Irreversible Thermodynamik

J. Schnakenberg

Rheinisch–Westfälische Technische Hochschule Aachen

Wintersemester 1994/95

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen der Thermodynamik **2**

1.1 Thermodynamische Systeme 2

1.2 Mikro- und Makrozustände 3

1.3 Wechselwirkungen thermodynamischer Systeme 6

1.4 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik 10

1.5 Gleichgewichtszustände 11

1.6 Ein Modell für den 2. Hauptsatz der Thermodynamik 13

1.7 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik 17

1.8 Temperatur, Druck und chemisches Potential 20

2 Irreversible Relaxationsprozesse **25**

2.1 Wärmeaustausch und Temperatur 25

2.2 Volumenaustausch und Druck 31

2.3 Teilchenaustausch und chemisches Potential 33

2.4 Ladungsaustausch und elektrochemisches Potential 36

2.5 Chemische Reaktionen und Affinität 39

2.6 Austausch aller extensiven Größen? 44

3 Offene Systeme und thermodynamische Potentiale **46**

3.1 Maximale Entropie und minimale Energie 46

3.2 Prozesse und Gleichgewichte von offenen Systemen 50

3.3 Thermodynamische Potentiale und Maxwell-Relationen 54

4 Stabiltät von Gleichgewichten **60**

4.1 Physikalische Vorbereitung: Wärmekapazitäten und Kompressibilität 60

4.2 Mathematische Vorbereitung: Differentiale höherer Ordnung 65

4.3 Stabilitätsbedingungen für das Gleichgewicht 67

5 Bilanzgleichungen in kontinuierlichen Systemen **72**

5.1 Das Schema lokaler Bilanzgleichungen und die Bilanz der Gesamtmasse 72

5.2 Die Bilanz der Komponentenmassen 79

5.3 Die Bilanz des Impulses 82

5.4 Zähigkeiten und Navier-Stokes-Gleichungen 87

5.5 Die Symmetrie des Spannungstensors 91

5.6 Die Bilanzen von kinetischer und potentieller Energie 94

5.7 Die Bilanz der Gesamtenergie und der 1. Hauptsatz 99

6 Kontinuierliche Formulierung der Thermodynamik **103**

6.1 Das Prinzip des lokalen Gleichgewichts 103

6.2 Die Entropie-Bilanz und der 2. Hauptsatz 110

6.3 Die Wahl unabhängiger Flüsse und Kräfte 115

6.4 Aufteilung in Skalare, Vektoren und Tensoren 119

7 Lineare Theorie **123**

7.1 Die phänomenologischen linearen Relationen, Curie'sches Prinzip . . 123

7.2 Die Onsager'schen Reziprozitätsrelationen 129

7.3 Die phänomenologischen Differentialgleichungen 132

7.3.1 Einkomponentensysteme 137

7.3.2 Diffusion in Mehrkomponentensystemen 139

8 Statistische Grundlagen **144**

8.1 Ensemble und Phasenraumdichten 144

8.2 Das mikrokanonische Ensemble 147

8.3 Die Einstein'sche Schwankungsformel 150

8.4 Multivariate Fluktuationen 154

8.5 Korrelationsfunktionen 159

8.6 Multivariate Korrelationsfunktionen und die Onsager'schen Reziprozitätsrelationen 163

9 Die Kubo-Theorie **167**

9.1 Die Kubo-Formel 167

9.2 Symmetrien, insbesondere Onsager'sche Reziprozität 175

9.3 Kramers-Kronig-Relationen 180

9.4 Das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FD-Theorem) 185

1 Grundlagen der Thermodynamik

Für die Formulierung der Irreversiblen Thermodynamik benötigen wir eine Reihe von thermodynamischen Grundbegriffen, die mit dem Verhalten von thermodynamischen Systemen im *Gleichgewicht* zusammenhängen. Die gewöhnliche Thermodynamik des Gleichgewichts behandelt vorwiegend Gleichgewichtszustände und Prozesse zwischen Gleichgewichtszuständen. Wenn solche Prozesse so geführt werden, daß sie in jedem Zwischenzustand auch nur Gleichgewichtszustände durchlaufen, nennt man sie *quasistatische* Prozesse. Quasistatische Prozesse sind Idealisierungen realer Prozesse. Reale Prozesse durchlaufen immer auch Nichtgleichgewichtszustände des Systems. Die Idealisierung als quasistatisch muß z.B. voraussetzen, daß der betreffende Prozess hinreichend langsam verläuft. Die Irreversible Thermodynamik will dagegen auch Nichtgleichgewichtszustände von Systemen und reale Prozesse mit endlichen Geschwindigkeiten zwischen ihnen beschreiben. Dennoch stützt sie sich auf die Begriffsbildung der "Thermostatik" der Gleichgewichtszustände. Ein wesentlicher Grund dafür ist, daß man Nichtgleichgewichtszustände sehr oft als eine Kopplung lokaler Gleichgewichte beschreibt, zwischen denen reale Austauschprozesse ablaufen.

Wir werden in diesem Kapitel die erforderlichen Grundbegriffe aus der Thermodynamik der Gleichgewichtszustände zusammentragen und dabei auch jeweils kurz auf deren Herleitung eingehen. Für eine eingehendere Darstellung der Thermodynamik des Gleichgewichts wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.

1.1 Thermodynamische Systeme

Thermodynamische Systeme sind Systeme mit einer sehr großen Anzahl von Freiheitsgraden. Dieser Satz läßt die Möglichkeit offen, daß die betreffenden Systeme auch nicht-physikalischer Art sind, z.B. Systeme aus der Biologie, Informatik, Soziologie usw. Allerdings werden die thermodynamischen Begriffsbildungen in den folgenden Abschnitten diese Möglichkeit zunächst einengen, doch kann man natürlich über analoge Begriffsbildungen außerhalb der Thermodynamik nachdenken. *Freiheitsgrade* sind in physikalischen (einschließlich chemischen und größtenteils auch biologischen) Systemen sehr häufig die Translationen von Teilchen, z.B. von Elektronen, Atomen, Molekülen, aber auch deren innere Zustandsänderungen, z.B. Rotationen und Schwingungen in Molekülen. Freiheitsgrade können aber auch Schwingungsmoden[1] in Feldern oder in Festkörpern sein, deren Quantisierung dann allerdings wieder durch Teilchen (Photonen, Phononen) beschrieben wird.

[1] Schwingungsformen, charakterisiert durch eine Wellenzahl und gegebenenfalls Polarisation

Die Formulierung "*sehr große* Anzahl von Freiheitsgraden" weist darauf hin, daß die Thermodynamik eine asymptotische Theorie ist, die ihre Aussagen in der Form einer Reihenentwicklung nach negativen Potenzen der Anzahl N der Freiheitsgrade macht, z.B. für die Energie U eines Systems in der Form

$$U = N\,u + N^{1/2}\,\Delta u + \ldots . \tag{1}$$

Hier ist u die mittlere Energie pro Freiheitsgrad, und Δu beschreibt die Fluktuationen der Energie. Wenn die mittlere Energie u und ihre Fluktuationen Δu von gleicher Größenordnung sind, dann könnten wir uns unter der Voraussetzung

$$N^{1/2} \gg 1 \tag{2}$$

auf den Mittelwertausdruck $N\,u$ in (1) beschränken. Das entspricht dem sogenannten *thermodynamischem Limes* $N \to \infty$. Für ein Mol einer Teilchenart mit $N \approx 10^{26}$ ist das fast immer gerechtfertigt. Allerdings können thermodynamisch interessante Systeme auch sehr viel weniger Teilchen enthalten, z.B. Organellen in biologischen Zellen nur einige 10^3 Teilchen einer bestimmten Art, so daß dort Fluktuationen einen wesentlichen Einfluß haben. Außerdem kann es physikalische Gründe dafür geben, daß die Fluktuationen die Ordnung $N^{1/2}$ kompensieren, im mathematischen Sinn sogar divergieren, z.B. in der Nähe von kritischen Punkten bei Phasenübergängen (2. Ordnung). In solchen Fällen ist der thermodynamische Limes durch die tatsächliche Systemgröße begrenzt.

1.2 Mikro- und Makrozustände

Die mikroskopisch vollständige Beschreibung des Zustands eines physikalischen Systems heißt ein *Mikrozustand*. In einem klassischen (d.h. nicht-quantentheoretisch beschriebenen) System wird ein Mikrozustand durch einen Punkt im *Phasenraum* aller Orte und Impulse sämtlicher Teilchen dargestellt. Wenn die Teilchen außerdem noch innere Freiheitsgrade[2] besitzen, ist der Phasenraum entsprechend zu erweitern. In einem quantentheoretisch beschriebenen System wird ein Mikrozustand durch die Angabe der Wellenfunktion für sämtliche Teilchen dargestellt, allgemeiner durch einen Zustandsvektor im zugehörigen Hilbertraum. Wellenfunktion bzw. Zustandsvektor müssen auch wieder sämtliche translatorischen und internen Freiheitsgrade der Teilchen enthalten. Im Falle von Schwingungen in Feldern oder Festkörpern besteht ein Mikrozustand aus der Angabe aller (im allg. komplexen) Amplituden für alle auftretenden Wellenzahlen und Polarisationen.

[2] z.B. Rotationen, Schwingungen

Wir werden zur Veranschaulichung thermodynamischer Systeme gelegentlich ein Modellsystem mit einer Anzahl N unabhängiger Spins betrachten. Jeder Spin besitzt zwei mögliche Einstellrichtungen $\uparrow$ und $\downarrow$. Außerdem nehmen wir an, daß die Teilchen, z.B. Elektronen, die den Spin tragen, ortsfest sind, d.h., durch ihren Ort unterscheidbar. Dann besteht ein Mikrozustand aus der Angabe sämtlicher Spinvariabeln $s_k =\uparrow$ oder $s_k =\downarrow$ für $k = 1, 2 \ldots, N$. Insgesamt gibt es in diesem Beispiel 2^N Mikrozustände.

In thermodynamischen Systemen mit ihren sehr großen Anzahlen von Freiheitsgraden ist die Beschreibung durch Mikrozustände weder praktikabel noch physikalisch erwünscht. Statt dessen möchte man ein System durch sehr wenige *Makrovariabeln* beschreiben, z.B. Volumina, Teilchenzahlen, Massen, Magnetisierung oder elektrische Polarisierung, Energien. Das Problem der Thermodynamik besteht in der Informationsreduktion von Mikrozuständen auf Makrovariabeln. Für Systeme mit der Größenordnung von $N \approx 10^3$ Freiheitsgraden kann man diese Reduktion für Modellsysteme auf einem Rechner realisieren: man berechnet die Bahnen sämtlicher Teilchen und bildet Mittelwerte darüber. Die statistische Theorie der Thermodynamik versucht, die Informationsreduktion mit analytisch-mathematischen Mitteln zu vollziehen. Das ist für einige sehr einfache Systeme in Gleichgewichtssituationen möglich, im allgemeinen aber schon nicht mehr für Systeme mit Wechselwirkungen zwischen seinen Freiheitsgraden und auch nicht für Systeme in Nicht-Gleichgewichtssituationen. Dennoch liefert die Thermodynamik eine Rahmentheorie für die Informationsreduktion von Mikrozuständen auf Makrovariabeln.

Ein *Makrozustand* eines thermodynamischen Systems wird durch die Angabe von Makrovariabeln charakterisiert. Offensichtlich ist immer eine sehr große Anzahl von Mikrozuständen mit einem Makrozustand verträglich[3]. Man drückt das in der Thermodynamik dadurch aus, daß Makrozustände jeweils durch eine sehr große Anzahl von Mikrozuständen *repräsentiert* werden.

Für unser Modellsystem mit N unabhängigen Spins ist die *Magnetisierung* eine Makrovariable. Es sei n die Anzahl von Spins im Zustand $\uparrow$, entsprechend $N - n$ die Anzahl im Zustand $\downarrow$. Dann ist die Magnetisierung M gegeben durch

$$M = \frac{\mu}{V}\left(n - (N - n)\right) = \frac{2\,\mu}{V}\left(n - \frac{N}{2}\right), \tag{3}$$

worin μ das magnetische Moment eines Teilchens ist, für Elektronen also

$$\mu \approx \frac{e\,\hbar}{2\,m_e}.$$

[3]Bei der Wahl der Beschreibung von Mikrozuständen besteht eine sehr große Freiheit, z.B. kanonische Transformationen im klassischen und unitäre Transformationen im quantentheoretischen Fall

(e = Elementarladung, m_e = Elektronenmasse), und V das Volumen[4]. Die Angabe eines Wertes der Magnetisierung M im Intervall

$$-\mu\, N/V \leq M \leq \mu\, N/V$$

definiert in unserem Modellsystem einen Makrozustand. Zu diesem M gehört dann gemäß 3 ein bestimmter Wert n für die Anzahl von Spins im Zustand $\uparrow$, und dazu gehören wiederum

$$G_n = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \tag{4}$$

Mikrozustände, die mit M verträglich sind bzw. den Makrozustand M repräsentieren, denn G_n ist ja gerade die Anzahl der Möglichkeiten, aus N Spins n auszuwählen, die sich im Zustand $\uparrow$ befinden sollen. Für $N = N/2$ z.B. ist

$$G_{N/2} = \frac{N!}{((N/2)!)^2},$$

woraus unter Verwendung der *Stirling-Formel*

$$\ln N! \approx N\, \ln N - N + \frac{1}{2}\, \ln \sqrt{\pi\, N/2},$$

analog für $\ln (N/2)!$, nach einer kurzen Rechnung

$$G_{N/2} \approx \sqrt{\frac{2}{\pi\, N}}\, 2^N$$

folgt. Das bedeutet, daß es für den Gleichgewichtswert $M = 0$ (ohne äußeres Magnetfeld), entsprechend $n = N/2$, größenordnungsmäßig etwa so viele Mikrozustände gibt wie insgesamt, nämlich 2^N.

Wir fassen zusammen: jeder *Makrozustand*, der durch die Angabe von Makrovariabeln definiert ist, wird durch eine sehr große Anzahl von Mikrozuständen repräsentiert.

[4]Magnetisierung ist definiert als magnetisches Moment pro Volumen

1.3 Wechselwirkungen thermodynamischer Systeme

Thermodynamische Systeme wechselwirken mit ihrer Umgebung, indem sie mit ihr physikalische Größen A austauschen. Beispiele für A sind: Volumen, Masse, Teilchen eines bestimmten Typs, Impuls, elektrisches oder magnetisches Moment, Wärme. Austauschbare Größen heißen in der Thermodynamik *extensiv*, eine andere Bezeichnung ist "mengenartig". Wir vereinbaren die Zählung $\Delta A > 0$, wenn das betrachtete System die Variable A empfängt, entsprechend $\Delta A < 0$, wenn es sie abgibt. Alle diese Austauschvorgänge sind auch immer mit dem Austausch von Energie verbunden. Wir beschreiben im folgenden einige wichtige Beispiele für Wechselwirkungen mit Austauschvorgängen:

1. **Volumen**: mechanische Wechselwirkungen.
   Volumenaustausch ΔV entspricht der Verschiebung von Wänden, die oft durch verschiebbare Kolben dargestellt wird. Mit einem Volumenaustausch ΔV ist der Austausch mechanischer Arbeit ΔW_{mech} verbunden. Wenn während des Austauschvorgangs immer ein mechanischer *Druck* p definiert ist, gilt

   $$\Delta W_{mech} = -p\,\Delta V, \tag{5}$$

   denn bei $\Delta V > 0$ dehnt sich das System aus (nimmt Volumen auf), leistet also mechanische Arbeit an der Umgebung, d.h. $\Delta W_{mech} < 0$, weil $p > 0$, und umgekehrt bei Kompression mit $\Delta V > 0$. Die Voraussetzung, daß während der Ausdehnung oder Kompression immer ein Druck p definiert ist, beschränkt die Volumenaustauschvorgänge auf sogenannte *quasistatische*, d.h., hinreichend langsame Prozesse. Wenn der Austauschvorgang z.B. eine Explosion ist, ist diese Voraussetzung nicht unbedingt mehr erfüllt.

   Wir schreiben die differentielle Version von (5) in der Form

   $$d^*W_{mech} = -p\,dV. \tag{6}$$

   Hier soll die Schreibweise d^* anzeigen, daß d^*W_{mech} im Gegensatz zu dV im allgemeinen kein *vollständiges Differential* ist. Vollständige Differentiale haben die Eigenschaft, daß Integrale über sie nur von den Integrationsgrenzen, nicht aber vom Integrationsweg abhängen. Wenn wir z.B. das Integral über dV bilden,

   $$\int_1^2 dV = V_2 - V_1, \tag{7}$$

   dann hängt das Ergebnis nur vom Anfangs- und Endzustand 1 bzw. 2 des Prozesses $1 \to 2$ ab, aber nicht vom Integrationsweg. Integrationswege bedeuten in der Thermodynamik Prozeßführungen. Dagegen hängt

$$\int_1^2 d^*W_{mech} = -\int_1^2 dV\, p \tag{8}$$

im allgemeinen von der Prozeßführung $1 \to 2$ ab, z.B. beim schnellen und langsamen Aufpumpen eines Fahrradreifens.

Die "Umgebung", mit der ein thermodynamisches System Volumen und damit immer auch mechanische Arbeit austauscht, kann sowohl ein anderes thermodynamisches System ("Umgebungssystem") als auch eine mechanische oder elektrische Maschine sein, z.B. eine mechanische Feder oder ein elektrischer Motor. Solche mechanischen oder elektrischen Maschinen werden wir im allgemeinen nicht als thermodynamische Systeme interpretieren, sondern als mechanische oder elektrische Systeme, die mit sehr wenigen mechanischen oder elektrischen Zustandsvariabeln beschrieben werden.

2. **Teilchenzahlen**: chemische Wechselwirkungen.
Das System enthalte Teilchenarten $i = 1, 2, \ldots$, z.B. verschiedene Molekülarten, und es sei N_i die Anzahl von Teilchen der Art i im System. $\Delta N_i > 0$ bedeutet Aufnahme von Teilchen der Art i, entsprechend $\Delta N_i < 0$ Abgabe. Der Austausch von Teilchen kann nur mit anderen thermodynamischen Systemen erfolgen, z.B. über semipermeable Wände, auch mit dem Umgebungssystem. Mit dem Austausch von Teilchen wird *chemische* Energie ausgetauscht, z.B. chemische Bindungsenergie in den Teilchen oder Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen. Bei Kernreaktionen zählt auch die Ruhenergie der Teilchen zur ausgetauschten Energie. Der Betrag an ausgetauschter chemischer Energie ist proportional zur Anzahl ΔN_i bzw. differentiell dN_i ausgetauschter Teilchen. Wir schreiben deshalb

$$d^*W_{chem} = \sum_i \mu_i\, dN_i, \tag{9}$$

worin μ_i die chemische Energie pro Teilchen der Art i ist, die auch das *chemische Potential* (pro Teilchen) genannt wird. Wie beim Austausch mechanischer Arbeit ist auch die ausgetauschte chemische Energie im allgemeinen kein vollständiges Differential. Oft rechnet man nicht mit Teilchenzahlen, sondern mit *Molzahlen*

$$n_i = N_i/L, \qquad L = \text{Avogadro-Zahl} = 6.023\,10^{23}. \tag{10}$$

Aus (9) wird dann

$$d^*W_{chem} = \sum_i \tilde{\mu}_i\, dn_i, \tag{11}$$

worin

$$\tilde{\mu}_i := L\,\mu_i$$

das *molare* chemische Potential ist.

3. **Elektrisches Moment**: Polarisation.
   Das thermodynamische System enthalte bewegliche elektrische Ladungen. Wenn das System dann unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes steht, in unserer allgemeinen Sprechweise: mit dem Feld wechselwirkt, werden Ladungen getrennt und dadurch elektrische Dipole $\boldsymbol{p}$ gebildet. Ein elektrischer Dipol $\boldsymbol{p}$ besitzt im elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ die Energie

   $$W_d = -\boldsymbol{p}\,\boldsymbol{E}.$$

   Der Dipol $\boldsymbol{p}$ werde um $d\boldsymbol{p}$ geändert, z.B. in Feldrichtung $\boldsymbol{E}$ verstärkt, so daß $d\boldsymbol{p}\,\boldsymbol{E} > 0$. Es werden dann also Ladungen in Feldrichtung verschoben, so daß die elektrische Feldenergie um

   $$dW_d = -d\boldsymbol{p}\,\boldsymbol{E}$$

   abnimmt. Diese Energie wird als elektrische Arbeit $dW_{el} = -dW_d > 0$ vom System aufgenommen. Wenn $d\boldsymbol{p}\,\boldsymbol{E} < 0$, gibt das System entsprechend elektrische Arbeit an das Feld ab. Die gesamte ausgetauschte elektrische Arbeit gewinnen wir durch Summation über alle Dipole des Systems. Da die *Polarisation* $\boldsymbol{P}$ als das Dipolmoment pro Volumen definiert ist, ist $V\,\boldsymbol{P}$ das gesamte Dipolmoment des Systems und demnach

   $$d^*W_{el} = \boldsymbol{E}\,d(V\,\boldsymbol{P}) \tag{12}$$

   die gesamte ausgetauschte elektrische Arbeit.

   Diese Überlegungen sind nicht auf elektrische Leiter als thermodynamische Systeme anwendbar, weil sich dort keine elektrische Polarisation einstellt, sondern bei Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld ein elektrischer Strom fließt. Dieses ist ein irreversibler Prozeß, auf den wir später zurückkommen werden.

4. **Magnetisches Moment**: magnetische Polarisation.
   Wenn das thermodynamische System magnetische Dipole enthält (paramagnetisches Verhalten), z.B. Spins oder Bahnmomente von Elektronen, oder in einem Magnetfeld magnetische Dipole induziert werden (diamagnetisches Verhalten), kommt es bei Wechselwirkung mit einem Magnetfeld zum Austausch magnetischer Arbeit, die völlig analog zum Fall der elektrischen Polarisation durch

$$d^*W_{magn} = \boldsymbol{B}\, d(V\, \boldsymbol{M}) \tag{13}$$

gegeben ist, wo $\boldsymbol{B}$ die magnetische Flußdichte des Feldes und $\boldsymbol{M}$ die Magnetisierung ist.

5. **Wärme**: thermische Wechselwirkung.
   Thermodynamische Systeme können untereinander Energie direkt durch Wechselwirkung zwischen ihren mikroskopischen Freiheitsgraden austauschen. Jeder mikroskopische Freiheitsgrad trägt Energie, z.B. die Translation von Teilchen kinetische Energie. Nehmen wir an, zwei thermodynamische Systeme seien durch eine dünne, für Teilchen undurchlässige und nicht verschiebbare Wand getrennt. Ein Teilchen, das auf der einen Seite gegen die Wand prallt, kann Energie auf die Schwingungsfreiheitsgrade der Wandmoleküle übertragen. Makroskopisch wird die Wand bei diesem Vorgang nicht bewegt. Die Wandmoleküle können nun ihrerseits bei einem Stoßvorgang mit einem Teilchen auf der anderen Seite Energie auf das Teilchen z.B. wieder in der Form von kinetischer Energie übertragen. Auf diese Weise kommt es zum Austausch von Energie der mikroskopischen Freiheitsgrade zwischen verschiedenen thermodynamischen Systemen. Die Energie der mikroskopischen Freiheitsgrade wird *thermische* Energie oder *Wärme* genannt. Eine Wand, die Wärme übertragen kann, heißt *diatherm*. Thermische Energie oder Wärme kann zwischen zwei thermodynamischen Systemen auch durch Kopplung über ein Strahlungsfeld (Wärmestrahlung) übertragen werden.

   Als Symbol für ausgetauschte Wärme benutzen wir d^*Q.

Ob ein thermodynamisches System mit seiner Umgebung Energie in einer der oben genannten oder auch noch weiteren Möglichkeiten austauschen kann oder nicht, hängt von seinen physikalischen Randbedingungen ab. Wir erwähnen einige typische Randbedingungen, die in der Thermodynamik eine wichtige Rolle spielen:

1. **Diatherm**: durchlässig für Wärme, also $\Delta Q \neq 0$.
2. **Adiabatisch**: undurchlässig für Wärme, also $\Delta Q = 0$.
3. **Semipermeabel**: durchlässig für bestimmte Teilchenarten, also $\Delta N_i \neq 0$ für bestimmte i, für andere Teilchenarten j $\Delta N_j = 0$.
4. **Isolierend**: überhaupt keine Wechselwirkungen.

Die Bedingung der Isolation setzt natürlich auch die Abwesenheit jeglicher Felder voraus, mit denen das System wechselwirken könnte. Nicht alle Randbedingungen

sind kombinierbar, z.B. nicht adiabatisch und semipermeabel: wenn Teilchen ausgetauscht werden können, dann auch immer Energie der mikroskopischen Freiheitsgrade, also Wärme. Dagegen ist adiabatisch kombinierbar mit mechanischer, elektrischer oder magnetischer Wechselwirkung. Ein thermisch isoliertes System kann z.B. über einen beweglichen Kolben mechanische Arbeit mit einer mechanischen Maschine austauschen: adiabatische Kompression oder Ausdehnung.

1.4 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Ein thermodynamisches System bildet einen Energiespeicher für die Energieaustauschprozesse mit seiner Umgebung. Im vorhergehenden Abschnitt haben wir Beispiele für solche Austauschprozesse kennengelernt. Später kommen noch weitere Austauschvorgänge dazu. Wir formulieren jetzt den 1. Hauptsatz der Thermodynamik als einen physikalischen Erfahrungssatz über thermodynamische Systeme als Energiespeicher:

> **1. Hauptsatz der Thermodynamik**
> Die in einem thermodynamischen System durch Austauschvorgänge gespeicherte Energie bleibt erhalten.

Wir bezeichnen die im System gespeicherte Energie als *innere Energie* U des Systems. Dann können wir den soeben formulierten Erfahrungssatz in der Form

$$dU = d^*Q + d^*W_{mech} + d^*W_{chem} + d^*W_{el} + d^*W_{magn} + \ldots \tag{14}$$

ausdrücken. Der entscheidende Punkt ist hier, daß dU auf der linken Seite ein vollständiges Differential ist. Für einen Prozeß $1 \to 2$ folgt also durch Integration

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 (d^*Q + d^*W_{mech} + d^*W_{chem} + d^*W_{el} + d^*W_{magn} + \ldots)\,. \tag{15}$$

Die linke Seite, die Differenz der inneren Energien, hängt nur vom Anfangs- und Endpunkt des Prozesses ab, desgleichen dann natürlich auch die rechte Seite, aber die einzelnen Beiträge auf der rechten Seite werden im allgemeinen von der Prozeßführung $1 \to 2$ abhängen. Bei einem *Kreisprozeß* $1 \to 1$ verschwindet die linke Seite von (15) bzw. auch die rechte Seite,

$$\oint d^*Q + \oint d^*W_{mech} + \oint d^*W_{chem} + \oint d^*W_{el} + \oint d^*W_{magn} + \ldots = 0, \qquad (16)$$

aber die einzelnen Beiträge werden im allgemeinen nicht verschwinden, also

$$\oint d^*Q \neq 0, \qquad \oint d^*W_{mech} \neq 0, \qquad \oint d^*W_{chem} \neq 0, \ \ldots$$

Die Aussagen (14), (15) und (16) sind äquivalente Formulierungen des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik. Eine Formulierung, die alle Möglichkeiten von Austauschprozessen einschließt, wäre

$$dU = \sum_{\alpha} d^*W_{\alpha}. \qquad (17)$$

Auf der rechten Seite wird über alle Austauschprozesse $\alpha = 1, 2, \ldots$ summiert, mit denen das System mit seiner Umgebung wechselwirkt. Für einfache Systeme, die nur Wärme, Volumen und Teilchen der Art $i = 1, 2, \ldots$ austauschen können und in denen stets ein Druck p und chemische Potentiale μ_i existieren, lautet der 1. Hauptsatz

$$dU = d^*Q - p\,dV + \sum_i \mu_i\,dN_i. \qquad (18)$$

Wir merken an, daß die hier verwendeten Definitionen für Druck und chemisches Potential als vorläufig anzusehen sind und wir im Abschnitt 1.8 präzise Definitionen nachholen werden.

1.5 Gleichgewichtszustände

Wir formulieren einen weiteren Erfahrungssatz für thermodynamische Systeme, und zwar zunächst nur für *isolierte* Systeme, also für Systeme ohne jede Wechselwirkung mit ihrer Umgebung. Wir beobachten, daß in solchen Systemen beliebige Anfangszustände spontan in Endzustände relaxieren, die dadurch charakterisiert sind, daß sich in ihnen die thermodynamischen Makrovariabeln zeitlich nicht mehr ändern. Solche relaxierten Endzustände heißen *thermodynamische Gleichgewichtszustände*. Diese Formulierung setzt voraus, daß wir isolierte Systeme überhaupt beobachten können, z.B. durch eine Messung, die eine hinreichend schwache Verletzung der Isolation darstellt, oder durch eine Erweiterung des Begriffs des Gleichgewichts auf offene Systeme, die wir später in diesem Abschnitt durchführen werden.

Wir geben zunächst einige Beispiele für spontane Relaxationsvorgänge in ein thermodynamische Gleichgewicht an:

- Im Anfangszustand befinden sich die Teilchen oder eine Sorte von Teilchen in einem Teilvolumen des Gesamtvolumens. Im Gleichgewicht haben sich alle Teilchen gleichmäßig über das Gesamtvolumen verteilt. (Diesen Vorgang kann man durch Einbringen eines Tintentropfens in ein Glas mit Wasser direkt beobachten. Hier breitet sich die Tinte durch Diffusion über das Gesamtvolumen aus.)

- Das System bestehe aus zwei Teilsystemen, die durch eine impermeable (d.h., für alle Teilchen undurchlässige), aber diatherme Wand getrennt sind. Im Anfangszustand besitzen die Teilchen in dem einen Teilsystem sehr hohe kinetische Energien ("heiß"), im anderen Teilsystem sehr niedrige kinetische Energien ("kalt"). Im Gleichgewicht haben sich die kinetischen Energien zwischen den beiden Teilsystemen ausgeglichen: alle Teilchen besitzen im Mittel dieselbe kinetische Energie.

- Ein System bestehe aus reaktionsfähigen Molekülen. Im Anfangszustand wird die Reaktion ausgelöst, z.B. eine Explosion. Im Gleichgewicht besteht das System aus einer homogenen Mischung der Reaktionsprodukte.

- Im Anfangszustand eines Systems werden seine Teilchen in eine makroskopische Bewegung versetzt, z.B. durch eine Schockwelle. Im Gleichgewicht sind alle makroskopischen Bewegungen abgeklungen. Die mikroskopischen, wärmetragenden Bewegungen der Teilchen sind makroskopisch nicht zu beobachten.

Wir diskutieren jetzt die Frage, von welchen physikalischen Größen das Gleichgewicht abhängen kann. In Betracht kommen dafür alle physikalischen Variabeln, die während des Relaxationsvorgangs erhalten bleiben. Von den fundamentalen Erhaltungsgrößen Impuls, Drehimpuls und Energie scheiden die ersten beiden im allgemeinen aus, weil thermodynamische Systeme meist raumfest und nicht drehbar gehalten werden. Die Energie ist aber eine wichtige Variable des Gleichgewichts, weil sie definitionsgemäß während der Relaxation unter der Randbedingung der Isolation erhalten bleibt. Der erste Hauptsatz besagt, daß die gesamte Energie des Anfangszustands, also auch makroskopische Energieformen wie makroskopische Strömungen, im Gleichgewicht als innere Energie U auftritt.

Als weitere Erhaltungsgrößen treten während der Relaxation unter isolierenden Randbedingungen die Teilchenzahlen N_i und das Volumen V auf. Falls allerdings Kernreaktionen zugelassen werden, sind die Teilchenzahlen keine erhaltenen Variabeln mehr. Wir wollen Kernreaktionen hier ausschließen und behandeln die Teilchenzahlen des isolierten Systems als erhalten. Unsere Diskussion führt uns dann dazu, U, V, N_i als makroskopische Gleichgewichtsvariabeln zu betrachten. Für einfache, räumlich homogene Systeme charakterisieren diese Variabeln das Gleichgewicht vollständig. Das ist aber nicht mehr der Fall, wenn z.B. das thermodynamische System selbst wieder aus Teilsystemen besteht, die untereinander durch Wände getrennt sind. Solche internen Zwangsbedingungen verhindern Relaxationsvorgänge,

z.B. eine impermeable Wand zwischen zwei Teilsystemen den Teilchenausgleich. Wir können das auch so ausdrücken, daß dann weitere erhaltene Variabeln auftreten, also z.B. die Teilchenzahlen in Teilsystemen. Man nennt relaxierte Endzustände eines isolierten Systems mit internen Zwangsbedingungen auch *partielle* Gleichgewichte. Werden in einem partiellen Gleichgewicht innere Zwangsbedingungen eliminiert, erfolgt spontan ein weiterer Relaxationsvorgang in ein neues Gleichgewicht mit teilweise oder völlig reduzierten Zwangsbedingungen.

Wir können jetzt auch den Begriff des Gleichgewichts auf nicht-isolierte Systeme übertragen. Befindet sich ein isoliertes Gesamtsystem, das aus Teilsystemen besteht, in einem partiellen Gleichgewicht, dann befindet sich jedes dieser Teilsysteme ebenfalls in einem Gleichgewichtszustand. Wenn wir nämlich in einem Gedankenexperiment ein beliebiges dieser Teilsysteme mit isolierenden Wänden umgeben, dann erfolgt kein weiterer Relaxationsvorgang in dem nunmehr isolierten Teilsystem. Wir wollen weiterhin die Sprechweise verwenden, daß zwischen den Teilsystemen Gleichgewicht in bezug auf die Austauschvorgänge besteht, die von den jeweiligen internen Wänden zugelassen werden.

