

Peatükk 5

Energia ja entroopia

Keskkonnale (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. Seega teevad keskkonnale rakendatud jõud tööd ja keskkond omandab energiat. Nimetatud energiale võib liituda veel muu päritoluga energiad (näiteks soojusenergia, keemiline energia jne.).

5 - 2

Pideva keskkonna mehaanika puhul piirdatakse muude energiatega osas tavaliselt vaid soojusenergiaga. Seega, me eeldame edaspidises, et summaarne energia¹ on põhjustatud soojusenergiast ja välisjõudude tööst. Osa sellest summaarsest energiast „kulutatakse” kineetilise energi kujul (näiteks keskkonna deformatsiooniks või vedeliku voolamiseks). Ülejäänud osa summaarsest energiast kujutab endast vaadeldava keskkonna (kui mehaanikalise süsteemi) *siseneergiat*². Deformeeruva keha puhul võib siseneenergia koosneda näiteks soojusenergiast ja deformatsioonenergiast, vedeliku voolamisel aga soojusenergiast ja viskoosse dissipationiga seotud energiast.

¹I. k. *Total energy*

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

5.1 Energia jäävuse seadus — termodünaamika esimene seadus

Paragrahvis 4.2 esitasime globaalse energia jäävuse seaduse kujul

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

kus \mathcal{K} on kineetiline energia, \mathcal{E} – siseenergia, \mathcal{W} – välisjõudude töö (keha suhtes) ajaihikus, st., (välisjõudude) mehaanikaline võimsus ja \mathcal{M}_{α} – teiste energialiikide (soojus, elektrenergia, keemiline energia jne.) mehaanikaline ekvivalent ajaihiku 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 ajaihikus, ja teda mõõdetakse samades ühikutes kui mehaanikalist võimsust \mathcal{W} , st., $\dim Q = \dim \mathcal{W} = ML^2/T^3$.

5.1. Energia jäävuse seadus — termodünaamika esimene seadus

5 - 4

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 pindjõududest ja massijõududest³ —

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

Soojuse juurdevool koosneb kahest osast (i) juurdevool läbi pinnast S kehasse \mathcal{V} ja (ii) keha sisallikaist 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 pinnaihiku kohta ja h — keha sisallikaist toodetud soojus massiühiku kohta.

Avaldame nüüd kõik valemis (5.2) olevad liikmed läbi ruumintegraalide (arvestades, et massi jäävuse tõttu on $\frac{D}{Dt}(\rho dv) = 0$):

✓

³m. polaarssel juhul ka pinnamomentidest ja massimomentidest

$$\dot{K} = \int_v \rho a_p v_p dv, \quad \dot{E} = \int_v \rho \dot{e} dv. \quad (5.6)$$

$$\mathcal{W} = \int_v \underbrace{[t_{rp,r} v_p + t_{rp} v_{p,r}]}_{(t_{rp} v_p)_r} + \rho f_p v_p dv, \quad \mathcal{Q} = \int_v (q_{p,p} + \rho h) dv. \quad (5.7)$$

Arvestades viimaseid valemmeid saame anda *globaalsele energia jäävuse seadusele* kuju

$$\int_v [\rho \dot{e} - t_{pr} d_{rp} - q_{p,p} - \rho h] dv = \int_v v_p (t_{rp,r} + \rho f_p - \rho a_p) dv \quad (5.8)$$

Lokaalse energia jäävuse seaduse saame võrdusest (5.8) kui vaatleme vaid integraalaluseid avaldisi. Selgub, et p.p. olev integraalilume avaldis kujutab endast liikumishulga lokaalse tasakaalu seadust ja on seega võrdne nulliga. Seega peab ka v.p. oleva integraali alune avaldis võrduma nulliga ning

$$\rho \dot{e} = t_{pr} d_{pr} + q_{p,p} + \rho h. \quad (5.9)$$

Saadud diferentsiaalvõrrand väljendab *lokalset energia jäävuse seadust* ja teda nimetatakse ka *energia lokaalse tasakaalu diferentsiaalvõrrandiks*. Kuna arvesse pole võetud energia jaotust elementaarlahu pinnal, siis võidakse siia lisada veel üks $q_{p,p}$ tüüpi liige.

