vartheta} q_{p,p} dv = \int_{\mathcal{V}} \left[\left(\frac{q_p}{\vartheta} \right)_{,p} + \frac{q_p \vartheta_{,p}}{\vartheta^2} \right] dv = \int_s \frac{q_p}{\vartheta} da_p + \int_{\mathcal{V}} \frac{q_p \vartheta_{,p}}{\vartheta^2} dv. \quad (5.48)$$

Seega, globaalne entroopia tootmise võrrand avaldub kujul

$$\dot{H} = \int_s \frac{q_p}{\vartheta} da_p + \int_{\mathcal{V}} \left(\Delta + \frac{\rho h}{\vartheta} \right) dv, \quad (5.49)$$

kus

$$\Delta = \frac{1}{\vartheta} \left[Dt_{(pr)} d_{rp} + q_p (\ln \vartheta)_{,p} - \rho \tau_\alpha \dot{\nu}_\alpha \right]. \quad (5.50)$$

Seega entroopia muutust põhjustavad: 1) entroopia juurdevool q_p/ϑ läbi keha pinda ja 2) entroopia tootmine keha sees.

5.4.4 Entroopia seadus — termodünaamika teine seadus

Termodünaamika teise seaduse klassikalised sõnastused:

1. *Clausius*: soojus ei saa iseenesest minna külmemalt kehalt soojemale;
2. *Kelvin*: protsessid, mille ainsaks tulemuseks on keha jahutamine ja selle arvelt saadav töö, pole võimalikud;
3. *Carathéodory*: iga termodünaamilise oleku ümbruses eksisteerivad nn. naaberolekud, kuid üleminek tihest naaberolekust teise pole võimalik adiaabatilise protsessi⁸ käigus.

⁸Ilma soojusvahetusetä protsess

Globaalne entroopia seadus

Eksperimentaalsete tulemuste põhjal on teada, et soojusallikatest vaba süsteem tarbib mehaanikalist tööd mitte ei tooda energiat, st., valemis (5.50) esinev suurus

$$\Delta \geq 0. \quad (5.51)$$

Seega valemite (5.49)–(5.51) põhjal

$$\dot{H} \geq \int_s \frac{q_p}{g} da_p + \int_v \frac{p^h}{g} dv, \quad (5.52)$$

Avaldis (5.52) väljendab *termodünaamika teist seadust globaalsel kujul* (globaalne entroopia seadus) — summaarse entroopia juurdekasv on suurem-võrdne läbi keha pinnal toimuva entroopia juurdevoolu ja keha siseallikaist toodetud entroopia summast.⁹

⁹Eringeni põhjal nimetatakse (5.52) Clausiuse-Duhemi võrratuseks. Tavaliselt esitatakse nimetatud võrratus siiski lokaalsel kujul.

Lokaalne entroopia seadus

Selleks et saada termodünaamika teist seadust lokaalsel kujul (lokaalne entroopia seadus), minnakse avaldises (5.52) Greeni-Gaussi teoreemi abil üle ruumintegraarile. Arvestades (5.47)

$$\int_V \left\{ \rho \dot{\eta} - \left(\frac{q_k}{\vartheta} \right)_{,k} - \frac{\rho h}{\vartheta} \right\} dv \geq 0, \quad (5.53)$$

kust globaalse võrratuse lokaliseerimise tulemusena saame

$$\rho \dot{\eta} - \left(\frac{q_k}{\vartheta} \right)_{,k} - \frac{\rho h}{\vartheta} \geq 0. \quad (5.54)$$

Viimane võrratus väljendabki *termodünaamika teist seadust lokaalsel kujul (lokaalsel entroopia seadust)*.

Elimineerime nüüd lokaalse energia jäävuse seaduse abil lokaalsest entroopia seadusest kehasisesest allikast toodetud soojuste h . Kasutades samasusi (5.48) saame võrratuse

$$\rho \left(\dot{\eta} - \frac{\dot{\varepsilon}}{\vartheta} \right) + \frac{1}{\vartheta} t_{kl} d_{kl} + \frac{1}{\vartheta^2} q_k \vartheta_{,k} \geq 0. \quad (5.55)$$

See võrratus väljendab samuti lokaalset entroopia seadust ning on tuntud *Clausius-Duhemi võrratusena*.

5.4. Entroopia

5 - 22

Võrratusele (5.55) saab anda alternatiivse kuju, tuues sisse *Helmholtzi vaba energia tiheduse*

$$\psi = \varepsilon - \vartheta \eta. \quad (5.56)$$

Funktsioon ψ väljendab seda osa sisenergiast, mis on võimeline tegema mehhaanikalist tööd. Avaldades nüüd avaldisest (5.56) sisenergia tiheduse ε , saame anda võrratusele (5.55) kuju

$$-\rho \left(\dot{\psi} + \eta \dot{\vartheta} \right) + t_{kl} d_{kl} + \frac{1}{\vartheta} q_k \vartheta_{,k} \geq 0. \quad (5.57)$$

Võrratused (5.55) ja (5.57) peavad kehtima kõikide termomehaanikaliste protsesside puhul.

Materiaalsetes (Lagrange'i) koordinaatides saab Clausius-Duhemi võrratus (5.57) kuju

$$-\rho_0 \left(\dot{\psi} + \eta \dot{\vartheta} \right) + \frac{1}{2} T_{KL} \dot{C}_{KL} + \frac{1}{\vartheta} Q_K \vartheta_{,K} \geq 0. \quad (5.58)$$

Viimase tuletamise puhul on arvestatud, et

$$t_{kl} d_{kl} = \frac{\rho}{2\rho_0} T_{KL} \dot{C}_{KL} \quad \text{ja} \quad q_k \vartheta_{,k} = \frac{\rho}{\rho_0} Q_K \vartheta_{,K}. \quad (5.59)$$