

Глава 6. ТЕРМОДИНАМИКА СПЛОШНЫХ СРЕД

Термодинамика – раздел науки, рассматривающей изменения внутренней энергии под действием тепла, деформации и электромагнитного поля.

§1. Основные положения термодинамики

Как уже отмечалось в §2 гл. 2, в механике сплошной среды материальная точка (а точнее, ассоциированная с ней малая материальная частица объемом $\delta V = O((\delta x)^3)$, где $\delta x \ll L$) рассматривается как термодинамическая система, т.к. с точки зрения молекулярной физики она содержит огромное число молекул. Состояние материальной точки как термодинамической системы описывается достаточно небольшим и обозримым набором параметров состояния (state parameters), таких как: плотность, внутренняя энергия и ее составляющие (упругая, тепловая, колебательная и т.д.), температура, тензора деформации, скоростей деформации и напряжения, энтропия, концентрации компонент и фаз, вектора намагниченности и электрической поляризации, плотность дислокаций и т.д.. Эти параметры состояния, которые могут быть скалярами, векторами, тензорами, в процессе меняются, и их набор из ν величин для единообразия обозначим через матрицу-строку

$$(\mu^{(\alpha)}) = (\mu^{(1)}, \mu^{(2)}, \dots, \mu^{(\nu)}). \quad (6.1.1)$$

Все эти параметры состояния являются непрерывными и дифференцируемыми функциями координат и времени:

$$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\alpha)}(\mathbf{x}, t) \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \nu). \quad (6.1.2)$$

за исключением, быть может, отдельных поверхностей, линий или точек, которые должны рассматриваться отдельно в соответствии с §9 гл. 5.

Кроме переменных параметров состояния для характеристики вещества следует иметь постоянные величины, скалярные, векторные или тензорные, определяющие физические свойства вещества, которые проявляются в рассматриваемом процессе, например, коэффициенты вязкости, теплопроводности, диффузии, сжимаемости, упругости, прочности, электрической и магнитной поляризации и т.д.. Набор этих ω постоянных физических характеристик вещества для единообразия обозначим через матрицу-строку:

$$(k^{(\beta)}) = (k^{(1)}, k^{(2)}, \dots, k^{(\omega)}). \quad (6.1.3)$$

Заметим, что, если какая-либо физическая характеристика вещества зависит от параметров состояния (например, коэффициенты вязкости, теплопроводности, диффузии, теплоемкости, сжимаемости, модули упругости, характеристики прочности и электромагнитные характеристики могут зависеть от температуры, давления, концентраций компонент и других параметров), то под $k^{(\beta)}$ будут пониматься константы, входящие в соответствующие функциональные зависимости.

Например, вязкость жидкости или газа зависит от температуры по степенному закону

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^k, \quad (6.1.4)$$

где константами $k^{(\beta)}$ ($\beta = 1, 2, 3$) являются μ_0 , T_0 , и k . Причем для жидкостей степенной показатель k почти всегда является отрицательной величиной ($k < 0$, вязкость уменьшается с ростом температуры) и варьируется от -1 до -4 , а для газов k всегда положительная величина ($k > 0$, вязкость увеличивается с ростом температуры) и варьируется от $0,8$ до $1,2$.

Аналогично задаются зависимости для коэффициентов теплопроводности и диффузии.

Чем сложнее исследуемые системы и процесс, чем более детально требуется ее исследовать, тем большее количество параметров состояния $\mu^{(\alpha)}$, физических постоянных $k^{(\beta)}$, а, следовательно, и большее количество уравнений приходится привлекать. Выбор и фиксирование системы параметров состояния ($\mu^{(1)}, \mu^{(2)}, \dots, \mu^{(v)}$) и физических постоянных ($k^{(1)}, k^{(2)}, \dots, k^{(w)}$) является очень важным этапом в определении конкретной замкнутой математической системы уравнений (математической модели), предназначенной для описания заданной реальной среды в определенных условиях.

Например, для описания движения разреженных газов используется модель или уравнения совершенного газа:

$$p = \rho R T, \quad u = c_V T \quad (c_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad R = \frac{\mathcal{R}}{m_{\text{mol}}}, \quad c_V, R, \gamma - \text{const}), \quad (6.1.4)$$

где c_V – удельная, т.е. отнесенная к единице массы, теплоемкость при постоянном объеме, R – удельная газовая постоянная, определяемая универсальной (молярной, т.е. отнесенной

к килограмм-молю) газовой постоянной $\mathcal{R} = 8,31 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})^1$ и молекулярным весом m_{mol} ; далее γ - показатель адиабаты газа. В этом случае параметрами состояния являются плотность ($\mu^{(1)} = \rho$), давление ($\mu^{(2)} = p$) (см. (3.2.50)), температура ($\mu^{(3)} = T$), внутренняя энергия ($\mu^{(4)} = u$), а физическими константами являются удельная газовая постоянная ($k^{(1)} = R$) и показатель адиабаты ($k^{(2)} = \gamma$).

Часто движение жидкостей и газов можно рассматривать, пренебрегая их сжимаемостью или, другими словами, полагая плотность жидкости постоянной (см. §3 гл. 4), а внутреннюю энергию полагать линейной функцией температуры с теплоемкостью c :

$$\rho = \text{const}, \quad u = c T \quad (c - \text{const}). \quad (6.1.5)$$

В этом случае физическими константами вещества являются плотность жидкости ($k^{(1)} = \rho$) и теплоемкость ($k^{(2)} = c$), а параметрами состояния являются температура ($\mu^{(1)} = T$), давление ($\mu^{(2)} = p$) и внутренняя энергия ($\mu^{(3)} = u$).

В акустике жидкостей и газов необходимо учитывать малую сжимаемость жидкости. Тогда в качестве уравнений состояния для давления и внутренней энергии используют линейные уравнения

$$p = p_0 + C^2 (\rho - \rho_0), \quad u = c T \quad (c, C - \text{const}). \quad (6.1.6)$$

и физическими константами вещества являются ($k^{(1)} = p_0$), ($k^{(2)} = \rho_0$) и ($k^{(3)} = C$), и теплоемкость ($k^{(4)} = c$), а параметрами состояния являются температура ($\mu^{(1)} = T$), давление ($\mu^{(2)} = p$) и внутренняя энергия ($\mu^{(3)} = u$).

Знать состояние некоторого объема сплошной среды – это значит помимо физических постоянных $k^{(\beta)}$ ($\beta = 1, 2, \dots, \omega$) знать значения всех параметров состояния $\mu^{(\alpha)}$ ($\alpha = 1, 2, \dots, \nu$) во всех материальных точках, заполняющих этот объем.

Всякая система может взаимодействовать с внешней средой или внешним миром. Для среды, которая заполняет объем $V(t)$, ограниченный поверхностью $S(t)$ (в частности, это может быть фиксированный в заданной системе координат эйлеров объем V_E , или содержащий фиксированные материальные точки лагранжев объем $V_L(t)$), внешнее воздействие определяется распределенными по объему $V(t)$ полями внешних массовых сил $\mathbf{F}(\mathbf{x}, t)$ и интенсивностями энергообмена с электромагнитным полем $W(\mathbf{x}, t)$, а также распределенными по границе $S(t)$ внешних притоков массы $j_n(\mathbf{x}, t) = \rho v_n$, внешних

¹ Дж/(кмоль · К) \equiv J/(kmole · K) \equiv м²/(с² · К).