5.2. Potentsiaalne energia

5 - 6

Viimases avaldises esinevat liidetavat

$$\phi = t_{pq} d_{pq} \quad (5.10)$$

nimetatakse *pinge võimsuseks*.

5.2 Potentsiaalne energia

Vaatleme juhtu, kus välisjõud f_p on stationaarsed ja avaldatavad läbi potentsiaali $U(\mathbf{x})$ —

$$f_p = -U_{,p}. \quad (5.11)$$

Seega, summaarne potentsiaalne energia

$$\mathcal{U} = \int_v \rho U dv \quad (5.12)$$

ja mehaanikalise võimsuse avaldis (5.4) saab nüüd kuju

$$\mathcal{W} = \int_s t_{rp} v_p da_r - \int_v \rho U_{,p} v_p dv. \quad (5.13)$$

Kuna

$$\dot{\mathcal{U}} = \frac{D}{Dt} \int_v \rho U dv = \int_v \rho \dot{U} dv = \int_v \rho U_{,p} v_p dv. \quad (5.14)$$

siis saab avaldis (5.13) omakorda kujul

$$\mathcal{W} = \int_s t_{rp} v_p da_r - \dot{\mathcal{U}} \quad (5.15)$$

ja globaalne energia jäävuse seadus ehk termodünaamika esimene seadus on esitatav kujul

$$\mathcal{K} + \dot{\mathcal{E}} + \dot{\mathcal{U}} = \int_s t_{rp} v_p da_r + Q. \quad (5.16)$$

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

Kui viimases võrrandis on p.p. null, siis

$$\mathcal{K} + \mathcal{E} + \mathcal{U} = const. \quad (5.17)$$

Selline olukord esineb kui keha on termiliselt 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 t_{kl} saab jagada kahte ossa

$E t_{kl}$ — hüperelastne pinge, ehk pingetensori taastuv osa (pööratav); $D t_{kl}$ — dissipatiivne pinge, ehk pingetensori taastumatu osa (pöördumatu). Seega

$$t_{kl} = E t_{kl} + D t_{kl} \quad (5.18)$$

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

$$\rho \dot{\tau} = E t_{pq} d_{pq}. \quad (5.19)$$

Asendame pingetensori avaldistest (5.18) ja (5.19) lokaalsesse energia jäävuse seadusse (5.9) ning integreerime üle ruumala —

$$\underbrace{\int_v \rho \dot{\epsilon} dv}_{=\dot{\mathcal{E}}} = \underbrace{\int_v \rho \dot{\tau} dv}_{=\dot{\mathcal{T}}} + \underbrace{\int_v D t_{pq} d_{pq} dv}_{=\dot{\mathcal{D}}} + \underbrace{\int_v (q_{p,p} + \rho h) dv}_{=\dot{\mathcal{Q}}}, \quad (5.20)$$

ehk

$$\dot{\mathcal{E}} = \dot{\mathcal{J}} + \mathcal{D} + \mathcal{Q}. \quad (5.21)$$

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

Ka Piola-Kirchhoffi pseudopingetensori saab tuua sisse läbi potentsiaali τ . Kuna $j = \rho_0/\rho$, siis valemi (4.44) põhjal

$$t_{kl} = \frac{\rho}{\rho_0} T^{Kl} x_{k,K}. \quad (5.22)$$

Teisendame avaldise (5.19) p.p. —

$$E t_{kl} d_{lk} \stackrel{\bullet}{=} E t_{kl} v_{l,k} \stackrel{(5.22)}{=} \frac{\rho}{\rho_0} E T^{Kl} x_{k,K} v_{l,k} \stackrel{(3.214)}{=} \frac{\rho}{\rho_0} E T^{Kl} \frac{D x_{k,K}}{Dt}. \quad (5.23)$$

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

$$E T^{Kl} = \rho_0 \frac{\partial \tau}{\partial x_{k,K}}, \quad (5.24)$$

5.3. Deformatsiooni energia

5 - 10

siis asendades viimase võrranditesse (5.23), saame valemi (5.19). Valemite (5.22) ja (5.24) abil saab omakorda avaldada

$$E t_{kl} = \rho x_{k,K} \frac{\partial \tau}{\partial x_{l,K}}. \quad (5.25)$$

Vaatleme deformatsioonienergia erijuhtu, kus

$$\tau = \tau(j) = \tau \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right). \quad (5.26)$$

