Math-Net.Ru
All Russian mathematical portal

A. G. Kulikovskii, M. È. Èglit, On a macroscopic method of entropy determination for non equilibrium states,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1985, Volume 284, Number 1, 70–72

https://www.mathnet.ru/eng/dan47163

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
https://www.mathnet.ru/eng/agreement

Download details:
IP: 18.97.9.173
December 11, 2025, 21:58:03

Доклады Академии наук СССР
1985. Том 284, №1

УДК 531/533 ГИДРОМЕХАНИКА

А.Г. КУЛИКОВСКИЙ, М.Э. ЭГЛИТ

О МАКРОСКОПИЧЕСКОМ СПОСОБЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТРОПИИ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

(Представлено академиком Л.И. Седовым 22 VI 1984)

В настоящей работе предлагается способ введения энтропии термодинамической системы, не требующий привлечения понятия температуры системы. Этот способ применим также и в тех случаях, когда у системы нет равновесной макроскопической температуры. Будет указана функция состояния S, совпадающая с обычной энтропией [1–4] при наличии температуры у системы и такая, что ее приращение в произвольном процессе больше или равно притоку энтропии извне. Последняя величина определяется как потеря энтропии окружающими телами (энтропия которых считается известной) при взаимодействии их с рассматриваемой системой. Так же как и в случае, когда температура системы определена, функция состояния, обладающая указанными выше свойствами, единственна только при наличии некоторых специальных процессов.

До сих пор энтропия макроскопически вводилась только при наличии у системы равновесной температуры T. В то же время в статистической механике энтропия определяется и для неравновесных состояний, не обладающих температурой. Настоящая работа представляет собой попытку расширить класс состояний систем, для которых можно макроскопически ввести энтропию.

Энтропию для всех состояний α системы A, в которые она может попасть из некоторого состояния $*$, определим следующим образом:

$$(1)\qquad S(\alpha) = S_* + \sup_{\pi_{*\alpha}} \int_*^{\alpha} d_e S,$$

где S_* – постоянная, которой приписывается смысл энтропии состояния $*$, $\pi_{*\alpha}$ – процесс, соединяющий состояние $*$ и состояние α, $d_e S$ – потеря энтропии внешними телами при их взаимодействии с рассматриваемой системой в процессе $\pi_{*\alpha}$. Если рассматриваемая система A не обменивается с окружающими телами A_k массой, то

$$(2)\qquad d_e S = \sum_k \frac{\dot{Q}_k}{T_k^e(t)}\, dt;$$

здесь $T_k^e(t)$ – температуры тел A_k, а $dQ_k = \dot{Q}_k dt$ – количество тепла, отдаваемое телами A_k за время dt.

Определение (1) является обобщением определения, предложенного в [4], где энтропия вводится как верхняя грань интеграла $\int_{\pi_{*\alpha}} \frac{1}{T}\dot{Q}\, dt$; T – температура рассматриваемой системы.

Хотя энтропия равенством (1) вводится через величину $d_e S$, определяемую внешними телами, фактически она не зависит от конкретного выбора внешних тел,

так как по всем путям, соответствующим различным d_eS, берется верхняя грань. При этом следует рассматривать не только различные процессы, но и различные системы внешних тел, обеспечивающие переход рассматриваемой системы из состояния $*$ в состояние α. При различном выборе классов допустимых процессов верхние грани могут получаться разными.

Существование верхней грани в равенстве (1) вытекает из второго закона термодинамики при предположении, что систему можно каким-либо образом вернуть из состояния α в состояние $*$. Согласно второму закону термодинамики для получившегося цикла имеем

$$\oint d_eS \leqslant 0.$$

Отсюда следует ограниченность интеграла, стоящего в (1) под знаком sup. Предположение о возможности возвращения системы из состояния α в состояние $*$ не является каким-либо существенным ограничением на рассматриваемую систему, так как допускается использование для этой цели любых физических процессов, в том числе процессов вне рамок рассматриваемой модели.