1.6 Ein Modell für den 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Unser Ziel ist es, die spontane Relaxation isolierter Systeme in ein thermodynamisches Gleichgewicht durch ein *Variationsprinzip* zu beschreiben. Das wird im folgenden Abschnitt geschehen. In diesem Abschnitt wollen wir diesen Gedanken anhand unseres Modells mit N unabhängigen Spins aus dem Abschnitt 1.2 vorbereiten. Wie wir bereits im Abschnitt 1.2 festgestellt haben, ist in dem Modell ein Mikrozustand durch die Angabe sämtlicher der N Spinrichtungen des Systems charakterisiert. Die Wahrscheinlichkeit, einen beliebig herausgegriffenen Spin im Zustand $\uparrow$ zu finden, beträgt (in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes) $1/2$, die Wahrscheinlichkeit, ihn im Zustand $\downarrow$ zu finden, ebenfalls $1/2$. Das wäre natürlich nicht mehr der Fall, wenn das Modell eine energetische Wechselwirkung zwischen den Spins[5] enthielte. Demnach beträgt die Wahrscheinlichkeit, einen beliebigen Mikrozustand zu finden, $1/2^N$, weil es gerade 2^N gleich wahrscheinliche Mikrozustände gibt. Wir berechnen jetzt die Wahrscheinlichkeit, unter den N Spins n *irgendwelche* Spins im Zustand $\uparrow$ und die übrigen im Zustand $\downarrow$ zu finden. Diese beträgt

$$p_n = \binom{N}{n} \frac{1}{2^N}, \tag{19}$$

weil

[5] wie z.B. im Ising-Modell

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}$$

gerade die Anzahl der Möglichkeiten ist, aus N Objekten n auf verschiedene Weisen auszuwählen, vgl. Abschnitt 1.2. Die Wahrscheinlichkeiten p_n sind normiert:

$$\sum_{n=0}^{N} p_n = \frac{1}{2^N} \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} = 1. \tag{20}$$

Wir können dieses Beispiel noch verallgemeinern. N Teilchen sollen sich insgesamt in einem Volumen V befinden. Es sei n die Anzahl von Teilchen in einem Teilvolumen $V_1 \leq V$. Dann sind

$$p = \frac{V_1}{V} \qquad \text{und} \qquad q = \frac{V - V_1}{V}$$

die Wahrscheinlichkeiten, ein beliebig herausgegriffenes Teilchen im Teilvolumen V_1 bzw. im Restvolumen $V - V_1$ zu finden. Analog zu oben ist dann die Wahrscheinlichkeit p_n, n irgendwelche Teilchen im Teilvolumen V_1 und die anderen im Restvolumen $V - V_1$ zu finden, gegeben durch

$$p_n = \binom{N}{n} p^n \, q^{N-n}. \tag{21}$$

Auch diese Wahrscheinlichkeiten sind normiert:

$$\sum_{n=0}^{N} p_n = \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} p^n \, q^{N-n} = (p+q)^N = 1. \tag{22}$$

Der Fall des Spinsystems (ohne äußeres Magnetfeld) ist darin mit $p = q = 1/2$ enthalten. Wir entwickeln die p_n aus (21) asymptotisch im thermodynamischen Limes $N \to \infty$. Dazu schreiben wir

$$\ln p_n = \ln N! - \ln n! - \ln (N-n)! + n \, \ln p + (N-n) \, \ln q. \tag{23}$$

Für $N!$, $n!$ und $(N-n)!$ benutzen wir die Stirling-Formel (vgl. Abschnitt 1.2) in der Form

$$\begin{aligned} \ln N! &\approx N \ln N - N, \\ \ln n! &\approx n \ln n - n, \\ \ln (N-n)! &\approx (N-n) \ln (N-n) - (N-n), \end{aligned}$$

d.h., wir setzen voraus, daß auch n und $N-n$ sehr groß sind (von der Ordnung $N/2$). Einsetzen in (23) ergibt

$$\begin{aligned} \ln p_n \approx\ & N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n) + \\ & + n \ln p + (N-n) \ln q. \end{aligned} \tag{24}$$

Die mittlere Anzahl von Teilchen im Teilvolumen V_1 bzw. von Spins im Zustand $\uparrow$ ist

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{N} n\, p_n = N\, p.$$

Wir führen eine Variable x ein, die die relativen Abweichungen vom Mittelwert $\langle n \rangle$ beschreibt:

$$x := \frac{n - \langle n \rangle}{N} = \frac{n - N\, p}{N},$$

so daß

$$n = N\,(p + x), \qquad N - n = N\,(q - x).$$

Einsetzen in (24) führt nach einer kurzen Rechnung auf

$$\begin{aligned} &\ln p_n \cong \ln p(x) \approx \\ &\quad -N \left[(p+x) \ln \left(1 + \frac{x}{p} \right) + (q-x) \ln \left(1 - \frac{x}{q} \right) \right]. \end{aligned} \tag{25}$$

Durch Einführung der Relativvariabeln x wird p_n zu $p(x)$. Wir setzen jetzt voraus, daß wir nur kleine Abweichungen n vom Mittelwert $\langle n \rangle$ diskutieren, so daß $|x| \ll p$ und $|x| \ll q$. Dann können wir in den Termen $\ln(\ldots)$ nach x entwickeln:

$$\begin{aligned} \ln\left(1+\frac{x}{p}\right) &= \frac{x}{p} - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{p}\right)^2 + \ldots, \\ \ln\left(1-\frac{x}{q}\right) &= -\frac{x}{q} - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{q}\right)^2 + \ldots. \end{aligned}$$

Wir brechen die Entwicklungen nach dem quadratischen Glied ab. Einsetzen in (25) ergibt

$$\ln p(x) = -\frac{N\,x^2}{2\,p\,q} + \ldots \tag{26}$$

bzw.

$$p(x) \sim \exp\left(-\frac{N\,x^2}{2\,p\,q}\right). \tag{27}$$

Den fehlenden Faktor bestimmen wir durch die Normierungsforderung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, p(x) = 1,$$

so daß

$$p(x) = \sqrt{\frac{N}{2\,\pi\,p\,q}}\,\exp\left(-\frac{N\,x^2}{2\,p\,q}\right). \tag{28}$$

Die relativen Abweichungen x sind *Gauß-verteilt*. Entsprechend der Definition von x als Maß für die Abweichung vom Mittelwert $\langle n \rangle$ verschwindet sein Mittelwert $\langle x \rangle$:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x\, p(x) = 0,$$

weil $p(-x) = p(x)$. Der Mittelwert $\langle x^2 \rangle$ beschreibt die mittleren Fluktuationen der Variabeln x. Durch eine kurze Rechnung erhalten wir

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2\, p(x) = \frac{p\,q}{N}. \tag{29}$$

Für $N \to \infty$ wird die Dichte $p(x)$ der Gaußverteilung sehr schmal. Das bedeutet, daß der Mittelwert $n = \langle n \rangle$ bzw. $x = 0$, der hier als Gleichgewichtswert zu interpretieren ist, einen sehr großen Wahrscheinlichkeitsvorteil besitzt. Endliche Abweichungen x besitzen Wahrscheinlichkeiten, die gemäß (28) exponentiell mit $N \to \infty$ verschwinden, im Grenzfall also sogar exakt verschwinden. Unser Fazit lautet, daß die spontanen Entwicklungen ins Gleichgewicht durch den sehr großen Wahrscheinlichkeitsvorteil des Gleichgewichts getrieben werden. Wir können das auch so ausdrücken, daß die makroskopischen Gleichgewichtszustände gegenüber den Nichtgleichgewichtszuständen mit makroskopischen Abweichungen vom Gleichgewicht eine sehr viel größere Anzahl von Mikrozuständen besitzen, durch die sie repräsentiert werden. Das kommt für das System von unabhängigen Spins dadurch zum Ausdruck, daß

$$G_n = \binom{N}{n}$$

für große Werte von N ein sehr scharfes Maximum bei $n = N/2$ besitzt.

1.7 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Ein isoliertes thermodynamisches System, das noch innere Zwangsbedingungen enthält, befinde sich in einem partiellen Gleichgewicht, vgl. Abschnitt 1.5. Wir symbolisieren diesen Gleichgewichtszustand mit A. Wenn wir nun, ausgehend von A, einige oder alle internen Zwangsbedingungen aufheben, kommt es zu einer spontanen Relaxation in einen neuen Gleichgewichtszustand Z. Die umgekehrte Entwicklung von Z zurück nach A wird als spontaner Prozeß nicht beobachtet. Aufgrund unserer Überlegungen im vorhergehenden Abschnitt erklären wir das dadurch, daß der Wahrscheinlichkeitsvorteil von Z gegenüber A sehr groß ist, im thermodynamischen Limes sogar $\infty-$groß. Eine andere, aber äquivalente Formulierung besagt, daß die Anzahl von Mikrozuständen, die Z repräsentiert, sehr viel größer ist als die Anzahl von Mikrozuständen, die A repräsentiert, im thermodynamischen Limes sogar $\infty-$viel größer.

Obwohl der Umkehrprozeß $Z \to A$ real nicht auftritt, ist er doch logisch vorstellbar, es gibt also keine logischen Widersprüche gegen ihn. Wir nennen einen solchen Rückwärtsprozeß im folgenden eine *virtuelle Variation* des Gleichgewichts Z. Da sehr viele partielle Ausgangsgleichgewichte A denkbar sind, die durch Aufhebung entsprechender interner Zwangsbedingungen in das Gleichgewicht Z relaxieren können, gibt es auch sehr viele denkbare virtuellen Variationen, die aus dem Gleichgewicht Z herausführen. Die Variationen, die in die Richtung des Gleichgewichts Z führen, $A \to Z$, nennen wir dagegen *real*. Wir können jetzt den 2. Hauptsatz der Thermodynamik wie folgt formulieren:

2. Hauptsatz der Thermodynamik
Es gibt für jeden Gleichgewichtszustand eines isolierten thermodynamischen Systems eine Funktion *Entropie*, die von den (virtuellen und realen) Variationen des Gleichgewichts abhängt und die im Gleichgewichtszustand in bezug auf die Variationen ein Maximum besitzt.

Die statistische Interpretation der Entropie ist die Anzahl von Mikrozuständen, durch die das Gleichgewicht repräsentiert wird. Wenn wir zwei identische isolierte Systeme in demselben Gleichgewichtszustand zusammenführen, dann ist die neue Anzahl von repräsentativen Mikrozuständen das Produkt der Anzahlen der getrennten Systeme. Wir wollen nun erreichen, daß die Entropie *extensiv* ist, d.h., daß sich ihr Wert bei einer Vervielfachung des Systems um denselben Faktor vervielfacht. Das erreichen wir, wenn wir die Entropie, die wir mit dem Symbol S charakterisieren, als den Logarithmus der Anzahl W der repräsentativen Mikrozustände interpretieren:

$$S = k \ln W \tag{30}$$

Hier ist k eine Konstante, die die Einheit der Entropie festlegt. Aus dem Produkt der Anzahlen von Mikrozuständen wird jetzt die Summe der Entropien.

Wir betrachten jetzt ein einfaches isoliertes thermodynamisches System ohne interne Zwangsbedingungen. Sein Gleichgewicht ist, wie wir im Abschnitt 1.5 überlegt haben, durch die Variabeln innere Energie U, Volumen V und Teilchenzahlen N_i der Arten $i = 1, 2, \ldots$ bestimmt. Auch die Anzahl der repräsentativen Mikrozustände und damit der Wert der Entropie im Gleichgewicht ist durch diese Variabeln bestimmt. Wir schreiben deshalb *im* Gleichgewicht

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \ldots). \tag{31}$$

Die Variationen des Gleichgewichts würden als zusätzliche Variabeln auftreten[6]. Wir wollen nun weiter voraussetzen, daß die Entropie eine differenzierbare Funktion der Variabeln in (31) ist und daß

$$\frac{\partial S}{\partial U} > 0, \tag{32}$$

so daß sich die Entropie S nach der Variabeln innere Energie U umkehren läßt:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots). \tag{33}$$

Die partielle Ableitung in (32) ist als Ableitung bei konstant gehaltenen Werten von $V, N_1, N_2, \ldots$ zu bilden. Die statistische Deutung von (32) ist, daß mit zunehmender innerer Energie die Anzahl der Mikrozustände, die ein Gleichgewicht repräsentieren, ebenfalls zunimmt. Das folgt z.B. daraus, daß in physikalischen Systemen die *Zustandsdichte* des Vielteilchensystems eine monoton wachsende Funktion der Energie ist. Wir können hier auch bereits den *3. Hauptsatz der Thermodynamik* formulieren: in dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, in dem $\partial U/\partial S = 0$, hat die Entropie den Wert $S = 0$:

3. Hauptsatz der Thermodynamik

$$\frac{\partial U}{\partial S} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad S = 0. \tag{34}$$

Die eigentliche Bedeutung dieses Hauptsatzes werden wir erst später diskutieren können.

Wir zeigen jetzt, wie wir das Extremalprinzip S =Max für das Gleichgewicht verwenden können, um Gleichgewichtszustände von zusammengesetzten Systemen zu bestimmen. Wir betrachten also ein isoliertes Gesamtsystem Σ, das aus Teilsystemen $\Sigma^{(\nu)}$ besteht, $\nu = 1, 2, \ldots$. Die Teilsysteme seien voneinander durch Wände mit bestimmten Übertragungseigenschaften (vgl. Abschnitt 1.3) getrennt. Als Variationen stellen wir uns jetzt Übergänge von Wärme, Volumen und Teilchenzahlen durch die internen Wände vor, soweit diese das zulassen. Dadurch kommt es zu Variationen

$$\delta U^{(\nu)}, \delta V^{(\nu)}, \delta N_i^{(\nu)} \tag{35}$$

[6]Die Entropie S ist maximal als Funktion der *Variationen*, nicht als Funktion von U, V und N_i

von innerer Energie, Volumen und Teilchenzahlen in den Teilsystemen $\nu = 1, 2, \ldots$. Diese Variationen stellen wir uns so vor, daß die Teilsysteme für sich jeweils in Gleichgewichtszuständen bleiben, d.h., daß jedes Teilsystem jeweils die Gleichgewichtsentropie

$$S^{(\nu)}(U^{(\nu)}, V^{(\nu)}, N_i^{(\nu)})$$

besitzt. Das Gesamtsystem kann durch die Variationen (35) natürlich aus seinem Gleichgewicht entfernt werden, d.h., die Teilsysteme werden untereinander nicht mehr im Gleichgewicht sein. Da das Gesamtsystem isoliert sein sollte, gilt

$$\sum_\nu U^{(\nu)} = U, \qquad \sum_\nu V^{(\nu)} = V, \qquad \sum_\nu N_i^{(\nu)} = N_i \tag{36}$$

mit konstanten Werten für U, V, N_i bzw.

$$\sum_\nu \delta U^{(\nu)} = 0, \qquad \sum_\nu \delta V^{(\nu)} = 0, \qquad \sum_\nu \delta N_i^{(\nu)} = 0. \tag{37}$$

Durch diese Bedingungen sind die Variationen eingeschränkt. Nach unseren obigen Forderungen sollte die Entropie extensiv, d.h. additiv sein. Wir ordnen dem Gesamtsystem deshalb die Entropie

$$S = \sum_\nu S^{(\nu)}(U^{(\nu)}, V^{(\nu)}, N_i^{(\nu)}) \tag{38}$$

zu. Im Gleichgewicht des Gesamtsystems besitzt die Gesamtentropie S als Funktion der Variationen (35) ein bedingtes Maximum, bei dem die Isolationsbedingungen (37) als Nebenbedingungen auftreten.

1.8 Temperatur, Druck und chemisches Potential

Wir betrachten in diesem Abschnitt vollständige Gleichgewichtszustände einfacher Systeme, die durch die Variabeln U, V, N_i charakterisiert sind. Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik, den wir im vorhergehenden Abschnitt formuliert hatten, besagt, daß es zu jedem Gleichgewichtszustand eine Entropie

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \ldots), \tag{39}$$

gibt. Wir definieren jetzt die *Temperatur* T des Gleichgewichts durch

$$\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_i}, \tag{40}$$

wobei wir voraussetzen, daß die Entropie S nach der inneren Energie U differenzierbar ist, vgl. vorhergehenden Abschnitt. Die Indizes der partiellen Ableitungen bedeuten, daß die dort aufgeführten Variabeln bei der Ableitung konstant gehalten werden. Dieses ist zunächst eine rein formale Definition. Im folgenden Kapitel werden wir nachweisen, daß die so definierte Temperatur gerade diejenigen Eigenschaften besitzt, die wir anschaulich mit diesem Begriff verbinden. Da sich der funktionale Zusammenhang (39) wegen $\partial S/\partial U > 0$, vgl. (32) im vorhergehenden Abschnitt, nach U umkehren läßt,

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots), \tag{41}$$

vgl. auch (33), gilt

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{1}{\partial S/\partial U},$$

so daß sich die Temperatur äquivalent zu (40) auch durch

$$T := \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i} \tag{42}$$

definieren läßt. In analoger Weise definieren wir auch den *Druck* p und die *chemischen Potentiale* μ_i des Gleichgewichts durch

$$p := T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_i}, \tag{43}$$

$$\mu_i := -T\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,N_j}, \qquad j \neq i. \tag{44}$$

Nun haben wir aber bereits im Abschnitt 1.3 die Begriffe Druck und chemisches Potential bei der Formulierung des 1. Hauptsatzes verwendet. Wir müssen also zeigen,

daß unsere obigen Definitionen in (43) und (44) mit den früheren Formulierungen im 1. Hauptsatz übereinstimmen. Dazu bilden wir das vollständige Differential der Entropie S als Funktion der Variabeln U, V, N_i und verwenden dabei die Definitionen von T, p und μ_i:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_i} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,V,N_j} dN_i \\ &= \frac{1}{T}\, dU + \frac{p}{T}\, dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}\, dN_i. \end{aligned} \tag{45}$$

Wir lösen nach dU auf und finden

$$dU = T\, dS - p\, dV + \sum_i \mu_i\, dN_i. \tag{46}$$

Wir vergleichen mit der Formulierung des 1. Hauptsatzes in (18) im Abschnitt 1.4 und erkennen, daß die obigen Definitionen von Druck und chemischem Potential in (43) und (44) mit den früheren Definitionen im Abschnitt 1.4 übereinstimmen. Außerdem zeigt uns der Vergleich aber auch, daß der frühere Ausdruck d^*Q für die Wärmemenge jetzt offenbar mit $T\, dS$ äquivalent ist. Wir betonen aber nachdrücklich, daß wir in diesem Abschnitt ausschließlich differentielle Änderungen dS usw. zwischen Gleichgewichtszuständen betrachtet haben, während der 1. Hauptsatz beliebige Zustandsänderungen thermodynamischer Systeme einschließt. Aus diesem Grund schreibt man

$$(dQ)_{rev} = T\, dS, \tag{47}$$

worin $(dQ)_{rev}$ *reversibel* übertragene Wärmemengen bei differentiellen Änderungen zwischen Gleichgewichtszuständen bedeuten. Aus (46) folgen auch

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i}, \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i}, \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j}, \tag{48}$$

worin die erste Beziehung mit (42) übereinstimmt.

Wir kommen noch einmal auf die Formulierung des 3. Hauptsatzes in (34) im vorhergehenden Abschnitt zurück. Mit der Definition der Temperatur können wir diesen

Hauptsatz jetzt auch so ausdrücken, daß für Gleichgewichtszustände mit verschwindender Temperatur $T = 0$ auch die Entropie verschwinden soll. Der statistische Hintergrund dafür lautet, daß die Anzahl der Mikrozustände für Gleichgewichte bei $T = 0$ sehr klein ist. Im Regelfall gibt es nur einen repräsentativen Mikrozustand für $T = 0$, nämlich den quantentheoretischen Grundzustand des Systems. Dann folgt aus (30), $S = k \ln W$, für $W = 1$ nämlich $S = 0$. Sollte der Grundzustand des Systems $f-$fach (mit endlichem f) entartet sein, dann ist $S = k \ln f$. Da S aber extensiv sein sollte, ist das im thermodynamischen Limes äquivalent mit $S = 0$.

Die Darstellung der Entropie S als Funktion von U, V und N_i in (39),

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \ldots),$$

verknüpft lauter extensive Größen miteinander, denn außer der Entropie S vervielfachen sich auch Energie, Volumen und Teilchenzahlen bei einer Vervielfachung des Systems um denselben Faktor. Es sei λ der Faktor, um den das System vervielfacht wird. Dann gilt offenbar

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \ldots) = \lambda S(U, V, N_1, N_2, \ldots). \tag{49}$$

Funktionen mit dieser Eigenschaft nennt man *homogen* vom Grade 1. Der Wert von λ darf sich natürlich auch kontinuierlich und nicht nur in ganzzahligen Schritten verändern. Insbesondere dürfen wir die Relation (49) nach λ differenzieren. Wir führen die Differentiation aus und setzen anschließend $\lambda = 1$:

$$U \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_i} + V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_i} + \sum_i N_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,V,N_j} = S. \tag{50}$$

Dieses ist der *Euler'sche Satz* für homogene Funktionen 1. Grades. Wir setzen die Definitionen von Temperatur, Druck und chemischem Potential ein und erhalten weiter

$$\frac{1}{T}\left(U + p\,V - \sum_i \mu_i\, N_i\right) = S \tag{51}$$

oder auch

$$U - T\,S + p\,V - \sum_i \mu_i\, N_i = 0. \tag{52}$$

Dieses ist die integrale Form der sogenannten *Gibbs-Duhem-Relation*, auf die wir später noch zurückkommen werden. Dieselbe Beziehung würden wir übrigens erhalten, wenn wir den Euler'schen Satz auf

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots)$$

angewendet hätten.

2 Irreversible Relaxationsprozesse in das Gleichgewicht

Im Abschnitt 1.5 haben wir den Erfahrungssatz formuliert, daß in isolierten Systemen beliebige Anfangszustände spontan in Endzustände relaxieren, die dadurch charakterisiert sind, daß sich in ihnen die Makrovariabeln zeitlich nicht mehr ändern. Solche spontanen Relaxationsprozesse sind *irreversibel*, d.h., wir beobachten keine Prozesse, die in umgekehrter Richtung spontan wieder aus dem erreichten Gleichgewicht herausführen. Den Grund dafür haben wir im Abschnitt 1.7 formuliert: das Gleichgewicht hat einen sehr großen, im thermodynamischen Limes sogar $\infty-$großen Wahrscheinlichkeitsvorteil. In der Sprechweise des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik drücken wir denselben Sachverhalt unter Verwendung des Begriffs der Entropie aus: in isolierten Systemen gibt es keine spontanen Prozesse, bei denen die Entropie vermindert wird. Die spontanen Relaxationsprozesse in das Gleichgewicht isolierter Systeme sind dagegen mit einer Zunahme der Entropie verbunden. Wir wollen in diesem Kapitel solche spontanen Relaxationsprozesse in isolierten Systemen im einzelnen diskutieren und dabei insbesondere Ausdrücke für die Entropie-Zunahme formulieren.

2.1 Wärmeaustausch und Temperatur

Ein isoliertes System Σ bestehe aus zwei Teilsystemen $\Sigma^{(1)}$ und $\Sigma^{(2)}$, die durch eine diatherme, aber mechanisch feste und für Teilchen impermeable Wand getrennt sind. Die beiden Teilsysteme sollen einfache Systeme sein, d.h., ihr Gleichgewicht soll durch die Variabeln innere Energie, Volumen und Teilchenzahlen

$$U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_i^{(\alpha)}, \qquad \alpha = 1, 2, \qquad i = 1, 2, \ldots$$

vollständig charakterisiert sein. Im folgenden sollen die beiden Teilsysteme auch stets in einem Gleichgewichtszustand sein, dessen Gleichgewichtsentropien

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_i^{(\alpha)}), \qquad \alpha = 1, 2 \tag{53}$$

gegebene Funktionen seien. Es seien $\delta Q^{(1)}$ und $\delta Q^{(2)}$ die Wärmemengen, die zwischen $\Sigma^{(1)}$ und $\Sigma^{(2)}$ durch die diatherme Wand ausgetauscht werden können. Da das Gesamtsystem Σ isoliert sein sollte, gilt

$$\delta Q^{(1)} + \delta Q^{(2)} = 0.$$

Daß die Wand keine weiteren Austauschvorgänge zuläßt, drückt sich durch

$$\delta V^{(\alpha)} = 0, \qquad \delta N_i^{(\alpha)} = 0, \qquad \alpha = 1, 2$$

aus. Also lautet der 1. Hauptsatz für die beiden Teilsysteme

$$\delta U^{(\alpha)} = \delta Q^{(\alpha)}, \qquad \alpha = 1, 2. \tag{54}$$

Damit ist also auch

$$\delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} = 0. \tag{55}$$

Wir diskutieren jetzt das Gleichgewicht des Gesamtsystems Σ. Wir gehen dabei nach dem Schema vor, das wir bereits im Abschnitt 1.7 allgemein vorgestellt haben. Die Entropie des Gesamtsystems lautet

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}). \tag{56}$$

Hier sind $S^{(1)}(U^{(1)})$ und $S^{(2)}(U^{(2)})$ die in (53) angegebenen Gleichgewichtsentropien der Teilsysteme. Wir schreiben in diesem Abschnitt die Variabeln V und N_i nicht mehr mit, weil sie wegen der Eigenschaften der Wand unverändert bleiben. Beim Austausch von Wärme zwischen den beiden Teilsystemen ändert sich auch die Entropie S des Gesamtsystems, und zwar um

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S^{(1)}(U^{(1)}) + \delta S^{(2)}(U^{(2)}) \\ &= \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\,\delta U^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\,\delta U^{(2)} \\ &= \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right)\,\delta Q^{(1)}, \end{aligned} \tag{57}$$

worin wir den 1. Hauptsatz (54), die Isolationsbedingung (55) des Gesamtsystems und die Definition der Temperatur aus dem Abschnitt 1.8 verwendet haben, also

$$\left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial U^{(\alpha)}}\right)_{V,N_i} = \frac{1}{T^{(\alpha)}}, \qquad \alpha = 1, 2. \tag{58}$$

Jetzt diskutieren wir das Gleichgewicht des Gesamtsystems. Im Gleichgewicht des Gesamtsystems muß die Entropie S maximal sein, also $\delta S = 0$, obwohl die Wand nach wie vor diatherm ist, d.h. $\delta Q^{(1)} \neq 0$ sein kann. Daraus folgt notwendig, daß im Gleichgewicht die Temperaturen der beiden Teilsysteme gleich sind:

$$\delta S = 0, \qquad \wedge \qquad \delta Q^{(1)} \neq 0 \qquad \Rightarrow \qquad T^{(1)} = T^{(2)}. \tag{59}$$

($\wedge$ bedeutet das logische "und"). Die Gleichgewichtsbedingung $\delta S = 0$ ist im Sinne eines Differentials 1. Ordnung, also wie eine Ableitung 1. Ordnung nach einer Variation des Gleichgewichts zu lesen. Wenn eine Funktion an einer Stelle ein Maximum besitzt, dann muß ihre Ableitung an dieser Stelle verschwinden. Allerdings könnte die Funktion dann dort auch noch ein Minimum besitzen. Um das auszuschließen, also sicherzustellen, daß die Entropie im Gleichgewicht wirklich maximal und nicht nur extremal ist, muß man auch noch die zweite Ableitung an dieser Stelle bzw. die Variation zweiter Ordnung im Gleichgewicht untersuchen. Diese muß die Bedingung

$$\delta^2 S < 0 \tag{60}$$

erfüllen, damit die Entropie S im Gleichgewicht maximal ist. Die Bedingung (60) drückt eine thermische Stabilitätseigenschaft des Systems aus. (59) und (60) *zusammen* sind eine hinreichende Bedingung für ein stabiles Gleichgewicht.

In den obigen Überlegungen zur Charakterisierung des Gleichgewichts haben wir mit virtuellen Variationen $\delta \ldots$ des Gleichgewichtszustands argumentiert. Jetzt wollen wir uns die Frage stellen, was wir über die spontanen, also realen Änderungen sagen können, die *in* das Gleichgewicht *hineinführen*. Wir bezeichnen die realen differentiellen Änderungen mit $d \ldots$ anstelle von $\delta \ldots$ und haben analog zu (57)

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dQ^{(1)}, \tag{61}$$

worin jetzt allerdings für reale Prozesse immer $dS \geq 0$ sein muß. Im Sinne der Schreibweise des Abschnitts 1.3 sollte $dQ^{(1)}$ in (61) als ein nicht-vollständiges Differential $d^*Q^{(1)}$ interpretiert werden. Diese Unterscheidung wird gegenstandslos, wenn wir den spontanen Prozeß in das Gleichgewicht hinein als kontinuierlich in der Zeit ablaufend betrachten und anstelle von (61)

$$\frac{dS}{dt} = \Delta\frac{1}{T}\, J_Q \tag{62}$$

schreiben, worin

$$\Delta\frac{1}{T} = \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}, \qquad J_Q = \frac{dQ^{(1)}}{dt} = -\frac{dQ^{(2)}}{dt} \tag{63}$$

ist. Da bei dem spontanen Prozeß stets $dS/dt \geq 0$ sein muß, bedeutet das:

$$\begin{array}{lll} T^{(1)} < T^{(2)} & \cong \Delta(1/T) > 0 & \Rightarrow J_Q = dQ^{(1)}/dt > 0, \\ T^{(1)} > T^{(2)} & \cong \Delta(1/T) < 0 & \Rightarrow J_Q = dQ^{(1)}/dt < 0. \end{array} \tag{64}$$

Wärme fließt also aus dem System mit der höheren Temperatur in das System mit der niedrigeren Temperatur. Mit dieser Folgerung wird die eher formale Definition der Temperatur im Abschnitt 1.8 durch ein anschauliches Argument ergänzt.

Die Temperaturen $T^{(1)}$ und $T^{(2)}$ in (62) bzw. (63) sind die *jeweiligen* Temperaturen der beiden Teilsysteme. Wir betonen auch nochmals, daß wir den Wärmeaustauschprozeß zwischen den Teilsystemen so führen wollen, daß die Teilsysteme jeweils in einem Gleichgewichtszustand bleiben sollen. Nur dann sind die Temperaturen $T^{(\alpha)}$ der Teilsysteme überhaupt definiert. Die Gleichgewichtszustände der beiden Teilsysteme ändern sich während des Prozesses, und zwar so, daß aufgrund des Wärmestroms J_Q die niedrigere Temperatur zunimmt und die höhere abnimmt. Das folgt schon daraus, daß der Prozeß voraussetzungsgemäß spontan in das Gleichgewicht des Gesamtsystems laufen sollte und in diesem Gleichgewicht die Temperaturen der beiden Teilsysteme gleich sein müssen.

Die Annahme, daß sich die beiden Teilsysteme während des gesamten Prozesses jeweils für sich im Gleichgewicht befinden sollen, ist eine Idealisierung. Bei Prozessen mit Temperaturausgleich im realen Experiment werden sich an der Grenzfläche zwischen den Teilsystemen beidseitig *Temperaturgradienten* einstellen. Ein System mit einem Temperaturgradienten kann sich gemäß der Gleichgewichtsbedingung in (59) nicht im Gleichgewicht befinden. In einer solchen Situation unterteilt man das System in hinreichend kleine, schließlich differentielle Teilsysteme, in denen die Temperatur als räumlich konstant angesehen wird. Das ist eine problematische Konstruktion, auf die wir später noch zurückkommen werden.

Bei spontanen Prozessen wie dem oben geschilderten kann man den Wärmestrom J_Q als Folge der Temperaturdifferenz $\Delta(1/T)$ auffassen, allerdings auch umgekehrt. Die Situation ist ähnlich wie beim Ohmschen Gesetz: in einem elektrischen Leiter

kann man den elektrischen Strom als Folge einer Potentialdifferenz auffassen, aber auch umgekehrt die Potentialdifferenz als Folge eines Stroms. Übrigens wird sich später das Ohmsche Gesetz als spezieller Fall eines spontanen thermodynamischen Prozesses erweisen. Das Ohmsche Gesetz verknüpft Strom und Potentialdifferenz linear miteinander: $J = G\,\Delta U$, worin G der elektrische Leitwert des Leiters ist. Ganz analog verknüpft man den Wärmestrom J_Q linear mit der Temperaturdifferenz, z.B. in der Form

$$J_Q = L\,\Delta\frac{1}{T}. \tag{65}$$

Man nennt den Proportionalitätsfaktor L einen *phänomenologischen* Koeffizienten. Die Bezeichnung weist darauf hin, daß (65) ein rein phänomenologischer Ansatz ist, der zunächst durch kein anderes Argument gerechtfertigt ist, als daß $J_Q = 0$ sein muß, wenn $\Delta(1/T) = 0$, und die lineare Verknüpfung die mathematisch einfachste Form ist, die das leistet. Man kann auch argumentieren, daß J_Q eine Funktion von $\Delta(1/T)$ sein muß und (65) das erste nicht-verschwindende Glied einer Taylor-Reihe dieser Funktion darstellen soll. Dann setzt man aber natürlich voraus, daß J_Q eine *analytische*, d.h., eine in eine Taylor-Reihe entwickelbare Funktion ist. In jedem Fall muß der Ansatz (65) experimentell überprüft werden. In einer Reihe von Modellsystemen kann man solche linearen Ansätze wie (65) oder auch das Ohmsche Gesetz unter Verwendung bestimmter Näherungen herleiten, z.B. in der *Linear Response* Theorie, auf die wir später noch zurückkommen werden. Sowohl die experimentelle Überprüfung von linearen phänomenologischen Verknüpfungen als auch ihre Herleitung in Modellsystemen begrenzen diese auf hinreichend kleine Werte der Ströme $J_{\ldots}$ bzw. der sie auslösenden Differenzen $\Delta\ldots$.

Wir kehren zu (62) zurück. Die Zunahme der Entropie beschreibt dort einen spontanen Prozeß in das thermodynamische Gleichgewicht hinein. Man nennt diese Entropie-Zunahme auch die *Entropie-Produktion* infolge eines *irreversiblen* Prozesses. Irreversibel bedeutet dasselbe wie spontan in eine bestimmte Richtung laufend, hier in Richtung auf das Gleichgewicht. Unter der Annahme einer linearen phänomenologischen Verknüpfung (65) zwischen J_Q und $\Delta(1/T)$ können wir die Entropie-Produktion auch als

$$\frac{dS}{dt} = L\,\left(\Delta\,\frac{1}{T}\right)^2 = \frac{1}{L}\,(J_Q)^2 \tag{66}$$

schreiben. Die Entropie-Produktion hängt *quadratisch* von der Differenz $\Delta 1/T$, die man auch eine *thermodynamische Kraft* nennt, oder vom Wärmestrom J_Q ab. Diese quadratische Abhängigkeit gibt Anlaß zu einer Idealisierung: für

$$\Delta \frac{1}{T} \to 0 \qquad \text{oder} \qquad J_Q \to 0$$

bezeichnet man den Wärmeaustausch als *reversibel*, weil die Entropie-Produktion in diesem Grenzfall von höherer (zweiter) Ordnung verschwindet als der Wärmestrom oder die zugehörige Kraft selbst. Wenn nun ein einzelnes System im thermodynamischen Gleichgewicht, z.B. eines der beiden Teilsysteme unseres Gesamtsystems, auf reversible Weise Wärme empfängt, dann schreibt man

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S(U)}{\partial U}\,\frac{dU}{dt} = \frac{1}{T}\,\frac{dQ_{rev}}{dt} \tag{67}$$

oder differentiell

$$dS = \frac{\partial S(U)}{\partial U}\,dU = \frac{dQ_{rev}}{T}, \tag{68}$$

vgl. auch Abschnitt 1.8. Wenn in unserem Gesamtsystem jedes der beiden Teilsysteme auf reversible Weise Wärme empfängt, außerdem aber der irreversible Prozeß zwischen den beiden Teilsystemen abläuft, dann ist

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \left(\frac{dS}{dt}\right)_{rev} + \left(\frac{dS}{dt}\right)_{irr}, \\ \left(\frac{dS}{dt}\right)_{rev} &= \frac{1}{T^{(1)}}\,\frac{dQ^{(1)}_{rev}}{dt} + \frac{1}{T^{(2)}}\,\frac{dQ^{(2)}_{rev}}{dt}, \\ \left(\frac{dS}{dt}\right)_{irr} &= \Delta\frac{1}{T}\,J_Q. \end{aligned} \tag{69}$$

Es ist also stets

$$\frac{dS}{dt} \geq \left(\frac{dS}{dt}\right)_{rev}. \tag{70}$$

In dieser Anordnung könnten wir uns die reversiblen Wärmezufuhren $dQ^{(\alpha)}_{rev}/dt$ gerade so eingerichtet denken, daß die Temperaturen $T^{(\alpha)}$ der Einzelsysteme konstant bleiben. Der spontane bzw. irreversible Ausgleichsprozeß zwischen den Teilsystemen würde zwar weiter in die Richtung des Gleichgewichts laufen, also die Wärme von der höheren zur niedrigeren Temperatur befördern, doch würde das Gleichgewicht nicht erreicht werden. Wir haben damit bereits einen *stationären Nichtgleichgewichtsprozeß* beschrieben.

2.2 Volumenaustausch und Druck

Nach der sehr ausführlichen Darstellung der Prozesse und Begriffsbildungen beim Austausch von Wärme zwischen zwei Gleichgewichtssystemen im vorangegangenen Abschnitt 2.1 können wir uns bei den anderen Austauschvorgängen kürzer fassen, weil diese nach demselben Muster ablaufen. Das isolierte System Σ bestehe wieder aus zwei Teilsystemen $\Sigma^{(1)}$ und $\Sigma^{(2)}$, die jetzt durch eine diatherme *und* mechanisch bewegliche Wand getrennt sind, die allerdings für Teilchen nach wie vor impermeabel sein soll. Zusätzlich zu den ausgetauschten Wärmemengen $\delta Q^{(1)}$ und $\delta Q^{(2)}$ seien jetzt $\delta V^{(1)}$ und $\delta V^{(2)}$ die zwischen den Teilsystemen durch Verschiebung der Wand ausgetauschten Volumina. Da das Gesamtsystem isoliert sein sollte, gilt jetzt

$$\delta Q^{(1)} + \delta Q^{(2)} = 0, \qquad \delta V^{(1)} + \delta V^{(2)} = 0, \tag{71}$$

oder äquivalent

$$\delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} = 0, \qquad \delta V^{(1)} + \delta V^{(2)} = 0. \tag{72}$$

Daß die Wand für Teilchen impermeabel ist, drückt sich aus durch

$$\delta N_i^{(\alpha)} = 0, \qquad \alpha = 1, 2. \tag{73}$$

Die Entropie des Gesamtsystems lautet

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}). \tag{74}$$

Die Variabeln $N_i^{(\alpha)}$ werden in den Entropien $S^{(\alpha)}$ der Teilsysteme nicht mitgeschrieben, weil sie ihren Wert hier nicht ändern. Die Änderung δS der Gesamtentropie bei Variation der ausgetauschten Variabeln ist

$$\begin{aligned}
\delta S &= \delta S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}) + \delta S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}) \\
&= \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\,\delta U^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\,\delta U^{(2)} \\
&\quad + \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}}\,\delta V^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}}\,\delta V^{(2)} \\
&= \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right)\,\delta U^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right)\,\delta V^{(1)},
\end{aligned} \tag{75}$$

worin wir die Definitionen der Temperatur und des Druckes aus dem Abschnitt 1.8 verwendet haben, also außer (58) auch

$$\left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}}\right)_{U,N_i} = \frac{p^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}}, \qquad \alpha = 1, 2. \tag{76}$$

Im Gleichgewicht muß $\delta S = 0$ sein, obwohl $\delta U^{(1)} \neq 0$ und $\delta V^{(1)} \neq 0$, so daß dort bei Austausch von Wärme und Volumen notwendig

$$T^{(1)} = T^{(2)} \qquad \text{und} \qquad p^{(1)} = p^{(2)} \tag{77}$$

sein müssen. In der Tat sind $\delta U^{(1)}$ und $\delta V^{(1)}$ jetzt unabhängige Variationen, denn gemäß dem 1. Hauptsatz ist hier

$$\delta U^{(\alpha)} = \delta Q^{(\alpha)} - p\,\delta V^{(\alpha)},$$

vgl. Abschnitt 1.4, so daß bei unabhängiger Variation von $\delta Q^{(\alpha)}$ und $\delta V^{(\alpha)}$ auch $\delta U^{(\alpha)}$ und $\delta V^{(\alpha)}$ unabhängig sind. Die Stabilität des durch (77) beschriebenen Gleichgewichts ist wieder durch $\delta^2 S < 0$ zu bestätigen. Für spontane bzw. reale Prozesse, die in das Gleichgewicht hineinführen und zeitlich kontinuierlich ablaufen, ist

$$\frac{dS}{dt} = \Delta\frac{1}{T}\, J_U + \Delta\frac{p}{T}\, J_V \geq 0, \tag{78}$$

worin

$$\begin{aligned} \Delta\frac{1}{T} &= \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}, & J_U &= \frac{dU^{(1)}}{dt} = -\frac{dU^{(2)}}{dt}, \\ \Delta\frac{p}{T} &= \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}, & J_V &= \frac{dV^{(1)}}{dt} = -\frac{dV^{(2)}}{dt}. \end{aligned} \tag{79}$$

Anstelle des Wärmestroms J_Q tritt jetzt der Strom J_U der inneren Energie auf. Nur dann, wenn die Wand ausschließlich diatherm ist, wird $J_Q = J_U$. Wenn sich das thermische Gleichgewicht bereits eingestellt hat, also $T^{(1)} = T^{(2)} =: T$, lautet (78)

$$\frac{dS}{dt} = \frac{p^{(1)} - p^{(2)}}{T}\, J_V \geq 0, \tag{80}$$

so daß

$$\begin{array}{ll} p^{(1)} > p^{(2)} & \Rightarrow J_V = dV^{(1)}/dt > 0, \\ p^{(1)} < p^{(2)} & \Rightarrow J_V = dV^{(1)}/dt < 0. \end{array} \tag{81}$$

Volumen fließt also aus dem Teilsystem mit dem niedrigeren Druck in das Teilsystem mit dem höheren Druck, bzw., das Teilsystem mit dem höheren Druck dehnt sich auf Kosten des Teilsystems mit dem niedrigeren Druck aus. Dieser Vorgang kommt zu Ende, wenn sich die beiden Drucke im Gleichgewicht des Gesamtsystems ausgeglichen haben. Mit dieser Folgerung wird die formale Definition von Druck im Abschnitt 1.8 durch ein anschauliches Argument ergänzt.