поверхностных сил $\sigma_n(\mathbf{x}, t)$, работой этих внешних поверхностных сил $\sigma_n \cdot \mathbf{v}$ и внешних притоков тепла $q_n(\mathbf{x}, t)$. Внешнее воздействие может иногда определяться и граничными условиями на скорости материальных точек на поверхности $S(t)$ (например, при обтекании тел, проникновении одних тел в другие и т.д.). При этом более глубокий анализ показывает, что граничные условия на скорости или смещения материальных точек не являются независимыми от граничных условий на напряжения на них. Для единообразия перечисленные переменные параметры

$$\mathbf{F}, W, j_n, \sigma_n, \mathbf{v}, q_n, \dots, \quad (6.1.6)$$

которые определяют распределенные по объемам и граничным поверхностям внешние воздействия, обозначим через матрицу строку из l величин:

$$(\psi^{(\lambda)}) = (\psi^{(1)}, \psi^{(2)}, \dots, \psi^{(l)}). \quad (6.1.7)$$

Все эти переменные величины, представленные тензорами разных рангов, а именно: скалярами, векторами, тензорами 2-го ранга и т.д., являются функциями координат и времени

$$\psi^{(\lambda)} = \psi^{(\lambda)}(\mathbf{x}, t) \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l). \quad (6.1.8)$$

Для систем, состоящих из фиксированных материальных точек и заполняющих лагранжев объем $V_L(t)$, который ограничен поверхностью $S_L(t)$, выделяют различные степени их изолированности от внешней (вне $V_L(t)$) среды и поля. Эта изолированность характеризуется нулевыми значениями некоторых параметров из $\psi^{(\lambda)}$, что приводит к нулевым слагаемым в правых частях уравнений сохранения импульсов (5.3.6) и сохранения энергии (5.5.11).

Во-первых, выделяют материальные системы при отсутствии внешних объемных сил во всех точках внутри $V_L(t)$:

$$\mathbf{x} \in V_L: \mathbf{F} = 0. \quad (6.1.9)$$

Помимо движения сред в условиях невесомости ($\mathbf{g} = 0$) и при отсутствии электромагнитного поля ($\mathbf{R} = 0$) режимы без объемных сил в "земных" условиях чаще всего реализуются из-за малости величины силы тяжести по сравнению с силами инерции: ($|\mathbf{g}| \ll |d\mathbf{v}/dt|$) или поверхностными силами.

Во-вторых, выделяют системы, в которых отсутствуют электромагнит-

ное поле, т.е. отсутствуют пондеромоторные силы и приток энергии из электромагнитного поля:

$$\mathbf{x} \in V_L: \mathbf{R} = 0, W^{(\text{ext})} = W = 0. \quad (6.1.10)$$

В-третьих, выделяют материальные системы энергетически изолированные, когда внутри V_L отсутствует работа внешних объемных сил и приток энергии из электромагнитного поля, а на границе S_L отсутствует работа внешних поверхностных сил и приток тепла:

$$\mathbf{x} \in V_L: \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} = 0, W^{(\text{ext})} = W = 0; \quad (6.1.11)$$

$$\mathbf{x} \in S_L: \boldsymbol{\sigma}_n \cdot \mathbf{v} = 0, q_n = 0,$$

что определяет нулевую правую часть уравнения сохранения энергии (5.5.10) для лагранжева объема.

В-четвертых, выделяют адиабатически изолированную систему, когда на границе S_L : отсутствует внешний приток тепла:

$$\mathbf{x} \in S_L: q_n = 0. \quad (6.1.12)$$

В адиабатически изолированных системах их общий разогрев может происходить за счет работы внутренних сил и энергии электромагнитного поля.

Равновесные и неравновесные процессы. В термодинамике выделяют равновесные состояния и равновесные процессы.

Определение. Равновесным (equilibrium) состоянием системы внутри лагранжевого объема $V_L(t)$ называют такое состояние, при котором при сохранении постоянными во времени t всех параметров $(\psi^{(\lambda)})$, определяющих внешнее воздействие через поля, распределенные по объему $V_L(t)$ и границе $S_L(t)$, т.е. при

$$\frac{d\psi^{(\lambda)}}{dt} = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l), \quad (6.1.13)$$

остаются постоянными во времени все параметры состояния во всех материальных точках этой системы (внутри объема V_L):

$$\mathbf{x} \in V_L: \frac{d\mu^{(\lambda)}}{dt} = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l), \quad (6.1.14)$$

Это же определение можно сформулировать более кратко.

Равновесным состоянием фиксированной материальной системы называются такие состояния, при которых при сохранении постоянными внешних условий сохраняются постоянными все параметры состояния.

Естественно, что плотность ρ , скорость \mathbf{v} и внутренняя энергия u (или полная энергия ($E = u + \frac{1}{2}v^2$)) являются параметрами состояния. Из дифференциальных уравнения сохранения массы (5.2.4), импульса (5.3.10) и внутренней энергии (5.6.2) и условий равновесия (6.1.7), которые в данном случае имеют вид:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad \frac{d\mathbf{v}}{dt} = 0, \quad \frac{du}{dt} = 0, \quad (6.1.15)$$

следуют необходимые условия равновесия

$$\nabla_k v_k = 0, \quad \nabla_k \boldsymbol{\sigma}_k + \rho \mathbf{F} = 0, \quad \sigma_{kl} \nabla_k v_l + W - \nabla_k q_k = 0. \quad (6.1.16)$$

Таким образом, в соответствии с (6.1.15) и (6.1.16) все материальные точки равновесной системы движутся равномерно и прямолинейно, среда ведет себя как несжимаемая (плотность не меняется), т.е. возможны только деформации сдвига ($e_{kk} = \nabla_k v_k = 0$).

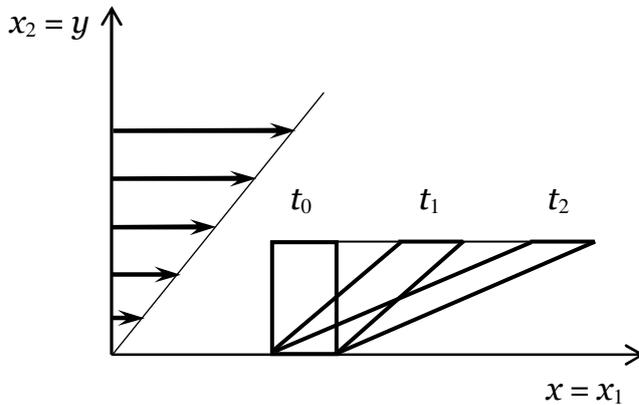


Рис. 6.1.1

Этому условию удовлетворяют плоско-параллельные стационарные течения сдвига с прямолинейными линиями тока (см. рис. 6.1.1), когда скорости всех точек параллельны, а их значения зависят только от координаты y :

$$\mathbf{v} = \mathbf{e}_2 v(x_2). \quad (6.1.17)$$

Если в число параметров состояния не входит тензор деформации (а это обычно имеет место при анализе движения газов и жидкостей, когда их состояние достаточно определять плотностью, скоростью и тензором скоростей деформации), то состояние или течение, представленное на рис. 6.1.1 может рассматриваться как равновесное, хотя материальные частицы все время деформируются и утоньшаются, что показано на рис 6.1.1 на примере

выделенного прямоугольного в момент времени t элемента, который за счет сдвига в моменты времени t и t становится все тоньше и тоньше, но параметры состояния ρ и \mathbf{v} остаются постоянными. Для обеспечения такого равновесия для жидкости и газа при течении (6.1.17) следует обеспечить еще выполнение и двух условий (6.1.16). В частности, разогрев за счет вязкого трения ($\sigma_{kl} \nabla_k v_l$) должен компенсироваться отводом тепла за счет теплопроводности ($\nabla_k q_k$). Для твердых тел, обладающих прочностью, в качестве параметров состояния следует включить и тензор деформации, и тогда стационарное поле скоростей (6.1.17) не может обеспечить равновесное состояние.