Nüüid

$$E t_{kl} = \rho x_{k,K} \frac{\partial \tau}{\partial j} \frac{\partial j}{\partial x_{l,K}} = \rho x_{k,K} \frac{\partial \tau}{\partial j} j X_{K,l} = \rho_0 \frac{\partial \tau}{\partial j} \delta_{kl}. \quad (5.27)$$

Defineerides *elastse hüdrostaatilise surve*

$$\pi \equiv \pi(j) \stackrel{\text{def}}{=} -\rho_0 \frac{\partial \tau}{\partial j}, \quad (5.28)$$

saame avaldisele (5.27) kuju

$$E t_{kl} = -\pi \delta_{kl}. \quad (5.29)$$

‡

Kasutades (5.19) saame viimasest

$$\rho\dot{\tau} = -\pi v_{k,k}. \quad (5.30)$$

Kuna $D(dv)/Dt = v_{k,k}dv$, siis (5.20) põhjal

$$\dot{\mathcal{J}} = - \int_v \pi \frac{D}{Dt}(dv). \quad (5.31)$$

Üldjuhul saab pingetensori jagada hüdrostaatiliseks surveks \bar{p} (mis kujutab endast nn. *keratensorit*) ja *deviatoriks* \bar{t}_{kl} —

$$t_{kl} = \bar{p}\delta_{kl} + \bar{t}_{kl}, \quad (5.32)$$

kus

$$\bar{p} = \frac{1}{3}I_{\tau} \quad \text{ja} \quad \bar{t}_{kk} = 0. \quad (5.33)$$

Pinge võimsus ϕ avaldub nüüd kujul

$$\phi = t_{kl}d_{lr} = \bar{p}v_{k,k} + \bar{t}_{kl}d_{kl}. \quad (5.34)$$

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

Märkus: valemite (5.28)–(5.34) puhul on võimalik defineerida π ja \bar{p} ka vastupidise määriga.

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 tilekanne toimub. Näiteks ei anna termodünaamika esimene seadus informatsiooni selle kohta, kas selline tilekanne on pööratav või pöördumatu. Viimane küsimus energia tilekande 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 muundada (mehaanikaliseks) tööks. Näiteks, kui deformeeruvale kehale mõjub jõud, siis keha (üldjuhul) deformeerub. Tekkivatest deformatsioonidest osa on

elastsed (taastuvad) kuid osa jäävad (taastumatud) Deformeerumisprotsessiga kaasneb alati teatav temperatuuri tõus (soojusenergia juurdekasv). Sellist soojusenergia kasvu ja jäävate deformatsioonide teket deformeerumisprotsessis iseloomustabki entroopia. Süsteemi summaarne entroopia:

$$H = \int_v p \eta dv, \quad (5.35)$$

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

⁴Ik. *specific entropy or entropy density*

5.4.2 Termodünaamiline olek

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

$$\varepsilon = \varepsilon(\eta, \nu_1, \dots, \nu_n, \mathbf{X}). \quad (5.36)$$

Erientroopia η ning mehaanikalised, keemilised, elektromagneetilised jne. parameetrid ν_α iseloomustavad süsteemi termodünaamilist käitumist. Füüsikaliselt 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 sisetulist 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 materiaalselt koordinaadist \mathbf{X} , siis nimetatakse vaadeldavat keskkonda *termodünaamiliselt homogeenseks*.

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

$$\eta = \eta(\mathbf{x}, t), \quad \nu = \nu(\mathbf{x}, t), \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t). \quad (5.37)$$