Wir kehren zum allgemeinen Fall mit $\Delta(1/T) \neq 0$ und $\Delta(p/T) \neq 0$ zurück. Die phänomenologischen Relationen in Analogie zu (65) müssen wir im Fall von zwei unabhängigen thermodynamischen Kräften $\Delta(1/T)$ und $\Delta(p/T)$ als lineares System

$$\begin{array}{rcllcl} J_U & = & L_{QQ} & \Delta(1/T) & + & L_{QV} \quad \Delta(p/T) \\ J_V & = & L_{VQ} & \Delta(1/T) & + & L_{VV} \quad \Delta(p/T) \end{array} \tag{82}$$

schreiben. Im Grenzfall $\Delta(1/T) \to 0$ *und* $\Delta(p/T) \to 0$ heißen die beiden Prozesse wieder (idealisiert) reversibel.

2.3 Teilchenaustausch und chemisches Potential

In diesem Abschnitt sollen die beiden Teilsysteme $\Sigma^{(1)}$ und $\Sigma^{(2)}$ unseres isolierten Gesamtsystems Σ durch eine Wand getrennt sein, die diatherm und permeabel für zunächst sämtliche Teilchenarten $i = 1, 2, \ldots$, jedoch unbeweglich ist, also keinen Volumenaustausch zuläßt. Wir werden später in diesem Kapitel verstehen, warum man die Wand nicht für sämtliche Variabeln Q, V, N_i durchlässig machen kann. Die Isolationsbedingungen für das Gesamtsystem schreiben wir in der Form

$$\delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} = 0, \qquad \delta N_i^{(1)} + \delta N_i^{(2)} = 0, \qquad i = 1, 2, \ldots. \tag{83}$$

Die mechanische Unbeweglichkeit der Wand drückt sich aus durch

$$\delta V^{(\alpha)} = 0, \qquad \alpha = 1, 2. \tag{84}$$

Die Entropie des Gesamtsystems lautet

$$S = S(U^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}, \ldots) + S(U^{(2)}, N_1^{(2)}, N_2^{(2)}, \ldots). \tag{85}$$

Die Variabeln $V^{(\alpha)}$ werden nicht mitgeschrieben, weil sie ihren Wert hier nicht ändern. Die Änderung der Gesamtentropie δS bei Variation der ausgetauschten Variabeln ist

$$\begin{aligned}
\delta S &= \delta S(U^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}, \ldots) + \delta S(U^{(2)}, N_1^{(2)}, N_2^{(2)}, \ldots) \\
&= \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\,\delta U^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\,\delta U^{(2)} \\
&\quad + \sum_i \frac{\partial S^{(1)}}{\partial N_i^{(1)}}\,\delta N_i^{(1)} + \sum_i \frac{\partial S^{(2)}}{\partial N_i^{(2)}}\,\delta N_i^{(2)} \\
&= \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right)\,\delta U^{(1)} - \sum_i \left(\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}}\right)\,\delta N_i^{(1)},
\end{aligned} \tag{86}$$

worin wir die Definition der Temperatur und des chemischen Potentials aus dem Abschnitt 1.8 verwendet haben, also außer (58) auch

$$\left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial N_i^{(\alpha)}}\right)_{U,V,N_{j\neq i}} = -\frac{\mu_i^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}}, \qquad i = 1, 2, \ldots, \qquad \alpha = 1, 2. \tag{87}$$

Im Gleichgewicht muß $\delta S = 0$ sein, obwohl $\delta U^{(1)} \neq 0$ und $\delta N_i^{(1)} \neq 0$ für alle $i = 1, 2, \ldots$, so daß dort bei Austausch von Wärme und Teilchen notwendig

$$T^{(1)} = T^{(2)} \qquad \text{und} \qquad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, \qquad i = 1, 2, \ldots \tag{88}$$

sein müssen. Die Stabilität des so beschriebenen Gleichgewichts ist wieder durch $\delta^2 S < 0$ zu bestätigen. Für spontane bzw. reale Prozesse, die in das Gleichgewicht hineinführen und zeitlich kontinuierlich ablaufen, ist

$$\frac{dS}{dt} = \Delta\frac{1}{T}\,J_U - \sum_i \Delta\frac{\mu_i}{T}\,J_i \geq 0, \tag{89}$$

worin

$$\Delta\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}}, \qquad J_i = \frac{dN_i^{(1)}}{dt} = -\frac{dN_i^{(2)}}{dt} \tag{90}$$

zusätzlich zu den früheren Definitionen von $\Delta(1/T)$ und J_U. Wenn sich das thermische Gleichgewicht bereits eingestellt hat, also $T^{(1)} = T^{(2)} =: T$, lautet (90)

$$\frac{dS}{dt} = -\sum_i \frac{\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}}{T} J_i \geq 0. \tag{91}$$

Hieraus folgt im allgemeinen noch *nicht*, daß für $\mu_i^{(1)} > \mu_i^{(2)}$ immer $J_i < 0$ sein muß, denn die Summanden in (81) könnten verschiedene Vorzeichen besitzen, wenn nur der gesamte Ausdruck nicht negativ wird. Wenn aber nur eine einzelne Teilchenart, z.B. $i = 1$, zwischen den Teilsystemen ausgetauscht wird, also $J_i = 0$ für $i \neq 1$, dann lautet (91)

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}}{T} J_1 \geq 0, \tag{92}$$

so daß dann

$$\begin{array}{ll} \mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)} & \Rightarrow J_1 = dN_1^{(1)}/dt < 0, \\ \mu_1^{(1)} < \mu_1^{(2)} & \Rightarrow J_1 = dN_1^{(1)}/dt > 0. \end{array} \tag{93}$$

Die Teilchen der Art $i = 1$ fließen dann also vom höheren zum niedrigeren chemischen Potential, bis sich im Gleichgewicht die chemischen Potentiale ausgeglichen haben. Durch diese Folgerung wird die formale Definition des chemischen Potentials im Abschnitt 1.8 durch ein anschauliches Argument ergänzt.

Im allgemeinen Fall, in dem mehrere Teilchenarten durch dieselbe Wand ausgetauscht werden können, ist es möglich, daß einzelne Teilchenarten *gegen* ihr chemisches Potentialgefälle ausgetauscht werden, und zwar, wie (91) fordert, entropisch "auf Kosten" des übrigen Teilchenaustausches. Solche Vorgänge sind beim Transport von Ionen über die Wände von biologischen Zellen, den sogenannten Zellmembranen, außerordentlich wichtig. So können z.B. Ca-Ionen gegen ihren Potentialunterschied, d.h. im allgemeinen, gegen ihren Konzentrationsunterschied in die Zelle hineingepumpt werden. Dazu ist es natürlich erforderlich, daß der Austausch von Ca-Ionen an andere Austauschvorgänge ankoppelt. In biologischen Zellen wird eine solche Kopplung z.B. von sogenannten *Na-Ca-Austauschern* geleistet. Allerdings kann aktiver Transport auch durch Kopplung an chemische Reaktionen erfolgen, die wir in einem späteren Abschnitt noch kennenlernen werden. Man spricht dann von *aktivem Transport*. Eine weitere Besonderheit beim Austausch von Ionen ist deren elektrische Ladung, mit der sie an evtl. vorhandene elektrische Potentialunterschiede ankoppeln. Diese Erweiterung werden wir im folgenden Abschnitt entwickeln.

Der lineare phänomenologische Ansatz beim Austausch von Wärme und Teilchen erhält die Form

$$\begin{array}{rcl} J_U &=& L_{QQ}\ \Delta(1/T) - \sum_i L_{Qi}\ \Delta(\mu_i/T) \\ J_i &=& L_{iQ}\ \Delta(1/T) - \sum_j L_{ij}\ \Delta(\mu_j/T). \end{array} \tag{94}$$

2.4 Ladungsaustausch und elektrochemisches Potential

In diesem Abschnitt werden die Überlegungen und Beziehungen des vorhergehenden Abschnitts auf den Fall erweitert, daß die zwischen den beiden Teilsystemen ausgetauschten Teilchen eine elektrische Ladung tragen und es eine elektrische Potentialdifferenz zwischen den beiden Teilsystemen gibt. Es sei

$$e_i = z_i\, e \tag{95}$$

die elektrische Ladung der Teilchen der Art i und e die Elementarladung. Die *Wertigkeit* z_i der Teilchenart i ist eine ganze Zahl; $z_i > 0$ beschreibt Kationen, $z_i < 0$ Anionen und $z_i = 0$ elektrisch neutrale Teilchen. Die Änderungen gegenüber dem vorhergehenden Abschnitt folgen sämtlich aus einer veränderten Bilanz der inneren Energie. Die beiden Gleichungen (83) sind abzuändern in

$$\delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} + \delta U^{(f)} = 0, \qquad \delta N_i^{(1)} + \delta N_i^{(2)} = 0, \qquad i = 1, 2, \ldots, \tag{96}$$

worin $\delta U^{(f)}$ die Variation der Energie des elektrischen Feldes ist, das sich aufgrund einer Potentialdifferenz zwischen den Teilsystemen einstellt. Das thermodynamische Gesamtsystem Σ tauscht also Energie mit dem elektrischen Feld aus, ist energetisch demnach nicht mehr geschlossen bzw. isoliert. Allerdings betrachten wir das elektrische Feld hier als ein nicht-thermodynamisches System im Sinne der bereits im Abschnitt 1.3 genannten mechanischen und elektrischen Maschinen. "Nicht-thermodynamisch" können wir jetzt präziser definieren, nämlich als nicht an der Entropiebilanz teilnehmend. Das entspricht auch der Charakterisierung im Abschnitt 1.3. Dort hatten wir nicht-thermodynamische Systeme als solche Systeme gekennzeichnet, die sich mit sehr wenigen Zustandsvariabeln bzw. mikroskopischen Freiheitsgraden beschreiben lassen. Dann ist natürlich auch eine entropische Beschreibung mit ihrem statistischen Hintergrund nicht mehr möglich, weil dieser eine sehr große Zahl von mikroskopischen Freiheitsgraden verlangt.

Die Variation $\delta U^{(f)}$ der Feldenergie bei einer Variation $\delta N_i^{(\alpha)}$ der Teilchenzahlen in einem Gebiet mit dem elektrischen Potential $\Phi^{(\alpha)}$, $\alpha = 1, 2$, entnehmen wir aus der Elektrodynamik:

$$\delta U^{(f)} = \sum_i e_i \left(\Phi^{(1)} \, \delta N_i^{(1)} + \Phi^{(2)} \, \delta N_i^{(2)} \right) . \tag{97}$$

Für die Variation δS der Entropie des Gesamtsystems erhalten wir zunächst

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{1}{T^{(1)}} \, \delta U^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} \, \delta U^{(2)} \\ &\quad - \sum_i \left(\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} \, \delta N_i^{(1)} + \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \, \delta N_i^{(2)} \right) . \end{aligned} \tag{98}$$

Wir definieren

$$\delta U := \frac{1}{2} \left(\delta U^{(1)} - \delta U^{(2)} \right) , \tag{99}$$

außerdem ist $\delta U^{(f)} = -\delta U^{(1)} - \delta U^{(2)}$, vgl. (96). Aus diesen beiden Gleichungen eliminieren wir

$$\delta U^{(1)} = \delta U - \frac{1}{2} \, \delta U^{(f)}, \qquad \delta U^{(2)} = -\delta U - \frac{1}{2} \, \delta U^{(f)}. \tag{100}$$

Diese Elimination eingesetzt in (98) ergibt zusammen mit $\delta N_i := \delta N_i^{(1)} = -\delta N_i^{(2)}$

$$\delta S = \Delta \frac{1}{T} \, \delta U - \sum_i \left[\Delta \frac{\mu_i}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^{(1)}} + \frac{1}{T^{(2)}} \right) \, e_i \, \Delta \Phi \right] \, \delta N_i, \tag{101}$$

worin $\Delta(1/T)$ und $\Delta(\mu_i/T)$ wie früher definiert sind und

$$\Delta \Phi := \Phi^{(1)} - \Phi^{(2)}.$$

Ladungsaustauschvorgänge werden fast immer bei bereits eingestelltem thermischem Gleichgewicht diskutiert, also $T^{(1)} = T^{(1)} =: T$. Dann lautet (101)

$$\delta S = -\frac{1}{T} \sum_i \Delta \eta_i \, \delta N_i, \tag{102}$$

worin

$$\Delta\eta_i = \eta_i^{(1)} - \eta_i^{(2)}$$

und

$$\eta_i^{(\alpha)} := \mu_i^{(\alpha)} + e_i\,\Phi^{(\alpha)} \tag{103}$$

das *elektrochemische Potential* eines Teilchens der Art i ist. Im Gleichgewicht bei Austausch geladener Teilchen müssen die elektrochemischen Potentiale aller ausgetauschten Teilchen in den beiden Teilsystemen übereinstimmen:

$$\eta_i^{(1)} = \eta_i^{(2)} \qquad \text{bzw.} \qquad \mu_i^{(1)} + e_i\,\Phi^{(1)} = \mu_i^{(2)} + e_i\,\Phi^{(2)} \tag{104}$$

für alle $i = 1, 2, \ldots$ einzeln. Im allgemeinen können auch die chemischen Potentiale $\mu_i^{(\alpha)}$ noch von dem elektrischen Potential $\Phi^{(\alpha)}$ bzw. seinen Differenzen abhängen. Wenn das nicht der Fall ist, dann läßt sich aus (104) die Potentialdifferenz im Gleichgewicht bestimmen, nämlich

$$\Delta\Phi = -\Delta\mu_i/e_i, \qquad i = 1, 2, \ldots. \tag{105}$$

Man nennt $\Delta\Phi$ in (105) auch das *Nernst-Potential*. Für zeitlich kontinuierliche Prozesse in das Gleichgewicht hinein lautet (102)

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{T}\sum_i \Delta\eta_i\,J_i \geq 0 \tag{106}$$

mit $J_i = dN_i/dt = dN_i^{(1)}/dt = -dN_i^{(2)}/dt$. Wenn zwischen den beiden Teilsystemen auch bereits chemisches Gleichgewicht eingestellt ist, also $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(1)}$, bzw. $\Delta\mu_i = 0$, z.B. dann, wenn die beiden Teilsysteme chemisch identisch sind, erfolgt ein Austausch geladener Teilchen nur mehr aufgrund einer anliegenden Potentialdifferenz $\Delta\Phi$. Es ist dann

$$\Delta\eta_i = e_i\,\Delta\Phi, \tag{107}$$

und aus (106) wird

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_i e_i \, \Delta\Phi \, J_i = -\frac{1}{T} \, \Delta\Phi \, J_{el} \geq 0, \tag{108}$$

worin

$$J_{el} := \sum_i e_i \, J_i$$

der gesamte elektrische Strom durch die Wand zwischen den Teilsystemen ist. Ein linearer phänomenologischer Ansatz würde jetzt in der Form

$$J_i = -L_i \, \frac{\Delta\eta_i}{T} = -\frac{L_i \, e_i}{T} \, \Delta\Phi \tag{109}$$

zu schreiben sein. Für den gesamten elektrischen Strom folgt daraus

$$J_{el} = -\sum_i \frac{L_i \, e_i^2}{T} \, \Delta\Phi = -G \, \Delta\Phi. \tag{110}$$

Diese Beziehung drückt das *Ohmsche Gesetz* aus: der elektrische Strom ist proportional zur angelegten elektrischen Potentialdifferenz. Die Proportionalitätskonstante

$$G = \sum_i \frac{L_i \, e_i^2}{T}$$

ist der elektrische Leitwert der Wand. Die Größe $T \, dS/dt$ aus (108) ist die *Ohmsche Wärme*, die bei diesem irreversiblen Prozeß erzeugt wird. (Gewöhnlich wird das Ohmsche Gesetz in der Form $J_{el} = G \, \Delta U$ geschrieben, indem die Differenz der elektrischen Spannung, $\Delta U = -\Delta\Phi$ benutzt wird). Das Ohmsche "Gesetz" ist also als Spezialfall der thermodynamischen linearen phänomenologischen Ansätze zu interpretieren, wie wir das bereits im Abschnitt 2.1 angekündigt hatten.

2.5 Chemische Reaktionen und Affinität

Auch spontan ablaufende chemische Reaktionen stellen thermodynamische Prozesse dar, die ein System in das Gleichgewicht führen. Wir werden sehen, daß sie als eine

Verallgemeinerung des Teilchenaustausches im Abschnitt 2.3 interpretierbar sind. Wir beginnen mit einem Beispiel:

$$3\,\mathrm{H}_2 + \mathrm{N}_2 \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NH}_3. \tag{111}$$

In dieser Reaktion treten 3 Teilchenarten oder *Komponenten* auf, nämlich

$$i = 1 : \cong \mathrm{H}_2, \qquad i = 2 : \cong \mathrm{N}_2, \qquad i = 3 : \cong \mathrm{NH}_3.$$

Es sei n_i die Molzahl der Komponente i. (In der Reaktionskinetik wird traditionell mit Molzahlen statt Teilchenzahlen gearbeitet). Für den zeitlichen Ablauf der Reaktion (111) gilt

$$-\frac{1}{3}\,\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_2}{dt} = +\frac{1}{2}\,\frac{dn_3}{dt} =: \frac{d\xi}{dt} \tag{112}$$

oder

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i\,\frac{d\xi}{dt}, \qquad \left\{\begin{array}{lcl} \nu_1 &=& -3 \\ \nu_2 &=& -1 \\ \nu_3 &=& +2 \end{array}\right. \tag{113}$$

Die Variable ξ heißt die *Reaktionslaufzahl*, $d\xi/dt$ die *Reaktionsgeschwindigkeit*, ν_i der *stöchiometrische Koeffizient*. Wenn $\nu_i > 0$, heißt die Komponente i ein *Produkt*, für $\nu_i < 0$ ein *Edukt*. Wir haben in (112) bzw. (113) zeitlich kontinuierliche Prozesse beschrieben. Natürlich werden wir auch bei chemischen Reaktionen virtuelle Variationen verwenden. Für diese gilt sinngemäß $\delta n_i = \nu_i\,\delta\xi$.

Wir verallgemeinern unser Beispiel. In einem thermodynamischen System sollen $\rho = 1, 2, \ldots, r$ unabhängige chemische Reaktionen ablaufen können. Wir schreiben diese symbolisch in der Form

$$\nu'_{1\,\rho}\,\mathrm{C}_1 + \nu'_{2\,\rho}\,\mathrm{C}_2 + \ldots \rightleftharpoons \nu''_{1\,\rho}\,\mathrm{C}_1 + \nu''_{2\,\rho}\,\mathrm{C}_2 + \ldots. \tag{114}$$

Hier stehen die C_i symbolisch für die Namen der Reaktionspartner, im Beispiel sind das H_2, N_2, NH_3. Die $\nu'_{i\,\rho}$ sind die stöchiometrischen Vorwärtskoeffizienten der Reaktion ρ, $\nu''_{i\,\rho}$ die stöchiometrischen Rückwärtskoeffizienten. Definitionsgemäß gilt stets $\nu'_{i\,\rho} > 0$ und $\nu''_{i\,\rho} > 0$. Gewöhnlich ist $\nu'_{i\,\rho}\,\nu''_{i\,\rho} = 0$: eine Komponente C_i tritt

entweder nur als Edukt oder nur als Produkt auf. Wenn $\nu'_{i\,\rho}\,\nu''_{i\,\rho} > 0$, heißt die Komponente C_i ein *Katalysator*. Wenn dann außerdem $\nu'_{i\,\rho} \neq \nu''_{i\,\rho}$, nennt man C_i einen *Autokatalysator*. In Verallgemeinerung von (113) ist

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_\rho (\nu''_{i\,\rho} - \nu'_{i\,\rho})\,\frac{d\xi_\rho}{dt} = \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\,W_\rho \tag{115}$$

mit

$$\nu_{i\,\rho} := \nu''_{i\,\rho} - \nu'_{i\,\rho}, \qquad W_\rho = \frac{d\xi_\rho}{dt}.$$

Analog gilt für virtuelle Variationen

$$\delta n_i = \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\,\delta\xi_\rho. \tag{116}$$

Zur thermodynamischen Beschreibung stellen wir uns chemische Reaktionen als einen Teilchenaustausch zwischen den beiden Seiten der Reaktion vor. Die beiden Reaktionsseiten treten begrifflich an die Stelle von zwei Teilsystemen, zwischen denen Teilchen ausgetauscht werden können, wie wir das im Abschnitt 2.3 dargestellt haben. Wenn in einem System eine chemische Reaktion ablaufen kann, dann würde $\delta\xi_\rho = 0$ oder $W_\rho = 0$ eine innere Zwangsbedingung im Sinne des Abschnitts 1.7 darstellen, die einen spontanen Prozeß in ein neues Gleichgewicht unter Erhöhung der Entropie verhindert. Nach Freigabe der Zwangsbedingung läuft der Prozeß in das neue Gleichgewicht spontan ab.

Zur Vereinfachung der Schreibweise wollen wir im folgenden chemische Reaktionen thermodynamisch in solchen Systemen beschreiben, die sich in Bezug auf alle anderen inneren Austauschvorgänge (thermisch, mechanisch, lokaler Teilchenaustausch) bereits in einem Gleichgewicht befinden. Außerdem soll das System - wie bisher - nach außen isoliert sein. (Diese Bedingung werden wir später eliminieren.) Es sei

$$S = S(U, V, n_1, n_2, \ldots) \tag{117}$$

die Entropie des Systems als Funktion von U, V und der Molzahlen n_i der Komponenten $i = 1, 2, \ldots$. Die Variation δS der Entropie aufgrund von Variationen der Molzahlen ist (bei konstanten Werten von U und V)

$$\delta S = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_{j\neq i}} \delta n_i = -\frac{1}{T} \sum_i \tilde{\mu}_i \, \delta n_i, \tag{118}$$

worin $\tilde{\mu}_i$ das molare chemische Potential ist, vgl. Abschnitt 1.3. Wir setzen δn_i aus (116) ein und erhalten

$$\delta S = -\frac{1}{T} \sum_{i,\rho} \tilde{\mu}_i \, \nu_{i\,\rho} \, \delta \xi_\rho = \frac{1}{T} \sum_\rho A_\rho \, \delta \xi_\rho, \tag{119}$$

worin

$$A_\rho := -\sum_i \nu_{i\,\rho} \, \tilde{\mu}_i \tag{120}$$

die *molare Affinität* der Reaktion ρ ist. Das System ist also in Bezug auf die Reaktion ρ im Gleichgewicht, wenn $\delta S = 0$, obwohl $\delta \xi_\rho \neq 0$, also wenn die Affinität der Reaktion verschwindet: $A_\rho = 0$. Für reale bzw. spontane Reaktionsprozesse, die kontinuierlich mit der Zeit ablaufen, haben wir

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \sum_\rho A_\rho \, W_\rho \geq 0. \tag{121}$$

Für eine einzelne Reaktion bedeutet das $A\,W \geq 0$. Hier lautet die Affinität

$$A = -\sum_i \nu_i \, \tilde{\mu}_i = \sum_i \nu_i' \, \tilde{\mu}_i - \sum_i \nu_i'' \, \tilde{\mu}_i. \tag{122}$$

A beschreibt das mit den stöchiometrischen Koeffizienten gewichtete Gefälle der chemischen Potentiale längs des Reaktionsweges. Für eine einzelne Reaktion bedeutet $A\,W \geq 0$, daß die Reaktion diesem Gefälle folgt. Bei mehreren Reaktionen, die gleichzeitig ablaufen, ist das nicht mehr notwendig der Fall, d.h., in (121) könnten einzelne Summanden negativ werden, also $A_\rho \, W_\rho < 0$, wenn nur insgesamt $dS/dt \geq 0$.

Wir kommen noch einmal auf den bereits im Abschnitt 2.3 erwähnten aktiven Transport zurück. Wir betrachten wieder ein Gesamtsystem Σ, das aus zwei Teilsystemen $\Sigma^{(1)}$ und $\Sigma^{(2)}$ besteht. Die Wand zwischen den Teilsystemen soll diatherm und für genau eine Komponente $i = 1$ permeabel sein, also $\delta V = 0, \delta n_j = 0$ für $j \neq 1$.

Außerdem sollen in den beiden Teilsystemen jeweils dieselben chemischen Reaktionen ablaufen können. Das thermische Gleichgewicht sei bereits eingestellt. Für die Gesamtentropie S gilt dann

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{\rho} \left(A_{\rho}^{(1)} W_{\rho}^{(1)} + A_{\rho}^{(2)} W_{\rho}^{(2)} \right) + \frac{1}{T} \left(\tilde{\mu}_1^{(2)} - \tilde{\mu}_1^{(1)} \right) \tilde{J}_1 \geq 0. \tag{123}$$

Hier ist

$$\tilde{J}_1 = \left(\frac{dn_1^{(1)}}{dt} \right)_{tr} = - \left(\frac{dn_1^{(2)}}{dt} \right)_{tr}$$

der Transport- bzw. Austauschstrom der Komponente $i = 1$, gezählt in der Richtung $(2) \to (1)$. $A_{\rho}^{(\alpha)}$ und $W_{\rho}^{(\alpha)}$ sind die Affinitäten bzw. Reaktionsgeschwindigkeiten in den Teilsystemen $\alpha = 1, 2$. Thermodynamisch ist

$$\frac{1}{T} \left(\tilde{\mu}_1^{(2)} - \tilde{\mu}_1^{(1)} \right) \tilde{J}_1 < 0 \tag{124}$$

möglich, d.h., daß der Transport oder Austausch der Komponente $i = 1$ zwischen den Teilsystemen *gegen* deren Potentialdifferenz ("bergauf") erfolgt, wenn nur insgesamt $dS/dt \geq 0$. In unserem Beispiel bedeutet das, daß die chemischen Reaktionen den Austausch gegen das lokale Potentialgefälle zwischen den Teilsystemen treiben müßten. Keinesfalls folgt aus der Thermodynamik, daß dergleichen geschehen *muß*. Dazu ist natürlich ein geeigneter Kopplungsmechanismus zwischen dem Transport und den chemischen Reaktionen erforderlich.

Wenn wir die linearen phänomenologischen Ansätze auf chemische Reaktionen übertragen, dann müßten wir konsequenterweise für eine einzelne Reaktion

$$W = L\, A \tag{125}$$

schreiben, für mehrere Reaktion entsprechend ein lineares Gleichungssystem. Dieser Ansatz ist im allgemeinen nur für die unmittelbare Umgebung des chemischen Gleichgewichts erfüllt. Besser bewährt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion

$$\nu_1' \, \mathrm{C}_1 + \nu_2' \, \mathrm{C}_2 + \ldots \rightleftharpoons \nu_1'' \, \mathrm{C}_1 + \nu_2'' \, \mathrm{C}_2 + \ldots \tag{126}$$

der Ansatz

$$W = k' \prod_i c_i^{\nu_i'} - k'' \prod_i c_i^{\nu_i''}, \tag{127}$$

auch *Stoßzahlansatz* genannt. Hier sind $c_i := n_i/V$ die molaren Konzentrationen der Komponenten $i = 1, 2, \ldots$. Entsprechend wird auch W in (127) als Reaktionsgeschwindigkeit pro Volumen interpretiert. Die chemischen Potentiale $\tilde{\mu}_i$ sind Funktionen der Konzentrationen c_i. Über diesen Zusammenhang müssen die Konstanten k' und k'' so gewählt werden, daß die Gleichgewichtsbedingung $W = 0$ bei $A = 0$ von (127) erfüllt wird.

2.6 Austausch aller extensiven Größen?

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Austauschprozesse betrafen die extensiven Variabeln eines thermodynamischen Systems, in einfachen Systemen also die innere Energie U, das Volumen V und die Teilchen- oder Molzahlen N_i bzw. n_i. Wir haben die Wand zwischen zwei Teilsystemen für gewisse Kombinationen von diesen extensiven Variabeln durchlässig gemacht, also z.B. nur diatherm, diatherm und mechanisch beweglich oder diatherm und permeabel für Teilchen. Abschließend in diesem Kapitel stellen wir die Frage, ob die Wand zwischen den beiden Teilsystemen nicht für sämtliche extensiven Variabeln gleichzeitig durchlässig sein kann. Wie immer wäre dann die Variation der Gesamtentropie

$$\delta S = \delta S^{(1)} + \delta S^{(2)} \tag{128}$$

und

$$\delta S^{(\alpha)} = \frac{1}{T^{(\alpha)}}\,\delta U^{(\alpha)} + \frac{p^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}}\,\delta V^{(\alpha)} - \sum_i \frac{\mu^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}}\,\delta N_i^{(\alpha)}. \tag{129}$$

Andererseits sollten sich die beiden Teilsysteme stets jeweils in einem vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht befinden, so daß für sie die Gibbs-Duhem-Relation gilt:

$$U^{(\alpha)} - T^{(\alpha)}\,S^{(\alpha)} + p^{(\alpha)}\,V^{(\alpha)} - \sum_i \mu^{(\alpha)}\,N_i^{(\alpha)}, \tag{130}$$

vgl. Abschnitt 1.8. Wir bilden das vollständige Differential der Gibbs-Duhem-Relationen für die virtuellen (differentiellen) Variationen $\delta \ldots$:

$$\begin{aligned} \delta U^{(\alpha)} &- T^{(\alpha)}\,\delta S + p^{(\alpha)}\,\delta V^{(\alpha)} - \sum_i \mu_i^{(\alpha)}\,\delta N_i^{(\alpha)} \\ &- S^{(\alpha)}\,\delta T^{(\alpha)} + V^{(\alpha)}\,\delta p^{(\alpha)} - \sum_i N_i^{(\alpha)}\,\delta \mu_i^{(\alpha)} = 0. \end{aligned} \tag{131}$$

Aus (129) folgt unmittelbar, daß die erste Zeile in (131) verschwindet, so daß

$$-S^{(\alpha)}\,\delta T^{(\alpha)} + V^{(\alpha)}\,\delta p^{(\alpha)} - \sum_i N_i^{(\alpha)}\,\delta \mu_i^{(\alpha)} = 0. \tag{132}$$

Dieses ist die differentielle Version der Gibbs-Duhem-Relation. Sie besagt für unsere Fragestellung, daß es unmöglich ist, ein System im Gleichgewicht zu präparieren, in dem Temperatur T, Druck p und alle chemischen Potentiale μ_i vorgegeben sind, also sämtliche, zu den extensiven Variabeln U, V und N_i zugeordnete intensiven Parameter. Wenn die beiden Systeme aber sämtliche extensiven Variabeln austauschen können sollen, dann wären sie nur mehr durch ihre intensiven Variabeln definierbar. Also ist es nicht möglich, daß sämtliche extensiven Variabeln zwischen zwei verschiedenen Systemen ausgetauscht werden. Eine andere Ausdrucksweise für denselben Schluß: die Wand zwischen zwei verschiedenen Systemen muß materiell definierbar sein, d.h., an eine extensive Variable gebunden sein, anderenfalls sind die beiden Teilsysteme nicht mehr identifizierbar. Oft geschieht das durch eine Einteilung in zwei feste Teilvolumina, so daß dann Volumen nicht mehr austauschbar ist. Unser obiger Schluß läßt aber z.B. auch die Möglichkeit zu, die Identifizierung der Teilsysteme an einer der Komponenten $i = 1, 2, \ldots$ festzumachen. Definitionsgemäß kann diese Komponente dann nicht mehr ausgetauscht werden.

Natürlich gilt die differentielle Gibbs-Duhem-Relation (132) für sämtliche Systeme im Gleichgewicht, also

$$-S\,\delta T + V\,\delta p - \sum_i N_i\,\delta \mu_i = 0, \tag{133}$$

oder für reale differentielle Prozesse, die das Gleichgewicht nicht verlassen, in der Form

$$-S\,dT + V\,dp - \sum_i N_i\,d\mu_i = 0. \tag{134}$$

3 Offene Systeme und thermodynamische Potentiale

In diesem Kapitel werden wir die Charakterisierung des thermodynamischen Gleichgewichts und die Beschreibung der spontanen Prozesse, die in das Gleichgewicht führen, auf andere Randbedingungen des Systems erweitern. Bei dieser Gelegenheit werden wir auch einige notwendige Ergänzungen aus der Gleichgewichtsthermodynamik aufführen.

3.1 Maximale Entropie und minimale Energie

Im vorangegangenen Kapitel haben wir ein isoliertes Gesamtsystem betrachtet, in dem durch Aufhebung innerer Zwangsbedingungen spontane, irreversible Prozesse in Richtung auf ein neues Gleichgewicht unter Zunahme der Gesamtentropie abliefen. Beispiele für die Aufhebung innerer Zwangsbedingungen waren: eine zunächst isolierende innere Wand wurde ersetzt durch eine diatherme Wand, durch eine diatherme und bewegliche Wand oder durch eine diatherme und permeable Wand. Eine wichtige Voraussetzung unserer Beschreibung war, daß das Gesamtsystem aus Teilsystemen bestand, die jeweils in einem thermodynamischen Gleichgewicht sein und bleiben sollten. Bei den spontanen Prozessen in Richtung auf ein neues Gleichgewicht des Gesamtsystems ändern sich die Gleichgewichte der Teilsysteme, jedoch in reversibler Weise für jedes der Teilsysteme (nicht für das Gesamtsystem!), d.h., während der Prozesse sollen die Teilsysteme eine kontinuierliche Folge von Gleichgewichten durchlaufen. Unter dieser Voraussetzung konnten wir die Entropie des Gesamtsystems als Summe der Entropien der Teilsysteme ansetzen. Wir werden in diesem Kapitel die Entropie des Gesamtsystems in der Form

$$S = S(U, V, N; X^{(1)}, X^{(2)}, \ldots) \tag{135}$$

schreiben. Darin sind U, V und N die Werte der inneren Energie, des Volumens und der Teilchenzahl des Gesamtsystems, die auch jeweils Summen der entsprechenden Werte der Teilsysteme sind und in einem isolierten Gesamtsystem konstant bleiben. Insbesondere soll N symbolisch für die Teilchenzahlen sämtlicher Komponenten stehen, also als Vektor $N_1, N_2, \ldots$ aufgefaßt werden, wenn mehrere Komponenten vorhanden sind. Die Parameter $X^{(\alpha)}$, $\alpha = 1, 2, \ldots$, sollen innere Variabeln beschreiben, z.B. das Volumen $V^{(\alpha)}$ eines Teilsystems oder die Teilchenzahl $N_i^{(\alpha)}$ einer Komponente i in einem Teilsystem. Wenn einer oder mehrere der inneren Variabeln $X^{(\alpha)}$ festgehalten werden, ausgedrückt durch $\delta X^{(\alpha)} = 0$ als innere Zwangsbedingung, dann kann das System nur ein partielles Gleichgewicht erreichen, vgl. Abschnitt

1.5. Wenn die zuvor festgehaltenen $X^{(\alpha)}$ freigegeben werden, kommt es zu einem spontanen Prozeß in ein neues Gleichgewicht, dessen Entropie größer ist als die des Ausgangsgleichgewichts.