С понятием равновесного состояния связано понятие равновесного или квазистатического процесса, которое используется для достаточно медленных процессов, когда эта медленность обеспечивается медленностью изменения внешних воздействий, т.е. медленностью изменения параметров $(\psi^{(\lambda)})$, хотя в житейском смысле эти процессы могут быть и быстрыми.

Определение. Процесс с переменными внешними воздействиями: $\psi^{(\lambda)} = \psi^{(\lambda)}(t)$ (условно это показано линией EE' на рис. 6.1.2а) называется *равновесным* или *квазистатическим* (соответствующее изменение $\mu^{(\alpha)}(t)$ показано в

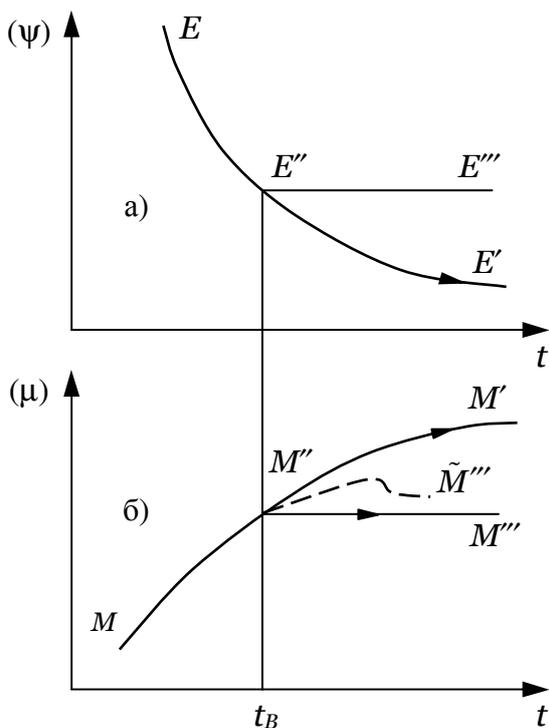


Рис. 6.1.2.

виде линии MM' на рис. 6.1.2б), если в каждый момент времени система находится в состоянии равновесия, а именно: если в любой момент времени (см. $t = t_B$ на рис. 6.1.2) зафиксировать внешнее воздействие, характеризуемое матрицей-строкой $(\psi^{(\lambda)})$ (см. прямую линию $E''E'''$ на рис. 6.1.2а), то зафиксируются и все параметры внутреннего состояния, определяемые матрицей-строкой $(\mu^{(\alpha)})$ (см. прямую линию $M''M'''$ на рис. 6.1.2б). Равновесному процессу для каждой матери-

альной точки в пространстве состояний (фазовом пространстве) соответствует кривая, каждая точка ($\mu^{(\alpha)}$) которой относится к равновесному состоянию, соответствующему тем значениям внешнего воздействия ($\psi^{(\lambda)}$), которые реализуются в текущий момент времени. При равновесных процессах все "внутренние" параметры состояния ($\mu^{(\alpha)}$) являются функциями "внешних" параметров ($\psi^{(\lambda)}$). Если материальная система отклоняется от состояния равновесия, то внутренние параметры уже не являются функциями внешних, и состояние системы помимо внешних параметров должно зависеть от дополнительных параметров. В равновесных процессах не сказываются скорости изменения параметров внешних воздействий, т.е. скорость изменения внешнего воздействия ($d\psi^{(\lambda)}/dt$) не влияет на "внутренние" параметры ($\mu^{(\alpha)}$).

Процессы, в которых скорости изменения внешних воздействий (т.е. величины $d\psi^{(\lambda)}/dt$), на рассматриваемую систему оказывают влияние на изменение параметров состояния материальных точек этой системы, называются *неравновесными* (nonequilibrium). Для неравновесного процесса при фиксации внешнего воздействия ($E''E'''$) параметры состояния не зафиксированы, что условно показано в виде штриховой линии $M''\tilde{M}'''$ (см. 6.1.2). Равновесный и неравновесный процессы можно проиллюстрировать на простом примере (см. рис. 6.1.3) с грузом массой m на вертикальной пружине и меняющейся во времени внешней силой $\epsilon(t)$.

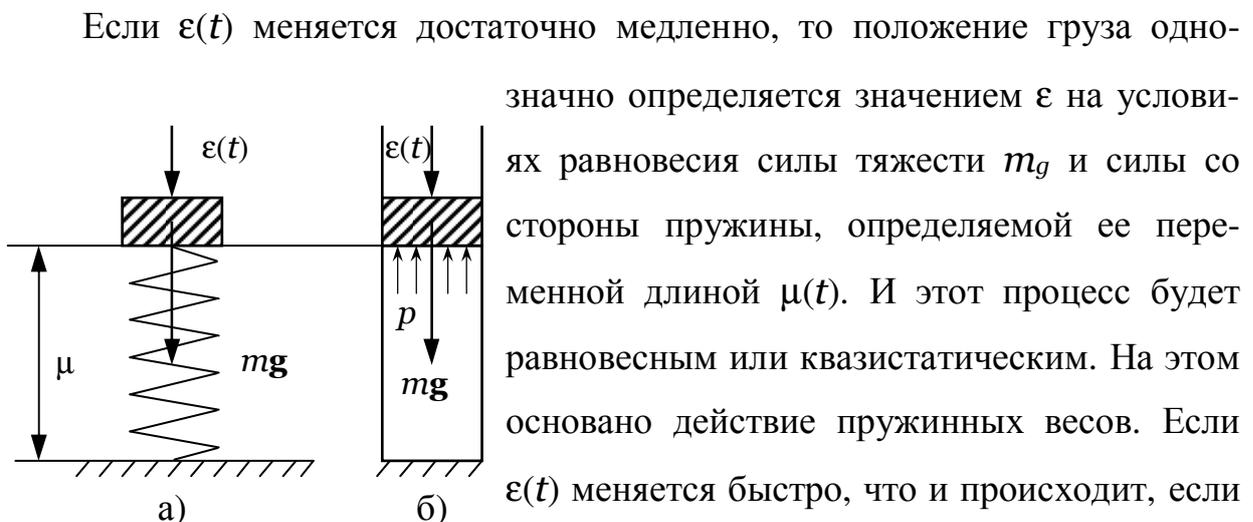


Рис. 6.1.3.

Если $\epsilon(t)$ меняется достаточно медленно, то положение груза однозначно определяется значением ϵ на условиях равновесия силы тяжести mg и силы со стороны пружины, определяемой ее переменной длиной $\mu(t)$. И этот процесс будет равновесным или квазистатическим. На этом основано действие пружинных весов. Если $\epsilon(t)$ меняется быстро, что и происходит, если на весы бросить взвешиваемый груз, то из-за проявления сил инерции груза он даже при

фиксированной после ее резкого изменения внешней силе ϵ будет колебаться, т.е. параметр состояния μ будет переменный, что соответствует неравновесному процессу, в котором сказывается скорость изменения внешней силы $\epsilon(t)$.