Из определения (1) непосредственно следует, что если существует процесс $\pi_{\alpha\beta}$, соединяющий состояния α и β, для которых определена энтропия, то

$$(3) \qquad S(\beta) - S(\alpha) \geqslant \int\limits_{\pi_{\alpha\beta}} d_eS.$$

Следовательно, для введенной энтропии имеем

$$(4) \qquad dS = d_eS + d_iS, \quad d_iS \geqslant 0.$$

Пусть состояние α таково, что существуют процессы* $L_{*\alpha}$ и $L_{\alpha *}$ такие, что

$$(5) \qquad \int\limits_{L_{*\alpha}} d_eS + \int\limits_{L_{\alpha *}} d_eS = 0.$$

При выполнении (5) получим

$$(6) \qquad \sup_{\pi_{*\alpha}} \int\limits_{\pi_{*\alpha}} d_eS = \int\limits_{L_{*\alpha}} d_eS, \qquad S(\alpha) = S_* + \int\limits_{L_{*\alpha}} d_eS.$$

Последнее равенство получено из (1). Заметим, что в (6) существование энтропии у системы не предполагается.

Для всех состояний, связанных с состоянием $*$ бездиссипативным процессом, функция состояния, удовлетворяющая условию (3) при всех $\pi_{\alpha\beta}$ (энтропия), может быть определена только равенством (1) или вторым равенством (6). Доказательство аналогичного утверждения, данное в [4], остается верным и для рассматриваемого случая, отличающегося только видом подынтегрального выражения.

Рассмотрим зависимость энтропии (1) от выбора начального состояния. Будем использовать два начальных состояния $*$ и $**$. Если состояние α связано бездиссипативным процессом с $*$ и $**$, то это означает, что $*$ и $**$ связаны бездиссипативным процессом между собой. Для всех состояний, связанных бездиссипативными процессами с $*$ и $**$, разность энтропий, определяемых с помощью (1) с использованием $*$ и $**$ в качестве начальных состояний, будет одна и та же $S_{**} - S_*$. Последняя величина вычисляется как интеграл по бездиссипативному пути от $*$ до $**$. Для состояний, не связанных хотя бы с одним из состояний $*$ и $**$ бездиссипативным процессом, разность энтропий, вычисленных с помощью (1) при различных началь-

* Каждый из процессов, для которого существует взаимный процесс, дополняющий его до цикла с притоком энтропии за цикл, равным нулю, можно назвать бездиссипативным, так как для него $d_iS = 0$; в частности, любой обратимый процесс удовлетворяет этому условию.

ных состояниях, будет, вообще говоря, зависеть от состояния α, т.е. не будет одной и той же величиной для различных α. Тем обстоятельством, что энтропии, определенные равенством (1), для различных начальных состояний получаются существенно различными функциями α, можно пользоваться для выбора такого начального состояния, при котором условие $d_iS \geqslant 0$ дает наиболее строгие ограничения на рассматриваемые процессы.

Так же как в [4], энтропию состояния α можно было бы определить при наличии процессов $\pi_{\alpha *}$, идущих от α к $*$, посредством равенства

$$\tilde{S}(\alpha) = S_* - \sup_{\pi_{\alpha *}} \int_{\pi_{\alpha *}} d_eS.$$

При отсутствии бездиссипативного процесса между α и $*$ функция $\tilde{S}(\alpha)$ отличается от энтропии $S(\alpha)$, введенной равенством (1).

Если система обладает температурой T и $d_eS = dQ/T^e$, то очевидно, что наибольшее значение интеграла в (1), соответствующее точной верхней грани, будет достигаться при наименьшем возможном значении T^e, обеспечивающем необходимое направление потока тепла, т.е. при $T^e = T$. При указанных ограничениях определение энтропии (1) переходит в определение, данное в работе [4].

Пусть система не находится в состоянии термодинамического равновесия, но обладает несколькими температурами T_λ, представляющими температуры ее частей (занимающих разные объемы или один и тот же объем, как в случае смесей) или различных степеней свободы (поступательных, вращательных, колебательных). Если допускается возможность передавать тепло от внешних тел, обладающих температурами T_λ^e, по отдельности каждой части системы или степени свободы, то из (1) очевидно, что при отсутствии диффузии

$$dS = \sup \sum_\lambda \frac{dQ_\lambda}{T_\lambda}.$$

Здесь, так же как и в предыдущем примере, использовано то обстоятельство, что точная верхняя грань достигается при $T_\lambda^e = T_\lambda$.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Поступило
5 VII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Второе начало термодинамики. М.; Л.: ГТТИ, 1934. 310 с. 2. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. 4-е изд. М.: Наука, 1983, т. 1. 528 с. 3. *Дэй У.А.* Термодинамика простых сред с памятью. М.: Мир, 1974. 190 с. 4. *Каменярж Я.А., Седов Л.И.* – ПММ, 1979, т. 43, вып. 1, с. 3–9.