Wir wollen im folgenden die Parameter $X^{(\alpha)}$ als *freie* innere Parameter voraussetzen. Ihre Werte im Gleichgewicht seien $X^{(\alpha)} = X_0^{(\alpha)}$. Diese werden im allgemeinen von den Werten U, V und N des Gesamtsystems abhängen. Bei der Wahl der freien Parameter X besteht offensichtlich eine sehr große Freiheit, weil dafür sämtliche Verschiebungen zugelassen sind, die aus dem Gleichgewicht des Gesamtsystems herausführen und noch als eine Zusammensetzung des Gesamtsystems aus Teilsystemen jeweils in Gleichgewichten beschreibbar sind. Es sollen außerdem noch innere Zwangsbedingungen durch festgehaltene innere Variabeln auftreten können, doch sollen diese nicht explizit unter den $X^{(\alpha)}$ aufgeführt sein. Die Werte $X_0^{(\alpha)}$ charakterisieren im allgemeinen also ein partielles Gleichgewicht. Daß das Gesamtsystem in Bezug auf die $X^{(\alpha)}$ im Gleichgewicht ist, läßt sich dann in der Form

$$\delta S = \sum_\alpha \left(\frac{\partial S}{\partial X^{(\alpha)}}\right)_{X=X_0} \delta X^{(\alpha)} = 0, \tag{136}$$

$$\delta^2 S = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^{(\alpha)}\,\partial X^{(\beta)}}\right)_{X=X_0} \delta X^{(\alpha)}\,\delta X^{(\beta)} < 0. \tag{137}$$

ausdrücken. Die partiellen Ableitungen der Entropie sind bei konstanten Werten der übrigen Variabeln in (135) zu verstehen. Da die $X^{(\alpha)}$ frei sind, folgt aus (136)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X^{(\alpha)}}\right)_{X=X_0} = 0 \qquad \alpha = 1, 2, \ldots. \tag{138}$$

als Gleichgewichtsbedingung. In (136) haben wir die zweite Variation der Entropie $\delta^2 S$ explizit ausgeführt. (137) besagt, daß $\delta^2 S$ eine negativ definite quadratische Form in den $\delta X^{(\alpha)}$ ist. Das ist offenbar die Bedingung dafür, daß S =Max und nicht nur extremal ist, d.h., daß das Gleichgewicht *stabil* ist. Wir werden im folgenden auch die freien Parameter $X^{(\alpha)}$ symbolisch zu einem Vektor X zusammenfassen und in diesem Sinn statt (136) und (137)

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{X=X_0} \delta X = 0, \tag{139}$$

$$\delta^2 S = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_{X=X_0} (\delta X)^2 < 0 \tag{140}$$

schreiben.

Wir zeigen jetzt, daß die Gleichgewichtsbedingung S =Max in einem isolierten System, ausgedrückt durch (139) und (140), äquivalent ist zur Bedingung U =Min unter der Randbedingung S =konstant. Die Aussage U =Min bedingt, daß das System nicht mehr isoliert sein kann. Die Randbedingung S =konstant besagt, daß das System aber thermisch isoliert sein muß, folglich auch materiell. Die einzige Möglichkeit, die dann noch verbleibt, besteht darin, daß das System auf reversible Weise Arbeit mit einem nicht-thermodynamischen, externen Speicher austauscht, z.B. mechanische Arbeit mit einer idealen Feder oder elektrische Arbeit mit einem elektrischen Feld, vgl. auch Abschnitt 1.3. Wir führen den Nachweis der Äquivalenz für ein Gesamtsystem, in dem die Teilsysteme thermisch miteinander im Gleichgewicht sind, also eine gemeinsame Temperatur T existiert. Wären Teile des Gesamtsystems thermisch voneinander isoliert, dann könnten wir den folgenden Nachweis für jeden dieser Teile getrennt führen. Wir gehen aus von (139):

$$f(U;X_0) := \left(\frac{\partial S(U;X)}{\partial X}\right)_{U;X=X_0} = 0. \tag{141}$$

Hier ist $S(U;X)$ die Entropie des Gesamtsystems, vgl. (135); die Variabeln V und N werden im folgenden nicht explizit mitgeschrieben, weil sie sich nicht ändern sollen. Die Indizes $U;X=X_0$ an der partiellen Ableitung bedeuten, daß bei U =konstant nach X differenziert werden soll und anschließend $X=X_0$ in einem Gleichgewicht gesetzt wird. Aus (140) folgt

$$\left(\frac{\partial f(U;X_0)}{\partial X_0}\right)_U = \left(\frac{\partial^2 S(U;X)}{\partial X^2}\right)_{U;X=X_0} < 0. \tag{142}$$

Die Differentiation nach dem Gleichgewichtswert X_0 bedeutet, daß das partielle Gleichgewicht des Gesamtsystems geändert wird, z.B. durch Änderung von U. Aus (142) entnehmen wir, daß (141) nach X_0 auflösbar ist: $X_0 = X_0(U)$. Weil

$$\left(\frac{\partial S(U;X_0)}{\partial U}\right)_{X_0} = \frac{1}{T} > 0,$$

läßt sich auch $S = S(U;X_0)$ nach U auflösen:

$$U = U(S;X_0), \qquad T = \left(\frac{\partial U(S;X_0)}{\partial S}\right)_{X_0} > 0. \tag{143}$$

Die Äquivalenzbehauptung können wir jetzt analog zu (141) und (142) in der Form

$$g(S;X_0) : = \left(\frac{\partial U(S;X_0)}{\partial X_0}\right)_S = 0, \tag{144}$$

$$\left(\frac{\partial g(S;X_0)}{\partial X_0}\right)_U = \left(\frac{\partial^2 U(S;X_0)}{\partial X_0^2}\right)_S > 0. \tag{145}$$

schreiben. Beweis, daß (144) und (145) mit (141) und (142) äquivalent sind:

1. Wir setzen die Funktion $U = U(S;X_0)$, vgl. (143), in die Funktion $S = S(U;X_0)$ ein:

$$S = S\left(U(S;X_0);X_0\right). \tag{146}$$

Dieses ist eine Identität in S und X_0. Wir bilden die vollständigen Variationsdifferentiale $\delta\ldots$:

$$\begin{aligned}\delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_0}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_0}\delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial X_0}\right)_S \delta X_0\right] + \left(\frac{\partial S}{\partial X_0}\right)_U \delta X_0 \\ &= \frac{1}{T}\left[T\,\delta S + g(S;X_0)\,\delta X_0\right] + f(U;X_0)\,\delta X_0. \end{aligned}\tag{147}$$

Daraus folgt unmittelbar

$$\frac{1}{T}\,g(S;X_0) + f(U;X_0) = 0, \tag{148}$$

worin S, U und X_0 über $S = S(U;X_0)$ bzw. $U = U(S;X_0)$ zusammenhängen. Aus (148) entnehmen wir, daß (141) und (144) äquivalent sind.

2. (148) wird in der Form

$$g\left(S(U;X_0);X_0\right) + T(U;X_0)\,f(U;X_0) = 0 \tag{149}$$

nach X_0 differenziert:

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\partial g}{\partial S}\right)_{X_0}\left(\frac{\partial S}{\partial X_0}\right)_U + \left(\frac{\partial g}{\partial X_0}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial X_0}\right)_U f + T\left(\frac{\partial f}{\partial X_0}\right)_U = \\ &= f\left[\left(\frac{\partial g}{\partial S}\right)_{X_0} + \left(\frac{\partial T}{\partial X_0}\right)_U\right] + \left(\frac{\partial g}{\partial X_0}\right)_S + T\left(\frac{\partial f}{\partial X_0}\right)_U = 0 \quad . \end{aligned}\tag{150}$$

Da im Gleichgewicht $f = 0$ ist, vgl. (141), verbleibt

$$\left(\frac{\partial g}{\partial X_0}\right)_S + T\left(\frac{\partial f}{\partial X_0}\right)_U = 0, \tag{151}$$

woraus wegen $T > 0$ auch die Äquivalenz von (142) und (145) folgt.

Wir können diesen Nachweis auch anschaulich physikalisch nachvollziehen. Wenn zu gegebener Entropie S die innere Energie U nicht minimal wäre, könnte dem System bei S =konstant, also adiabatisch und reversibel, Arbeit entzogen werden, z.B. mechanisch, elektrisch usw. Diese Arbeit könnte dem System in Form von Wärme reversibel zurückgegeben werden. Dann hätte die innere Energie U wieder den früheren Wert, aber die Entropie S hätte zugenommen. Dieses Argument läßt sich auch umgekehrt formulieren.

3.2 Prozesse und Gleichgewichte von offenen Systemen

Wir wollen die bisherige Beschreibung von partiellen Gleichgewichten in isolierten Systemen auf offene Systeme übertragen. Wir beginnen mit dem Fall, daß ein System Σ, das noch innere Zwangsbedingungen enthalten kann, mit einem System Σ' im *thermischen* Kontakt steht. Wir setzen auch wieder voraus, daß jeweils in Σ und Σ' keine thermisch isolierenden Zwangsbedingungen bestehen, so daß beide Systeme im thermischen Gleichgewicht dieselbe und jeweils einheitliche Temperatur $T = T'$ besitzen. Das Gesamtsystem $\Sigma^{(0)} = \Sigma + \Sigma'$ soll nach außen isoliert sein. Seine Entropie schreiben wir in der Form

$$S^{(0)} = S'(U') + S(U; X). \tag{152}$$

X charakterisiert wie im vorangegangenen Abschnitt freie innere Parameter des Systems Σ. Im übrigen spielen hier nur noch die inneren Energien U und U' von Σ und Σ' eine Rolle; alle anderen Variabeln bleiben konstant und werden daher nicht explizit mitgeschrieben. Wie soeben verabredet, soll stets

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S'}{\partial U'} = \frac{1}{T'}. \tag{153}$$

sein. Zur Vereinfachung der Schreibweise lassen wir die Indizes an den partiellen Ableitungen fort und vereinbaren, daß der Satz von Variabeln wie in (152) angenommen

wird und bei einer partiellen Ableitung nach einer dieser Variabeln immer die anderen konstant gehalten werden. Wir berechnen jetzt die Variation der Gesamtenergie bei Variation von U, U' und X:

$$\delta S^{(0)} = \frac{\partial S'}{\partial U'}\,\delta U' + \frac{\partial S}{\partial U}\,\delta U + \frac{\partial S}{\partial X}\,\delta X. \tag{154}$$

Nun ist

$$\frac{\partial S'}{\partial U'}\,\delta U' + \frac{\partial S}{\partial U}\,\delta U = \frac{1}{T}\,(\delta U + \delta U') = 0,$$

denn $T = T'$, vgl. (153), und $\delta U + \delta U' = 0$, weil das Gesamtsystem $\Sigma^{(0)}$ isoliert sein sollte. Folglich ist

$$\delta S^{(0)} = \frac{\partial S}{\partial X}\,\delta X. \tag{155}$$

Im allgemeinen werden sich die Temperaturen von Σ und Σ' bei der Einstellung des thermischen Gleichgewichts $T = T'$ und auch bei den Variationen δX ändern. Wir machen jetzt eine weitere, entscheidende Annahme: das System Σ' soll sehr viel größer als Σ sein, symbolisch $\Sigma' \gg \Sigma$, so daß beim thermischen Austausch zwischen Σ und Σ' sowie bei Variationen δX in Σ die gemeinsamen Temperaturen $T = T'$ unverändert bleiben. Korrekt ist diese Annahme natürlich nur im Grenzfall $\Sigma' \to \infty$, den man aber in beliebiger Genauigkeit erreichen kann. Man nennt das System Σ' dann einen *Thermostaten* für das System Σ.

Wir definieren jetzt die *freie Energie* für das System Σ durch

$$F := U - T\,S \tag{156}$$

und berechnen deren Variation bei Variationen von U und X, jedoch fester Thermostat-Temperatur T:

$$\delta F = \delta U - T\,\left(\frac{\partial S}{\partial U}\,\delta U + \frac{\partial S}{\partial X}\,\delta X\right) = -T\,\frac{\partial S}{\partial X}\,\delta X. \tag{157}$$

Wir vergleichen mit (155) und finden

$$\delta F = -T\,\delta S^{(0)}, \qquad T = \text{konstant}. \tag{158}$$

Das bedeutet, daß für die geschilderte Situation eines Systems im Thermostaten die beiden Prinzipien

$$S^{(0)} = \text{Max} \qquad \Longleftrightarrow \qquad F = \text{Min} \tag{159}$$

äquivalent sind. Das Prinzip F =Min ist bequemer zu handhaben, weil in ihm nur noch Variabeln des betrachteten Systems Σ auftreten. Bei spontanen Prozessen in das Gleichgewicht hinein nimmt die freie Energie F ab. Das Gleichgewicht ist stabil, wenn F als Funktion der Variationen δX minimal ist, also $\delta^2 F > 0$.

Ganz analog können wir vorgehen, wenn das System Σ' als *Thermo-Mechano-Stat* wirkt, so daß Σ nicht nur Wärme, sondern zusätzlich auch noch Volumen mit Σ' austauschen kann. Jetzt schreiben wir die Gesamtentropie $S^{(0)}$ analog zu (152) in der Form

$$S^{(0)} = S'(U', V') + S(U, V; X). \tag{160}$$

Es soll sich zwischen Σ und Σ' thermisches und zusätzlich jetzt auch bereits mechanisches Gleichgewicht eingestellt haben. Dann ist analog zu (153)

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S'}{\partial U'} = \frac{1}{T}\,, \qquad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S'}{\partial V'} = \frac{p}{T}. \tag{161}$$

Analog zu (154) und (155) berechnen wir wiederum

$$\delta S^{(0)} = \frac{\partial S}{\partial X}\,\delta X. \tag{162}$$

Der Thermo-Mechano-Stat Σ' gibt jetzt die Temperatur T und zusätzlich den Druck p für Σ vor. In dieser Situation definieren wir die *freie Enthalpie* für das System Σ durch

$$G := U - T\,S + p\,V = F + p\,V. \tag{163}$$

Analog zu (157) folgt jetzt

$$\delta G = -T \frac{\partial S}{\partial X} \delta X, \tag{164}$$

also $\delta G = -T\,\delta S^{(0)}$, und somit die Äquivalenz

$$S^{(0)} = \text{Max} \qquad \Longleftrightarrow \qquad G = \text{Min}. \tag{165}$$

Wir merken an, daß die Identität des Systems Σ jetzt nur mehr durch seine Teilchen dargestellt wird.

Die obige Konstruktion läßt sich offenbar für alle Variabeln von Σ nachvollziehen, die mit einem entsprechenden *Stat-System* Σ' ausgetauscht werden können, wodurch die zugehörigen intensiven Variabeln jeweils fest vorgegeben werden. Dabei ist natürlich zu beachten, daß der Austausch über physikalisch sinnvoll definierbare Wände erfolgt und die Gibbs-Duhem-Relation erfüllt wird, das System Σ also seine Identität behält. Wir erwähnen noch den *Thermo-Chemo-Staten*, mit dem Σ Wärme und sämtliche Teilchen austauscht. Das Volumen von Σ muß dann fest vorgegeben sein. Hier ist

$$S^{(0)} = S'(U', N') + S(U, N; X), \tag{166}$$

worin N wieder einen Vektor von Teilchenzahlen $N_1, N_2, \ldots$ darstellen kann. Wir setzen jetzt voraus, daß bereits thermisches und chemisches Gleichgewicht zwischen Σ und Σ' besteht und die Temperatur T und die chemischen Potentiale μ_i für alle $i = 1, 2, \ldots$ von Σ' für Σ fest vorgegeben werden. Dann ist wiederum

$$\delta S^{(0)} = \frac{\partial S}{\partial X} \delta X. \tag{167}$$

Die zu F und G analoge Funktion lautet in diesem Fall

$$\Psi := U - T\,S - \mu\,N \qquad \cong \qquad \Psi := U - T\,S - \sum_i \mu_i\,N_i. \tag{168}$$

Die Funktion Ψ trägt keine besondere Bezeichnung. Wie oben ist wieder $\delta\Psi = -T\,\delta S^{(0)}$, so daß jetzt $S^{(0)}$ =Min und Ψ =Max äquivalent sind. Nach demselben Muster lassen sich auch Thermo-Chemo-Staten Σ' konstruieren, die mit Σ Wärme und nur einige der Komponenten i, z.B. nur eine einzelne, austauschen.

3.3 Thermodynamische Potentiale und Maxwell-Relationen

In diesem Abschnitt betrachten wir nur einfache thermodynamische Systeme im Gleichgewicht, deren Entropie eine Funktion der Variabeln U, V und N ist,

$$S = S(U, V, N), \tag{169}$$

worin $N \cong N_i$ für $i = 1, 2, \ldots$, falls mehrere Komponenten vorhanden sind. Aus dem Abschnitt 1.8 kennen wir bereits die *Gibbssche Fundamentalrelation* für die Entropie als Funktion von U, V und N:

$$dS = \frac{1}{T}\, dU + \frac{p}{T}\, dV - \frac{\mu}{T}\, dN, \tag{170}$$

für mehrere Komponenten nochmals ausführlich

$$dS = \frac{1}{T}\, dU + \frac{p}{T}\, dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}\, dN_i.$$

Hier sind die Differentiale $d\ldots$ als infinitesimale, rversible Prozesse entlang einer Folge von Gleichgewichten aufzufassen. Wegen $\partial S/\partial U = 1/T > 0$ läßt sich $S = S(U, V, N)$ nach U auflösen: $U = U(S, V, N)$. Die entsprechende Gibbssche Fundamentalrelation für U läßt sich aus (170) ablesen:

$$dU = T\, dS - p\, dV + \mu\, dN. \tag{171}$$

Auch für die im vorangegangenen Abschnitt in (156) definierte freie Energie $F = U - T\, S$ können wir eine Fundamentalrelation gewinnen:

$$\begin{aligned} dF &= d(U - T\, S) = dU - T\, dS - S\, dT \\ &= T\, dS - p\, dV + \mu\, dN - T\, dS - S\, dT \\ &= -S\, dT - p\, dV + \mu\, dN. \end{aligned} \tag{172}$$

Diese Relation legt es nahe, die freie Energie F als Funktion der *natürlichen* Variabeln T, V und N aufzufassen. Für die freie Enthalpie $G = F + p\, V$, vgl. (163), finden wir entsprechend als Fundamentalrelation

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN, \tag{173}$$

so daß wir die freie Enthalpie G als Funktion der natürlichen Variabeln T, p und N auffassen: $G = G(T, p, N)$. Wegen der integralen Version der Gibbs-Duhem-Relation,

$$U - T\,S + p\,V - \mu\,N,$$

vgl. Abschnitt 1.8, ist dann auch

$$G = U - T\,S + p\,V = \mu\,N. \tag{174}$$

Wir erwähnen schließlich noch die Funktion Ψ aus dem vorangegangenen Abschnitt, $\Psi = U - T\,S - \mu\,N$, vgl. (168), für die die Fundamentalrelation

$$d\Psi = -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu \tag{175}$$

lautet und die somit als Funktion der natürlichen Variabeln T, V und μ aufzufassen ist: $\Psi = \Psi(T, V, \mu)$. Aus der integralen Version der Gibbs-Duhem-Relation folgt auch $\Psi = -p\,V$. Das bedeutet nicht etwa, daß man Ψ als Funktion der unabhängigen Variabeln p und V lesen dürfte; nach wie vor ist $\Psi = \Psi(T, V, \mu)$.

Die Funktionen S, U, F, G und Ψ heißen *thermodynamische Potentiale*. Die Transformationen zwischen ihnen und ihren Variabeln sind *Legendre-Transformationen*. Wir geben das allgemeine Schema dieser Transformationen an. Es sei $Y = Y(X_1, X_2, \ldots)$ eine Funktion der Variabeln $X_1, X_2, \ldots$. Es soll z.B. die Variable X_1 durch die neue Variable

$$x_1 := \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1}\right)_{X_{i\neq 1}} \tag{176}$$

ersetzt werden. Man kann sich davon überzeugen, daß die bloße Elimination von X_1 durch x_1 in der Funktion Y zu einem Verlust der in Y enthaltenen Information führt, denn für

$$Y \to Y + \eta(X_2, X_3, \ldots),$$

worin $\eta(X_2, X_3, \ldots)$ eine beliebige Funktion von $X_2, X_3, \ldots$ ist, würde die Elimination in (176) unverändert bleiben. Deshalb geht man gleichzeitig mit (176) zu einer neuen Funktion

$$Z := Y - x_1 X_1 \tag{177}$$

über. Aus der Fundamentalrelation

$$dY = \sum_i Y_i \, dX_i, \qquad Y_i := \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right)_{X_{j \neq i}} \tag{178}$$

wird

$$dZ = -X_1 \, dx_1 + \sum_{i \neq 1} Y_i \, dX_i, \tag{179}$$

so daß Z als Funktion von x_1 und X_i mit $i \neq 1$ aufzufassen ist. Außerdem ist jetzt

$$X_1 = -\left(\frac{\partial Z}{\partial x_1} \right)_{X_{i>1}}, \qquad Y_i = -\left(\frac{\partial Z}{\partial X_i} \right)_{x_1, X_{j \neq i}}, \qquad i \geq 2. \tag{180}$$

Durch die Legendre-Transformation

$$X_1 = -\left(\frac{\partial Z}{\partial x_1} \right)_{X_{i>1}}, \qquad Y = Z + x_1 X_1 \tag{181}$$

kommt man wieder in die frühere Beschreibung zurück, ohne daß Information verloren gegangen wäre. Natürlich darf man auch Y als Funktion der $x_1, X_2, X_3, \ldots$ verwenden, allerdings kann man daraus $Y(X_1, X_2, \ldots)$ nicht eindeutig rekonstruieren. Auf die thermodynamischen Potentiale übertragen: man darf in jedem Potential Variabeln durch andere eliminieren, soweit das mathematisch möglich ist, doch verliert man dadurch möglicherweise die ursprünglich in dem Potential als Funktion seiner natürlichen Variabeln enthaltene thermodynamische Information.

Offensichtlich ist die Konstruktion von thermodynamischen Potentialen durch Legendre-Transformationen eine Verallgemeinerung der Konstruktion von Stat-Systemen nach dem Muster des vorangegangenen Abschnitts. Wieder gilt, daß nicht

sämtliche der extensiven Variabeln U, V, N durch intensive Variabeln eliminiert werden können, denn das dazu gehörige Potential verschwindet wegen der integralen Version der Gibbs-Duhem-Relation:

$$\Omega := U - T\,S + p\,V - \mu\,N = 0 \tag{182}$$

Wir erwähnen als ein weiteres, oft verwendetes thermodynamisches Potential noch die *Enthalpie* $H = U + p\,V$ mit der Fundamentalrelation

$$dH = T\,dS + V\,dp + \mu\,dN. \tag{183}$$

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten thermodynamischen Potentiale mit ihren Variabeln und Fundamentalrelationen aufgeführt.

Potential	Definition	natürliche Variabeln	Fundamental-relation
Entropie	S	U, V, N	$dS = dU/T + p\,dV/T - \mu\,dN/T$
Innere Energie	U	S, V, N	$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$
Enthalpie	$H = U + p\,V$	S, p, N	$dH = T\,dS + V\,dp + \mu\,dN$
Freie Energie	$F = U - T\,S$	T, V, N	$dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN$
Freie Enthalpie	$G = F + p\,V$	T, p, N	$dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN$
Psi	$\Psi = F - \mu\,N$	T, V, μ	$d\Psi = -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu$

Aus den Fundamentalrelationen der thermodynamischen Potentiale folgen weitere Relationen, auf die wir später gelegentlich zurückgreifen werden. So lesen wir aus der Fundamentalrelation (171) für die innere Energie,

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

die folgenden Beziehungen ab:

$$T = \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_{V,N} U, \qquad p = -\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{S,N} U, \qquad \mu = \left(\frac{\partial}{\partial N}\right)_{S,V} U. \tag{184}$$

Wir nehmen an, daß die innere Energie U zweimal stetig nach ihren Variabeln differenzierbar ist und erhalten dann z.B.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} &= \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{S,N}\left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_{V,N} U \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{S,N} U = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}. \end{aligned} \tag{185}$$

Dieses ist eine *Maxwell-Relation*. Für alle ungleichen Paare von Variabeln in Fundamentalrelationen kann man offenbar eine Maxwell-Relation formulieren. Ein weiteres Beispiel geht aus von der freien Energie F und ihrer Maxwell-Relation

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN, \tag{186}$$

woraus in gleicher Weise

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{187}$$

folgt. In der folgenden Anwendung der Maxwell-Relationen bleibt die Variable N unverändert und wird deshalb nicht explizit mitgeschrieben. In der Fundamentalrelation

$$T\,dS = dU + p\,dV \tag{188}$$

interpretieren wir die innere Energie U als Funktion von T und V, $U = U(T,V)$, so daß

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \tag{189}$$

eingesetzt in (188):

$$T\,dS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV, \tag{190}$$

woraus

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \tag{191}$$

folgt. Die Maxwell-Relation (187) in (191) eingesetzt führt auf

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \qquad N = \text{konstant.} \tag{192}$$

4 Stabiltät von Gleichgewichten

Thermodynamische Gleichgewichte sind durch Extremalprinzipen ausgezeichnet, z.B. durch maximale Entropie in isolierten Systemen oder minimale freie Energie in thermisch offenen Systemen usw. Notwendig ist dann im Gleichgewicht $\delta S = 0$ bzw. $\delta F = 0$, wobei $\delta \ldots$ sich auf interne Variationen bezieht. Diese Bedingung ist aber nicht hinreichend für ein stabiles Gleichgewicht, weil dadurch nur Extrema von S bzw. F beschrieben werden. Ein Gleichgewicht ist stabil, wenn außerdem $\Delta^2 S < 0$ bzw. $\delta^2 F > 0$. Wir untersuchen in diesem Kapitel, unter welchen thermodynamischen Bedingungen Gleichgewichte stabil sind. Dazu werden wir im ersten Abschnitt dieses Kapitels einige physikalische und im zweiten Abschnitt einige mathematische Vorbereitungen treffen, bevor wir die eigentliche Stabilitätsuntersuchung thermodynamischer Systeme im dritten Abschnitt durchführen können.

4.1 Physikalische Vorbereitung: Wärmekapazitäten und Kompressibilität

Die *Wärmekapazitäten* C_V bei konstantem Volumen und C_p bei konstantem Druck sind definiert durch

$$C_V := \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V,N}, \qquad C_p := \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{p,N}. \tag{193}$$

In beiden Fällen sollen also auch die Teilchenzahlen konstant sein. C_V und C_p geben an, wieviel Wärme ein System pro Temperatur speichern kann. $1/C_V$ und $1/C_p$ geben an, um wieviel sich die Temperatur pro aufgenommener oder abgegebener Wärmemenge ändert. Für ein thermisch stabiles System erwarten wir $C_V > 0$ und $C_p > 0$. Die Wärmekapazitäten C_V und C_p lassen sich auch durch die innere Energie U bzw. die Enthalpie H ausdrücken. Für N =konstant besagt der 1. Hauptsatz für U bzw. H

$$dU = dQ - p\,dV, \tag{194}$$
$$dH = d(U + pV) = dU + p\,dV + V\,dp = dQ + V\,dp, \tag{195}$$

so daß wir die Wärmekapazitäten auch in der Form

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}, \qquad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{196}$$

schreiben können. Wenn der Wärmeaustausch dQ des Systems *reversibel* erfolgt, ist $dQ = T\,dS$ und somit auch

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}, \qquad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}. \tag{197}$$

Die *isotherme Kompressibilität* κ_T ist definiert durch

$$\kappa_T := -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}. \tag{198}$$

κ_T gibt die relative Volumenänderung pro Druckänderung an. Für ein mechanisch stabiles System erwarten wir, daß das Volumen abnimmt, wenn der Druck zunimmt, und umgekehrt. Darum enthält die Definition von κ_T ein Minuszeichen. Neben der isothermen spielt in der Thermodynamik auch die *adiabatische* Kompressibilität κ_S eine Rolle:

$$\kappa_S := -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N}. \tag{199}$$

Wir benötigen außerdem noch den *isothermen Ausdehnungskoeffizienten* α, definiert durch

$$\alpha := \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}. \tag{200}$$

α gibt die relative Volumenänderung pro Temperaturänderung an. Für das Vorzeichen von α gibt es kein anschauliches Stabilitätsargument, obwohl überwiegend $\alpha > 0$ beobachtet wird.

Wir leiten im folgenden zwei Relationen zwischen den C_V, C_p, κ_T, κ_S und α her, die wir später noch benötigen werden. Bei dieser Herleitung sollen die Teilchenzahlen N konstant bleiben, so daß wir sie nicht explizit mitschreiben müssen. Wir gehen aus von der Fundamentalrelation

$$\begin{aligned} T\,dS = dU + p\,dV &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \\ &= C_V\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \end{aligned} \tag{201}$$

worin wir die Darstellung von C_V aus (196) und eine Umrechnung aufgrund der Maxwell-Relationen aus dem Abschnitt 3.3 benutzt haben. Wir verwenden jetzt einen Hilfssatz, der am Ende dieses Abschnitts bewiesen wird: wenn zwischen drei Variabeln x, y, z ein funktionaler Zusammenhang $F(x, y, z) = 0$ besteht, dann gilt

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z/\partial y)_x}{(\partial z/\partial x)_y}. \tag{202}$$

Wir wenden diesen Hilfssatz auf $x = p$, $y = T$ und $z = V$ an. Der Zusammenhang zwischen p, T, V ist eine Zustandsgleichung, die z.B. aus der Fundamentalrelation für die freie Enthalpie folgt:

$$V = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_{T,N} G(T, p, N).$$

Der Hilfssatz besagt dann, daß

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}, \tag{203}$$

vgl. (198) und (200). Wir setzen (203) in (201) ein und erhalten

$$T\,dS = C_V\,dT + \frac{\alpha\,T}{\kappa_T}\,dV. \tag{204}$$

Wir erhalten eine alternative Version für $T\,dS$ nach diesem Muster, wenn wir (201) mit der Enthalpie statt der inneren Energie formulieren:

$$\begin{aligned} T\,dS &= dU + p\,dV = d(U + p\,V) - V\,dp = dH - V\,dp \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp \\ &= C_p\,dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp, \end{aligned} \tag{205}$$

vgl. auch (196). Hieraus folgt zunächst einmal

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V. \tag{206}$$

Außerdem folgt aus der Fundamentalrelation

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN$$

für die freie Enthalpie die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{207}$$

Einsetzen von (206) und (207) in (205) ergibt

$$\begin{aligned} T\,dS &= C_p\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \\ &= C_p\,dT - \alpha\,T\,V\,dp, \end{aligned} \tag{208}$$

vgl. die Definition von α in (200). Durch Gleichsetzen der linken Seiten von (204) und (208)finden wir

$$(C_p - C_V)\;dT = \alpha\,T\,V\,dp + \frac{\alpha\,T}{\kappa_T}\,dV. \tag{209}$$

Wie oben bereits begründet, sind von den drei Variabeln T, V, p zwei unabhängig wählbar. Wir wählen p =konstant bzw. $dp = 0$. Dann wird V eine Funktion von T, und wir erhalten aus (209)

$$C_p - C_V = \frac{\alpha\,T}{\kappa_T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\alpha^2\,T\,V}{\kappa_T}. \tag{210}$$

Aus (204) und (208) erhalten wir auch die Darstellungen

$$C_p = \alpha\, T\, V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S, \qquad C_V = -\frac{\alpha\, T}{\kappa_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S. \tag{211}$$

Durch Division erhalten wir daraus

$$\frac{C_p}{C_V} = -V\, \kappa_T\, \frac{(\partial p/\partial T)_S}{(\partial V/\partial T)_S}. \tag{212}$$

Mit S =konstant werden p und V Funktionen einer einzigen Variabeln T. Dann ist

$$\frac{(\partial p/\partial T)_S}{(\partial V/\partial T)_S} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S,$$

so daß (212) übergeht in

$$\frac{C_p}{C_V} = -V\, \kappa_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{V\, \kappa_T}{(\partial V/\partial p)_S} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \tag{213}$$

Anhang:

Wenn $F(x, y, z) = 0$, dann ist

$$dF = F_x\, dx + F_y\, dy + F_z\, dz = 0$$

mit $F_x := \partial F/\partial x$ usw. Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{F_y}{F_x}, \ldots \text{(zyklisch)}$$

und daraus weiter sofort der Hilfssatz (202). Wenn wir außerdem noch z =konstant setzen, also $dz = 0$, dann wird x eine Funktion einer Variabeln y oder umgekehrt und somit

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z}.$$

4.2 Mathematische Vorbereitung: Differentiale höherer Ordnung

Wir haben bisher bereits des öfteren die Schreibweisen $\delta^2 S$ oder $\delta^2 F$ verwendet, ohne die genaue mathematische Bedeutung dafür zu erläutern. Das soll in diesem Abschnitt nachgeholt werden, denn im folgenden Abschnitt werden wir Rechnungen mit der zweiten Variation $\delta^2 \ldots$ durchführen. Wir gehen aus von der Taylor-Entwicklung einer Funktion $f(x+\delta x)$ nach δx:

$$\begin{aligned} f(x+\delta x) &= f(x) + f'(x)\,\delta x + \frac{1}{2} f''(x)\,(\delta x)^2 + \ldots \\ &= f(x) + \delta f(x) + \delta^2 f(x) + \ldots . \end{aligned} \tag{214}$$

Bis hierher haben wir nur die formalen Definitionen

$$\delta f(x) := f'(x)\,\delta x, \qquad \delta^2 f(x) := \frac{1}{2} f''(x)\,(\delta x)^2, \ldots \tag{215}$$

oder allgemein

$$\delta^n f(x) := \frac{1}{n!} f^{(n)}(x)\,(\delta x)^n \tag{216}$$

neu eingeführt, wo $f^{(n)}(x)$ die $n-$te Ableitung von $f(x)$ bedeutet. Wenn wir nun δx als Differential der unabhängigen Variabeln x interpretieren, dann sind auch die $\delta^n f(x)$ Differentiale, und zwar jeweils von der Ordnung

$$\delta^n f(x) = O\left((\delta x)^n\right).$$

Sie heißen deshalb auch die Differentiale $n-$ter Ordnung von $f(x)$. Für die unabhängige Variable x, also für $f(x) = x$, ist offenbar nur das erste Differential $\delta x \neq 0$ und $\delta^n x = 0$ für $n > 1$. Wenn die Funktion $f(x)$ an einer Stelle $x = x_0$ ein Maximum (2. Ordnung) besitzt, dann läßt sich das offenbar äquivalent durch

$$f'(x_0) = 0, \qquad f''(x_0) < 0 \tag{217}$$

oder

$$\delta f(x_0) = 0, \qquad \delta^2 f(x_0) < 0 \tag{218}$$

ausdrücken, analog für ein Minimum. Für das Differential 1. Ordnung der Ableitung $f'(x)$ der Funktion $f(x)$ erhalten wir nach (215) oder (216)

$$\delta f'(x) = f''(x)\,\delta x, \tag{219}$$

eingesetzt in den Ausdruck für $\delta^2 f(x)$ in (215) also

$$\delta^2 f(x) = \frac{1}{2}\,\delta f'(x)\,\delta x. \tag{220}$$

Im Fall einer Funktion mehrerer Variabler, $f = f(x_1, x_2, \ldots)$, lautet die Taylor-Entwicklung analog zu (214)

$$f(x_1 + \delta x_1, x_2 + \delta x_2, \ldots) = f + \delta f + \delta^2 f + \ldots, \tag{221}$$

worin

$$\delta f = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}\,\delta x_i, \qquad \delta^2 f = \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i\,\partial x_j}\,\delta x_i\,\delta x_j, \ldots. \tag{222}$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise haben wir hier die unabhängigen Variabeln in den Funktionssymbolen $f(\ldots)$ nicht mehr mitgeschrieben. Das Differential 1. Ordnung der Ableitung $\partial f/\partial x_i$ lautet

$$\delta\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) = \sum_j \frac{\partial^2 f}{\partial x_i\,\partial x_j}\,\delta x_j. \tag{223}$$

Wir vergleichen mit der Definition von $\delta^2 f$ in (222) und finden analog zu (220)

$$\delta^2 f = \frac{1}{2}\sum_i \delta\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)\,\delta x_i. \tag{224}$$

Daß die Funktion mehrerer Variabeln $f(\ldots)$ an einer Stelle des Variabelnraums ein Maximum oder Minimum (2. Ordnung) besitzen soll, läßt sich jetzt unter Verwendung der Differentiale sehr einfach schreiben:

$$\left.\begin{array}{lll} f = \text{Max} & \Longleftrightarrow & \delta f = 0, \quad \delta^2 f < 0, \\ f = \text{Min} & \Longleftrightarrow & \delta f = 0, \quad \delta^2 f > 0. \end{array}\right\} \tag{225}$$