Аналогично можно рассмотреть систему, в которой вместо пружины имеется столб газа, поджимаемый грузом и переменной во времени внешней силой ϵ . Здесь также при малой скорости изменения $\epsilon(t)$ высота груза μ однозначно определяется равновесием текущего значения внешней силы ϵ , веса груза m_g и однородным по высоте давлением газа, зависаниям от объема цилиндра (который определяется высотой груза $\mu(t)$) и температуры газа (которая может меняться как за счет сжатия или расширения газа, так и за счет теплообмена с внешней средой). Роль теплообмена зависит от скорости изменения объема газа, т.е. от скорости изменения нагрузки $\epsilon(t)$. Если же $\epsilon(t)$ менять очень быстро, то помимо инерции груза скажется волновой характер процессов в газе, приводящий к неоднородности давления, когда давление на поршне не будет однозначно определяться высотой $\mu(t)$ даже при отсутствии теплообмена. Последнее обстоятельство проявляется при $t_F \leq L/C_g$ и при $v_F \geq C_g$, где t_F – характерное время изменения $\epsilon(t)$; C_g – скорость звука в газе; v_F – характерная скорость движения груза; L – характерное значение μ , т.е. характерная длина столба газа.

Следует различать равновесные (квазистатические) и установившиеся (стационарные) процессы. Процесс может быть стационарным, т.е. во всех точках геометрического пространства, занятого сплошной средой, все параметры состояния не зависят от времени ($\partial \mu^{(\alpha)} / \partial t = 0, \alpha = 1, \dots, n$), но в то же время быть неравновесным, когда скорости изменения внешних воздействий влияют на скорости изменения параметров в материальных точках: $d\mu^{(\alpha)} / dt \neq 0$.

Обратимые и необратимые процессы. В термодинамике выделяют обратимые процессы.

Определение. Рассмотрим процесс, в котором изменение параметров состояния $\mu^{(\alpha)}(t)$ показано линией MM' (см. рис. 6.1.4.) и этот процесс обеспечивается внешним воздействием $\varepsilon^{(\lambda)}(t)$, изменение которого показано линией EE' . Этот процесс (MM' и EE') будет называться *обратимым* (reversall), если при обращении внешнего воздействия с любого промежуточного состояния, которому соответствуют точки E' и M' , когда это внешнее воздействие изменяется во времени в обратном направлении (см. $E'E$, что можно представить как изменение знака у приращения времени, начиная с этого промежуточного состояния E' и M'), параметры состояния также проходятся в обратном направлении вдоль той же кривой MM .

Сделать перед рис. 6.1.4 рис с $t, t+\Delta t, t+2\Delta t$ с симметричными кривыми

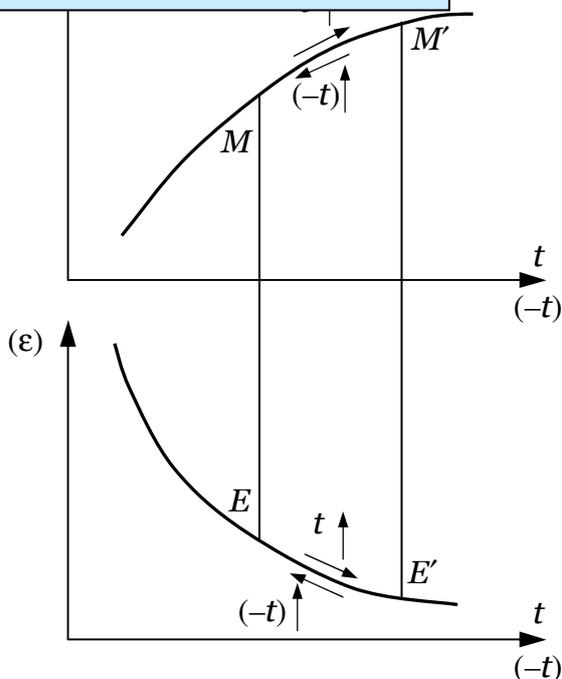


Рис. 6.1.4.

печивается внешним воздействием $\varepsilon^{(\lambda)}(t)$, изменение которого показано линией EE' . Этот процесс (MM' и EE') будет называться *обратимым* (reversall), если при обращении внешнего воздействия с любого промежуточного состояния, которому соответствуют точки E' и M' , когда это внешнее воздействие изменяется во времени в обратном направлении (см. $E'E$, что можно представить как изменение знака у приращения времени, начиная с этого промежуточного состояния E' и M'), параметры состояния также проходятся в обратном направлении вдоль той же кривой MM .

Другими словами, если в прямом процессе внешнему воздействию вдоль EE' соответствуют внутренние параметры состояния MM' , то для обратимого процесса при обращении внешнего воздействия вдоль $E'E$ внутренние параметры состояния изменяются также в обратном направлении вдоль линии MM .

В противном случае процесс называется *необратимым* (nonreversible).

Между произвольными двумя термодинамическими системами выделяют взаимодействия, называемые тепловыми контактами, когда нет изменения границ между контактирующими системами, нет проникновения вещества одной системы в другое, но обеспечена возможность теплообмена.

Для термодинамических систем установлены следующие два постулата, обобщающие опытные данные:

1. Изолированная (не обменивающаяся энергией с внешними телами и средой) термодинамическая система всегда приходит в равновесное состояние, из которого без изменения внешних воздействий самопроизвольно никогда не может (постулат стремления к равновесию). Характерное время перехода термодинамической системы к состоянию равновесия называется временем релаксации данной системы.

2. Если при парных тепловых контактах между термодинамическими системами A и B , а также между A и C их равновесие не нарушается, т.е. системы $A + B$ и $A + C$ находятся в равновесии, то при тепловых контактах система $B + C$ будет также в равновесии, (постулат транзитивности термодинамического равновесия).

Эти два постулата позволяют разделить все равновесные термодинамические системы на классы, когда внутри одного класса все равновесные системы при тепловых контактах остаются в равновесии. Каждому классу присваивается свой числовой показатель, называемый эмпирической температурой T . При этом, если при тепловом контакте двух равновесных систем A и B из разных классов, когда их равновесие нарушается и тепловой поток Q переходит от A к B , то полагают $\tilde{T}(A) > \tilde{T}(B)$ (хотя можно было бы принять и наоборот, вводя другую температурную шкалу).

При практическом определении T в качестве температурометрического параметра используется объем фиксированной малой массы конкретного вещества-индикатора (например, ртутного столба термометра), который он имеет в тепловом контакте с равновесными термодинамическими системами. Масса термометра берется малой настолько, чтобы термометр не мог изменить состояние исследуемой системы. Но сам термометр вместе с индикатором (обозначим эту систему буквой \tilde{M}) при тепловом контакте достаточно быстро приходит в равновесие с исследуемой равновесной системой. При этом используется то опытное обстоятельство, что при фиксированных внешних воздействиях (например, давление в термометре) при подводе тепла к индикатору объем его растет. Как только термометр \tilde{M} придет в равновесное состояние с исследуемой системой A , т.е. тепло перестанет идти из A в

термометр \tilde{M} или из термометра \tilde{M} в A , объем термометра, фиксируемый высотой столба индикаторной жидкости \tilde{T} , стабилизируется во времени. Этот объем или высота и называются эмпирической температурой. При выборе шкалы по Цельсию ноль (0°C) присваивается высоте столба ртути или другой жидкости при равновесии с тающим льдом, а 100°C высоте этого столба при равновесии с кипящей водой (все при давлении 1 бар = 10^5 Па). Разность высот между 0°C и 100°C делится на 100 и получается деление, соответствующее 1°C . В результате появляется возможность определения эмпирической температуры по Цельсию \tilde{T}° для любой равновесной термодинамической системы по высоте столба индикатора, находящегося в равновесии с этой системой, причем не только между 0°C и 100°C , но и вне этого диапазона, используя деление шкалы по градусам. Любая монотонно возрастающая функция от эмпирической температуры \tilde{T}° может также рассматриваться как температура.

