

**МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ ЭНТРОПИИ
ПРИ ОСЛАБЛЕННЫХ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯХ
ОБ ОСУЩЕСТВИМЫХ ПРОЦЕССАХ**

Я. А. Каменярж, Л. И. Седов

(Москва)

В моделях сплошных сред с усложненными свойствами возможны пространства состояний, в которых не всякие два состояния можно соединить обратимым процессом. Кроме того, возможны состояния, из которых вообще нельзя (в рамках некоторой модели) вернуться в исходное состояние, т. е. осуществить циклический процесс. Примером могут служить некоторые модели упрочняющихся пластических тел, в которых поверхность нагружения, вообще говоря, не может быть возвращена к начальной форме и положению; соответствующие параметры состояния, описывающие поверхность нагружения, не могут вновь одновременно принять первоначальные значения. Другим примером являются модели наследственных сред, в которых состояние задается всей историей тензора деформаций.

В случае, когда любые два состояния могут быть соединены процессом (и поэтому осуществимы замкнутые процессы), количественная макроскопическая формулировка второго начала термодинамики имеет вид [1]

$$(1) \quad \int \frac{Q^e}{T} dt \leq 0$$

(для однородных по телу процессов) или

$$(2) \quad \int dt \int_V \left(\rho \frac{q^e}{T} - \operatorname{div} \frac{\mathbf{q}}{T} \right) dV \leq 0$$

(для неоднородных процессов). Здесь интегрирование по времени t производится в течение любого процесса, начинающегося и оканчивающегося в одном и том же состоянии; Q^e — скорость притока тепла к телу, q^e — плотность скорости массового притока тепла, \mathbf{q} — вектор потока тепла, T — абсолютная температура, ρ — плотность тела, V — занимаемая им область. Если любые два состояния могут быть соединены обратимыми процессами, то с помощью этих процессов вводится энтропия и доказывается [1], что формулировка (1) эквивалентна утверждению: существует функция состояния S (называемая энтропией), такая, что в любом процессе

$$dS = d_e S + d_i S, \quad d_e S = dQ^e/T, \quad d_i S \geq 0$$

Соответствующие рассуждения непосредственно не применимы при отсутствии обратимых процессов, а в случае, когда не всякие два состояния

можно соединить процессом, необходимо изменить и сами формулировки (1), (2).

Прежде всего, заменим (1), (2) формулировкой, эквивалентной им при обычных предположениях об осуществимых процессах, но не содержащей упоминания о циклических процессах.

Обозначим для краткости процесс, начинающийся в момент t_1 в состоянии A и оканчивающийся в момент t_2 в состоянии B , через π_{AB} ; в частности, циклический процесс — π_{AA} . Величину

$$\int_{t_1}^{t_2} dt \int_V \left(\rho \frac{q}{T} - \operatorname{div} \frac{\mathbf{q}}{T} \right) dV$$

где все величины указаны для процесса π_{AB} , обозначим $J(\pi_{AB})$. Процесс π_{AC} , заключающийся в последовательном проведении процессов π_{AB} и π_{BC} , обозначим $\pi_{AB\pi_{BC}}$.

В этих обозначениях формулировки (1), (2) принимают вид: для любого π_{AA}

$$(3) \quad J(\pi_{AA}) \leq 0$$

Если любые два состояния могут быть соединены процессом, формулировка (3) эквивалентна условию: для любых двух состояний A, B

$$(4) \quad \sup_{\pi_{AB}} J(\pi_{AB}) < +\infty$$

(верхняя грань берется по всем процессам π_{AB}).

Действительно, в силу (3)

$$J(\pi_{AB\pi'_{BA}}) = J(\pi_{AB}) + J(\pi'_{BA}) \leq 0$$

откуда при фиксированном π'_{BA} следует (4). Наоборот, из (4) следует (3), так как при наличии процесса π'_{AA} с $J(\pi'_{AA}) = \alpha > 0$ оказалось бы

$$\sup_{\pi_{AA}} J(\pi_{AA}) = +\infty$$

(достаточно рассмотреть многократное повторение процесса π'_{AA}).

Количественная макроскопическая формулировка второго начала термодинамики (4) применима и для моделей, в рамках которых не всякие два состояния можно соединить процессом. Выполнение требования (4) можно рассматривать как необходимое условие возможности расширить эту модель так, что станут осуществимы процессы, соединяющие любые два состояния, и выполнено второе начало термодинамики в обычной формулировке (1), (2). Такое расширение модели всегда должно быть возможно; например, для моделей твердых пластически деформирующихся тел или тел с наследственностью достаточно учесть плавление.

В дальнейшем примем следующее ослабленное предположение об осуществимых процессах: в пространстве состояний имеется состояние $*$, такое, что для всякого состояния P осуществим процесс π_{*P} .