4.3 Stabilitätsbedingungen für das Gleichgewicht

Wir diskutieren thermodynamische Stabilität in einem isolierten Gesamtsystem $\Sigma^{(0)}$, das aus beliebig vielen *einfachen* Teilsystemen $\Sigma^{(\alpha)}$ bestehen können soll. Einfach soll wie im Abschnitt 1.8 bedeuten, daß die Teilsysteme keine inneren Zwangsbedingungen mehr besitzen sollen, sich also z.B. durch die extensiven Variabeln $U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}$ beschreiben lassen. Wir lassen offen, einige dieser Variabeln vermöge einer Legendre-Transformation durch intensive Variabeln zu ersetzen. Diese Situation erfaßt alle bisher diskutierten thermodynamischen Systeme, z.B. auch Systeme mit inneren Zwangsbedingungen und im Austausch mit einem Stat-System, weil solche Situationen immer durch eine Kombination von einfachen Systemen beschreibbar sind. Die Gesamtentropie $S^{(0)}$ ist die Summe der Entropien $S^{(\alpha)}$ der Teilsysteme:

$$S^{(0)} = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} \tag{226}$$

und entsprechend auch ihr Differential 1. und 2. Ordnung:

$$\delta S^{(0)} = \sum_{\alpha} \delta S^{(\alpha)}, \qquad \delta^{(2)} S^{(0)} = \sum_{\alpha} \delta^{(2)} S^{(\alpha)}. \tag{227}$$

Das Gleichgewicht des Gesamtsystems, charakterisiert durch $\delta S^{(0)} = 0$, ist stabil, wenn $\delta^2 S^{(0)} < 0$. Wenn bereits für jedes einzelne Teilsystem $\delta^2 S^{(\alpha)} < 0$, $\alpha = 1, 2, \ldots$, dann ist das sicher *hinreichend* für die Stabilität des Gesamtsystems, allerdings nicht notwendig, denn einzelne Teilsysteme dürften instabile Gleichgewichte besitzen, wenn ihre Instabilität nur durch die übrigen Teilsysteme aufgefangen wird, also insgesamt wieder $\delta^2 S^{(0)} < 0$ ist. Wir untersuchen im folgenden jedoch nur das hinreichende Kriterium, stellen also die Frage, unter welchen Bedingungen ein beliebiges einfaches System mit der Entropie S (statt $S^{(\alpha)}$) stabil ist, also $\delta^2 S < 0$ erfüllt. Ausgangspunkt ist die Fundamentalrelation für die Entropie:

$$\delta S = \frac{1}{T}\,\delta U + \frac{p}{T}\,\delta V - \frac{\mu}{T}\,\delta N. \tag{228}$$

Wir bilden das Differential 2. Ordnung nach dem Muster von (224):

$$\delta^2 S = \frac{1}{2}\,\delta\left(\frac{1}{T}\right)\,\delta U + \frac{1}{2}\,\delta\left(\frac{p}{T}\right)\,\delta V - \frac{1}{2}\,\delta\left(\frac{\mu}{T}\right)\,\delta N. \tag{229}$$

Wir lösen die Variationen der Kombinationen $\delta(\ldots/\ldots)$ wie folgt auf:

$$\begin{aligned}
\delta\left(\frac{1}{T}\right) &= -\frac{1}{T^2}\,\delta T,\\
\delta\left(\frac{p}{T}\right) &= \frac{1}{T}\,\delta p - \frac{p}{T^2}\,\delta T\\
\delta\left(\frac{\mu}{T}\right) &= \frac{1}{T}\,\delta\mu - \frac{\mu}{T^2}\,\delta T.
\end{aligned}$$

Unser nächstes Ziel ist es, $\delta^2 S$ in (229) auf T, p, N als unabhängige Variable umzuschreiben. Wir werden im folgenden alle partiellen Ableitungen auf diese Variabelnkombination beziehen und brauchen dann nicht mehr explizit die jeweils festzuhaltenden Variabeln als Indizes anzufügen. In diesem Sinne setzen wir in (229) ein:

$$\begin{aligned}
\delta U &= \frac{\partial U}{\partial T}\,\delta T + \frac{\partial U}{\partial p}\,\delta p + \frac{\partial U}{\partial N}\,\delta N,\\
\delta V &= \frac{\partial V}{\partial T}\,\delta T + \frac{\partial V}{\partial p}\,\delta p + \frac{\partial V}{\partial N}\,\delta N,\\
\delta\mu &= \frac{\partial \mu}{\partial T}\,\delta T + \frac{\partial \mu}{\partial p}\,\delta p + \frac{\partial \mu}{\partial N}\,\delta N.
\end{aligned}$$

Die Durchführung dieser Umrechnungen ist zwar länglich, aber doch einfach. Das Ergebnis lautet:

$$\begin{aligned}
\delta^2 S &= -\frac{1}{2\,T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\,\frac{\partial V}{\partial T}\right)(\delta T)^2\\
&\quad + \frac{1}{T}\,\frac{\partial V}{\partial p}\,(\delta p)^2\\
&\quad - \frac{1}{T}\,\frac{\partial \mu}{\partial N}\,(\delta N)^2\\
&\quad - \frac{1}{2\,T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial p} - T\,\frac{\partial V}{\partial T} + p\,\frac{\partial V}{\partial p}\right)\delta T\,\delta p\\
&\quad - \frac{1}{2\,T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial N} + p\,\frac{\partial V}{\partial N} + T\,\frac{\partial \mu}{\partial T} - \mu\right)\delta T\,\delta N\\
&\quad + \frac{1}{2\,T}\left(\frac{\partial V}{\partial N} - \frac{\partial \mu}{\partial p}\right)\delta p\,\delta N. \qquad (230)
\end{aligned}$$

Dieses ist eine homogene quadratische Form in den Variabeln $\delta T, \delta p, \delta N$. Wir diskutieren die einzelnen Koeffizienten:

$$\frac{\partial U}{\partial T} + p\,\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial T} = C_p, \tag{231}$$

weil p =konstant bei $\partial/\partial T$, vgl. auch (196). Den Koeffizienten von $(\delta p)^2$ können wir durch die isotherme Kompressibilität ausdrücken:

$$\frac{1}{T}\,\frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{V}{T}\,\kappa_T, \tag{232}$$

vgl. (198). Im Koeffizienten von $\delta T\,\delta p$ in (230) formen wir $\partial U/\partial p$ um. Aus der Fundamentalrelation

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

folgt

$$\frac{\partial U}{\partial p} = T\,\frac{\partial S}{\partial p} - p\,\frac{\partial V}{\partial p}. \tag{233}$$

Weiter folgt aus der Fundamentalrelation für die freie Enthalpie,

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN,$$

die Maxwell-Relation

$$-\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial T}, \tag{234}$$

eingesetzt in (233):

$$\frac{\partial U}{\partial p} = -T\,\frac{\partial V}{\partial T} - p\,\frac{\partial V}{\partial p}. \tag{235}$$

Diese Relation setzen wir in den Koeffizienten von $\delta T\,\delta p$ in (230) ein und finden

$$-\frac{1}{2\,T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial p} - T\,\frac{\partial V}{\partial T} + p\,\frac{\partial V}{\partial p}\right) = \frac{1}{T}\,\frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{V}{T}\,\alpha, \tag{236}$$

vgl. (200). Im Koeffizienten von $\delta T\,\delta N$ formen wir $\partial U/\partial N$ um. Aus der Fundamentalrelation

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

folgt

$$\frac{\partial U}{\partial N} = T\,\frac{\partial S}{\partial N} - p\,\frac{\partial V}{\partial N} + \mu. \tag{237}$$

Weiter folgt aus der Fundamentalrelation für die freie Enthalpie,

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN,$$

die Maxwell-Relation

$$-\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial T}, \tag{238}$$

eingesetzt in (237)

$$\frac{\partial U}{\partial N} = -T\,\frac{\partial \mu}{\partial T} - p\,\frac{\partial V}{\partial N} + \mu. \tag{239}$$

Diese Relation drückt aus, daß der Koeffizient von $\delta T\,\delta N$ in (230) verschwindet. Dasselbe trifft für den Koeffizienten von $\delta p\,\delta N$ in (230) zu, denn aus der Fundamentalrelation für dG folgt auch

$$\frac{\partial V}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial p}. \tag{240}$$

Damit wird aus (230)

$$\delta^2 S = -\frac{C_p}{2\,T^2}\,(\delta T)^2 - \frac{V\,\kappa_T}{2\,T}\,(\delta p)^2 + \frac{V\,\alpha}{T}\,\delta T\,\delta p - \frac{1}{2\,T}\,\frac{\partial \mu}{\partial N}\,(\delta N)^2. \tag{241}$$

Zur weiteren Umrechnung benutzen wir (210) in der Form

$$C_p = C_V + \frac{\alpha^2\, T\, V}{\kappa_T}. \tag{242}$$

Einsetzen in (241) ergibt

$$\begin{aligned}
\delta^2 S &= -\frac{C_V}{2\,T^2}\,(\delta T)^2 - \frac{V\,\kappa_T}{2\,T}\,\left((\delta p)^2 - 2\,\alpha\,\delta T\,\delta p + \frac{\alpha^2}{\kappa_T^2}\,(\delta T)^2\right) \\
&\quad -\frac{1}{2\,T}\,\frac{\partial \mu}{\partial N}\,(\delta N)^2 \\
&= -\frac{C_V}{2\,T^2}\,(\delta T)^2 - \frac{V\,\kappa_T}{T}\,\left(\delta p - \frac{\alpha}{\kappa_T}\,\delta T\right)^2 - \frac{1}{2\,T}\,\frac{\partial \mu}{\partial N}\,(\delta N)^2.
\end{aligned} \tag{243}$$

Dieses ist unser Endergebnis. Als hinreichende Kriterien für die Stabilität entnehmen wir aus (243):

1. Die Wärmekapazität C_V bei konstantem Volumen muß positiv und endlich sein, d.h., bei Wärmezufuhr muß die Temperatur des Systems um einen endlichen Betrag zunehmen und umgekehrt.

2. Die isotherme Kompressibilität κ_T muß positiv und endlich sein, d.h., bei Druckerhöhung muß das Volumen des Systems abnehmen und umgekehrt.

3. $\partial\mu/\partial N$ muß positiv und endlich sein, d.h., bei Erhöhung der Teilchenzahl muß das chemische Potential zunehmen und umgekehrt. Für mehrere Teilchenarten im System lautet diese Bedingung

$$\sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\,\delta N_i\,\delta N_j > 0, \tag{244}$$

d.h., die Matrix $\partial\mu_i/\partial N_j$ muß positiv definit und endlich sein. Aus der Fundamentalrelation für die freie Enthalpie,

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dN_i,$$

folgt als Maxwell-Relation

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}, \tag{245}$$

d.h., die Matrix in (244) ist symmetrisch.

Die aufgeführten hinreichenden Stabilitätskriterien sind anschaulich unmittelbar verständlich. Sie können bei *Phasenübergängen* verletzt werden. An den *kritischen Punkten* können sich C_V, κ_T und $\partial\mu/\partial N$ *singulär* verhalten.

5 Bilanzgleichungen in kontinuierlichen Systemen

Wir haben bisher thermodynamische Systeme diskutiert, die sich aus einer endlichen Anzahl von *diskreten* Teilsystemen zusammensetzen. Die Teilsysteme konnten untereinander extensive thermodynamische Makrovariabeln austauschen, z.B. Wärme, Volumen und Teilchenzahlen, und sollten für sich jeweils im Gleichgewicht sein und bleiben. Wir wollen diese Situation verallgemeinern und statt der diskreten Substruktur eine *kontinuierliche* Substruktur annehmen. Wir wollen an dieser Stelle bereits die Problematik nennen, auf die wir auch später noch zurückkommen werden: aus den vormals diskreten Teilsystemen werden differentielle Teilsysteme, von denen wir aber nach wie vor fordern müssen, daß sie für sich im thermodynamischen Gleichgewicht sind und bleiben. Man umschreibt diese Forderung auch als das Prinzip des *lokalen Gleichgewichts*. Wir haben nun auf der anderen Seite im Kapitel 1 argumentiert, daß die Thermodynamik eigentlich eine asymptotische Theorie im Sinne des thermodynamischen Limes ist, also für unendlich große Systeme, z.B. für die Teilchenzahl $N \to \infty$, formuliert werden muß. Es stellt sich die Frage, wie das Konzept der differentiellen Teilsysteme mit dem thermodynamischen Limes vereinbar sein soll. Die Antwort kann nur durch eine *Skalentrennung* gegeben werden: die differentiellen Teilsysteme sollen im Sinne der Thermodynamik groß, jedoch im Sinne der makroskopischen räumlichen Struktur des Systems klein sein. Das bedingt offenbar, daß die räumliche Struktur hinreichend glatt im Vergleich zur mikroskopischen Struktur des Systems ist.

Wir werden nun in diesem Kapitel zunächst die mathematischen und physikalischen Formulierungen von kontinuierlichen Bilanzen der ausgetauschten extensiven Größen vorbereiten. Wir werden dabei feststellen, daß die bisher diskutierten Austauschgrößen um weitere Größen, insbesondere um den Impuls, erweitert werden müssen, wenn wir eine konsistente Theorie gewinnen wollen.

5.1 Das Schema lokaler Bilanzgleichungen und die Bilanz der Gesamtmasse

Es sei A eine beliebige extensive Variable, z.B. Masse, Energie, Teilchenzahl, die kontinuierlich im System verteilt ist. Die Eigenschaft der Extensivität bedeutet, daß A sich additiv aus differentiellen Beiträgen zusammensetzt. Wir formulieren das durch

$$A(t) = \int_M dM\, a(\boldsymbol{r}, t). \tag{246}$$

Hier bezeichnet dM die differentiellen Massenelemente des Systems und M eine Teilmasse oder auch die Gesamtmasse des Systems, über die integriert wird. $a(\boldsymbol{r}, t)$ ist die *Massendichte* von A, d.h., der Beitrag des Massenelements dM an der Stelle $\boldsymbol{r}$ zur Zeit t zu A. Im allgemeinen wird das Integral in (246) noch explizit von der Zeit abhängen. Wir können das Massenelement dM auch in der Form

$$dM = \rho(\boldsymbol{r}, t)\, dV \tag{247}$$

schreiben, wo dV das zu dM gehörende Volumenelement und $\rho(\boldsymbol{r}, t)$ die Massendichte (Masse pro Volumen) an der Stelle $\boldsymbol{r}$ zur Zeit t ist. Aus (246) wird dann

$$A(t) = \int_V dV\, \rho(\boldsymbol{r}, t)\, a(\boldsymbol{r}, t), \tag{248}$$

worin V das zur Masse M entsprechende Teil- oder Gesamtvolumen ist. Es ist dann

$$\rho(\boldsymbol{r}, t)\, a(\boldsymbol{r}, t)$$

die *Volumendichte* von A.

Wir dikutieren jetzt die zeitliche Veränderung $dA(t)/dt$ von $A(t)$ in (246) oder (248). Diese kann zwei mögliche Ursachen haben,

$$\frac{dA(t)}{dt} = P_A + \Phi_A, \tag{249}$$

und zwar:

1. P_A: die Größe A kann innerhalb von M oder V erzeugt oder vernichtet werden, z.B. Teilchen durch chemische Reaktionen. P_A ist die *zeitliche Rate* der Erzeugung oder Vernichtung und selbst offensichtlich wieder eine extensive Größe, also

   $$P_A = \int_V dV\, \sigma_A(\boldsymbol{r}, t), \tag{250}$$

   worin $\sigma_A(\boldsymbol{r}, t)$ die Volumendichte der $A-$Erzeugung oder Vernichtung ist.

2. Φ_A: die Größe A kann in M oder V hinein oder aus M oder V hinaus transportiert werden. Es sei ∂V die Grenzfläche, die V umgibt. Dann können wir Φ_A als Flächenintegral über ∂V schreiben:

$$\Phi_A = -\int_{\partial V} d\boldsymbol{f}\, \boldsymbol{j}_A(\boldsymbol{r},t). \tag{251}$$

Hier ist $\boldsymbol{j}_A(\boldsymbol{r},t)$ die *Flußdichte* von A am Ort $\boldsymbol{r}$ und zur Zeit t. Die $d\boldsymbol{f}$ sind die differentiellen vektoriellen Flächenelemente auf ∂V; sie haben die Richtung der Normalen auf ∂V, die nach außen weisend definiert wird, und $|d\boldsymbol{f}|$ ist der Flächeninhalt des Flächenelements. Das Minuszeichen in (251) berücksichtigt, daß ein Einfluß von A in das Gebiet V hinein, also gegen die Normalenrichtung, für $A(t)$ als positiv zu zählen ist.

(250) und (251) in (249) eingesetzt ergibt

$$\frac{dA(t)}{dt} = \int_V dV\, \sigma_A(\boldsymbol{r},t) - \int_{\partial V} d\boldsymbol{f}\, \boldsymbol{j}_A(\boldsymbol{r},t). \tag{252}$$

Wir führen in (252) zwei Umformungen durch. Wenn das Integrationsgebiet V *zeitlich unveränderlich* ist, dann wird

$$\frac{dA(t)}{dt} = \frac{d}{dt}\int_V dV\, \rho(\boldsymbol{r},t)\, a(\boldsymbol{r},t) = \int_V dV\, \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho(\boldsymbol{r},t)\, a(\boldsymbol{r},t)\right). \tag{253}$$

Außerdem formen wir den zweiten Term auf der rechten Seite von (252) nach dem *Gauß'schen Integralsatz* um:

$$\int_{\partial V} d\boldsymbol{f}\, \boldsymbol{j}_A(\boldsymbol{r},t) = \int_V dV\, \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{j}_A(\boldsymbol{r},t). \tag{254}$$

Hier ist $\boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{j}_A$ ist die *Divergenz* der Flußdichte $\boldsymbol{j}_A$, für die auch die folgenden Schreibweisen verwendet werden:

$$\boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{j}_A \equiv \operatorname{div} \boldsymbol{j}_A \equiv \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\, \boldsymbol{j}_A \equiv \sum_{\nu=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_\nu}\, j_{A,\nu}. \tag{255}$$

Im letzten Ausdruck in (255) sind die x_ν und $j_{A,\nu}$ die kartesischen Komponenten des Ortsvektors $\boldsymbol{r}$ bzw. der Flußdichte $\boldsymbol{j}_A$. (Zur Vereinfachung der Schreibweise lassen wir gelegentlich die Argumente $(\boldsymbol{r},t)$ fort.) Eine noch kompaktere Schreibweise ist

$$\sum_{\nu=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_\nu} j_{A,\nu} \equiv \partial_\nu \, j_{A,\nu} \tag{256}$$

unter Verwendung der *Summationskonvention*: wenn ein kartesischer Index ν in einem produktartigen Ausdruck doppelt auftritt, soll über $\nu = 1, 2, 3$ summiert werden.

Wir setzen die beiden Umformungen in (252) ein und können das Ergebnis in der Form

$$\int_V dV \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho(\boldsymbol{r}, t) \, a(\boldsymbol{r}, t) \right) + \boldsymbol{\nabla} \, \boldsymbol{j}_A(\boldsymbol{r}, t) - \sigma_A(\boldsymbol{r}, t) \right] = 0. \tag{257}$$

schreiben. Da diese Aussage für alle Integrationsgebiete V zutreffen soll, muß der Integrand verschwinden, also

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho(\boldsymbol{r}, t) \, a(\boldsymbol{r}, t) \right) + \boldsymbol{\nabla} \, \boldsymbol{j}_A(\boldsymbol{r}, t) = \sigma_A(\boldsymbol{r}, t). \tag{258}$$

Dieses ist die lokale (oder differentielle) *Bilanzgleichung* für die Variable A in der ortsfesten oder *expliziten* Version. Wenn $\sigma_A(\boldsymbol{r}, t) = 0$, d.h., wenn A nirgends erzeugt noch vernichtet wird, nennt man A eine *Erhaltungsgröße*. Für diese gilt dann die sogenannte *Kontinuitätsgleichung* in der expliziten Version

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho(\boldsymbol{r}, t) \, a(\boldsymbol{r}, t) \right) + \boldsymbol{\nabla} \, \boldsymbol{j}_A(\boldsymbol{r}, t) = 0. \tag{259}$$

Ein Beispiel für eine Erhaltungsgröße ist die elektrische Ladung, ein weiteres die Gesamtmasse $A = M$ mit der Massendichte $a(\boldsymbol{r}, t) = 1$ und der Volumendichte $\rho(\boldsymbol{r}, t)$. Masse wird durch Strömung transportiert, ihre Flußdichte ist

$$\boldsymbol{j}_M(\boldsymbol{r}, t) = \rho(\boldsymbol{r}, t) \, \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}, t). \tag{260}$$

$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}, t)$ ist die Schwerpunktsgeschwindigkeit der Massenströmung am Ort $\boldsymbol{r}$ zur Zeit t und wird auch das *Geschwindigkeitsfeld* der Schwerpunktsströmung genannt. Da die Gesamtmasse erhalten ist, gilt also

$$\frac{\partial}{\partial t} \, \rho(\boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{\nabla} \, \left(\rho(\boldsymbol{r}, t) \, \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}, t) \right) = 0. \tag{261}$$

Die in den obigen Gleichungen auftretende partielle Zeitableitung $\partial/\partial t$ bedeutet die zeitliche Änderung, die ein ortsfester Beobachter mißt. Wir wollen jetzt die zeitliche Änderung von Größen beschreiben, die ein bewegter Beobachter mißt. Der bewegte Beobachter folge einer Bahn $\boldsymbol{r}(t)$ mit der Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}(t)$. Er wird bei der Beobachtung einer Größe $f(\boldsymbol{r},t)$, die vom Ort $\boldsymbol{r}$ und von der Zeit t abhängt, nicht nur die Änderung aufgrund der $t-$Abhängigkeit, sondern auch eine Änderung im Ort beobachten, also insgesamt $f = f(\boldsymbol{r}(t),t)$. Die von ihm gemessene Zeitableitung d/dt ist also zu interpretieren als

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}f(\boldsymbol{r},t): &= \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\left(f(\boldsymbol{r}(t+\Delta t),t+\Delta t)-f(\boldsymbol{r}(t),t)\right)\\ &= \frac{\partial}{\partial t}f(\boldsymbol{r},t)+\boldsymbol{\nabla}f(\boldsymbol{r},t)\,\boldsymbol{v}\\ &= \left(\frac{\partial}{\partial t}+\boldsymbol{v}\,\boldsymbol{\nabla}\right)f(\boldsymbol{r},t). \qquad (262)\end{aligned}$$

Hier ist überall $\boldsymbol{r}$ als $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}(t)$ längs der Bahn des Beobachters zu interpretieren. $\boldsymbol{v}\,\boldsymbol{\nabla}$ ist ein skalarer Operator, dessen kartesische Definition

$$\boldsymbol{v}\,\boldsymbol{\nabla} := v_\nu\,\partial_\nu$$

(mit Summationskonvention, s.o.) lautet. Man schreibt (262) auch als Operatorgleichung:

$$\frac{d}{dt}=\frac{\partial}{\partial t}+\boldsymbol{v}\,\boldsymbol{\nabla}. \qquad (263)$$

Für unser Beispiel $A=M$ =Gesamtmasse wählen wir $f=\rho$ =Volumendichte der Gesamtmasse. Außerdem nehmen wir an, daß sich ein Beobachter mit der Schwerpunktsströmung des Systems mitbewegt, so daß $\boldsymbol{v}$ jetzt als das Geschwindigkeitsfeld der Schwerpunktsströmung zu interpretieren ist. Dann ist zunächst

$$\frac{d\rho}{dt}=\frac{\partial\rho}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\,\boldsymbol{\nabla})\,\rho. \qquad (264)$$

$\partial\rho/\partial t$ ersetzen wir durch $-\boldsymbol{\nabla}(\rho\,\boldsymbol{v})$, vgl. (261) und erhalten

$$\frac{d\rho}{dt}=-\boldsymbol{\nabla}(\rho\,\boldsymbol{v})+(\boldsymbol{v}\,\boldsymbol{\nabla})\,\rho=-\rho\,\boldsymbol{\nabla}\,\boldsymbol{v}$$

oder

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\, \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{v} = 0. \tag{265}$$

Dieses ist die *substantielle* Version der Kontinuitätsgleichung der Masse, im Gegensatz zur expliziten Version (261). Bei ihrer Herleitung haben wir eine Produktregel der Differentiation verwendet, deren kartesische Schreibweise wir hier noch einmal ausführlich angeben:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\nabla}(\rho\, \boldsymbol{v}) = \partial_\nu\, (\rho\, v_\nu) &= v_\nu\, \partial_\nu\, \rho + \rho\, \partial_\nu\, v_\nu \\ &= (\boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla})\, \rho + \rho\, (\boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{v}). \end{aligned}$$

Im Ausdruck $(\boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla})\, \rho$ ist die Klammersetzung überflüssig, denn

$$(\boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla})\, \rho = v_\nu\, \partial_\nu\, \rho = \boldsymbol{v}\, (\boldsymbol{\nabla}\, \rho).$$

Hier ist $\boldsymbol{\nabla}\, \rho$ als *Gradient* von ρ zu lesen. Die Klammersetzung in $(\boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla})$ wird aber wichtig, wenn dieser Operator auf einen Vektor $\boldsymbol{u}$ wirkt, denn im allgemeinen ist

$$(\boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla})\, \boldsymbol{u} \neq \boldsymbol{v}\, (\boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{u}),$$

weil im allgemeinen auch

$$v_\nu\, \partial_\nu\, u_\mu \neq v_\mu\, \partial_\nu\, u_\nu.$$

Wir können jetzt auch die substantielle Version der Bilanzgleichung einer beliebigen extensiven Variabeln A formulieren. Unter Verwendung von (263) ist

$$\begin{aligned} \rho\, \frac{da}{dt} &= \rho\, \frac{\partial a}{\partial t} + \rho\, \boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla}\, a \\ &= \frac{\partial}{\partial t}(\rho\, a) - a\, \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho\, \boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla}\, a. \end{aligned}$$

Für $\partial(\rho\, a)/\partial t$ verwenden wir die explizite Version der Bilanzgleichung (258), für $\partial\rho/\partial t$ die explizite Version der Kontinuitätsgleichung für die Masse (261) und erhalten weiter

$$\begin{aligned} \rho \frac{da}{dt} &= -\boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{j}_A + \sigma_A + a\, \boldsymbol{\nabla}\, (\rho\, \boldsymbol{v}) + \rho\, \boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla}\, a \\ &= -\boldsymbol{\nabla}\, (\boldsymbol{j}_A - \rho\, a\, \boldsymbol{v}) \end{aligned}$$

oder

$$\rho \frac{da}{dt} + \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{J}_A = \sigma_A, \tag{266}$$

worin

$$\boldsymbol{J}_A := \boldsymbol{j}_A - \rho\, a\, \boldsymbol{v} \qquad \text{oder} \qquad \boldsymbol{j}_A := \boldsymbol{J}_A + \rho\, a\, \boldsymbol{v}. \tag{267}$$

Die Version rechts in (267) kann man so lesen, daß die von einem ruhenden Beobachter gemessene Flußdichte $\boldsymbol{j}_A$ einen konvektiven Anteil $\rho\, a\, \boldsymbol{v}$ und einen weiteren Anteil $\boldsymbol{J}_A$ relativ zur Schwerpunktsbewegung besitzt. Für $A = M$ ist $\boldsymbol{J}_M = 0$.

(266) ist die gesuchte substantielle Bilanz einer beliebigen extensiven Variabeln A. Die bei ihrer Herleitung verwendete Produktregel

$$\boldsymbol{\nabla}\, (\rho\, a\, \boldsymbol{v}) = a\, \boldsymbol{\nabla}\, (\rho\, \boldsymbol{v}) + \rho\, \boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla}\, a$$

lautet in kartesischen Koordinaten

$$\partial_\nu\, (\rho\, a\, v_\nu) = a\, \partial_\nu\, (\rho\, v_\nu) + \rho\, v_\nu\, \partial_\nu\, a.$$

Wenn A eine Erhaltungsgröße ist, also $\sigma_A = 0$, dann entnehmen wir aus (266) die substantielle Version der Kontinuitätsgleichung:

$$\rho \frac{da}{dt} + \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{J}_A = 0. \tag{268}$$

5.2 Die Bilanz der Komponentenmassen

Wir untersuchen in diesem Abschnitt die Bilanzen der Massen der einzelnen Komponenten bzw. Teilchenarten $i = 1, 2, \ldots$. Wir setzen also im vorangegangenen Abschnitt $A = M_i$. Es sei $\rho_i(\boldsymbol{r}, t)$ die Volumendichte der Masse der Komponente i. Dann läßt sich die in einem Volumen V enthaltene Masse M_i der Komponente i schreiben als

$$M_i = \int_V dV\, \rho_i = \int_V dV\, \rho \frac{\rho_i}{\rho} = \int_M dM\, b_i, \tag{269}$$

worin

$$b_i(\boldsymbol{r}, t) := \frac{\rho_i(\boldsymbol{r}, t)}{\rho(\boldsymbol{r}, t)} \tag{270}$$

der *Massenbruch* der Komponente i ist. $b_i(\boldsymbol{r}, t)$ tritt also an die Stelle von $a(\boldsymbol{r}, t)$ im vorangegangenen Abschnitt. Die Gesamtmasse setzt sich additiv aus den Komponentenmassen zusammen. Das wird durch die drei äquivalenten Beziehungen

$$M = \sum_i M_i, \qquad \rho = \sum_i \rho_i, \qquad \sum_i b_i = 1 \tag{271}$$

ausgedrückt.

Die explizite (ortsfeste) Bilanz der Komponentenmasse i lautet dann nach dem Schema von (258)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\, b_i) + \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{j}_i = \sigma_i \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\partial}{\partial t}\rho_i + \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{j}_i = \sigma_i. \tag{272}$$

Eine Volumendichte σ_i der Erzeugung oder Vernichtung der Komponentenmasse i kann auftreten, wenn im System chemische Reaktionen ablaufen, s.u.

Die Flußdichte $\boldsymbol{j}_i$ der Komponente i können wir auch durch das Geschwindigkeitsfeld $\boldsymbol{v}_i(\boldsymbol{r}, t)$ der Komponente i ausdrücken:

$$\boldsymbol{j}_i = \rho_i\, \boldsymbol{v}_i. \tag{273}$$

Die substantielle Bilanz der Komponentenmasse M_i lautet nach dem Schema von (266)

$$\rho \frac{db_i}{dt} + \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{J}_i = \sigma_i, \tag{274}$$

worin

$$\boldsymbol{J}_i = \boldsymbol{j}_i - \rho\, b_i\, \boldsymbol{v} = \rho_i\, (\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}), \tag{275}$$

vgl. auch (267), (270) und (273). $\boldsymbol{J}_i$ ist diejenige Flußdichte, die ein mit $\boldsymbol{v}$, also der Schwerpunktsgeschwindigkeit, mitbewegter Beobachter mißt, und wird auch die *Diffusionsflußdichte* der Komponente i genannt. Wir summieren die explizite Bilanz (272) über alle Komponenten $i = 1, 2, \ldots$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_i \rho_i + \boldsymbol{\nabla} \left(\sum_i \boldsymbol{j}_i \right) = \sum_i \sigma_i. \tag{276}$$

Da

$$\sum_i \rho_i = \rho,$$

vgl. (271), muß (276) mit der expliziten Bilanz (261) der Gesamtmasse übereinstimmen. Daraus folgt zum einen, daß

$$\sum_i \sigma_i = 0, \tag{277}$$

also die Erhaltung der Gesamtmasse, und zum anderen, daß

$$\sum_i \boldsymbol{j}_i = \sum_i \rho_i\, \boldsymbol{v}_i = \boldsymbol{j}_M = \rho\, \boldsymbol{v} \tag{278}$$

oder

$$\boldsymbol{v} = \sum_i \frac{\rho_i}{\rho}\, \boldsymbol{v}_i = \sum_i b_i\, \boldsymbol{v}_i. \tag{279}$$

Diese Beziehung rechtfertigt einmal mehr die Bezeichnung "Schwerpunktsgeschwindigkeit" (auch *baryzentrische* Geschwindigkeit genannt) für $\boldsymbol{v}$. Aus (275) folgt dann auch durch Summation über i:

$$\sum_i \boldsymbol{J}_i = 0. \tag{280}$$

Wir bestimmen jetzt noch die Volumendichte σ_i der Erzeugung oder Vernichtung von Komponentenmasse i für den Fall, daß im System chemische Reaktionen ablaufen. Im Abschnitt 2.5 hatten wir die zeitliche Änderung der Anzahl n_i der Mole der Komponente i durch chemische Reaktionen $\rho = 1, 2, \ldots$ in der Form

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, W_\rho \tag{281}$$

geschrieben, worin $\nu_{i\,\rho}$ der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der Reaktion ρ und W_ρ die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion ρ ist. Es sei m_i die Molmasse der Komponente i. Dann ist die Änderung der Masse M_i der Komponente i

$$\frac{dM_i}{dt} = m_i \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, W_\rho. \tag{282}$$

M_i und die Reaktionsgeschwindigkeit W_ρ sind extensive Größen. Die zu M_i gehörende Volumendichte ist ρ_i, s.o., zu dM_i/dt gehört als Volumendichte σ_i. Für die Reaktionsgeschwindigkeit W_ρ führen wir die Volumendichte $w_\rho(\boldsymbol{r}, t)$ ein:

$$W_\rho = \int_V dV\, w_\rho(\boldsymbol{r}, t) \tag{283}$$

$w_\rho(\boldsymbol{r}, t)$ bringt zum Ausdruck, daß chemische Reaktionen an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeit in verschiedener Weise ablaufen können. Aus (282) folgt dann

$$\sigma_i = m_i \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, w_\rho, \tag{284}$$

eingesetzt in die explizite und substantielle Bilanz der Komponentenmasse in (272) bzw. (274) ergibt

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\, b_i) + \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{j}_i = m_i \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, w_\rho, \tag{285}$$

$$\rho\, \frac{db_i}{dt} + \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{J}_i = m_i \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, w_\rho. \tag{286}$$

Die Erhaltung der Gesamtmasse, ausgedrückt durch (277), führt auf

$$\sum_i \sigma_i = \sum_i m_i \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, w_\rho = \sum_\rho \left(\sum_i m_i\, \nu_{i\,\rho} \right) w_\rho = 0. \tag{287}$$

Da diese Beziehung an allen Orten mit beliebigen Dichten w_ρ gelten muß, folgt

$$\sum_i m_i\, \nu_{i\,\rho} = 0. \tag{288}$$

In einer chemischen Reaktion ist die gesamte Molmasse erhalten.

5.3 Die Bilanz des Impulses

In einem thermodynamischen System außerhalb des Gleichgewichts können materielle Bewegungen, z.B. Strömungen, auftreten, die ebenfalls Energie mit dem Speicher der inneren Energie austauschen werden. Wir haben bereits im Abschnitt 5.1 das Geschwindigkeitsfeld $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}, t)$ der Schwerpunktsströmung verwendet. Wir müssen also solche Bewegungen in unsere Bilanzen einschließen. Die dafür zu bilanzierende Größe ist der Impuls, und die grundlegende Aussage über die zeitliche Änderung des Impulses ist die *Newtonsche Bewegungsgleichung* (zweites Newtonsches Prinzip). Wir formulieren die Newtonsche Bewegungsgleichung für ein Massenelement $\Delta M = \rho\, \Delta V$:

$$\rho\, \Delta V\, \frac{d}{dt}\boldsymbol{v} = \Delta \boldsymbol{F} - \int_{\partial(\Delta V)} df\, \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n}). \tag{289}$$

Hier ist $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}, t)$ die Schwerpunktsgeschwindigkeit des Elements ΔM am Ort $\boldsymbol{r}$ zur Zeit t. d/dt ist die *substantielle* Zeitableitung, die ein mit ΔM mitbewegter Beobachter mißt. Das entspricht der Aussage des zweiten Newtonschen Prinzips, daß nämlich die Beschleunigung die Geschwindigkeitsänderung des bewegten Körpers ist. $\Delta \boldsymbol{F}$ ist eine *Volumenkraft*, d.h. $\Delta \boldsymbol{F} \sim \Delta V$ oder auch $\Delta \boldsymbol{F} \sim \Delta M$. Volumenkräfte

rühren von intrinsischen Eigenschaften der Materie her, z.B. Gravitation von Materie, Kräfte auf elektrisch geladene Materie in elektrischen Feldern. Volumenkräfte lassen sich demnach schreiben als

$$\Delta \boldsymbol{F} = \boldsymbol{f}\, \Delta M = \rho\, \boldsymbol{f}\, \Delta V = \sum_i \rho_i\, \boldsymbol{f}_i\, \Delta V. \tag{290}$$

Die $\boldsymbol{f}_i$ sind Kräfte pro Komponentenmasse i und die $\rho_i\, \boldsymbol{f}_i$ Kraftdichten (Kräfte pro Volumen) auf die Komponente i. Diese setzen sich vektoriell zur Kraft $\boldsymbol{f}$ pro Gesamtmasse bzw. zur Kraftdichte $\rho\, \boldsymbol{f}$ auf die Gesamtmasse zusammen. Ein Beispiel dafür sind Volumenkräfte in elektrischen Feldern, wenn die Komponenten verschiedene elektrische Ladung tragen.