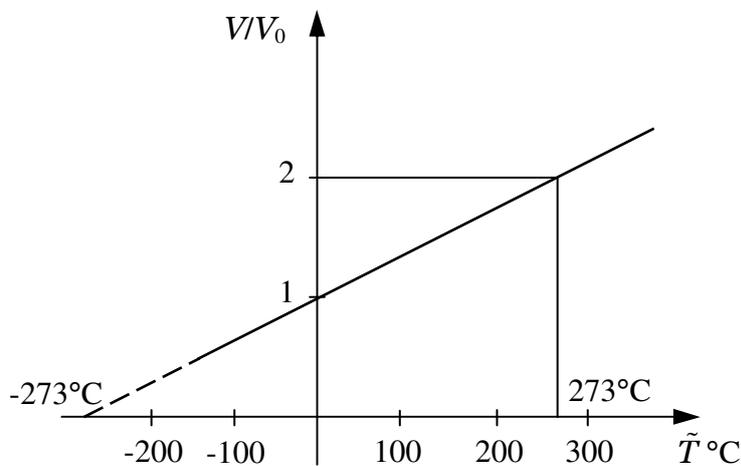


Рис. 6.1.5.

Для любого разреженного газа, как показывает опыт, объем V его фиксированной массы при постоянном давлении растет (см. рис. 6.1.5) линейно при росте температуры \tilde{T}° по шкале Цельсия:

$$V = V_0(1 + \alpha \tilde{T}^\circ). \quad (6.1.18)$$

Опыт показывает, что

$$\alpha = \frac{1}{273,16} (\text{C}^\circ)^{-1}. \quad (6.1.19)$$

Тогда можно ввести так называемую абсолютную температуру, измеряемую в $^\circ \text{C}$:

$$T = \tilde{T}^\circ + \frac{1}{\alpha} = \tilde{T}^\circ + 273,16. \quad (6.1.20)$$

С помощью абсолютной температуры линейный закон изменения объема любого разреженного газа при постоянном давлении записывается в виде, независимом ни от массы, ни от сорта газа

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}. \quad (6.1.21)$$

Из кинетической теории газов следует, что абсолютная температура определяет среднюю кинетическую энергию хаотического (теплового) движения молекулы

$$\frac{1}{2} m_{\mu} v_{th}^2 = \frac{3}{2} k T. \quad (6.1.22)$$

где m_{μ} – масса молекулы, v_{th} – среднеквадратичная скорость молекул в тепловом движении, k – постоянная Больцмана.

§2. Первый закон термодинамики

Уравнение для внутренней энергии (5.6.2) или 1-ый закон термодинамики для материальной точки сплошной среды можно переписать в более привычном в термодинамике виде через приращения за время dt :

$$du = \delta u^{(A)} + \delta u^{(Q)} + \delta u^{(W)}; \quad (6.2.1)$$

$$\delta u^{(A)} = \frac{1}{\rho} \sigma^{kl} d\varepsilon^{kl} = \frac{1}{\rho} \sigma^{kl} e^{kl} dt, \quad \delta u^{(Q)} = Q^{(ext)} dt, \quad \delta u^{(W)} = W dt,$$

где $\delta u^{(A)}$ – работа внутренних сил; $\delta u^{(Q)}$ – приток тепла; $\delta u^{(W)}$ – аналогично $\delta u^{(A)}$ может рассматриваться как работа внутренних электромагнитных сил, определяющих изменение внутренней энергии материальной точки среды за счет электромагнитного поля. Конкретное выражение величины $\delta u^{(W)}$ или W через характеристики электромагнитного поля связано с электродинамикой среды (см. Л.И. Седов "Механика сплошной среды", т.1). В частности

$$\rho W = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{E} \frac{d\mathbf{P}}{dt} + \mathbf{H} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad \text{или}$$

$$\delta u^{(W)} = \frac{1}{\rho} (\mathbf{j} \cdot \mathbf{E} dt + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}) \equiv \frac{1}{\rho} (E_k j_k dt + E_k dP_k + H_k dM_k),$$

$$u^{(W)} = \frac{1}{2} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}) \equiv \frac{1}{2} (E_k P_k + H_k M_k). \quad (6.2.2)$$

Здесь \mathbf{j} – плотность электрического тока, определяемая законом проводимо-

сти, в частности законом Ома через напряженность электрического поля \mathbf{E} ; \mathbf{P} – вектор поляризации, определяемый законом электрической поляризации среды через напряженность электрического поля \mathbf{E} ; \mathbf{M} – вектор намагничивания, определяемый законом намагничивания среды через напряженность магнитного поля \mathbf{H} ; $u^{(w)}$ – та составляющая внутренней энергии среды, которая связана с электромагнитным полем в среде и которая должна быть учтена в качестве слагаемого в выражении для внутренней энергии u . Соответствующие обобщения для $\delta u^{(w)}$ и $u^{(w)}$, учитывающие движение материальных точек, см. в учебнике Л.И. Седова. Не вникая в детали этого вопроса, для общности, выражение для W или $u^{(w)}$ будем представлять аналогично выражению для работы внутренних сил

$$\delta u^{(w)} = \sum_{\alpha} \frac{M^{(\alpha)}}{\rho} dh^{(\alpha)},$$

или $\rho W = \sum_{\alpha} M^{(\alpha)} \frac{dh}{dt}, \quad u^{(w)} = \sum_{\alpha} M^{(\alpha)} h^{(\alpha)}, \quad (6.2.3)$

где $dh^{(\alpha)}$ – приращение параметров состояния $h^{(\alpha)}$, т.е. тех параметров среди $\mu^{(\alpha)}$, которые связаны электромагнитным полем в среде; $M^{(\alpha)}$ – соответствующие обобщенные напряжения. Нетрудно видеть, что выражения (6.2.3.) обобщают выражения (6.2.2.).

Важно иметь в виду, что внутренняя энергия и является функцией параметров состояния

$$u = u(\mu^{(1)}, \mu^{(2)}, \dots, \mu^{(3)}). \quad (6.2.4)$$

Уравнение, задающее эту функцию, называется калорическим уравнением состояния.

В уравнении для 1-го закона термодинамики (6.2.1) левая часть du является полным дифференциалом функции (6.2.4), но выражения для $\delta u^{(A)}$, $\delta u^{(Q)}$ и $\delta u^{(w)}$ по отдельности полными дифференциалами от функции по параметрам состояния не являются. Дифференциальные линейные выражения от дифференциалов независимых переменных называются формой Пфаффа.

Пример:

1. Пусть дана линейная форма Пфаффа от двух переменных

$$\mu^{(2)} d\mu^{(1)} + \mu^{(1)} d\mu^{(2)}.$$

Она является полным дифференциалом $d\Phi = d(\mu^{(2)}\mu^{(1)})$ (что нетрудно проверить), т.к. выполнено условие совпадения перекрестных производных

$$\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial \mu^{(2)}} = \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial \mu^{(1)}} = 1.$$

2. Линейная форма

$$\mu^{(2)} d\mu^{(1)} - \mu^{(1)} d\mu^{(2)}$$

не является полным дифференциалом, т.к. нарушено условие совпадения перекрестных производных.