В этом случае условие (4) эквивалентно утверждению: существует энтропия — функция состояния S , такая, что для любого процесса π_{AB}

$$(5) \quad S(B) - S(A) \geq J(\pi_{AB})$$

Из (5), очевидно, следует (4). Наоборот, положим

$$S(P) = S_*(P) = \sup_{\pi_{*P}} J(\pi_{*P})$$

Тогда для процесса $\pi_{*B} = \pi_{*A}\pi_{AB}$

$$S_*(B) \geq J(\pi_{*B}) = J(\pi_{*A}) + J(\pi_{AB})$$

при любом π_{*A} и, следовательно, выполнено (5).

Вообще говоря, возможны и отличные от S_* выражения для энтропии S .

Пример произвола в выборе энтропии. Пусть для термоупругопластического тела плотность внутренней энергии U и напряжения p^{ij} выражаются через упругие деформации ε_{ij}^e и температуру T , как в соответствующей упругой модели

$$U = U_e(\varepsilon_{ij}^e, T), \quad p^{ij} = p_e^{ij}(\varepsilon_{ij}^e, T)$$

поверхность нагружения задается условием Мизеса

$$f = 1/2 p'^{ij} p'_{ij} - k^2(T, \chi) = 0 \quad (p'_{ij} = p_{ij} - 1/3 p_k^k g_{ij})$$

определяющие соотношения для пластических деформаций ε_{ij}^p и параметра упрочнения χ имеют вид

$$\chi \cdot = p'^{ij} \varepsilon_{ij}^p, \quad \varepsilon_{ij}^p = \begin{cases} h \frac{\partial f}{\partial p'^{ij}} f \cdot, & \text{если } f = 0, f \cdot > 0 \\ 0 & \text{в противном случае} \end{cases}$$

$$\left(f \cdot = \frac{\partial f}{\partial p'^{ij}} p'^{ij} + \frac{\partial f}{\partial T} T \cdot \right)$$

В предположении, что массовая плотность энтропии s зависит от параметров состояния $\varepsilon_{ij}^e, T, \chi$, при обычных предположениях о q неравенство (5) для энтропии

$$Ts \cdot \geq \frac{q \cdot}{T} - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \frac{q}{T}$$

эквивалентно условиям

$$(6) \quad \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}^e} - \frac{1}{\rho} p^{ij} - T \frac{\partial s}{\partial \varepsilon_{ij}^e} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial T} - T \frac{\partial s}{\partial T} = 0$$

$$\left(\frac{1}{\rho} p^{ij} + T \frac{\partial s}{\partial \chi} p^{ij} \right) \varepsilon_{ij}^p \geq 0$$

Чтобы удовлетворить (6), достаточно в качестве s взять плотность энтропии соответствующей упругой модели $s = s_e(\varepsilon_{ij}^e, T)$. Однако кроме нее можно использовать и любую функцию

$$s = s_e(\varepsilon_{ij}^e, T) + s_1(\chi), \quad \frac{ds_1}{d\chi} \geq 0$$

Действительно, условия (6) по-прежнему выполнены (последнее из них — благодаря неравенству $p'^{ij} \varepsilon_{ij}^p \geq 0$, следующему из определяющих соотношений).

Как показывает этот пример, в моделях сред с усложненными свойствами энтропия может быть определена не с точностью до аддитивной постоянной, а с бóльшим произволом.

Для единственности энтропии (с точностью до аддитивной постоянной) достаточно, чтобы для любого состояния P были осуществимы последовательности процессов $\{\pi_{*P}^{(n)}\}, \{\pi_{P*}^{(n)}\}$, такие, что

$$(7) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} J(\pi_{*P}^{(n)}) + \lim_{n \rightarrow \infty} J(\pi_{P*}^{(n)}) = 0$$

Действительно, тогда в силу неравенства (5)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} J(\pi_{*P}^{(n)}) \leq S(P) - S(*) \leq - \lim_{n \rightarrow \infty} J(\pi_{P*}^{(n)}) = \lim_{n \rightarrow \infty} J(\pi_{*P}^{(n)})$$

$$S(P) = S(*) + \lim_{n \rightarrow \infty} J(\pi_{*P}^{(n)})$$

где предел не зависит от выбора последовательности $\{\pi_{*P}^{(n)}\}$ в (7).

Условие (7) выполнено во многих моделях сплошных сред для последовательностей, получающихся замедлением некоторых процессов π_{*P} , π_{P*} . Такие последовательности обычно заменяются «бесконечно медленными обратимыми процессами».

Рассмотренная схема введения энтропии применима и при некоторых других предположениях об осуществимых процессах. Например, в предположении об осуществимости процессов π_{P*} (а не π_{*P}) можно принять

$$S(P) = S^*(P) = - \sup_{\pi_{P*}} J(\pi_{P*})$$

Можно также вместо π_{*P} рассматривать процессы лишь приближающиеся в некотором смысле к состоянию P . В частности, так можно ввести энтропию для сред с затухающей памятью [2], не используя при этом предположение о поведении среды при замедлении процесса.

В работе частично использованы материалы доклада авторов на IV Всесоюзном съезде по теоретической и прикладной механике.

Поступила 5 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Седов Л. И. Механика сплошной среды, т. 1. М., «Наука», 1973.
2. Дэй У. А. Термодинамика простых сред с памятью. М., «Мир», 1974.