In dem Ausdruck

$$-\int_{\partial(\Delta V)} df\, \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n})$$

werden *Flächenkräfte* beschrieben, die sich additiv aus Beiträgen $-df\, \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n})$ auf die Flächenelemente df der Hüllfläche $\partial(\Delta V)$ von ΔV zusammensetzen. Beispiele für Flächenkräfte sind Druck- oder Zugkräfte, die proportional zur Fläche sind. $-df\, \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n})$ ist die Kraftkomponente auf das Element df mit Normalenrichtung $\boldsymbol{n}$. Das Minuszeichen berücksichtigt, daß die Normale als von $\partial(\Delta V)$ nach außen weisend definiert wird. Besteht in einem System eine Druckverteilung $p = p(\boldsymbol{r}, t)$, z.B. ein hydrostatischer Druck, dann ist offensichtlich

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{n}) = p\, \boldsymbol{n}, \tag{291}$$

Wir setzen diese Beziehung komponentenweise für $\nu = 1, 2, 3$ in den Ausdruck für die Flächenkräfte ein und rechnen nach dem Gaußschen Integralsatz um:

$$-\int_{\partial(\Delta V)} df\, P_\nu(\boldsymbol{n}) = -\int_{\partial(\Delta V)} df\, n_\nu\, p = -\int_{\Delta V} dV\, \partial_\nu p. \tag{292}$$

Die hier verwendete Version des Gaußschen Integralsatzes wird im Anhang zu diesem Abschnitt erläutert. Im Grenzfall $\Delta V \to 0$ wird daraus

$$-\int_{\partial(\Delta V)} df\, P_\nu(\boldsymbol{n}) \to -\partial_\nu p\, \Delta V, \tag{293}$$

oder vektoriell

$$-\int_{\partial(\Delta V)} df\, \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n}) \to -\boldsymbol{\nabla}\, p\, \Delta V. \tag{294}$$

Wir setzen (290) und (294) in die Bewegungsgleichung (289) ein und erhalten

$$\rho\, \frac{d}{dt}\, \boldsymbol{v} + \boldsymbol{\nabla} p = \rho\, \boldsymbol{f}. \tag{295}$$

Diese Beziehung hat noch nicht die uns aus dem Abschnitt 5.1 bekannte Gestalt einer substantiellen Bilanz,

$$\rho\, \frac{da}{dt} + \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{J}_A = \sigma_A,$$

vgl. (266), weil $\boldsymbol{\nabla} p$ in (295) nicht ohne weiteres als Divergenz einer Flußdichte $\boldsymbol{J}_A$ zu deuten ist. Das können wir formal durch Einführung des *Drucktensors* erreichen:

$$P_{\mu\,\nu}(\boldsymbol{r}, t) := \delta_{\mu\,\nu}\, p(\boldsymbol{r}, t). \tag{296}$$

Hier ist $\delta_{\mu\,\nu}$ das *Kronecker-Symbol*: $\delta_{\mu\,\nu} = 1$, wenn $\mu = \nu$ und sonst $\delta_{\mu\,\nu} = 0$. Damit können wir schreiben

$$\partial_\nu\, p = \partial_\mu\, (\delta_{\mu\,\nu}\, p) = \partial_\mu\, P_{\mu\,\nu} = \partial_\mu\, P_{\nu\,\mu}. \tag{297}$$

Entsprechend der Summationskonvention soll dabei über alle Indizes summiert werden, die in einem produktartigen Ausdruck doppelt auftreten, hier also über $\mu = 1, 2, 3$. Der letzte Schritt in (297) benutzt die Symmetrie von $P_{\mu\,\nu}$: $P_{\mu\,\nu} = P_{\nu\,\mu}$. Wir setzen (297) in die $\nu-$Komponente von (295) ein:

$$\rho\, \frac{d}{dt}\, v_\nu + \partial_\mu\, P_{\mu\,\nu} = \rho\, f_\nu. \tag{298}$$

Diese Beziehung hat nun die Gestalt einer substantiellen Bilanz, und zwar mit $a \cong v_\nu$, $J_{A,\mu} \cong P_{\mu\,\nu}$ und $\sigma_A \cong \rho\, f_\nu$. (298) ist also die substantielle Bilanz der $\nu-$Komponente der Impulsdichte, und der Tensor $P_{\mu\,\nu}$ ist zu lesen als die $\mu-$Komponente der Flußdichte der $\nu-$Komponente der Impulsdichte. Ebenso sind

die Volumendichten $\rho\, f_\nu$ der Volumenkräfte die Dichten der Erzeugungs- bzw. Vernichtungsraten des Impulses in $\nu-$Richtung. (298) kann man auch in eine vektorielle Form bringen:

$$\rho \frac{d}{dt} \boldsymbol{v} + \boldsymbol{\nabla} \mathcal{P} = \rho \boldsymbol{f}. \tag{299}$$

Darin ist $\mathcal{P}$ das Symbol für den Tensor mit den Komponenten $P_{\mu\nu}$ und $\boldsymbol{\nabla} \mathcal{P}$, die Divergenz eines Tensors, ist ein Vektor, und zwar mit den Komponenten

$$(\boldsymbol{\nabla} \mathcal{P})_\nu = \partial_\mu P_{\mu\nu} = \partial_\mu P_{\nu\mu},$$

wobei im letzten Schritt wieder die Symmetrie von $P_{\mu\nu}$ benutzt wurde.

Zur substantiellen Bilanz (298) gehört eine explizite Bilanz nach dem Schema von (258),

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho(\boldsymbol{r}, t)\, a(\boldsymbol{r}, t)) + \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{j}_A(\boldsymbol{r}, t) = \sigma_A(\boldsymbol{r}, t),$$

worin

$$\boldsymbol{j}_A = \boldsymbol{J}_A + \rho\, a\, \boldsymbol{v},$$

vgl. (267). Wir benutzen nochmals die oben angeführte Analogie $a \cong v_\nu$ usw. und erhalten

$$j_{A,\mu} = J_{A,\mu} + \rho\, a\, v_\mu \cong P_{\mu\nu} + \rho\, v_\mu\, v_\nu =: Q_{\mu\nu}. \tag{300}$$

Also lautet die explizite Impulsbilanz in Komponenten

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho\, v_\nu) + \partial_\mu Q_{\mu\nu} = \rho\, f_\nu \tag{301}$$

oder vektoriell

$$\frac{\partial}{\partial t}\,(\rho\,\boldsymbol{v}) + \boldsymbol{\nabla}\,\mathcal{Q} = \rho\,\boldsymbol{f}, \tag{302}$$

worin $\mathcal{Q}$ der Tensor mit den Komponenten $Q_{\mu\,\nu}$ ist, vgl. (300). Wir bringen (301) noch in eine andere Form. Dazu setzen wir ein:

$$\begin{aligned}
\partial_t\,(\rho\,v_\nu) &= \rho\,\partial_t\,v_\nu + v_\nu\,\partial_t\,\rho, \\
\partial_t\,\rho &= -\partial_\mu\,(\rho\,v_\mu)\,, \qquad \text{vgl. (261)} \\
\partial_\mu\,Q_{\mu\,\nu} &= \partial_\nu\,p + \partial_\mu\,(\rho\,v_\mu\,v_\nu) \\
&= \partial_\nu\,p + v_\nu\,\partial_\mu\,(\rho\,v_\mu) + \rho\,v_\mu\,\partial_\mu\,v_\nu,
\end{aligned}$$

worin wir als weitere Abkürzung der Schreibweise $\partial/\partial t =: \partial_t$ verwendet haben. Das Ergebnis der Umrechnung lautet:

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\boldsymbol{v_\nu} + v_\mu\,\partial_\mu v_\nu + \frac{1}{\rho}\,\partial_\nu p = f_\nu \tag{303}$$

oder vektoriell

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\boldsymbol{v} + (\boldsymbol{v}\,\boldsymbol{\nabla})\;\boldsymbol{v} + \frac{1}{\rho}\,\boldsymbol{\nabla}\,p = \boldsymbol{f}. \tag{304}$$

Dieses sind die *Eulerschen Gleichungen* der Hydrodynamik. Bei gegebenem Druck $p(\boldsymbol{r},t)$ und gegebener Kraft pro Masse $\boldsymbol{f}(\boldsymbol{r},t)$ stellen sie eine Bestimmungsgleichung für das Geschwindigkeitsfeld $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},t)$ dar, und zwar in der Form einer *nicht-linearen* partiellen Differentialgleichung. Die Eigenschaft der Nicht-Linearität hat zusammen mit der im folgenden Abschnitt einzuführenden Zähigkeit weitreichende Konsequenzen, z.B. die Entstehung von Turbulenz in strömenden Flüssigkeiten.

Anhang:

Die gewöhnliche Form des Gaußschen Integralsatzes lautet für ein Vektorfeld $\boldsymbol{a}(\boldsymbol{r})$

$$\int_{\partial V} d\boldsymbol{f}\;\boldsymbol{a} = \int_V dV\;\boldsymbol{\nabla}\;\boldsymbol{a}, \qquad \boldsymbol{\nabla}\;\boldsymbol{a} = \partial_\nu\,a_\nu,$$

worin ∂V wieder die Hüllfläche des Volumens V ist. Wir wenden diesen Satz auf $\boldsymbol{a} = \boldsymbol{e}_\nu\,a$ an, worin $a = a(\boldsymbol{r})$ ein skalares Feld und $\boldsymbol{e}_\nu$ der Einheitsvektor in $\nu-$Richtung ist. Dann ist

$$d\boldsymbol{f}\,\boldsymbol{a} = df\,(\boldsymbol{n}\,\boldsymbol{e}_\nu)\,a = df\,n_\nu\,a.$$

$(\boldsymbol{n}\,\boldsymbol{e}_\nu) = n_\nu$ ist die $\nu-$Komponente des Normalenvektors $\boldsymbol{n}$ in df. Außerdem ist jetzt

$$\boldsymbol{\nabla}\,\boldsymbol{a} = (\boldsymbol{e}_\nu\,\boldsymbol{\nabla})\,a = \partial_\nu\,a,$$

und somit insgesamt

$$\int_{\partial V} df\,n_\nu\,a = \int_V dV\,\partial_\nu a.$$

Diese Beziehung haben wir in (292) für $a = p$ verwendet. Dann ist $n_\nu\,a = n_\nu\,p = P_\nu$, vgl. (291).

5.4 Zähigkeiten und Navier-Stokes-Gleichungen

Wir müssen in diesem Abschnitt einen weiteren irreversiblen Relaxationsprozeß oder spontanen Ausgleichsvorgang einführen, der inhaltlich eigentlich besser in das 2. Kapitel hineingehört hätte, aber dort im Rahmen der diskreten Beschreibung mit Teilsystemen, die durch Wände getrennt sind, anschaulich schwierig darzustellen ist. Es handelt sich um die Relaxation von inhomogenen Geschwindigkeitsfeldern. Wenn wir ein System mit räumlich inhomogenen Strömungen präparieren, indem wir z.B. gewisse Schichten des Systems in Bewegung setzen, und dann das System isolieren, beobachten wir, daß sich die Geschwindigkeiten ausgleichen. Die Eigenschaft von Flüssigkeiten, die diesen Ausgleich bewirkt, heißt *Zähigkeit*. Die Abbildung 1 zeigt eine solche Situation. Wir können diese Situation so beschreiben, daß dort offensichtlich die $x-$Komponente des Impulses in $y-$Richtung transportiert wird. Das bedeutet, daß wir den Drucktensors $P_{\mu\,\nu}$, der ja im vorhergehenden Abschnitt als $\mu-$Komponente der Flußdichte der $\nu-$Komponente des Impulses definiert war, über (296) hinaus verallgemeinern müssen:

$$P_{\mu\,\nu}(\boldsymbol{r},t) = \delta_{\mu\,\nu}\,p(\boldsymbol{r},t) - \sigma_{\mu\,\nu}(\boldsymbol{r},t). \tag{305}$$

Hier soll nun $\sigma_{\mu\,\nu}$ die durch Zähigkeit verursachte zusätzliche Impulsflußdichte beschreiben. Der auf diese Weise erweiterte Tensor $P_{\mu\,\nu}$ heißt *Spannungstensor*.

Abbildung 1: Links: Anfangssituation zweier Schichten mit verschiedenen Geschwindigkeiten $\boldsymbol{v}$. Rechts: relaxierte Endsituation mit ausgeglichenen Geschwindigkeiten.

Die zusätzliche Impulsflußdichte $\sigma_{\mu\,\nu}$ aufgrund der Zähigkeit ist ein Fluß im Sinne des 2. Kapitels. Dort waren Flüsse wie z.B. der Wärmestrom, der Teilchenstrom oder der elektrische Strom Zeitableitungen extensiver Größen. In der kontinuierlichen Formulierung sind die Flüsse zu Flußdichten, d.h. zu Zeitableitungen extensiver Größen pro Volumen geworden, so auch $\sigma_{\mu\,\nu}$. Im 2. Kapitel hatten wir die Flüsse oder Ströme auf verallgemeinerte thermodynamische Kräfte als ihre Ursachen zurückgeführt, z.B. den Wärmestrom auf eine Temperaturdifferenz, den Teilchenstrom auf eine Differenz chemischer Potentiale oder den elektrischen Strom auf eine Potentialdifferenz. In der diskreten Beschreibung des 2. Kapitels waren verallgemeinerte Kräfte also Differenzen intensiver Größen, in den obigen Beispielen Temperatur, chemisches bzw. elektrisches Potential. In der kontinuierlichen Beschreibung dieses Kapitels erwarten wir dann, daß die verallgemeinerten Kräfte *Gradienten* von intensiven Größen werden. Das werden wir im einzelnen im nächsten Kapitel noch nachvollziehen. Für die Impulsflußdichte $\sigma_{\mu\,\nu}$ erwarten wir als konjugierte verallgemeinerte thermodynamische Kraft den "Gradienten" des Geschwindigkeitsfeldes, formal durch $\partial_\kappa v_\lambda$ ausgedrückt. Der phänomenologische lineare Ansatz für den Zusammenhang zwischen $\sigma_{\mu\,\nu}$ und $\partial_\kappa v_\lambda$ im Sinne des 2. Kapitels hätte die Form

$$\sigma_{\mu\,\nu} \sim \partial_\kappa v_\lambda. \tag{306}$$

Die Koeffizienten dieses linearen Ansatzes zwischen zwei Tensoren wären im allgemeinen Fall durch 4 Indizes charakterisiert:

$$\sigma_{\mu\,\nu} = L_{\mu\,\nu\,\kappa\,\lambda}\partial_\kappa v_\lambda, \tag{307}$$

worin rechts laut Summationskonvention über κ und λ zu summieren ist. Da in

$L_{\mu\,\nu\,\kappa\,\lambda}$ jeder Index von 1 bis 3 laufen kann, enthielte diese Koeffizientenmatrix insgesamt $3^4 = 81$ Koeffizienten zur linearen Beschreibung von Zähigkeit. Es läßt sich nun zeigen, daß sich dieses lineare Schema in *isotropen* Systemen reduzieren läßt auf

$$\sigma_{\mu\,\nu} = \eta \left(\partial_\mu v_\nu + \partial_\nu v_\mu - \frac{2}{3}\,\partial_\lambda v_\lambda\,\delta_{\mu\,\nu} \right) + \zeta\,\partial_\lambda v_\lambda\,\delta_{\mu\,\nu}. \tag{308}$$

Die η und ζ heißen *Zähigkeitskoeffizienten*. Die Aufteilung der Terme auf der rechten Seite von (308) ist aus geometrischen Gründen gerade so erfolgt, daß der Term $\sim \eta$ keinen Beitrag zur *Spur*

$$\sigma_{\mu\,\mu} \cong \sum_\mu \sigma_{\mu\,\mu}$$

liefert:

$$\sigma_{\mu\,\mu} = \eta \left(2\,\partial_\mu v_\mu - \frac{2}{3}\,\partial_\lambda v_\lambda\,\delta_{\mu\,\mu} \right) + \zeta\,\partial_\lambda v_\lambda\,\delta_{\mu\,\mu}.$$

Da $\delta_{\mu\,\mu} = 3$, ist

$$2\,\partial_\mu v_\mu - \frac{2}{3}\,\partial_\lambda v_\lambda\,\delta_{\mu\,\mu} = 2\,(\partial_\mu v_\mu - \partial_\lambda v_\lambda) = 0,$$

also

$$\sigma_{\mu\,\mu} = 3\,\zeta\,\partial_\lambda v_\lambda.$$

Wir greifen nochmals auf (301) zurück,

$$\frac{\partial}{\partial t}\,(\rho\,v_\nu) + \partial_\mu\,Q_{\mu\,\nu} = \rho\,f_\nu,$$

worin jetzt

$$\begin{aligned} Q_{\mu\,\nu} &= P_{\mu\,\nu} + \rho\,v_\mu\,v_\nu \\ P_{\mu\,\nu} &= p\,\delta_{\mu\,\nu} - \sigma_{\mu\,\nu}, \end{aligned}$$

vgl. (300) und (305). Unter Verwendung der linearen Relation (308) führen wir die folgenden Umrechnungen durch:

$$\begin{aligned}
\partial_t(\rho\, v_\nu) &= \rho\, \partial_t v_\nu + v_\nu\, \partial_t \rho, \\
\partial_t \rho &= -\partial_\mu(\rho\, v_\mu), \qquad \text{vgl. (261)}, \\
\partial_\mu\, Q_{\mu\,\nu} &= \partial_\nu\, p + \partial_\mu\, (\rho\, v_\mu\, v_\nu) \\
&= \partial_\mu\, P_{\mu\,\nu} + v_\nu\, \partial_\mu\, (\rho\, v_\mu) + \rho\, v_\mu\, \partial_\mu\, v_\nu, \\
\partial_\mu P_{\mu\,\nu} &= \partial_\nu p - \partial_\mu \sigma_{\mu\,\nu}, \\
\partial_\mu \sigma_{\mu\,\nu} &= \eta\, \partial_\mu \left(\partial_\mu v_\nu + \partial_\nu v_\mu - \frac{2}{3}\, \partial_\lambda v_\lambda\, \delta_{\mu\,\nu} \right) + \zeta\, \partial_\mu \partial_\lambda v_\lambda\, \delta_{\mu\,\nu} \\
&= \eta\, \left(\Delta v_\nu + \partial_\nu \partial_\mu v_\mu - \frac{2}{3}\, \partial_\nu \partial_\lambda v_\lambda \right) + \zeta\, \partial_\nu \partial_\lambda v_\lambda.
\end{aligned}$$

Dabei haben wir den Laplace-Operator

$$\Delta = \partial_\mu \partial_\mu$$

verwendet. Außerdem können wir jetzt überall $\partial_\lambda v_\lambda = \partial_\mu v_\mu$ setzen und erhalten

$$\partial_\mu \sigma_{\mu\,\nu} = \eta\, \Delta v_\mu + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right)\, \partial_\nu (\partial_\mu v_\mu).$$

Wir setzen diese Umrechnungen in (301) ein und erhalten schließlich

$$\rho\, (\partial_t v_\nu + v_\mu\, \partial_\mu v_\nu) + \partial_\nu p = \eta\, \Delta v_\nu + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right)\, \partial_\nu (\partial_\mu v_\mu) + \rho\, f_\nu \tag{309}$$

oder vektoriell

$$\rho\, [\partial_t \boldsymbol{v} + (\boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla})\, \boldsymbol{v}] + \boldsymbol{\nabla} p = \eta\, \Delta \boldsymbol{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right)\, \boldsymbol{\nabla} (\boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{v}) + \rho\, \boldsymbol{f}. \tag{310}$$

Dieses sind die *Navier-Stokes-Gleichungen* in ihrer allgemeinen Form für isotrope Flüssigkeiten. Sehr häufig werden sie auf *inkompressible* Flüssigkeiten angewendet. Eine Flüssigkeit heißt inkompressibel, wenn ein Beobachter, der sich mit der Flüssigkeit mitbewegt, keine Änderung ihrer Dichte beobachtet. Das bedeutet, daß in (265),

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\, \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{v} = 0,$$

$d\rho/dt = 0$, also auch $\boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{v} = 0$. Damit vereinfachen sich die Navier-Stokes-Gleichungen (310) zu

$$\rho\, [\partial_t \boldsymbol{v} + (\boldsymbol{v}\, \boldsymbol{\nabla})\, \boldsymbol{v}] + \boldsymbol{\nabla} p = \eta\, \Delta \boldsymbol{v} + \rho\, \boldsymbol{f}. \tag{311}$$

5.5 Die Symmetrie des Spannungstensors

In der Relation (305),

$$P_{\mu\,\nu} = \delta_{\mu\,\nu}\, p - \sigma_{\mu\,\nu},$$

hatten wir den Drucktensor $\delta_{\mu\,\nu}\, p$ durch Hinzufügung der Impulsflußdichte $\sigma_{\mu\,\nu}$ aufgrund der Zähigkeit von Flüssigkeiten zum Spannungstensor $P_{\mu\,\nu}$ erweitert. Der frühere reine Drucktensor $\delta_{\mu\,\nu}\, p$ war *symmetrisch*. Wir wollen in diesem Abschnitt zeigen, daß das auch auf den erweiterten Spannungstensor einschließlich der Zähigkeitsterme zutrifft, also $P_{\mu\,\nu} = P_{\nu\,\mu}$. Wir gehen nochmals auf die Bewegungsgleichung (289) für ein Massenelement $\Delta M = \rho\, \Delta V$ zurück:

$$\rho\, \Delta V\, \frac{d}{dt} \boldsymbol{v} = \Delta \boldsymbol{F} - \int_{\partial(\Delta V)} df\, \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n}).$$

Wir schreiben diese Gleichung in der äquivalenten Form für ein endliches Volumen V:

$$\int_V dV\, \rho\, \left(\frac{d}{dt} \boldsymbol{v} - \boldsymbol{f} \right) = - \int_{\partial V} df\, \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n}), \tag{312}$$

worin ∂V wieder die Hüllfläche des Volumens V ist. Diese Gleichung muß äquivalent zur substantiellen Impulsbilanz (298) sein:

$$\rho\, \frac{d}{dt}\, v_\nu + \partial_\mu\, P_{\mu\,\nu} = \rho\, f_\nu. \tag{313}$$

Das ist offensichtlich der Fall, wenn

$$\int_{\partial V} df\, P_\nu(\boldsymbol{n}) = \int_V dV\, \partial_\mu\, P_{\mu\,\nu},$$

worin $P_\nu(\boldsymbol{n})$ die $\nu-$Komponente von $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{n})$ ist. Wir verwenden auf der rechten Seite den Gaußschen Integralsatz,

$$\int_V dV\, \partial_\mu\, P_{\mu\,\nu} = \int_{\partial V} df\, n_\mu\, P_{\mu\,\nu},$$

worin n_μ die $\mu-$Komponente des Normalenvektors $\boldsymbol{n}$ des Flächenelements df ist. Die Äquivalenz zwischen (312) und (313) führt also auf

$$P_\nu(\boldsymbol{n}) = n_\mu\, P_{\mu\,\nu}. \tag{314}$$

Damit haben wir den Spannungstensor $P_{\mu\,\nu}$ mit der anschaulicheren Kraft $-df\, \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n})$ auf ein Flächenstück mit der Normalenrichtung $\boldsymbol{n}$ verknüpft.

Zusätzlich zur Impulsbilanz benötigen wir jetzt auch noch eine Bilanz für den *Drehimpuls*. Die zu (312) analoge Bewegungsgleichung oder Bilanz für den Drehimpuls lautet offensichtlich

$$\int_V dV\, \rho\, \boldsymbol{r} \times \left(\frac{d}{dt}\boldsymbol{v} - \boldsymbol{f} \right) = -\int_{\partial V} df\, \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{P}(\boldsymbol{n}). \tag{315}$$

Wir wollen (315) für die $\mu-$Komponente formulieren. Dazu benutzen wir die Darstellung des vektoriellen Kreuzprodukts durch den *Levi-Civita-Tensor* $\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}$:

$$(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b})_\mu = \epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\, a_\nu\, b_\lambda.$$

Der Tensor $\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}$ ist vollständig antisymmetrisch, und $\epsilon_{123} = 1$, insgesamt also

$$\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda} = \begin{cases} +1 & \mu,\nu,\lambda = \text{ger. Perm. von } 1,2,3, \\ -1 & \mu,\nu,\lambda = \text{unger. Perm. von } 1,2,3, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{316}$$

Darin bedeutet "ger. Perm." gerade Permutation, entsprechend "unger. Perm." ungerade Permutation. Damit lautet die $\mu-$Komponente von (315)

$$\int_V dV\,\rho\,\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\,x_\nu\,\left(\frac{d}{dt}v_\lambda - f_\lambda\right) = -\int_{\partial V} df\,\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\,x_\nu\,P_\lambda(\boldsymbol{n}). \tag{317}$$

Auf der rechten Seite verwenden wir (314) in der Form $P_\lambda(\boldsymbol{n}) = n_\kappa\,P_{\kappa\,\lambda}$ sowie den Gaußschen Integralsatz:

$$\begin{aligned}
\int_{\partial V} df\,\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\,x_\nu\,P_\lambda(\boldsymbol{n}) &= \int_{\partial V} df\,\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\,x_\nu\,n_\kappa\,P_{\kappa\,\lambda} \\
&= \int_V dV\,\partial_\kappa\,\left(\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\,x_\nu\,P_{\kappa\,\lambda}\right) \\
&= \int_V dV\,\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\,\left((\partial_\kappa x_\nu)\,P_{\kappa\,\lambda} + x_\nu\,\partial_\kappa P_{\kappa\,\lambda}\right) \\
&= \int_V dV\,\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\,\left(P_{\nu\,\lambda} + x_\nu\,\partial_\kappa P_{\kappa\,\lambda}\right),
\end{aligned}$$

worin wir $\partial_\kappa x_\nu = \delta_{\kappa\,\nu}$ und $\delta_{\kappa\,\nu}\,P_{\kappa\,\lambda} = P_{\nu\,\lambda}$ benutzt haben. Einsetzen in (317) führt auf

$$\int_V dV\,\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\,\left\{x_\nu\,\left[\rho\,\left(\frac{d}{dt}v_\lambda - f_\lambda\right) + \partial_\kappa P_{\kappa\,\lambda}\right] + P_{\nu\,\lambda}\right\} = 0. \tag{318}$$

Der Term in $[\ldots]$ verschwindet, vgl. (313) für λ statt ν und κ statt μ. Also bleibt

$$\int_V dV\,\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\,P_{\nu\,\lambda} = 0 \tag{319}$$

für beliebige Volumina V, also

$$\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}\,P_{\nu\,\lambda} = 0. \tag{320}$$

Wir wählen $\mu = 1$, so daß wegen der Antisymmetrie von $\epsilon_{\mu\,\nu\,\lambda}$, vgl. (316), für ν, λ dann nur mehr die Kombinationen $2,3$ und $3,2$ möglich sind. Da $\epsilon_{123} = 1$ und $\epsilon_{132} = -1$, vgl. (316), folgt also aus (320) $P_{23} - P_{32} = 0$ oder $P_{23} = P_{32}$, entsprechend für $\mu = 2$ und $\mu = 3$ auch $P_{31} = P_{13}$ und $P_{12} = P_{21}$. Der Spannungstensor ist auch unter Einschluß der Zähigkeitsterme symmetrisch: $P_{\mu\,\nu} = P_{\nu\,\mu}$.

5.6 Die Bilanzen von kinetischer und potentieller Energie

Wir wollen in diesem und im folgenden Abschnitt die Bilanzen von Energien formulieren. Wir beginnen mit der *kinetischen Energie*. Wie in der klassischen Mechanik von Teilchen gehen wir dabei von der Impulsbilanz aus, z.B. in der substantiellen Version (298) bzw. (313),

$$\rho \frac{d}{dt} v_\nu + \partial_\mu P_{\mu\nu} = \rho f_\nu,$$

worin der Spannungstensor $P_{\mu\nu}$ ab jetzt Zähigkeitsterme enthalten kann. Wir multiplizieren die Impulsbilanz mit v_ν, was gemäß Summationskonvention die Summation über ν einschließt,

$$\rho v_\nu \frac{d}{dt} v_\nu + v_\nu \partial_\mu P_{\mu\nu} = \rho v_\nu f_\nu, \tag{321}$$

und führen die folgenden Umrechnungen durch:

$$\begin{aligned} v_\nu \frac{d}{dt} v_\nu &= \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} v_\nu v_\nu\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{v}^2\right), \\ v_\nu \partial_\mu P_{\mu\nu} &= \partial_\mu (P_{\mu\nu} v_\nu) - P_{\mu\nu}\partial_\mu v_\nu = \partial_\nu (P_{\nu\mu} v_\mu) - P_{\mu\nu} v_{\nu\mu}. \end{aligned}$$

Dabei haben wir die Definition

$$v_{\nu\mu} := \partial_\mu v_\nu$$

eingeführt und $\partial_\mu (P_{\mu\nu} v_\nu) = \partial_\nu (P_{\nu\mu} v_\mu)$ (durch Vertauschung der Summationsvariabeln μ und ν) verwendet. Einsetzen der Umrechnungen in (321) ergibt

$$\rho \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{v}^2\right) + \partial_\nu (P_{\nu\mu} v_\mu) = \rho v_\nu f_\nu + P_{\mu\nu} v_{\nu\mu}. \tag{322}$$

Dieses ist die substantielle Bilanz der kinetischen Energie nach dem Muster von (266),

$$\rho \frac{da}{dt} + \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{J}_A = \sigma_A,$$

mit $\rho\, a \cong \rho\, \boldsymbol{v}^2/2 =$ Volumendichte und $J_{A,\nu} \cong P_{\nu\,\mu}\, v_\mu = \nu-$Komponente der Flußdichte der kinetischen Energie. Die zu σ_A analoge Erzeugungs- und Vernichtungsdichte der kinetischen Energie weist zwei Beiträge auf. In dem Term $\rho\, v_\nu\, f_\nu$ erkennen wir die Leistungsdichte der Volumenkräfte, die positiv oder negativ sein kann, und der Term

$$P_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu} = p\, \partial_\mu v_\mu - \sigma_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu}$$

enthält einmal Kompressions- oder Entspannungsarbeit in kompressiblen Medien sowie Beiträge der Zähigkeit, von denen wir später aus thermodynamischen Gründen fordern werden, daß sie immer negativ sind.

Man kann die Bilanz (322) auch vektoriell bzw. tensoriell schreiben:

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2}\, \boldsymbol{v}^2 \right) + \boldsymbol{\nabla}\, (\mathcal{P}\, \boldsymbol{v}) = \rho\, \boldsymbol{v}\, \boldsymbol{f} + \mathcal{P} : \mathcal{V}, \tag{323}$$

worin wie früher, vgl. (299), $\mathcal{P}$ das Symbol für den Spannungstensor mit den Komponenten $P_{\mu\,\nu}$ ist und $\mathcal{P} : \mathcal{V}$ das innere oder Skalarprodukt zwischen dem Spannungstensor $\mathcal{P}$ und dem Tensor $\mathcal{V}$ mit den Komponenten $v_{\nu\,\mu}$ ist:

$$\mathcal{P} : \mathcal{V} := P_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu}.$$

Die tensorielle Schreibweise in (323) erfordert die Einführung neuer Symbole und die Definition neuer Operationen, so daß letztlich die Komponentenschreibweise (322) die übersichtlichere ist.

Wir geben auch noch die explizite Version der Bilanz der kinetischen Energie an. Nach dem Muster von (258),

$$\frac{\partial}{\partial t}\, (\rho(\boldsymbol{r}, t)\, a(\boldsymbol{r}, t)) + \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{j}_A(\boldsymbol{r}, t) = \sigma_A(\boldsymbol{r}, t),$$

und $j_{A,\mu} = J_{A,\mu} + \rho\, a\, v_\mu$, vgl. (267), lautet sie (in Komponenten-Schreibweise):

$$\partial_t \left(\frac{\rho}{2} \boldsymbol{v}^2 \right) + \partial_\nu \left(P_{\nu\,\mu}\, v_\mu + \frac{\rho}{2} \boldsymbol{v}^2\, v_\nu \right) = \rho\, v_\nu\, f_\nu + P_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu}. \tag{324}$$

Die hier bilanzierte kinetische Energie betrifft nur die *makroskopische Strömung*, jedoch *nicht* die kinetische Energie der mikroskopischen Teilchenbewegung. Das folgt ganz offensichtlich aus der obigen Herleitung, die wir ausschließlich auf die Impulsbilanz bzw. die Bewegungsgleichung (298) bzw. (313) der makroskopischen Strömung gestützt haben und nicht etwa auf mikroskopische Bewegungsgleichungen für sämtliche Teilchen bzw. ihre quantentheoretische Version. Natürlich koppeln diese beiden Bewegungsformen, und Energie kann zwischen ihnen ausgetauscht werden. Das werden wir im folgenden Abschnitt berücksichtigen.