3. В общем случае линейная форма Пфаффа

$$\sum_{i=1}^n u^{(\alpha)}(\mu^{(1)}, \mu^{(2)}, \dots, \mu^{(n)}) d\mu^{(\alpha)}$$

является полным дифференциалом $d\Phi$ некоторой функции $\Phi(\mu^{(1)}, \mu^{(2)}, \dots, \mu^{(n)})$ тогда и только тогда, когда выполняются условия совпадения перекрестных производных

$$\frac{\partial u^{(\alpha)}}{\partial \mu^{(\beta)}} = \frac{\partial u^{(\beta)}}{\partial \mu^{(\alpha)}} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, n),$$

что следует из совпадения перекрестных производных от функции

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu^{(\alpha)} \mu^{(\beta)}} = \frac{\partial u^{(\beta)}}{\partial \mu^{(\alpha)}} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu^{(\beta)} \mu^{(\alpha)}} = \frac{\partial u^{(\alpha)}}{\partial \mu^{(\beta)}}.$$

§3. Второй закон термодинамики

Существует несколько вариантов формулировок второго закона термодинамики, которые эквивалентны друг другу. Далее будет использована следующая формулировка, которая обобщает опытные данные. Вывод этой формулировки, исходя из опытных данных, дан в учебниках по термодинамике (см. И.П. Базаров "Термодинамика" и др.).

2-ой закон термодинамики. Для обратимых равновесных процессов в фиксированной термодинамической системе обратная величина от абсолютной температуры T является интегрирующим множителем для внешнего притока тепла, отнесенного к единице массы

$$\frac{\delta u^{(Q)}}{T} = ds \quad \text{или} \quad \frac{Q^{(\text{ext})}}{T} = \frac{ds}{dt} \quad s = s(\mu^{(1)}, \mu^{(2)}, \dots, \mu^{(n)}) \quad (6.3.1)$$

где s , также как и удельная внутренняя энергия u является однозначной функцией параметров состояния и называется удельной (отнесенной к единице массы) *энтропией*. При этом энтропия s , как и внутренняя энергия u , может рассматриваться в качестве одного из параметров состояния. Энтропия \tilde{S} для системы в конечном объеме V как и масса, импульс, внутренняя и полная энергии (см. (5.2.1), (5.3.1), (5.5.2)) полагается аддитивной и рассчитывается как для представительного поля интегрированием по объему

$$\tilde{S} = \int_V \rho s \, dV \quad \text{или} \quad \frac{ds}{dt} = \frac{Q^{(\text{ext})}}{T} + \frac{Q'}{T}, \quad Q' \geq 0. \quad (6.3.2)$$

Для необратимых равновесных (когда s и T могут быть определены) процессов для энтропии имеет место так называемое неравенство Клаузиуса-Дюгема (см. также (5.7.3-5.7.5))

$$\frac{\delta u^{(Q)}}{T} < ds. \quad (6.3.3)$$

Величина Q' , всегда неотрицательная, называется некомпенсированным теплом. В обратимых процессах $Q' = 0$.

Содержание соотношений (6.3.1)-(6.3.3) и представляет существо 2-го закона термодинамики.

За счет подвода или отвода тепла к термодинамической системе, в том числе и к материальной точке сплошной среды, ее энтропия может увеличиваться и уменьшаться, но для адиабатически изолированной системы ($\delta u^{(Q)} = 0$ или $Q^{(\text{ext})} = 0$) в соответствии с (6.3.1) и (6.3.3) энтропия будет или постоянной или увеличиваться, но не уменьшаться.

Тождество Гиббса и локальное термодинамическое равновесие. Для равновесных обратимых процессов в материальной точке в соответствии с 1-м (см. (6.2.1)) и 2-м (см. (6.3.1)) законами термодинамики имеет место

$$du = \frac{\sigma_{kl}}{\rho} d\epsilon_{kl} + T ds + \sum_{\alpha} \frac{M^{(\alpha)}}{\rho} dh^{(\alpha)} \quad \text{или}$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{\sigma_{kl}e_{kl}}{\rho} + T \frac{ds}{dt} + \sum_{\alpha} \frac{M^{(\alpha)}}{\rho} \frac{dh^{(\alpha)}}{dt}. \quad (6.3.4)$$

Откуда следует уравнение для изменения энтропии в обратимых равновесных процессах в виде так называемого *уравнения (тождества) Гиббса*

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{du}{dt} - \frac{\sigma_{kl}e_{kl}}{\rho} - \sum_{\alpha} \frac{M^{(\alpha)}}{\rho} \frac{dh^{(\alpha)}}{dt} \right) \equiv \frac{1}{T} (\frac{du}{dt} - A - W). \quad (6.3.5)$$

В механике сплошной среды обычно используется гипотеза локального термодинамического равновесия в материальной точке, согласно которой энтропия s и абсолютная температура T определены во всех материальных точках, рассматриваемых как термодинамические системы, и являются устойчивыми, регулярными и представительными величинами в соответствии с §2 гл. 2.

Диссипация механической и электромагнитной энергий в необратимых процессах. В случае необратимых равновесных процессов в материальной точке в соответствии с неравенством Клаузиуса-Дюгема (6.3.2) можно записать

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{du}{dt} - A - W \right) + \Phi^{(A)} + \Phi^{(W)} + \dots, \quad \Phi^{(A)} \geq 0, \quad \Phi^{(W)} \geq 0$$

$$\left(A = \frac{\sigma_{kl}e_{kl}}{\rho}, \quad W = \sum_{\alpha} \frac{M^{(\alpha)}}{\rho} \frac{dh^{(\alpha)}}{dt} \right), \quad (6.3.6)$$

где $\Phi^{(A)}$ и $\Phi^{(W)}$ – определяют увеличение энтропии соответственно из-за необратимости работы внутренних сил и необратимости поглощения электромагнитной энергии средой (см. (5.7.9)). Увеличение энтропии, определяемое $\Phi^{(A)}$ и $\Phi^{(W)}$ из-за необратимости соответствующих процессов (в обратимых процессах $\Phi^{(A)} = \Phi^{(W)} = 0$), является дополнительным по отношению к изменению энтропии s из-за внешнего притока тепла и определяет диссипацию механической и электромагнитной энергий в среде

$$\frac{ds}{dt} = \frac{Q^{(\text{ext})}}{T} + \Phi^{(A)} + \Phi^{(W)}, \quad \Phi^{(A)} \geq 0, \quad \Phi^{(W)} \geq 0. \quad (6.3.7)$$

Неравенство Клаузиуса-Дюгема сводится к положительности диссипа-

ции: $\Phi^{(A)} \geq 0$, $\Phi^{(W)} \geq 0$.

Уравнение (6.3.6) или (6.3.7) для необратимых равновесных в материальной точке (или локально равновесных) процессов может быть переписано аналогично (6.3.5) в следующем виде, если учесть уравнение притока тепла

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{du}{dt} - A^{(r)} - W^{(r)} \right),$$

$$A^{(r)} = A - \Phi^{(A)}, \quad W^{(r)} = W - \Phi^{(W)}, \quad (6.3.8)$$

где $A^{(r)}$ и $W^{(r)}$ – обратимые части (верхний индекс r соответствует слову reversible – обратимый) соответственно работы внутренних сил и электромагнитного взаимодействия со средой. Уравнение (6.3.8) есть обобщенное уравнение (тождество) Гиббса на необратимые процессы.

Таким образом, для вычисления изменения энтропии в необратимых процессах, помимо определения A и W , необходимо выделить из них обратимые части $A^{(r)}$ и $W^{(r)}$.