Gibbs (1873, 1875) pakkus võrrandile (5.36) välja järgmise interpretatsiooni. Vaatleme termodünaamiliselt homogeenet keskkonda kus $\nu_1 = \nu$ ja $\nu_\alpha = 0$, kui $\alpha > 1$. Sel juhul esitab (5.36) energiapinda kolmemõõtmelises termodünaamiliste olekumuutujate ruumis ε, ν, η . Parameetiline kõver $\varepsilon = \varepsilon(s)$, $\eta = \eta(s)$, $\nu = \nu(s)$, $s_1 \leq s \leq s_2$ on aga interpreteeritav kui *termodünaamiline trajektoria*⁵, mida mööda vaadeldav keskkond läheb ilhest termodünaamilisest olekust ($\eta(s_1), \nu(s_1)$) üle teise olekusse ($\eta(s_2), \nu(s_2)$). Vastavat diagrammi kutsutakse *Gibbsi diagrammiks*. Trajektoori, kus erientroopia $\eta = \text{const}$ nimetatakse *isoentroopiliseks*⁶ ja trajektoori, kus temperatuur $\vartheta = \text{const}$ *isotermiliseks*. Esitatud interpretatsioon on loomulikult üldistatav ka mittehomogeensele keskkonnale ja juhule, kus $\nu_\alpha \neq 0$, $\alpha > 1$ — kasvab vaid termodünaamiliste olekumuutujate ruumi dimensioon.

⁵I. k. *Thermodynamic path*

⁶I. k. *isentropic*

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

$$\vartheta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta} \quad \text{ja} \quad \tau_\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu_\alpha}. \quad (5.38)$$

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

$$d\varepsilon = \vartheta d\eta + \tau_\alpha d\nu_\alpha. \quad (5.39)$$

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

Võrrandist (5.39) saab lihtsalt leida siseenergia tiheduse muutumise kiiruse fikseeritud materiaalses punktis $\mathbf{X} = \text{const}$

$$\dot{\varepsilon} = \vartheta \dot{\eta} + \tau_\alpha \dot{\nu}_\alpha. \quad (5.40)$$

Valemite (5.36), (5.37) ja (5.38) põhjal

$$\vartheta = \vartheta(\eta, \nu, \mathbf{X}) \quad \text{ja} \quad \tau_\alpha = \tau_\alpha(\eta, \nu, \mathbf{X}) \quad (5.41)$$

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

$$\eta = \eta(\vartheta, \boldsymbol{\nu}, \mathbf{X}), \quad \varepsilon = \varepsilon(\vartheta, \boldsymbol{\nu}, \mathbf{X}) \quad (5.42)$$

ja

$$\tau_\alpha = \tau_\alpha(\vartheta, \boldsymbol{\nu}, \mathbf{X}) \quad \text{ehk} \quad \nu_\alpha = \nu_\alpha(\vartheta, \boldsymbol{\nu}, \mathbf{X}). \quad (5.43)$$

Võrrandeid (5.42) nimetatakse terministeks 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*.

⁷Lk. *thermal equations of state*

5.4.3 Entroopia tootmine

Lokaalne entroopia tootmine

Kasutame lokaalset energia jäävuse seadust (5.9)

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

ja Gibbs'i võrrandi järeldust (5.40)

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

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

$$\rho \vartheta \dot{\eta} = D t_{pr} d_{pr} + q_{p,p} + \rho h - \rho \tau_\alpha \dot{\nu}_\alpha. \quad (5.44)$$

Seda nimetatakse ka *lokaalseks entroopia tootmise võrrandiks*.

Globaalne entroopia tootmine

Vastav võrrand saadakse kui integreerida lokaalset entroopia tootmise avaldist (5.44) (avaldades elnevalt $\rho\eta$) üle mahu \mathcal{V} ning kasutada seoseid

$$\int_{\mathcal{V}} \rho\eta d\nu = \frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}} \rho\eta d\nu \doteq \dot{H} \quad (5.45)$$

ja

$$\int_{\mathcal{V}} \frac{1}{\vartheta} q_{p,p} d\nu = \int_{\mathcal{V}} \left[\left(\frac{q_p}{\vartheta} \right)_{,p} + \frac{q_p \vartheta_{,p}}{\vartheta^2} \right] d\nu = \int_s \frac{q_p}{\vartheta} da_p + \int_{\mathcal{V}} \frac{q_p \vartheta_{,p}}{\vartheta^2} d\nu. \quad (5.46)$$

Seega, globaalne entroopia tootmise võrrand avaldub kujul

$$\dot{H} = \int_s \frac{q_p}{\vartheta} da_p + \int_{\mathcal{V}} \left(\Delta + \frac{\rho h}{\vartheta} \right) d\nu, \quad (5.47)$$

kus

$$\Delta = \frac{1}{\vartheta} \left[D t_{p^r} d_{r,p} + q_p (\ln \vartheta)_{,p} - \rho T_{\alpha} v_{\alpha} \right]. \quad (5.48)$$