Zunächst aber wollen wir auch für die *potentielle Energie* eine Bilanz formulieren. Wir gehen aus von (290), wo die Kraftdichte $\rho\, \boldsymbol{f}$ als Summe über die Kraftdichten $\rho_i\, \boldsymbol{f}_i$ der einzelnen Komponenten dargestellt wird, in kartesischen Komponenten geschrieben:

$$\rho\, f_i = \sum_i \rho_i\, f_{i\,\mu}. \tag{325}$$

Um eine Bilanz für die potentielle Energie formulieren zu können, müssen wir annehmen, daß die $\boldsymbol{f}_i$ bzw. $f_{i\,\mu}$ konservativ sind, also ein Potential ψ_i besitzen:

$$\boldsymbol{f}_i(\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{\nabla} \psi_i(\boldsymbol{r}) \qquad \text{bzw.} \qquad f_{i\,\mu} = -\partial_\mu \psi_i. \tag{326}$$

Dann ist $\rho_i\, \psi_i$ die Volumendichte der potentiellen Energie der Komponente i, für die wir jetzt eine explizite Bilanz formulieren wollen. Unter der Voraussetzung, daß die Potentiale ψ_i zeitunabhängig sind, ist

$$\partial_t (\rho_i\, \psi_i) = \psi_i\, \partial_t \rho_i.$$

Für $\partial_t \rho_i$ setzen wir (285) ein,

$$\begin{aligned} \partial_t (\rho\, b_i) = \partial_t \rho_i &= -\boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{j}_i + m_i \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, w_\rho \\ &= -\partial_\nu j_{i\,\nu} + m_i \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, w_\rho, \end{aligned}$$

und erhalten so

$$\begin{aligned}\partial_t(\rho_i\,\psi_i) &= -\psi_i\,\partial_\nu j_{i\,\nu} + m_i\,\psi_i\,\sum_\rho \nu_{i\,\rho}\,w_\rho \\ &= -\partial_\nu(\psi_i\,j_{i\nu}) + j_{i\,\nu}\,\partial_\nu\psi_i + m_i\,\psi_i\,\sum_\rho \nu_{i\,\rho}\,w_\rho \\ &= -\partial_\nu(\psi_i\,j_{i\nu}) - j_{i\nu}\,f_{i\nu} + m_i\,\psi_i\,\sum_\rho \nu_{i\,\rho}\,w_\rho,\end{aligned}$$

bzw.

$$\partial_t(\rho_i\,\psi_i) + \partial_\nu(\psi_i\,j_{i\nu}) = -j_{i\,\nu}\,f_{i\nu} + m_i\,\psi_i\,\sum_\rho \nu_{i\,\rho}\,w_\rho. \tag{327}$$

Analog zu (325) ist

$$\rho\,\psi = \sum_i \rho_i\,\psi_i \tag{328}$$

die Volumendichte der gesamten potentiellen Energie (im Sinne des Schwerpunkts). Aus (327) gewinnen wir durch Summation über alle Komponenten i eine explizite Bilanz für $\rho\,\psi$:

$$\partial_t(\rho\,\psi) + \partial_\nu\left(\sum_i \psi_i\,j_{i\,\nu}\right) = -\sum_i j_{i\nu}\,f_{i\nu} + \sum_i\sum_\rho m_i\,\psi_i\,\nu_{i\,\rho}\,w_\rho. \tag{329}$$

Wir nehmen an, daß in jeder einzelnen chemischen Reaktion die potentielle Energie erhalten ist, d.h., jede der chemischen Reaktionen soll die potentielle Energie ungeändert lassen. Dann ist

$$\sum_i m_i\,\psi_i\,\nu_{i\,\rho} = 0 \tag{330}$$

so daß sich (329) reduziert auf

$$\partial_t(\rho\,\psi) + \partial_\nu\left(\sum_i \psi_i\,j_{i\,\nu}\right) = -\sum_i j_{i\,\nu}\,f_{i\,\nu}. \tag{331}$$

Dieses ist die gesuchte explizite Bilanz der potentiellen Energie mit

$$\rho\, a \cong \rho\, \psi, \qquad j_{A\nu} \cong \sum_i \psi_i\, j_{i\nu}, \qquad \sigma_A \cong -\sum_i j_{i\nu}\, f_{i\nu}.$$

Daraus entwickeln wir sofort die zugehörige substantielle Bilanz, vgl. (266) und (267):

$$\rho\, \frac{d}{dt}\psi + \partial_\nu J_{A\nu} = -\sum_i j_{i\nu}\, f_{i\nu}, \tag{332}$$

worin

$$\begin{aligned} J_{A\nu} &= j_{A\nu} - \rho\, a\, v_\nu \\ &\cong \sum_i \psi_i\, j_{i\nu} - \rho\, \psi\, v_\nu \\ &= \sum_i \rho_i\, \psi_i\, (v_{i\nu} - v_\nu) \\ &= \sum_i \psi\, J_{i\nu}, \end{aligned}$$

weil

$$J_{i\nu} = \rho_i\, (v_{i\nu} - v_\nu),$$

vgl. (275). Einsetzen in (332) führt auf die substantielle Bilanz der potentiellen Energie in der Form

$$\rho\, \frac{d}{dt}\psi + \partial_\nu \left(\sum_i \psi\, J_{i\nu} \right) = -\sum_i j_{i\nu}\, f_{i\nu}. \tag{333}$$

Wir formulieren schließlich noch die Bilanz der *Summe* aus der kinetischen und potentiellen Energie. Aus der Addition von (324) und (329) erhalten wir die explizite Form

$$\partial_t \left(\frac{\rho}{2} \boldsymbol{v}^2 + \rho \psi \right) + \partial_\nu \left(P_{\nu\mu} v_\mu + \frac{\rho}{2} \boldsymbol{v}^2 v_\nu + \sum_i \psi_i j_{i\nu} \right) = = \rho v_\nu f_\nu - \sum_i j_{i\nu} f_{i\nu} + P_{\mu\nu} v_{\nu\mu}. \quad (334)$$

Nun ist

$$\sum_i j_{i\nu} f_{i\nu} - \rho v_\nu f_\nu = \sum_i \rho_i (v_{i\nu} - v_\nu) f_{i\nu} = \sum_i J_{i\nu} f_{i\nu},$$

so daß die explizite Bilanz (334) die Form

$$\partial_t \left(\frac{\rho}{2} \boldsymbol{v}^2 + \rho \psi \right) + \partial_\nu \left(P_{\nu\mu} v_\mu + \frac{\rho}{2} \boldsymbol{v}^2 v_\nu + \sum_i \psi_i j_{i\nu} \right) = - \sum_i J_{i\nu} f_{i\nu} + P_{\mu\nu} v_{\nu\mu}. \quad (335)$$

erhält. Ebenso können wir die substantielle Bilanz der Summe aus kinetischer und potentieller Energie bilden, indem wir (322) und (333) addieren. Das Ergebnis lautet

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \boldsymbol{v}^2 + \psi \right) + \partial_\nu \left(P_{\nu\mu} v_\mu + \sum_i \psi_i J_{i\nu} \right) = - \sum_i J_{i\nu} f_{i\nu} + P_{\mu\nu} v_{\nu\mu}. \quad (336)$$

5.7 Die Bilanz der Gesamtenergie und der 1. Hauptsatz

Wie wir bereits im vorhergehenden Abschnitt angemerkt haben, betrifft die dort bilanzierte kinetische Energie ausschließlich die makroskopische Strömungsbewegung und enthält nicht die Energie der mikroskopischen Teilchenbewegung. Ebenso enthält die im vorhergehenden Abschnitt bilanzierte potentielle Energie auch nicht die Wechselwirkungsenergie zwischen den einzelnen Teilchen. Wenn wir also jetzt die *Gesamtenergie*

$$E = \int_V dV \, \rho e \quad (337)$$

mit der Volumendichte ρe bilanzieren wollen, dann müssen wir die Volumendichte

$$\rho \left(\frac{1}{2} \boldsymbol{v}^2 + \psi \right)$$

der Summe aus kinetischer Energie der Strömung und potentieller Energie in einem externen Potential ψ um die mikroskopische Energie der Bewegung und der Wechselwirkung der Teilchen erweitern. Letztere fassen wir zur *inneren Energie*

$$U = \int_V dV \, \rho \, u \tag{338}$$

mit der Volumendichte $\rho \, u$ zusammen und schreiben also

$$e = \frac{1}{2} \boldsymbol{v}^2 + \psi + u. \tag{339}$$

Nun kann diese Gleichung offensichtlich nicht zugleich *zwei* neue Energien E und U definieren. Wir versuchen deshalb die Definitionen von E und U zu schließen, indem wir fordern, daß die Gesamtenergie erhalten ist, also

$$\rho \frac{de}{dt} + \partial_\nu J_{E\,\nu} = 0 \qquad \text{bzw.} \qquad \partial_t(\rho \, e) + \partial_\nu j_{E\,\nu} = 0 \tag{340}$$

mit

$$j_{E\,\nu} = J_{E\,\nu} + \rho \, e \, v_\nu. \tag{341}$$

Analog zu (339) müssen sich auch die Flußdichten $\boldsymbol{J}_E$ und $\boldsymbol{j}_E$ additiv aus den Flußdichten der Summe aus makroskopischer kinetischer und potentieller Energie einerseits und der inneren Energie andererseits zusammensetzen. Die ersteren lesen wir aus (335) und (336) ab. Wir schreiben also

$$\begin{aligned} J_{E\,\nu} &= P_{\nu\,\mu} \, v_\mu + \sum_i \psi_i \, J_{i\,\nu} + J_{U\,\nu}, \\ j_{E\,\nu} &= P_{\nu\,\mu} \, v_\mu + \frac{\rho}{2} \boldsymbol{v}^2 \, v_\nu + \sum_i \psi_i \, j_{i\,\nu} + j_{U\,\nu}, \end{aligned} \tag{342}$$

worin natürlich auch wieder

$$j_{U\,\nu} = J_{U\,\nu} + \rho\, u\, v_\nu.$$

Damit ist nun auch eine Bilanz der inneren Energie festgelegt. Unter Beachtung von (339) und (342) subtrahieren wir (335) bzw. (05.91) von (340) und erhalten die explizite und substantielle Version der Bilanz der inneren Energie:

$$\partial_t(\rho\, u) + \partial_\nu j_{U\,\nu} = \sum_i J_{i\,\nu}\, f_{i\,\nu} - P_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu}, \tag{343}$$

$$\rho\, \frac{du}{dt} + \partial_\nu J_{U\,\nu} = \sum_i J_{i\,\nu}\, f_{i\,\nu} - P_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu}. \tag{344}$$

Auch bereits im 1. Kapitel, Abschnitt 1.4, hatten wir die innere Energie bilanziert, allerdings für räumlich diskrete thermodynamische Systeme sowie für eine eingeschränkte Klasse von Austauschprozessen. Unsere damalige Aussage, daß die in einem thermodynamischen System durch Austauschvorgänge gespeicherte Energie erhalten bleibt, tritt hier in einer etwas anderen Form auf. Die innere Energie U ist nämlich gerade der Speicher, der die makroskopische kinetische und potentielle Energie zu einer erhaltenen Gesamtenergie E ergänzt. Auf alle Fälle jedoch müssen die beiden äquivalenten Formulierungen (343) und (344) die kontinuierlichen Versionen des *ersten Hauptsatzes der Thermodynamik* sein. Wir wollen diese Feststellung noch anschaulicher machen. Dazu rechnen wir den Term $P_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu}$ um. Nach (305) ist

$$P_{\mu\,\nu} = \delta_{\mu\,\nu}\, p - \sigma_{\mu\,\nu},$$

also

$$P_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu} = p\, v_{\mu\,\mu} - \sigma_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu},$$

und

$$v_{\mu\,\mu} = \partial_\mu v_\mu = \boldsymbol{\nabla v} = -\frac{1}{\rho}\,\frac{d\rho}{dt} = \rho\,\frac{d}{dt}\,\frac{1}{\rho} = \rho\,\frac{d\omega}{dt},$$

vgl. (265). Hier ist $\omega := 1/\rho$ das Volumen pro Masse, also das *spezifische Volumen*. Damit können wir den 1. Hauptsatz aus (344) umformen in

$$\rho \frac{du}{dt} = -\partial_\nu J_{U\nu} - \rho\, p \frac{d\omega}{dt} + \sigma_{\mu\nu}\, v_{\nu\mu} + \sum_i J_{i\nu}\, f_{i\nu}. \tag{345}$$

Wir integrieren diese Beziehung über ein Teilsystem, das durch eine bestimmte und damit zeitunabhängige Masse M definiert ist. Das Volumen des Teilsystems soll sich jedoch zeitlich ändern können. Wir wollen aber annehmen, daß der Druck p räumlich homogen ist. Dann ist

$$\begin{aligned}
\int_V dV\, \rho \frac{du}{dt} &= \int_M dM \frac{du}{dt} = \frac{d}{dt} \int_M u = \frac{dU}{dt}, \\
\int_V dV\, \rho\, p \frac{d\omega}{dt} &= p \int_M dM \frac{d\omega}{dt} = p \frac{d}{dt} \int_M dM\, \omega = p \frac{dV}{dt}, \\
\int_V dV\, \partial_\nu J_{U\nu} &= \int_{\partial V} df_\nu\, J_{U\nu} =: -\Phi_U,
\end{aligned}$$

worin $df_\nu = n_\nu\, df$. Einsetzen in (345) führt auf

$$\frac{dU}{dt} = \phi_U - p \frac{dV}{dt} + \int_V dV \left(\sigma_{\mu\nu}\, v_{\nu\mu} + \sum_i J_{i\nu}\, f_{i\nu} \right). \tag{346}$$

Dieses ist eine integrale Version des 1. Hauptsatzes, wie sie uns aus dem 1. Kapitel (für konstante Masse) bekannt ist. Die Zähigkeitsprozesse $\sim \sigma_{\mu\nu}$ waren dort noch nicht eingeführt worden. Der zweite Beitrag unter dem Integral $\sim f_{i\nu}$ beschreibt z.B. auch das Verhalten von geladenen Teilchen (Ionen) in einem elektrischen Feld. Φ_U enthält alle Flüsse innerer Energie über die Systemgrenzen, z.B. durch eine diatherme Wand (Wärmeleitung). Andere integrale Versionen des 1. Hauptsatzes können wir aus (345) durch Integration mit anderen Randbedingungen schließen.

6 Kontinuierliche Formulierung der Thermodynamik: Entropie-Bilanz und der 2. Hauptsatz

Nachdem wir im vorangegangenen Kapitel die Bilanzen extensiver Variabeln in kontinuierlichen Systemen aufgestellt haben, werden wir in diesem Kapitel zur eigentlichen thermodynamischen Problemstellung zurückkehren. Dabei werden wir im Prinzip ebenso wie in den Kapiteln 1 und 2 vorgehen. Dort hatten wir thermodynamische Systeme diskutiert, die aus diskreten Teilsystemen bestehen. Die Teilsysteme sollten sich jeweils in einem thermodynamischen Gleichgewicht befinden und waren untereinander gekoppelt, indem sie extensive Größen wie Wärme, Volumen, Teilchenzahlen usw. austauschen konnten. In kontinuierlichen Systemen wird dieser Austausch durch die soeben genannten Bilanz-Gleichungen beschrieben, allerdings nicht zwischen diskreten, sondern kontinuierlichen Teilsystemen infinitesimaler Größe dM bzw. dV. Was offenbar noch fehlt, ist die Formulierung der Thermodynamik und insbesondere des thermodynamischen Gleichgewichts für infinitesimale Teilsysteme. Dabei tritt folgende Schwierigkeit auf: die Formulierung der Thermodynamik beruht auf dem thermodynamischen Limes $N \to \infty$, also auf $\infty-$großen Teilchenzahlen, vgl. Kapitel 1. Wir müssen zunächst klären, wie dann infinitesimale Systeme dM bzw. dV überhaupt thermodynamisch beschrieben werden können.

6.1 Das Prinzip des lokalen Gleichgewichts

Wenn wir die infinitesimalen Teilsysteme dM bzw. dV eines kontinuierlichen Gesamtsystems thermodynamisch beschreiben wollen, dann stehen sich zwei widerstreitende Forderungen gegenüber:

1. Die dM bzw. dV müssen so *groß* sein, daß sie noch thermodynamische Systeme sind, d.h., noch eine hinreichend große Anzahl von mikroskopischen Freiheitsgraden besitzen. Um diese Forderung zu erfüllen, muß ihre räumliche Ausdehnung $dx = (dV)^{1/3}$ groß im Vergleich zum Abstand ℓ zwischen den Teilchen sein: $dx \gg \ell$.

2. Die dM bzw. dV müssen so *klein* sein, daß sie die makroskopischen Inhomogenitäten eines Nichtgleichgewichtssystems noch erfassen können, z.B. makroskopische Gradienten von Temperatur, Druck, Dichte, Geschwindigkeit usw. Um diese Forderung zu erfüllen, muß ihre räumliche Ausdehnung $dx = (dV)^{1/3}$ klein im Vergleich zur makroskopischen Systemlänge L sein: $dx \ll L$.

Ob nun die kombinierte Forderung

$$\ell \ll dx \ll L \tag{347}$$

erfüllbar ist, hängt von dem jeweiligen System ab. In Grenzfällen extrem niedriger Dichte oder sehr starker Gradienten kann (347) unerfüllbar sein, weil kein hinreichend breites "Fenster" zwischen ℓ und L existiert. Wenn jedoch ein hinreichend breites Fenster existiert, können wir die thermodynamischen Relationen aus den früheren Kapiteln 1, 3 und 4 auf die infinitesimalen Systeme dM bzw. dV übertragen. Man nennt diese Übertragung auch das *Prinzip des lokalen Gleichgewichts*. Wir wollen aber nochmals betonen, daß dieses Prinzip einen empfindlichen Punkt der im folgenden vorzustellenden Theorie darstellt. Es gibt inzwischen eine ganze Reihe von Versuchen, die Thermodynamik irreversibler Prozesse *ohne* Benutzung des Prinzips des lokalen Gleichgewichts zu formulieren.

Wir stellen jetzt die extensiven Variabeln innere Energie U, Volumen V, Komponentenmasse M_i und Entropie S durch ihre Massendichten oder Volumendichten dar:

$$\left.\begin{array}{lcll} U & = & \int dM\, u(\boldsymbol{r},t) & = \int dV\, \rho(\boldsymbol{r},t)\, u(\boldsymbol{r},t), \\ V & = & \int dM\, \omega(\boldsymbol{r},t) & = \int dV\, 1, \\ M_i & = & \int dM\, b_i(\boldsymbol{r},t) & = \int dV\, \rho_i(\boldsymbol{r},t) \\ S & = & \int dM\, s(\boldsymbol{r},t) & = \int dV\, \rho(\boldsymbol{r},t)\, s(\boldsymbol{r},t). \end{array}\right\} \tag{348}$$

Hier sind:

$u(\boldsymbol{r},t)$:	innere Energie pro Masse,
$\rho(\boldsymbol{r},t)$:	Gesamtmasse pro Volumen,
$\omega(\boldsymbol{r},t)$:	$= 1/\rho(\boldsymbol{r},t)$,
$\rho_i(\boldsymbol{r},t)$:	Komponentenmasse i pro Volumen,
$b_i(\boldsymbol{r},t)$:	$= \rho_i(\boldsymbol{r},t)/\rho_i(\boldsymbol{r},t) =$ lokaler Massenbruch der Komponente i,
$s(\boldsymbol{r},t)$:	Entropie pro Masse.

Außerdem ist

$$\sum_i \rho_i(\boldsymbol{r},t) = \rho(\boldsymbol{r},t) \qquad \text{bzw.} \qquad \sum_i b_i(\boldsymbol{r},t) = 1.$$

Wir wollen jetzt die Gibbs'sche Fundamentalrelation für die Systeme dM bzw. dV formulieren. Für ein ausgedehntes homogenes System haben wir im Kapitel 1

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum_i \mu_i\, dN_i$$

geschrieben. Wir erinnern daran, daß die differentiellen Änderungen $d\ldots$ quasistatisch sein müssen, d.h., daß sie immer nur durch Gleichgewichtszustände laufen. Bei der Übertragung auf die infinitesimalen Systeme dM bzw. dV tritt zunächst eine formale Schwierigkeit auf, weil wir nicht dasselbe Differentialsymbol $d\ldots$ für infinitesimale Teilsysteme und für quasistatische Zustandsänderungen verwenden können. Wir schreiben die letzteren deshalb im folgenden als $\delta\ldots$, also

$$\delta U = T\,\delta S - p\,\delta V + \sum_i \mu_i\,\delta N_i.$$

(Im Gegensatz zu dieser Vereinbarung hatten wir das Symbol $\delta\ldots$ im Kapitel 2 für *virtuelle* Variationen verwendet, die gerade nicht notwendig durch Gleichgewichtszustände führten, sondern im Gegenteil beliebige differentielle Änderungen um den Gleichgewichtszustand herum bedeuten konnten.) Die Gibbs'sche Fundamentalrelation für die innere Energie dU des Teilsystems dM bzw. dV lautet dann also

$$\delta(dU) = T\,\delta(dS) - p\,\delta(dV) + \sum_i \mu_i\,\delta(dN_i). \tag{349}$$

Wir führen eine weitere Änderung der Schreibweise ein, nämlich

$$dN_i = L\,dn_i = \frac{L}{m_i}\,dM_i,$$

worin L die Avogadro-Zahl und m_i die Molmasse der Komponente i sind. Dann wird

$$\sum_i \mu_i\,\delta(dN_i) = \sum_i \mu_i'\,\delta(dM_i), \qquad \mu_i' = \frac{L\,\mu_i}{m_i},$$

also

$$\delta(dU) = T\,\delta(dS) - p\,\delta(dV) + \sum_i \mu_i'\,\delta(dM_i). \tag{350}$$

Die intensiven Variabeln T, p, μ_i' sind hier und in allen folgenden Relationen als Funktionen des Ortes $\boldsymbol{r}$ und der Zeit t zu verstehen:

$$T = T(\boldsymbol{r}, t), \qquad p = p(\boldsymbol{r}, t), \qquad \mu_i' = \mu_i'(\boldsymbol{r}, t).$$

Man nennt sie auch die *lokalen* Variabeln Temperatur, Druck und chemisches Potential.

Wir müssen jetzt noch klären, auf welche Weise wir die infinitesimalen Teilsysteme abgrenzen wollen. Wir hatten das Problem der Abrenzung von Teilsystemen im Zusammenhang mit der Gibbs-Duhem-Relation im Abschnitt 1.8 diskutiert. Wir werden im folgenden zwei Arten von Abgrenzungen benutzen:

1. **Massenelemente** dM als Teilsysteme, so daß $\delta(dM) = 0$. Diese Abgrenzung entspricht den substantiellen Bilanzen im vorangegangenen Kapitel 5, weil die Massenelemente sich mit einer im System vorhandenen Strömung mitbewegen.
2. **Volumenelemente** dV als Teilsysteme, so daß $\delta(dV) = 0$. Diese Abgrenzung entspricht den expliziten Bilanzen im vorangegangenen Kapitel 5, wenn wir die Volumenelemente wie bisher in einem ruhenden Koordinatensystem definieren.

Für Massenelemente dM als Teilsysteme, also $\delta(dM) = 0$, haben wir

$$\left.\begin{array}{lcll} \delta(dU) & = & \delta(u(\boldsymbol{r},t)\,dM) & = & (\delta u(\boldsymbol{r},t))\,dM, \\ \delta(dV) & = & \delta(\omega(\boldsymbol{r},t)\,dM) & = & (\delta\omega(\boldsymbol{r},t))\,dM, \\ \delta(dM_i) & = & \delta(b_i(\boldsymbol{r},t)\,dM) & = & (\delta b_i(\boldsymbol{r},t))\,dM, \\ \delta(dS) & = & \delta(s(\boldsymbol{r},t)\,dM) & = & (\delta s(\boldsymbol{r},t))\,dM. \end{array}\right\} \tag{351}$$

Einsetzen in die Fundamentalrelation (350) führt auf

$$\delta u(\boldsymbol{r},t) = T(\boldsymbol{r},t)\,\delta s(\boldsymbol{r},t) - p(\boldsymbol{r},t)\,\delta\omega(\boldsymbol{r},t) + \sum_i \mu_i'(\boldsymbol{r},t)\,\delta b_i(\boldsymbol{r},t). \tag{352}$$

Wenn das System insgesamt K Komponenten enthält, sind wegen

$$\sum_i \delta b_i(\boldsymbol{r},t) = 0$$

$K+1$ Variabeln in (352) unabhängig. Die Massendichte der *freien Energie* ist definiert als

$$f(\boldsymbol{r},t) = u(\boldsymbol{r},t) - T(\boldsymbol{r},t)\,s(\boldsymbol{r},t). \tag{353}$$

Wir führen zwecks Vereinfachung der Schreibweise im folgenden in den lokalen Variabeln die Argumente $\boldsymbol{r}, t$ nicht mehr explizit mit. Für die Massendichte der freien Energie (353) folgt aus (352)

$$\delta f = -s\,\delta T - p\,\delta\omega + \sum_i \mu_i'\,\delta b_i. \tag{354}$$

Ebenso folgt für die Massendichte der *freien Enthalpie*

$$g = f + p\,\omega = u - T\,s + p\,\omega \tag{355}$$

die Fundamentalrelation

$$\delta g = -s\,\delta T - \omega\,\delta p + \sum_i \mu_i'\,\delta b_i. \tag{356}$$

Schließlich lautet die *Gibbs-Duhem-Relation* in ihrer integralen Form

$$u = T\,s - p\,\omega + \sum_i \mu_i'\,b_i \tag{357}$$

oder

$$g = u - T\,s + p\,\omega = \sum_i \mu_i'\,b_i. \tag{358}$$

Daraus folgt zusammen mit (356) die differentielle Form der Gibbs-Duhem-Relation

$$-s\,\delta T + \omega\,\delta p - \sum_i b_i\,\delta\mu_i' = 0. \tag{359}$$

Für Volumenelemente als Teilsysteme, also $\delta(dV) = 0$, haben wir

$$\left.\begin{array}{lllll} \delta(dU) &=& \delta(u\,dM) &=& \delta(\rho\,u\,dV) \;=\; \delta(\rho\,u)\,dV, \\ \delta(dV) &=& 0, & & \\ \delta(dM_i) &=& \delta(\rho_i\,dV) &=& \delta\rho_i\,dV, \\ \delta(dS) &=& \delta(\rho\,s\,dV) &=& \delta(\rho\,s)\,dV. \end{array}\right\} \tag{360}$$

Einsetzen in die Fundamentalrelation (350) führt jetzt auf

$$\delta(\rho\, u) = T\,\delta(\rho\, s) + \sum_i \mu_i'\,\delta\rho_i. \tag{361}$$

Hier sind $\rho\, u$ und $\rho\, s$ die Volumendichten der inneren Energie bzw. der Entropie. Für die Volumendichten der freien Energie und der freien Enthalpie,

$$\left.\begin{array}{rcl} \rho\, f &=& \rho\, u - T\,\rho\, s, \\ \rho\, g &=& \rho\, f + p \qquad = \quad \rho\, u - T\,\rho\, s + p, \end{array}\right\} \tag{362}$$

folgt entsprechend

$$\delta(\rho\, f) = -\rho\, s\,\delta T + \sum_i \mu_i'\,\delta\rho_i, \tag{363}$$

$$\delta(\rho\, g) = -\rho\, s\,\delta T + \delta p + \sum_i \mu_i'\,\delta\rho_i. \tag{364}$$

In den Fundamentalrelationen für $\rho\, u$ in (361) und $\rho\, f$ in (363) treten $K+1$ unabhängige Variabeln $\rho\, s, \rho_1, \ldots, \rho_K$ bzw. $T, \rho_1, \ldots, \rho_K$ auf, worin K wieder die Anzahl von Komponenten sei. In der Fundamentalrelation für $\rho\, g$ in (364) tritt zusätzlich der Druck p als Variable auf. Tatsächlich ist aber der Druck p eine eindeutige Funktion der Temperatur und der Dichten $\rho_1, \ldots, \rho_K$. Das läßt sich wie folgt einsehen: in ausgedehnten, homogenen Systemen können wir die freie Energie F in der Form

$$F = F(T, V, M_1, \ldots, M_K)$$

schreiben, so daß für den Druck

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = p(T, V, M_1, \ldots, M_K)$$

gilt. Nun ist der Druck aber eine intensive Größe, die auch nur von intensiven Größen abhängen kann, also

$$p = p\left(T, \frac{M_1}{V}, \ldots, \frac{M_K}{V}\right) = p(T, \rho_1, \ldots, \rho_K).$$

Diese Relation überträgt sich unverändert auf lokale Systeme, womit der Nachweis erbracht ist.

Die Gibbs-Duhem-Relation bleibt unverändert. Aus (357) gewinnen wir durch Multiplikation mit ρ die integrale Version für die Volumendichten:

$$\rho\, u = T\,\rho\, s - p + \sum_i \mu_i'\,\rho_i, \tag{365}$$

und aus (359) entsprechend die differentielle Version

$$-\rho\, s\,\delta T + \delta p - \sum_i \rho_i\,\delta\mu_i' = 0. \tag{366}$$

Aus den Fundamentalrelationen folgen auch wieder *Maxwell-Relationen*, vgl. Abschnitt 3.3. Wir wählen als Beispiel die Fundamentalrelation der Massendichte f der freien Energie in (354):

$$\delta f = -s\,\delta T - p\,\delta\omega + \sum_i \mu_i'\,\delta b_i.$$

Aus ihr folgt unmittelbar

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \omega}\right)_{T,b_i} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\omega,b_i}. \tag{367}$$

Bei Maxwell-Relationen, die Ableitungen nach den Massenbrüchen b_i enthalten, müssen wir beachten, daß diese wegen

$$\sum_i b_i = 1 \qquad \text{bzw.} \qquad \sum_i \delta b_i = 0$$

nicht unabhängig sind. Wir zählen die Komponenten als $i = 0, 1, \ldots$ und eliminieren b_0,

$$\delta b_0 = -\sum_{i>0} \delta b_i,$$

so daß die Fundamentalrelation für f

$$\delta f = -s\,\delta T - p\,\delta\omega + \sum_{i>0}(\mu_i' - \mu_0')\,\delta b_i. \tag{368}$$

lautet. Dann gilt z.B.

$$\left(\frac{\partial(\mu_i' - \mu_0')}{\partial b_j}\right)_{T,\omega,b_{k\neq j}} = \left(\frac{\partial(\mu_j' - \mu_0')}{\partial b_i}\right)_{T,\omega,b_{k\neq i}}. \tag{369}$$

Aus der Fundamentalrelation (363) für f,

$$\delta(\rho\, f) = -\rho\, s\,\delta T + \sum_i \mu_i'\,\delta\rho_i,$$

folgt als Maxwell-Relation z.B.

$$\left(\frac{\partial\mu_i'}{\partial\rho_j}\right)_{T,\rho_{k\neq j}} = \left(\frac{\partial\mu_j'}{\partial\rho_i}\right)_{T,\rho_{k\neq i}}. \tag{370}$$

6.2 Die Entropie-Bilanz und der 2. Hauptsatz

Unser nächstes Ziel ist die Aufstellung einer Bilanz für die Entropie. Diese Bilanz muß entweder die substantielle Form

$$\rho\,\frac{ds}{dt} + \partial_\mu J_{S\,\mu} = \sigma_S \tag{371}$$

oder die explizite Form

$$\partial_t(\rho\, s) + \partial_\mu j_{S\,\mu} = \sigma_S \tag{372}$$

haben, vgl. Abschnitt 5.1. Wir wählen in der folgenden Herleitung die substantielle Version, aus der sich anschließend die explizite Version ableiten läßt. Ausgangspunkt ist die Fundamentalrelation (352) für die Massendichte u der inneren Energie, aus der wir die zeitlich kontinuierliche Relation

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T} \left(\frac{du}{dt} + p \frac{d\omega}{dt} \right) - \frac{\rho}{T} \sum_i \mu_i' \frac{db_i}{dt} \tag{373}$$

gewinnen. Der 1. Hauptsatz in der räumlich und zeitlich kontinuierlichen Version im Abschnitt 5.7 läßt sich in der Form

$$\rho \left(\frac{du}{dt} + p \frac{d\omega}{dt} \right) = -\partial_\nu J_{U\,\nu} + \sigma_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu} + \sum_i J_{i\,\nu} f_{i\,\nu}. \tag{374}$$

schreiben. Die substantielle Massenbilanz aus dem Abschnitt 5.2 lautete

$$\rho \frac{db_i}{dt} = -\partial_\nu J_{i\,\nu} + m_i \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, w_\rho. \tag{375}$$

(Hier tritt das Symbol ν in doppelter Bedeutung auf: einmal als stöchiometrischer Koeffizient und zum anderen als kartesischer Index, desgleichen μ einmal als chemisches Potential und zum anderen als kartesischer Index und ρ einmal als Massendichte pro Volumen und zum anderen als Reaktionsindex.) Wir setzen (374) und (375) in die Entropie-Bilanz (373) ein:

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} &= -\frac{1}{T} \partial_\nu J_{U\,\nu} + \frac{1}{T} \sigma_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu} + \frac{1}{T} \sum_i J_{i\,\nu}\, f_{i\,\nu} \\ &\quad + \sum_i \frac{\mu_i'}{T} \partial_\nu J_{i\,\nu} - \frac{1}{T} \sum_i m_i\, \mu_i' \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, w_\rho. \end{aligned} \tag{376}$$

Umformungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \partial_\nu J_{U\,\nu} &= \partial_\nu \left(\frac{1}{T} J_{U\,\nu} \right) - J_{U\,\nu}\, \partial_\nu \frac{1}{T}, \\ \sum_i \frac{\mu_i'}{T} \partial_\nu J_{i\,\nu} &= \partial_\nu \left(\frac{\mu_i'}{T} J_{i\,\nu} \right) - J_{i\,\nu}\, \partial_\nu \frac{\mu_i'}{T}, \\ \sum_i m_i\, \nu_{i\,\rho}\, \mu_i' &= -A_\rho, \qquad \text{vgl. Abschnitt 2.5.} \end{aligned}$$

Im Abschnitt 2,5 hatten wir die Affinität A_ρ unter Verwendung des *molaren* chemischen Potentials $\tilde{\mu}_i$ definiert:

$$A_\rho = -\sum_i \nu_{i\,\rho}\,\tilde{\mu}_i = -\sum_i \nu_{i\,\rho}\,L\,\mu_i = -\sum_i m_i\,\nu_{i\,\rho}\,\frac{L\,\mu_i}{m_i} = -\sum_i m_i\,\nu_{i\,\rho}\,\mu_i'.$$

Einsetzen der obigen Umformungen in (376) ergibt

$$\begin{aligned}\rho\,\frac{ds}{dt} + \partial_\nu\left[\frac{1}{T}\,\left(J_{U\,\nu} - \sum_i \mu_i'\,J_{i\,\nu}\right)\right] \;&=\; J_{U\,\nu}\,\partial_\nu\,\frac{1}{T} + \sum_i J_{i\,\nu}\,\left(\partial_\nu\,\frac{\mu_i'}{T} + \frac{1}{T}\,f_{i\,\nu}\right) + \\ &\quad + \frac{1}{T}\,\sigma_{\mu\,\nu}\,v_{\nu\,\mu} + \sum_\rho \frac{A_\rho}{T}\,w_\rho. \qquad (377)\end{aligned}$$

Dieses ist die gesuchte substantielle Entropie-Bilanz in der Form von (371). Wir lesen ab, daß

$$J_{S\,\nu} = \frac{1}{T}\,\left(J_{U\,\nu} - \sum_i \mu_i'\,J_{i\,\nu}\right) \qquad (378)$$

die *Flußdichte der Entropie* ist, und zwar für einen Beobachter, der sich mit der Strömung mitbewegt. Die räumliche Dichte der Entropie-Erzeugung lautet

$$\sigma_S = J_{U\,\nu}\,\partial_\nu\,\frac{1}{T} + \sum_i J_{i\,\nu}\,\left(-\partial_\nu\,\frac{\mu_i'}{T} + \frac{1}{T}\,f_{i\,\nu}\right) + \frac{1}{T}\,\sigma_{\mu\,\nu}\,v_{\nu\,\mu} + \sum_\rho \frac{A_\rho}{T}\,w_\rho. \qquad (379)$$

Die dazu entsprechende explizite Version der Entropie-Bilanz hat die Form (372) mit der Flußdichte

$$j_{S\,\nu} = J_{S\,\nu} + \rho\,s\,v_\nu = J_{S\,\nu} + \frac{1}{T}\,\left(\rho\,u + p\,- \sum_i \mu_i'\,\rho_i\right), \qquad (380)$$

vgl. Abschnitt 5.1 und (365). Mit der Entropie-Bilanz in (377) oder in ihrer expliziten Version können wir jetzt den 2. Hauptsatz der Thermodynamik für kontinuierliche Systeme formulieren:

2. Hauptsatz der Thermodynamik
Die räumliche Dichte der Entropie-Produktion ist nicht negativ: $\sigma_S \geq 0$.

"Flüsse" J_α		"Kräfte" X_α	
diskret	kont.	diskret	kont
J_U	$J_{U\,\nu}$	$\Delta(1/T)$	$\partial_\nu\,(1/T)$
J_V	—	$\Delta(p/T)$	—
J_i	$J_{i\,\nu}$	$\Delta(-\mu_i'/T)$	$\partial_\nu(-\mu_i'/T) + f_{i\,\nu}/T$
—	$\sigma_{\nu\,\mu}$	—	$v_{\mu\,\nu}/T = (\partial_\nu\, v_\mu)/T$
W_ρ	w_ρ	A_ρ/T	A_ρ/T

Tabelle 1: Bilinearform der Entropie-Produktion im diskreten und kontinuierlichen Fall.

Die räumliche Dichte σ_S der Entropie-Produktion in (379) ist eine *Bilinearform* aus Gradienten und Flußdichten. Wenn z.B. ausschließlich ein Temperatur-Gradient auftritt, dann ist

$$\sigma_S = J_{U\,\nu}\,\partial_\nu\,\frac{1}{T} = \boldsymbol{J}_U\,\boldsymbol{\nabla}\,\frac{1}{T}. \tag{381}$$

Wir vergleichen mit der Entropie-Produktion im entsprechenden diskreten Fall, vgl. Abschnitt 2.1:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{irr} = J_U\,\Delta\,\frac{1}{T}. \tag{382}$$

Es entsprechen sich Strom und Flußdichte der inneren Energie sowie Temperatur-Differenz und Temperatur-Gradient. Auch für einige andere der Terme in σ_S in (379) finden wir diskrete Entsprechungen, die in der Tabelle 1 zusammengestellt sind. Diese Zusammenstellung ist nicht ganz konsequent, weil wir für den diskreten Fall keine Einflüsse äußerer Felder ($\sim f_{i\,\nu}$) und auch keine Zähigkeitsterme aufgeführt haben. Außerdem gibt es in der konsequenten kontinuierlichen Formulierung keine Entsprechung zu $J_V\,\Delta(p/T)$. Das liegt wiederum an der Gibbs-Duhem-Relation, denn auch auf der diskreten Seite kann dieser Term nicht auftreten, wenn bereits die Differenzen von T und μ_i' vorgegeben sind.

Allgemein entsprechen sich:

1. J_α:
   (a) **diskret**: Zeitableitungen extensiver Größen, "Ströme".
   (b) **kontinuierlich**: Flußdichten, Zeitableitungen extensiver Größen pro Fläche.

Geometrisch:	Fluß J_α	Kraft X_α
Skalar:	w_ρ	A_ρ/T
Vektoriell:	$J_{U\,\nu}$	$\partial_\nu\,(1/T)$
	$J_{i\,\nu}$	$\partial_\nu(-\mu_i'/T) + f_{i\,\nu}/T$
Tensoriell:	$\sigma_{\nu\,\mu}$	$v_{\mu\,\nu}/T$

Tabelle 2: Geometrische Charaktere von Flüssen und Kräften im kontinuierlichen Fall.

2. X_α:

   (a) **diskret**: Differenzen intensiver Größen. Auch die chemische Affinität A_ρ ist eine mit den stöchiometrischen Koeffizienten gewichtete Differenz chemischer Potentiale, vgl. Abschnitt 2.5.

   (b) **kontinuierlich**: Gradienten intensiver Größen, wobei auch die Kraftdichte als Gradient eines Potentials (pro Masse) darstellbar ist: $f_{i\,\nu} = \partial_\nu\,\psi_i$. Die chemische Affinität bleibt auch im kontinuierlichen Fall eine *Differenz* chemischer Potentiale, weil chemische Reaktionen nach wie vor als Übergänge zwischen diskreten Bindungsformen (Molekülen) beschrieben werden. Eine mögliche kontinuierliche Verallgemeinerung wäre die Beschreibung chemischer Reaktionen als kontinuierliche Prozesse längs der Reaktionslaufzahl ξ_ρ, vgl. Abschnitt 2.5.

Im kontinuierlichen Fall haben die Flüsse J_α und Kräfte X_α außerdem noch verschiedene geometrische Charaktere: es gibt skalare, vektorielle und tensorielle Flüsse und Kräfte wie in Tabelle 2 dargestellt. Daß $v_{\mu\,\nu}$ ein Tensor ist, folgt aus $v_{\mu\,\nu} = \partial_\nu\,v_\mu$, denn die Geschwindigkeit v_μ und der Gradient ∂_ν sind jeweils Vektoren bzw. Vektoroperatoren, und das direkte Produkt von zwei Vektoren ist ein Tensor. Die Aufteilung in skalare, vektorielle und tensorielle J_α und X_α in der Tabelle 2 ist allerdings nicht eindeutig, denn die *Spur* eines Tensors, z.B. $Sp(\sigma) := \sigma_{\mu\,\mu}$ (mit Summationskonvention) ist wieder ein Skalar. Auf diese Vieldeutigkeit werden wir später noch zurückkommen.