Диссипация в газах и жидкостях за счет работы внутренних сил. В газах и жидкостях необратимая часть работы внутренних сил (напряжений) связана с работой "вязких напряжений" $\sigma_{kl}^{(v)}$, а обратимая – с работой гидростатического давления $p^{(st)}$ (см. (4.5.1) и (4.6.1))

$$\rho A^{(r)} = -p^{(st)} \delta_{kl} e_{kl} = -p^{(st)} e_{kk} = -p^{(st)} \nabla_k v_k = \frac{p^{(st)}}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -\rho p^{(st)} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} \right),$$

$$\rho \Phi^{(A)} = \sigma_{kl}^{(v)} e_{kl} = (\lambda e_{mm} \delta_{kl} + 2\mu e_{kl}) e_{kl} = \lambda \left(\frac{1}{\rho} \right)^2 \left(\frac{d\rho}{dt} \right)^2 + 2\mu e_{kl} e_{kl} \geq 0$$

$$(\lambda \geq 0, \mu \geq 0)$$

и при отсутствии электромагнитных эффектов ($R = 0$, $W = \Phi^{(W)} = 0$) уравнение Гиббса (6.3.8) для жидкостей и газов имеет вид

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{du}{dt} - \frac{p^{(st)}}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} \right) \equiv \frac{1}{T} \left(\frac{du}{dt} + p^{(st)} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) \right). \quad (6.3.10)$$

В жидкостях и газах при отсутствии объемной вязкости, когда $p^{(st)} = p$ (см. (4.6.6)), именно деформации сдвига являются необратимыми, а деформации сжатия и расширения – обратимыми. Для того чтобы это показать,

нужно рассмотреть следующие два опыта (см. рис. 6.3.1).

В опыте по всестороннему сжатию жидкости или газа (а) параметром, определяющим внешнее воздействие является давление ($\epsilon^{(1)} \equiv p$), а параметром, определяющим состояние – объем сжимаемой сферы V , или его изменение ΔV ($\mu^{(1)} \equiv \Delta V$). В опыте по сдвигу жидкости или газа (б), параметром, определяющим внешнее воздействие является сдвиговое напряжение ($\epsilon^{(1)} \equiv \tau$), а параметром, определяющим состояние – скорость сдвига $\mu^{(1)} \equiv e \equiv h^{-1}(dw/dt)$. В опыте по сжатию (рис. 6.3.1а) изменение объема $\Delta V = \Delta V(p)$ и работа внутренних сил $u^{(A)}$ являются обратимыми, ибо они зависят только от давления, как в прямом процессе ($t \uparrow$) так и в обратном ($(-t) \downarrow$). В опыте по сдвигу внутренних сил работа не будет обратимой, т.к., если в прямом процессе, когда $\tau(t)$ меняется вдоль OA (см. рис. 6.3.1б), деформация или смещение w , определяющее $u^{(A)}$ меняется вдоль линии $O'A$, то в обратном процессе при снятии нагрузки, когда $\tau(-t)$ меняется обратно вдоль AO (при этом по шкале время откладывается $(-t)$ и вдоль AO время растет), деформация и смещение w будут по-прежнему расти, т.е. меняться не вдоль $A'O$, а будут расти вдоль $A'A''$, т.е. по-прежнему расти. Можно другими словами сказать, что в жидкостях и газах сдвиговые деформации (и соответствующие им работы внутренних сил) не являются упругими, в отличие от упругих твердых тел, которые при снятии нагрузки (например, когда $\tau(-t)$ меняется вдоль AO), возвращаются в исходное состояние (смещение $w(-t)$ будет меняться вдоль $A'O$).

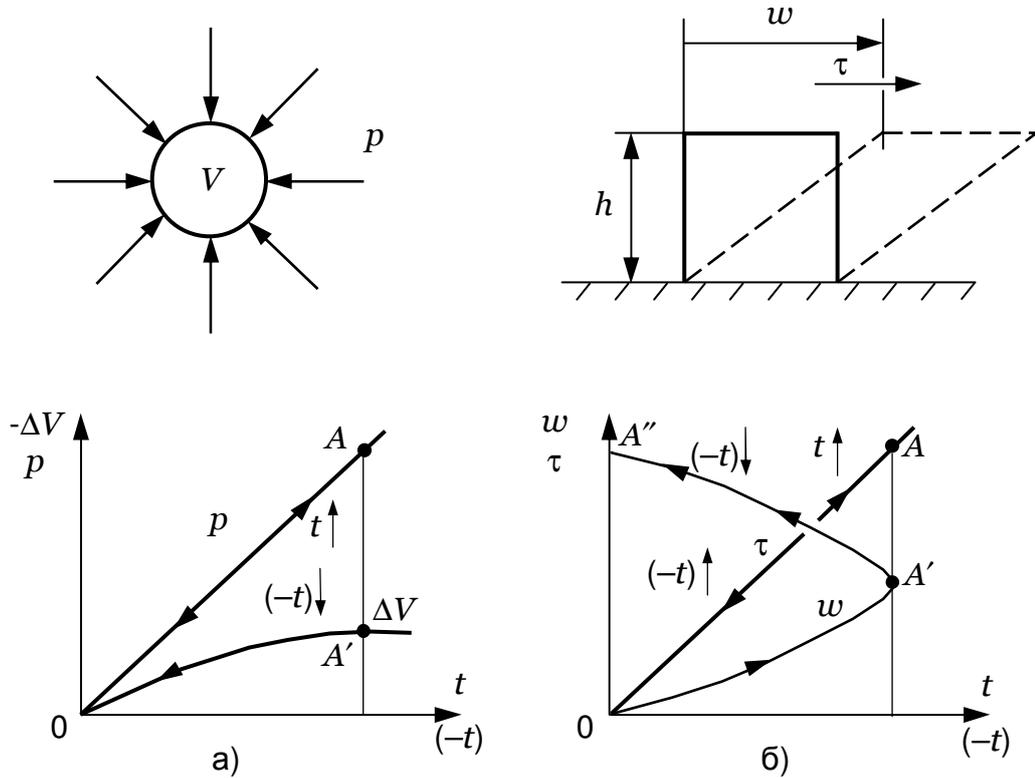


Рис. 6.3.1

Диссипация в твердых телах за счет работы внутренних сил. Таким образом, в упругих твердых телах можно принять

$$\rho A^{(r)} = \rho A = \sigma_{kl} e_{kl}, \quad D^{(A)} = 0. \quad (6.3.11)$$

В теории упруго-пластических твердых тел выделяют обратимые упругие (elastic) и необратимые пластические (plastic) деформации

$$d\varepsilon_{ij} = d\varepsilon_{ij}^{(el)} + d\varepsilon_{ij}^{(pl)}, \quad e_{ij} = e_{ij}^{(el)} + e_{ij}^{(pl)}, \quad (6.3.12)$$

полагая, что именно работе внутренних сил на пластических деформациях является необратимой, т.е. дает диссипацию

$$\rho A^{(r)} = \sigma_{ij} e_{ij}^{(el)}, \quad \rho \Phi^{(A)} = \sigma_{ij} e_{ij}^{(pl)}. \quad (6.3.13)$$

В общем случае разделение деформаций на упругие и пластические является нетривиальным, и это есть предмет теории пластичности. Покажем такое разделение на примере одноосного напряженного состояния:

$$\sigma_1^* \equiv \sigma_1, \quad \sigma_2^* = \sigma_3^* = 0, \quad \varepsilon_1^* \equiv \varepsilon_1, \quad \varepsilon_2^* = \varepsilon_3^* = 0 \quad (6.3.14)$$

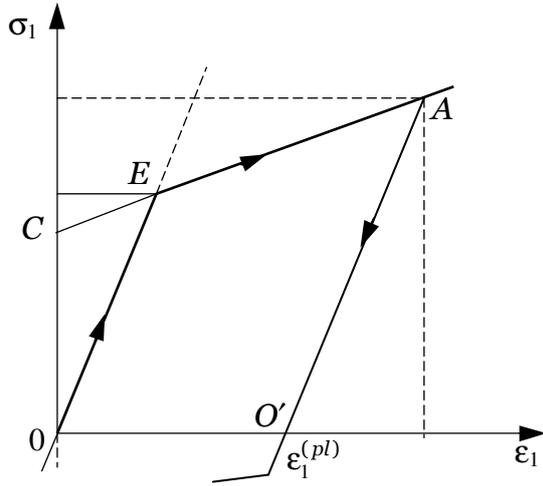


Рис. 6.3.2.