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

5.4. Entroopia

5.4.4 Entroopia seadus — termodünaamika teine seadus

Termodünaamika teise seaduse klassikalised sõnastused:

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

⁸Ilma soojusvahetuseta protsess

Globaalne entroopia seadus

Ekspriimentaalsete tulemuste põhjal on teada, et soojusallikatest vaba süsteem tarbib mehaanikalist tööd mitte ei tooda energiat, st., valemis (5.48) esinev suurus

$$\Delta \geq 0. \quad (5.49)$$

Seega valemite (5.47)–(5.49) põhjal

$$\dot{H} \geq \int_s \frac{q_p}{\vartheta} da_p + \int_V \frac{\rho h}{\vartheta} dv, \quad (5.50)$$

Avaldis (5.50) väljendab *termodünaamika teist seadust globaalsel kujul* (globaalne entroopia seadus) — summaarse entroopia juurdekasv on suurem-võrdne läbi keha pinna toimuva entroopia juurdevoolu ja keha siseallikaist toodetud entroopia summast.⁹

⁹Eringeni põhjal nimetatakse (5.50) Clausiuse-Duhemi võrratuseks. Tavaliselt esitatakse nimetatud võrratus siiski lokaalsel kujul.

5.4. Entroopia

Lokaalne entroopia seadus

Selleks et saada termodünaamika teist seadust lokaalsel kujul (lokaalne entroopia seadus), minnakse avaldises (5.50) Greeni-Gaussi teoreemi abil üle ruumintegraalile. Arvestades (5.45)

$$\int_V \left\{ \rho \dot{\eta} - \left(\frac{q_k}{\vartheta} \right)_{,k} - \frac{\rho h}{\vartheta} \right\} dv \geq 0, \quad (5.51)$$

kust globaalse võrratuse lokaliseerimise tulemusena saame

$$\rho \dot{\eta} - \left(\frac{q_k}{\vartheta} \right)_{,k} - \frac{\rho h}{\vartheta} \geq 0. \quad (5.52)$$

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

Ellimineerime nüüd lokaalse energia jäävuse seaduse abil lokaalsest entroopia seadusest kehasisese allikast toodetud soojuse h . Kasutades samasusi (5.46) saame võrratuse

$$\rho \left(\dot{\eta} - \frac{\dot{\varepsilon}}{\vartheta} \right) + \frac{1}{\vartheta} t_{kl} d_{kl} + \frac{1}{\vartheta^2} q_k \vartheta_{,k} \geq 0. \quad (5.53)$$

See võrratus väljendab samuti lokaalsel entroopia seadust ning on tuntud *Clausiuse-Duhemi võrratuse*na.

Võrratusele (5.53) saab anda alternatiivse kuju, tuues sisse *Helmholtzi vaba energia tiheduse*

$$\psi = \varepsilon - \vartheta\eta. \quad (5.54)$$

Funktsioon ψ väljendab seda osa siseenergiast, mis on võimeline tegema mehaanikalist tööd. Avaldades nüüd avaldisest (5.54) siseenergia tiheduse ε , saame anda võrratusele (5.53) kuju

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

Võrratused (5.53) ja (5.55) peavad kehtima kõikide termomehaanikaliste protsesside puhul.

Materiaalsetes (Lagrange'i) koordinaatides saab Clausiuse-Duhemi võrratus (5.55) kuju

$$-\rho_0 \left(\dot{\psi} + \eta\dot{\vartheta} \right) + \frac{1}{2}T_{KL}\dot{C}_{KL} + \frac{1}{\vartheta}Q^K\vartheta_{,K} \geq 0. \quad (5.56)$$

Viimase tuletamise puhul on arvestatud, et

$$t_{kl}d_{kl} = \frac{\rho}{2\rho_0}T_{KL}\dot{C}_{KL} \quad \text{ja} \quad q_k\vartheta_{,k} = \frac{\rho}{\rho_0}Q^K\vartheta_{,K}. \quad (5.57)$$