для упруго-пластического тела с упрочнением (см. §9 гл. 4), для которого диаграмма $\sigma_1(\epsilon_1)$ имеет вид, показанный на рис. 6.3.2. При этом нет однозначной связи между σ_1 и ϵ_1 , но упругая (обратимая деформация однозначно определяется напряжением :

$$\epsilon_1^{(el)} = \frac{\sigma_1}{E}, \quad e_1^{(el)} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma_1}{dt}, \quad (6.3.15)$$

где E – модуль упругости Юнга, опреде-

ляющий упругую нагрузку и разгрузку, т.е. наклон линий OE и $O'A$. При этом естественно принять, что раз у жидкостей и газов объемные деформации являются обратимыми, то также обратимыми объемные деформации являются и у твердых тел, что равносильно принятию гипотезы *пластической несжимаемости*:

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{(el)} + \epsilon_2^{(el)} + \epsilon_3^{(el)} &= \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3, & \epsilon_2^{(el)} &= \epsilon_3^{(el)} = -\nu \epsilon_1^{(el)}, \\ \epsilon_1^{(pl)} + \epsilon_2^{(pl)} + \epsilon_3^{(pl)} &= 0 & (\epsilon_2^{(pl)} &= \epsilon_3^{(pl)}), \end{aligned} \quad (6.3.16)$$

где ν – модуль Пуассона упругого материала. Обратимость объемного сжатия, или пластическая несжимаемость нарушается для порошковых или сыпучих сред.

Интегральная форма 2-го закона термодинамики для энтропии.

Проинтегрируем дифференциальное уравнение (6.3.7) для энтропии по произвольному конечному лагранжеву объему V_L , ограниченному поверхностью S_L :

$$\int_{V_L} \rho \frac{ds}{dt} dV = \int_{V_L} \frac{\rho Q^{(ext)}}{T} dV + \int_{V_L} \rho (\Phi^{(A)} + \Phi^{(W)}) dV \quad (\Phi^{(A)} \geq 0, \Phi^{(W)} \geq 0). \quad (6.3.17)$$

Учитывая выражение для внешнего притока тепла $Q^{(ext)}$ в (5.5.12) и формулу для дифференцирования произведения, имеем

$$\frac{\rho Q^{(ext)}}{T} = -\frac{\nabla_k q_k}{T} = -\nabla_k \left(\frac{q_k}{T} \right) + q_k \nabla_k \left(\frac{1}{T} \right), \quad (6.3.18)$$

а для левой части используем формулу (5.2.17) для $f \equiv s$. Тогда получим

$$\frac{d}{dt} \int_{V_L} \rho s \, dV = - \int_{V_L} \nabla_k \left(\frac{q_k}{T} \right) dV + \int_{V_L} q_k \nabla_k \left(\frac{1}{T} \right) dV + \int_{V_L} \rho (\Phi^{(A)} + \Phi^{(W)}) dV. \quad (6.3.19)$$

Согласно формуле Гаусса-Остроградского для первого интеграла в правой части и определении энтропии (6.3.2) для конечного объема сплошной среды имеем интегральную форму 2-го закона термодинамики

$$\frac{d}{dt} \tilde{S} = - \int_{S_L} \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}}{T} ds + \int_{V_L} \rho (\Phi^{(q)} + \Phi^{(A)} + \Phi^{(W)}) dV \quad (6.3.20)$$

$$(\tilde{S} = \int_{V_L} \rho s \, dV, \quad \Phi^{(q)} = \frac{q_k}{\rho} \nabla_k \left(\frac{1}{T} \right)).$$

Видно, что энтропия конечной системы в объеме $V_L(t)$ может убывать и возрастать за счет внешнего притока тепла через границу S_L , чему соответствует первый интеграл в правой части. Если система теплоизолирована, т.е. вдоль границы S_L отсутствует поток тепла

$$x \in S, \quad q_n = 0, \quad (6.3.21)$$

то энтропия системы \tilde{S} будет увеличиваться за счет процессов внутри системы (т.е. внутри объема V_L), чему соответствует второй интеграл в правой части, в котором все три слагаемых подинтегральной функции неотрицательны

$$\Phi^{(A)} \geq 0, \quad \Phi^{(W)} \geq 0, \quad \rho \Phi^{(q)} \equiv q_k \nabla_k \left(\frac{1}{T} \right) \geq 0. \quad (6.3.22)$$

Первые два неравенства – следствия неравенства Клаузиуса-Дюгема, а третье – следствие принятого положения при определении температуры в конце §1, согласно которому тепло переходит от системы с более высокой температурой к системе с более низкой, или, что то же самое, от системы с более низкой обратной температурой (T^{-1}) к системе с более высокой обратной температурой, и вектор потока тепла \mathbf{q} направлен вдоль $\text{grad}(T^{-1})$, что способствует выравниванию температуры в термодинамической системе и повышению ее энтропии.

Таким образом (6.3.20) можно записать в виде

$$\frac{d\tilde{S}}{dt} = \frac{d^{(\text{ext})}\tilde{S}}{dt} + \frac{d^{(\text{int})}\tilde{S}}{dt}, \quad \tilde{S} = \int_{V_L} \rho s dV, \quad (6.3.23)$$

$$\frac{d^{(\text{ext})}\tilde{S}}{dt} = - \int_{S_L} \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}}{T} ds, \quad \frac{d^{(\text{int})}\tilde{S}}{dt} = \int_{V_L} (q_k \nabla_k (1/T) + \rho \Phi^{(A)} + \rho \Phi^{(W)}) dV,$$

где $d^{(\text{ext})}\tilde{S} / dt$ – определяет изменение энтропии за счет притока энтропии извне (external) из-за теплообмена с внешней относительно объема V_L средой, а $d^{(\text{int})}\tilde{S} / dt$ – неотрицательная величина, определяющая рост энтропии из-за внутренних (internal) необратимых процессов, или диссипации при теплопроводности, деформации среды ($\Phi^{(A)}$) и взаимодействия среды с электромагнитным полем ($\Phi^{(W)}$). Таким образом, теплопроводность наряду с деформацией и поглощением электромагнитной энергии есть источник диссипации и необратимости, так как теплопроводность вызывает выравнивание температур как в конечной системе, так и в малой частице.

Из интегрального уравнения для изменения энтропии в виде (6.3.20) или (6.2.23) можно с помощью уже использовавшейся процедуры записать дифференциальное уравнение для энтропии

$$\frac{ds}{dt} = \frac{d^{(\text{ext})}s}{dt} + \frac{d^{(\text{int})}s}{dt}, \quad (6.3.24)$$

$$\frac{d^{(\text{ext})}s}{dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla_k \left(\frac{q_k}{T} \right), \quad \frac{d^{(\text{int})}s}{dt} = \frac{q_k}{\rho} \nabla_k \left(\frac{1}{T} \right) + \Phi^{(A)} + \Phi^{(W)},$$

где $(d^{(\text{ext})}s/dt)$ определяет изменение энтропии в фиксированной материальной точке за счет притока тепла извне (извне относительно ассоциированной с этой точкой материальной частицы объемом δV) и соответствует $d^{(\text{ext})}\tilde{S}/dt$, а $d^{(\text{int})}\tilde{S}/dt$ определяет рост энтропии из-за внутренних (внутри ассоциированной с этой точкой материальной частицы объемом δV) необратимых процессов или диссипации при теплопроводности, деформации и поглощения энергии электромагнитного поля.