Der geometrische Charakter der J_α und X_α hat weitreichende Konsequenzen. In einem isotropen Medien, d.h., in Medien, in denen keine Richtung ausgezeichnet ist, gehen Skalare, Vektoren und Tensoren durch eine räumliche Drehung jeweils wieder in Skalare, Vektoren und Tensoren über. Es findet also keine "Mischung" zwischen ihnen statt. Wenn wir später lineare Relationen zwischen den J_α und X_α formulieren werden (vgl. Kapitel 2), dann werden Skalare, Vektoren und Tensoren jeweils unter sich koppeln. Wir haben damit bereits das sogenannte *Curie'sche Prinzip* aus rein geometrischen Überlegungen begründet.

6.3 Die Wahl unabhängiger Flüsse und Kräfte

Die Flüsse J_α in der Form (379) für die räumliche Dichte der Entropie-Produktion sind nicht unabhängig. Aus der substantiellen Massenbilanz,

$$\rho \frac{db_i}{dt} + \partial_\nu J_{i\nu} = \sigma_i,$$

folgt durch Summation über die Komponenten i

$$\sum_i J_{i\nu} = 0, \tag{383}$$

weil

$$\sum_i b_i = 1 \qquad \text{und} \qquad \sum_i \sigma_i = 0,$$

vgl. Abschnitt 5.2. Wenn wir die gleiche Schreibweise wie im vorhergehenden Abschnitt benutzen, können wir z.B $J_{0\nu}$ aus (383) eliminieren,

$$J_{0\nu} = -\sum_{i>0} J_{i\nu}, \tag{384}$$

so daß

$$\begin{aligned}\sum_i J_{i\nu} \left(-\partial_\nu \frac{\mu_i'}{T} + \frac{1}{T} f_{i\nu}\right) = \\ = \sum_{i>0} J_{i\nu} \left(-\partial_\nu \frac{(\mu_i' - \mu_0')}{T} + \frac{1}{T}(f_{i\nu} - f_{0\nu})\right).\end{aligned} \tag{385}$$

Diese Elimination ist natürlich auch *nicht eindeutig*, so daß es offenbar mehrere äquivalente Schreibweisen für die Entropie-Produktion gibt. Allgemein sind alle eindeutig umkehrbaren Transformationen jeweils der J_α und X_α untereinander möglich, wenn sie die Bilinearform

$$J_\alpha\, X_\alpha \equiv \sum_\alpha J_\alpha\, X_\alpha \tag{386}$$

invariant lassen. Das sind die linearen Transformationen

$$J_\alpha = A_{\alpha\,\beta}\, J'_\beta, \qquad X_\alpha = B_{\alpha\,\gamma}\, X'_\gamma \tag{387}$$

mit der Eigenschaft

$$J_\alpha\, X_\alpha = J_\beta\, A_{\alpha\,\beta}\, B_{\alpha\,\gamma}\, X_\gamma = J'_\alpha\, X'_\alpha,$$

also

$$A_{\alpha\,\beta}\, B_{\alpha\,\gamma} = \delta_{\beta\,\gamma} \tag{388}$$

oder in Matrizenform

$$\tilde{A}\, B = 1, \qquad B = \tilde{A}^{-1}. \tag{389}$$

Daß die Bilinearform der räumlichen Dichte der Entropie-Produktion invariant gegen die Transformationen A sein soll, begründen wir physikalisch. Wäre das nicht der Fall, dann könnten wir durch andere Wahlen von Flüssen und Kräften die Entropie-Produktion ändern und durch geeignete Kopplungen auch negative Entropie-Produktionen erreichen. Die Transformation A in (387) ist nicht mit den bereits zuvor erwähnten Drehungen im Raum gleichzusetzen; sie enthalten die räumlichen Drehungen aber als einen Spezialfall.

Im folgenden führen wir für die Gradienten der intensiven Größen in σ_S eine spezielle Wahl ein, nämlich die der sogenannten *isothermen Gradienten*, die in der Praxis sehr oft benutzt wird. Ausgangspunkt ist die Feststellung, daß der Gradient ∂_μ in $\partial_\nu\,(\mu'_i/T)$ sämtliche Ortsabhängigkeiten erfaßt, also nicht nur die expliziten Ortsabhängigkeiten in $\mu'_i = \mu'_i(\boldsymbol{r})$ und $T = T(\boldsymbol{r})$, sondern auch implizite Ortsabhängigkeiten, indem μ'_i selbst wieder als Funktion von T dargestellt wird. Wir wollen die Schreibweisen der Gradienten jetzt so einrichten, daß nur mehr $\partial_\nu\, T$ und Gradienten $\partial_{\nu,T}$ bei T =konstant auftreten. Letztere Gradienten heißen *isotherm*. Wir schreiben zunächst die freie Enthalpie G in homogenen Systemen als Funktion ihrer natürlichen Variabeln,

$$G = G(T, p, M_0, M_1, \ldots),$$

woraus die Fundamentalrelation

$$\delta G = -S\,\delta T + V\,\delta p + \sum_i \mu_i'\,\delta M_i$$

folgt, so daß

$$\mu_i' = \left(\frac{\partial G}{\partial M_i}\right)_{T,p,M_{j\neq i}} = \mu_i'(T, p, M_0, M_1, \ldots).$$

Da die μ_i' intensiv sind, reduziert sich diese Abhängigkeit sofort auf

$$\mu_i' = \mu_i'(T, p, b_0, b_1, \ldots),$$

so daß

$$\delta\mu_i' = \left(\frac{\partial \mu_i'}{\partial T}\right)_{p,b_i} \delta T + \delta_T\,\mu_i'. \tag{390}$$

Hierin ist

$$\delta_T\,\mu_i' = \left(\frac{\partial \mu_i'}{\partial p}\right)_{T,b_i} \delta p + \sum_j \left(\frac{\partial \mu_i'}{\partial b_j}\right)_{T,p,b_{k\neq j}} \delta b_j \tag{391}$$

die *isotherme Variation* des chemischen Potentials μ_i'. Aus (391) folgt auch

$$\partial_\nu\,\mu_i' = \left(\frac{\partial \mu_i'}{\partial T}\right)_{T,b_i} \partial_\nu\,T + \partial_{\nu,T}\,\mu_i', \tag{392}$$

worin $\partial_{\nu,T}$ analog zu (391) der isotherme Gradient ist, also

$$\partial_{\nu,T}\,\mu_i' = \left(\frac{\partial\mu_i'}{\partial p}\right)_{T,b_i}\partial_\nu p + \sum_j \left(\frac{\partial\mu_i'}{\partial b_j}\right)_{T,p,b_{k\neq j}}\partial_\nu b_j. \tag{393}$$

Aus der Fundamentalrelation für die freie Enthalpie G folgt die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial\mu_i'}{\partial T}\right)_{p,M_j} \equiv \left(\frac{\partial\mu_i'}{\partial T}\right)_{p,b_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial M_i}\right)_{T,p,M_{j\neq i}} =: -s_i. \tag{394}$$

s_i ist die massen-spezifische Entropie der Komponente i. Einsetzen in (392) führt auf

$$\partial_\nu\,\mu_i' = -s_i\,\partial_\nu\,T + \partial_{\nu,T}\,\mu_i'. \tag{395}$$

Umformung:

$$\begin{aligned}
\partial_\nu\left(\frac{\mu_i'}{T}\right) &= \frac{1}{T}\,\partial_\nu\,\mu_i' + \mu_i'\,\partial_\nu\,\frac{1}{T} \\
&= -\frac{s_i}{T}\,\partial_\nu\,T + \frac{1}{T}\,\partial_{\nu,T}\,\mu_i' + \mu_i'\,\partial_\nu\,\frac{1}{T} \\
&= \frac{1}{T}\,\partial_{\nu,T}\,\mu_i' + (\mu_i' + T\,s_i)\,\partial_\nu\,\frac{1}{T} \\
&= \frac{1}{T}\,\partial_{\nu,T}\,\mu_i' + h_i\,\partial_\nu\,\frac{1}{T}.
\end{aligned}$$

Hier ist

$$h_i := \mu_i' + T\,s_i = \left(\frac{\partial H}{\partial M_i}\right)_{T,p,M_{j\neq i}} \tag{396}$$

die massen-spezifische Enthalpie, denn aus $H = U + p\,V = G + T\,S$ folgt

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M_i}\right)_{T,p,M_{j\neq i}} = \mu_i' + T\,s_i.$$

Einsetzen der Umformung in den Ausdruck (379) für die räumliche Dichte der Entropie-Erzeugung ergibt

$$\sigma_S = \left(J_{U\,\nu} - \sum_i h_i\, J_{i\,\nu} \right)\, \partial_\nu \frac{1}{T} + \sum_i J_{i\,\nu} \frac{1}{T}\, (-\partial_{\nu,T}\, \mu_i' + f_{i\,\nu}) + \frac{1}{T}\, \sigma_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu} + \sum_\rho \frac{A_\rho}{T}\, w_\rho. \tag{397}$$

Wenn die Kraftdichten $f_{i\,\nu}$ ein Potential besitzen,

$$f_{i\,\nu} = -\partial_{\nu,T}\, \psi_i,$$

können wir statt (397) auch schreiben

$$\sigma_S = \left(J_{U\,\nu} - \sum_i h_i\, J_{i\,\nu} \right)\, \partial_\nu \frac{1}{T} - \sum_i J_{i\,\nu} \frac{1}{T}\, \partial_{\nu,T}\, \eta_i' + \frac{1}{T}\, \sigma_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu} + \sum_\rho \frac{A_\rho}{T}\, w_\rho, \tag{398}$$

worin $\eta_i' := \mu_i' + \psi_i$ ein "erweitertes" Potential ist, z.B. das elektrochemische Potential, wenn ψ_i ein elektrisches Potential ist.

6.4 Aufteilung in Skalare, Vektoren und Tensoren

Wir kommen jetzt auf die Bemerkung im Abschnitt 6.2 zurück, daß die Aufteilung der Flüsse und Kräfte in Skalare, Vektoren und Tensoren nicht eindeutig ist, weil die Tensoren $\sigma_{\mu\,\nu}$ und $v_{\nu\,\mu}$ mit ihrer Spur $\sigma_{\mu\,\mu}$ bzw. $v_{\mu\,\mu}$ noch skalare Anteile enthalten. Wir teilen die tensoriellen Größen deshalb in spurfreie Tensoren und Skalare auf:

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu\,\nu} &= \sigma^{(0)}\, \delta_{\mu\,\nu} + \sigma'_{\mu\,\nu}, \qquad \sigma'_{\mu\,\mu} = 0, \\ v_{\nu\,\mu} = \partial_\mu\, v_\nu &= v^{(0)}\, \delta_{\mu\,\nu} + v'_{\nu\,\mu}, \qquad v'_{\mu\,\mu} = 0. \end{aligned} \tag{399}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu\,\mu} = \sigma^{(0)}\, \delta_{\mu\,\mu} = 3\, \sigma^{(0)}, \qquad &\Rightarrow \qquad \sigma^{(0)} = \frac{1}{3}\, \sigma_{\mu\,\mu}, \\ v_{\mu\,\mu} = v^{(0)}\, \delta_{\mu\,\mu} = 3\, v^{(0)}, \qquad &\Rightarrow \qquad v^{(0)} = \frac{1}{3}\, v_{\mu\,\mu} = \frac{1}{3}\, \partial_\mu\, v_\mu = \frac{1}{3}\, \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{v}. \end{aligned} \tag{400}$$

Damit wird

$$\begin{aligned}\sigma_{\mu\nu}\, v_{\nu\mu} &= \left(\sigma^{(0)}\,\delta_{\mu\nu} + \sigma'_{\mu\nu}\right)\,\left(v^{(0)}\,\delta_{\mu\nu} + v'_{\nu\mu}\right)\\ &= \sigma^{(0)}\,v^{(0)}\,\delta_{\mu\nu}\,\delta_{\mu\nu} + \sigma'_{\mu\nu}\,v'_{\nu\mu}\\ &= \frac{1}{3}\,\sigma_{\mu\mu}\,v_{\nu\nu} + \sigma'_{\mu\nu}\,v'_{\nu\mu},\end{aligned} \tag{401}$$

worin wir die Beziehungen

$$\delta_{\mu\nu}\,\delta_{\mu\nu} = 3, \qquad \delta_{\mu\nu}\,\sigma'_{\mu\nu} = \sigma'_{\mu\mu} = 0,$$

entsprechend für $v_{\mu\nu}$, und (400) verwendet haben. Wir spalten $v'_{\mu\nu}$ in seinen symmetrischen und antisymmetrischen Anteil auf:

$$v'_{\mu\nu} = \underbrace{(v'_{\mu\nu} + v'_{\nu\mu})/2}_{=:v'^{(s)}_{\mu\nu}} + \underbrace{(v'_{\mu\nu} - v'_{\nu\mu})/2}_{=:v'^{(a)}_{\mu\nu}} = v'^{(s)}_{\mu\nu} + v'^{(a)}_{\mu\nu},$$

mit

$$v'^{(s)}_{\mu\nu} = v'^{(s)}_{\nu\mu}, \qquad v'^{(a)}_{\mu\nu} - v'^{(a)}_{\nu\mu}.$$

Nun ist

$$\sigma'_{\mu\nu}\,v_{\nu\mu} = \sigma'_{\mu\nu}\,v'^{(s)}_{\nu\mu} + \sigma'_{\mu\nu}\,v'^{(a)}_{\nu\mu}.$$

Unter Verwendung der Symmetrie von $\sigma_{\mu\nu}$, also $\sigma_{\mu\nu} = \sigma_{\nu\mu}$, vgl. Abschnitt 5.5, und damit auch $\sigma'_{\mu\nu} = \sigma'_{\nu\mu}$, vgl. (399), und der Antisymmetrie von $v'^{(a)}_{\mu\nu}$ wird

$$\sigma'_{\mu\nu}\,v'^{(a)}_{\nu\mu} = \sigma'_{\nu\mu}\,v'^{(a)}_{\mu\nu} = -\sigma'_{\mu\nu}\,v'^{(a)}_{\nu\mu},$$

also

$$\sigma'_{\mu\nu}\,v'^{(a)}_{\nu\mu} = 0,$$

und damit

$$\sigma'_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu} = \sigma'_{\mu\,\nu}\, v'^{(s)}_{\nu\,\mu}.$$

Der Zähigkeitsanteil an der räumlichen Dichte der Entropie-Erzeugung in (398) lautet also

$$\frac{1}{T}\,\sigma_{\mu\,\nu}\, v_{\mu\,\nu} = \frac{1}{3\,T}\sigma_{\mu\,\mu}\, v_{\nu\,\nu} + \frac{1}{T}\,\sigma'_{\mu\,\nu}\, v'^{(s)}_{\nu\,\mu}. \tag{402}$$

Wie wir bereits in (400) gezeigt haben, ist

$$v_{\mu\,\mu} = 3\, v^{(0)} = \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{v},$$

also unter Verwendung der substantiellen Version der Kontinuitätsgleichung für die Gesamtmasse, vgl. Abschnitt 5.1, auch

$$v_{\mu\,\mu} = \boldsymbol{\nabla}\, \boldsymbol{v} = -\frac{1}{\rho}\,\frac{d\rho}{dt} = \rho\,\frac{d\omega}{dt},$$

worin ω das spezifische Volumen ist. Folglich beschreibt der Term $\sigma_{\mu\,\mu}\, v_{\nu\,\nu}/(3\,T)$ in der Entropie-Erzeugung *Volumen-Viskosität*, zum Unterschied zur *Scher-Viskosität* im Term $\sigma'_{\mu\,\nu}\, v'^{(s)}_{\nu\,\mu}/T$, in dem ja gerade $v'^{(s)}_{\mu\,\mu} = 0$. Im Beitrag der Scher-Viskosität zur Entropie-Erzeugung tritt nur der symmetrische Anteil $v'^{(s)}_{\nu\,\mu}$ des Gradientenfeldes der Geschwindigkeit auf. Natürlich können im Geschwindigkeitsfeld $v_{\nu\,\mu} = \partial_\mu\, v_\nu$ auch beliebige unsymmetrische $v_{\nu\,\mu}$ auftreten, die allerdings keinen Einfluß auf die Entropie-Erzeugung besitzen. Wir zeigen jetzt, daß die asymmetrischen Anteile von $v_{\nu\,\mu}$ konsequenterweise auch nicht als verallgemeinerte thermodynamische Kräfte X_α im Sinne der Tabellen 1 bzw. 2 auftreten können. Ausgangspunkt für diesen Nachweis ist die Forderung, daß bei einer starren Rotation des Systems mit der Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}$ und dem Geschwindigkeitsfeld

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r} \qquad \text{bzw.} \qquad v_\nu = \epsilon_{\nu\,\lambda\,\mu}\, \omega_\lambda\, x_\mu \tag{403}$$

keine Ursachen, d.h., keine thermodynamischen Kräfte für Zähigkeitsphänomene auftreten. Als eine solche Kraft könnte zunächst einmal jede beliebige Linearkombination $A_{\nu\,\mu}\, v_{\nu\,\mu}$ auftreten. Die obige Forderung besagt nun, daß $A_{\nu\,\mu}\, v_{\nu\,\mu} = 0$ für das Geschwindigkeitsfeld aus (403). Zunächst berechnen wir aus (403)

Geometrisch:	Fluß J_α	Kraft X_α
Skalar:	$\sigma^{(0)} = \sigma_{\mu\,\mu}/3$	$v_{\mu\,\mu}/T = \partial_\mu\, v_\mu/T$
	w_ρ	A_ρ/T
Vektoriell:	$J_{U\,\nu} - \sum_i h_i\, J_{i\,\nu}$	$\partial_\nu\,(1/T)$
	$J_{i\,\nu}$	$-(\partial_{\nu,T}(\eta_i - \eta_0))/T$
Tensoriell:	$\sigma'_{\nu\,\mu}$	$v'^{(s)}_{\mu\,\nu}/T$

Tabelle 3: Mögliche Wahl unabhängiger Flüsse und Kräfte und ihre geometrische Charakterisierung.

$$v_{\nu\,\mu} = \partial_\mu\, v_\nu = \epsilon_{\nu\,\lambda\,\mu}\,\omega_\lambda,$$

also

$$A_{\nu\,\mu}\, v_{\nu\,\mu} = A_{\nu\,\mu}\,\epsilon_{\nu\,\lambda\,\mu}\,\omega_\lambda = 0$$

für beliebige ω_λ. Daraus folgt

$$A_{\nu\,\mu}\,\epsilon_{\nu\,\lambda\,\mu} = 0.$$

Da $\epsilon_{\nu\,\lambda\,\mu}$ in allen Indizes, insbesondere in ν und μ antisymmetrisch ist, folgt daraus weiter, daß $A_{\nu\,\mu}$ nur symmetrische Anteile haben kann. Damit ist der Nachweis geführt.

Abschließend geben wir jetzt in der Tabelle 3 noch eine mögliche Wahl unabhängiger thermodynamischer Kräfte und Flüsse und ihre geometrische Charakterisierung an. Dabei verwenden wir die Darstellung mit isothermen Gradienten aus dem vorhergehenden Abschnitt und setzen voraus, daß die Kraftdichten $f_{i\,\mu}$ ein Potential ψ_i besitzen, so daß

$$f_{i\,\mu} = -\partial_\mu\,\psi_i, \qquad \partial_{\mu,T}\,\mu'_i + f_{i\,\mu} = -\partial_\mu\,\eta_i.$$

7 Lineare Theorie

In diesem Kapitel greifen wir auf Diskussionen im Kapitel 2 zurück. Wenn die verallgemeinerten thermodynamischen Kräfte X_α das System hinreichend wenig aus seinem thermodynamischen Gleichgewicht entfernen, erwarten wir einen linearen Zusammenhang zwischen den Kräften X_α als Ursachen und den von ihnen hervorgerufenen Flüssen J_α als Wirkungen, oder umgekehrt. Diese sogenannten *phänomenologischen linearen Relationen* können wir uns als Beginn einer Taylor-Entwicklung der Flüsse J_α nach den Kräften X_α vorstellen, die wir nach den linearen Termen abbrechen. Weil $X_\alpha = 0$ für alle α auch $J_\alpha = 0$ für alle α impliziert (bzw. umgekehrt), tritt in der Taylor-Entwicklung kein Term der Ordnung 0 auf. Allerdings setzen wir bei dieser Überlegung voraus, daß die Flüsse J_α in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts überhaupt analytisch von den Kräften X_α abhängen.

Die phänomenologischen linearen Relationen besitzen eine fundamentale Symmetrie, die sogenannten *Onsager'schen Reziprozitätsrelationen*, deren Begründung aus der mikroskopischen Theorie hergeleitet werden muß. Sie führen außerdem auf die *phänomenologischen Differentialgleichung*, die eine wichtige Rolle bei den Anwendungen der irreversiblen Thermodynamik spielen. Dieses sind partielle Differentialgleichungen für thermodynamische Zustandsgrößen in kontinuierlichen Systemen. Im Abschnitt 5.4 hatten wir bereits einen speziellen Fall der phänomenologischen Differentialgleichungen vorweggenommen, nämlich die Navier-Stokes-Gleichungen. In diesem Kapitel werden wir den konsequenten Weg zu ihrer allgemeinen Formulierung kennenlernen.

7.1 Die phänomenologischen linearen Relationen, Curie'sches Prinzip

Wir ändern die Schreibweise der verallgemeinerten thermodynamischen Flüsse J_α und Kräfte X_α in $J^{(\alpha)}$ bzw. $X^{(\alpha)}$ ab, weil die unteren Indizes im folgenden wieder die Bedeutung von kartesischen Komponenten von Vektoren und Tensoren erhalten sollen. Die in der Einleitung zu diesem Kapitel genannten phänomenologischen linearen Relationen hätten dann allgemein die Form

$$J^{(\alpha)} = \sum_\beta L^{(\alpha\,\beta)}\, X^{(\beta)}. \tag{404}$$

Die $L^{(\alpha\,\beta)}$ heißen die phänomenologischen linearen Koeffizienten. Wir können das lineare Schema (404) reduzieren, wenn das thermodynamische System Symmetrien

Geometrisch:	Fluß	Kraft
Skalar:	$J^{(\alpha)}$	$X^{(\alpha)}$
Vektoriell:	$J^{(\alpha)}_{\mu}$	$X^{(\alpha)}_{\mu}$
Tensoriell:	$J^{(\alpha)}_{\mu\,\nu}$	$X^{(\alpha)}_{\mu\,\nu}$

Tabelle 4: Bezeichnung der skalaren, vektoriellen und tensoriellen Flüsse und Kräfte.

Geometrisch:	α		Fluß		Kraft
Skalar:	0	$J^{(0)}:$	$\sigma^{(0)} = \sigma_{\mu\,\mu}/3$	$X^{(0)}:$	$v_{\mu\,\mu}/T = \partial_{\mu}\, v_{\mu}/T$
	1	$J^{(1)}:$	w_{ρ}	$X^{(1)}:$	A_{ρ}/T
Vektoriell:	2	$J^{(2)}_{\mu}:$	$J_{U\,\nu} - \sum_i h_i\, J_{i\,\nu}$	$X^{(2)}_{\mu}:$	$\partial_{\nu}\,(1/T)$
	3	$J^{(3)}_{\mu}:$	$J_{i\,\nu}$	$X^{(3)}_{\mu}:$	$-(\partial_{\nu,T}(\eta_i - \eta_0))/T$
Tensoriell:	4	$J^{(4)}_{\mu\,\nu}:$	$\sigma'_{\nu\,\mu}$	$X^{(4)}_{\mu\,\nu}:$	$v'^{(s)}_{\mu\,\nu}/T$

Tabelle 5: Mögliche Wahl unabhängiger Flüsse und Kräfte und ihre geometrische Charakterisierung.

besitzt. Ein besonders wichtiger Fall einer solchen Symmetrie ist die *räumliche Isotropie*. In räumlich isotropen Systemen können immer nur Flüsse $J^{(\alpha)}$ und Kräfte $X^{(\alpha)}$ vom gleichen geometrischen Typ, also Skalare, Vektoren oder Tensoren, linear verknüpft sein. Wir wählen im folgenden die in der Tabelle 4 angegegebene Schreibweise für die skalaren, vektoriellen und tensoriellen Flüsse und Kräfte. Die oberen Indizes α, β zählen die Flüsse und Kräfte jeweils vom gleichen geometrischen Typ, vgl. z.B. Tabelle 5.

Wir formulieren jetzt das lineare Schema (404) unter Berücksichtigung des geometrischen Typs der Flüsse und Kräfte wie folgt:

$$\begin{aligned}
J^{(\alpha)} &= \sum_{\beta} \left(L^{(\alpha\,\beta)}_{ss}\, X^{(\beta)} + L^{(\alpha\,\beta)}_{sv,\kappa}\, X^{(\beta)}_{\kappa} + L^{(\alpha\,\beta)}_{st,\kappa\,\lambda}\, X^{(\beta)}_{\kappa\,\lambda} \right), \\
J^{(\alpha)}_{\mu} &= \sum_{\beta} \left(L^{(\alpha\,\beta)}_{vs,\mu}\, X^{(\beta)} + L^{(\alpha\,\beta)}_{vv,\mu\,\kappa}\, X^{(\beta)}_{\kappa} + L^{(\alpha\,\beta)}_{vt,\mu\,\kappa\,\lambda}\, X^{(\beta)}_{\kappa\,\lambda} \right), \\
J^{(\alpha)}_{\mu\,\nu} &= \sum_{\beta} \left(L^{(\alpha\,\beta)}_{ts,\mu\,\nu}\, X^{(\beta)} + L^{(\alpha\,\beta)}_{tv,\mu\,\nu\,\kappa}\, X^{(\beta)}_{\kappa} + L^{(\alpha\,\beta)}_{tt,\mu\,\nu\,\kappa\,\lambda}\, X^{(\beta)}_{\kappa\,\lambda} \right). \qquad (405)
\end{aligned}$$

Die Indizes s, t, v an den Koeffizienten L bedeutet skalar, vektoriell, tensoriell und geben an, welche geometrische Typen von Flüssen und Kräften durch den jeweiligen Koeffizienten gekoppelt werden. Unsere obige Behauptung, daß in räumlich isotropen Systemen immer nur gleiche geometrische Typen von Flüssen und Kräften linear gekoppelt sein können, drückt sich jetzt dadurch aus, daß im Schema (405) nur die

Koeffizienten mit den Indexpaaren ss, vv, tt nicht verschwinden. Wir zeigen das am Beispiel des Paares sv:

$$J^{(\alpha)} = \sum_{\beta} L^{(\alpha\,\beta)}_{sv,\mu}\, X^{(\beta)}_{\mu}. \tag{406}$$

Bei einer räumlichen Drehung transformieren sich Vektoren gemäß

$$X_\mu = U_{\mu\,\kappa}\, X'_\kappa,$$

worin $U_{\mu\,\kappa}$ eine orthogonale Matrix ist:

$$U_{\mu\,\kappa}\, U_{\mu\,\lambda} = \delta_{\kappa\,\lambda}, \qquad U_{\kappa\,\mu}\, U_{\lambda\,\mu} = \delta_{\kappa\,\lambda}$$

oder in Matrizenform

$$\tilde{U}\, U = \mathbf{1}, \qquad U\, \tilde{U} = \mathbf{1}.$$

$\mathbf{1}$ bedeutet die Einheitsmatrix, $\tilde{U}$ die Transponierte von U. Skalare ändern sich unter orthogonalen Transformationen nicht; für den skalaren Fluß gilt also $J^{(\alpha)} = J'^{(\alpha)}$. Die lineare Relation (406) geht unter einer orthogonalen Transformation somit in

$$J'^{(\alpha)} = \sum_{\beta} L^{(\alpha\,\beta)}_{sv,\mu}\, U_{\mu\,\kappa}\, X'^{(\beta)}_{\kappa} \tag{407}$$

über. Die räumliche Isotropie besagt nun, daß die transformierten Flüsse und Kräfte J', X' über dieselbe lineare Relation verknüpft sind wie J, X. Durch Vergleich von (406) und (407) folgt also

$$L^{(\alpha\,\beta)}_{sv,\mu}\, U_{\mu\,\kappa} = L^{(\alpha\,\beta)}_{sv,\kappa}. \tag{408}$$

Diese Gleichung besagt, daß sich der Vektor mit den μ-Komponenten $L^{(\alpha\,\beta)}_{sv,\mu}$ unter einer räumlichen Drehung nicht ändert. Das kann aber nur der Nullvektor sein, also $L^{(\alpha\,\beta)}_{sv,\mu} = 0$. Auf ähnliche Weise zeigt man, daß auch die übrigen linearen Koeffizienten $L^{(\alpha\,\beta)}$ mit ungleichen Indizes s, v, t verschwinden. Damit können wir unser lineares Schema (405) reduzieren auf

$$\begin{aligned} J^{(\alpha)} &= \sum_{\beta} L^{(\alpha\,\beta)}\, X^{(\beta)}, \\ J^{(\alpha)}_{\mu} &= \sum_{\beta} L^{(\alpha\,\beta)}_{\mu\,\kappa}\, X^{(\beta)}_{\kappa}, \\ J^{(\alpha)}_{\mu\,\nu} &= \sum_{\beta} L^{(\alpha\,\beta)}_{\mu\,\nu\,\kappa\,\lambda}\, X^{(\beta)}_{\kappa\,\lambda}. \end{aligned} \tag{409}$$

Hier haben wir jetzt die Indizes s, v, t ganz weggelassen, weil durch die Indizierung mit den kartesischen Indizes $\mu, \nu, \kappa, \lambda$ klar ist, was für Flüsse und Kräfte durch den jeweiligen Koeffizienten gekoppelt werden. Daß in räumlich isotropen Systemen jeweils nur skalare, vektorielle und tensorielle Flüsse und Kräfte miteinander gekoppelt sind, nennt man auch das *Curie'sche Prinzip*.

Die Reduktion in räumlich isotropen Systemen geht noch über (409) hinaus. Wenn wir die vektorielle lineare Relation

$$J^{(\alpha)}_{\mu} = \sum_{\beta} L^{(\alpha\,\beta)}_{\mu\,\kappa}\, X^{(\beta)}_{\kappa} \tag{410}$$

einer orthogonalen Transformation $U_{\mu\,\lambda}$ unterwerfen, lautet das Ergebnis

$$U_{\mu\,\lambda}\, J'^{(\alpha)}_{\lambda} = \sum_{\beta} L^{(\alpha\,\beta)}_{\mu\,\kappa}\, U_{\kappa\,\rho}\, X'^{(\beta)}_{\rho}. \tag{411}$$

Wir multiplizieren auf beiden Seiten mit $U_{\mu\,\sigma}$ (einschließlich Summationskonvention) und erhalten unter Benutzung der Orthogonalitätsrelation

$$J'^{(\alpha)}_{\sigma} = \sum_{\beta} U_{\mu\,\sigma}\, L^{(\alpha\,\beta)}_{\mu\,\kappa}\, U_{\kappa\,\rho}\, X'^{(\beta)}_{\rho}. \tag{412}$$

Die räumliche Isotropie besagt nun, daß

$$U_{\mu\,\sigma}\, L^{(\alpha\,\beta)}_{\mu\,\kappa}\, U_{\kappa\,\rho} = L^{(\alpha\,\beta)}_{\sigma\,\rho}, \tag{413}$$

in Matrizenform

$$\tilde{U}\, L\, U = L. \tag{414}$$

Wir setzen an $L = \ell\,\mathbf{1} + K$, wo ℓ ein Skalar ist, und finden

$$\tilde{U}\,K\,U = 0 \qquad \Rightarrow \qquad K = 0 \qquad \Rightarrow \qquad L = \ell\,\mathbf{1} \tag{415}$$

bzw.

$$L^{(\alpha\,\beta)}_{\mu\,\kappa} = \delta_{\mu\,\kappa}\,L^{(\alpha\,\beta)}_{v} \tag{416}$$

mit $L^{(\alpha\,\beta)}_{v} := \ell$. Ebenso läßt sich zeigen, daß

$$L^{(\alpha\,\beta)}_{\mu\,\nu\,\kappa\,\lambda} = \delta_{\mu\,\kappa}\,\delta_{\nu\,\lambda}\,L^{(\alpha\,\beta)}_{t}. \tag{417}$$

Damit reduziert sich das lineare Schema (409) in räumlich isotropen Systemen nochmals, nämlich auf

$$\begin{aligned}
J^{(\alpha)} &= \sum_{\beta} L^{(\alpha\,\beta)}_{s}\,X^{(\beta)}, \\
J^{(\alpha)}_{\mu} &= \sum_{\beta} L^{(\alpha\,\beta)}_{v}\,X^{(\beta)}_{\mu}, \\
J^{(\alpha)}_{\mu\,\nu} &= \sum_{\beta} L^{(\alpha\,\beta)}_{t}\,X^{(\beta)}_{\mu\,\nu}.
\end{aligned} \tag{418}$$

Wir schreiben diese formalen linearen Relationen für die Flüsse und Kräfte in der Tabelle 5 im einzelnen aus:

$$\begin{aligned}
\sigma^{(0)} &= L^{(0\,0)}\,\frac{1}{T}\,v_{\mu\,\mu} + \sum_{\rho} L^{(0\,1)}_{\rho}\,\frac{A_{\rho}}{T}, \\
w_{\rho} &= L^{(1\,0)}_{\rho}\,\frac{1}{T}\,v_{\mu\,\mu} + \sum_{\rho'} L^{(1\,1)}_{\rho\,\rho'}\,\frac{A_{\rho'}}{T}, \\
J'_{U\,\nu} &= L_{U\,U}\,\partial_{\nu}\,\frac{1}{T} - \sum_{j} L_{U\,j}\,\frac{1}{T}\,\partial_{\nu,T}\,(\eta_j - \eta_0), \\
J_{i\,\nu} &= L_{i\,U}\,\partial_{\nu}\,\frac{1}{T} - \sum_{j} L_{i\,j}\,\frac{1}{T}\,\partial_{\nu,T}\,(\eta_j - \eta_0), \\
\sigma'_{\mu\,\nu} &= \Lambda\,\frac{1}{T}\,v'^{(s)}_{\mu\,\nu}.
\end{aligned} \tag{419}$$

Hier ist

$$J'_{U\,\nu} := J_{U\,\nu} - \sum_i h_i\, J_{i\,\nu}.$$

Außerdem haben wir die Bezeichnung der linearen Koeffizienten zum Teil verändert bzw. vereinfacht. Es ist

$$\begin{aligned} v'^{(s)}_{\mu\,\nu} &= \frac{1}{2}\left(v'_{\mu\,\nu} + v'_{\nu\,\mu}\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(v_{\mu\,\nu} + v_{\nu\,\mu} - 2\,v^{(0)}\,\delta_{\mu\,\nu}\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(\partial_\nu\, v_\mu + \partial_\mu\, v_\nu - \frac{2}{3}\,\partial_\lambda\, v_\lambda \delta_{\mu\,\nu}\right), \end{aligned}$$

vgl. Abschnitt 6.4. Damit erhält die tensorielle lineare Relation in (419) die Form, die wir bereits im Abschnitt 5.4 vorweggenommen hatten, nämlich

$$\sigma'_{\mu\,\nu} = \eta\,\left(\partial_\nu\, v_\mu + \partial_\mu\, v_\nu - \frac{2}{3}\,\partial_\lambda\, v_\lambda \delta_{\mu\,\nu}\right), \tag{420}$$

worin der Zähigkeitskoeffizient η in der Bezeichnungsweise dieses Abschnitts gegeben ist durch $\eta = \Lambda/(2\,T)$. Ebenso lesen wir aus der ersten Zeile der linearen Relationen (419) die im Abschnitt 5.4 vorweggenommene skalare Relation

$$\sigma^{(0)} = \zeta\, v_{\mu\,\mu} \tag{421}$$

mit $\zeta = L^{(0\,0)}/T$ ab.

Auch im Ausdruck für die Entropie-Erzeugung treten in der Bilinearform jeweils nur Flüsse und Kräfte des gleichen geometrischen Typs als Faktoren auf. Wir verwenden die Darstellung aus dem Abschnitt 6.3,

$$\sigma_S = \left(J_{U\,\nu} - \sum_i h_i\, J_{i\,\nu}\right)\,\partial_\nu\,\frac{1}{T} + \sum_i J_{i\,\nu}\,\frac{1}{T}\,\left(-\partial_{\nu,T}\,(\eta_i - \eta_0)\right) + \frac{1}{T}\,\sigma_{\mu\,\nu}\,v_{\nu\,\mu} + \sum_\rho \frac{A_\rho}{T}\,w_\rho, \tag{422}$$

und setzen die Zerlegung des Terms $\sigma_{\mu\,\nu}\,v_{\nu\,\mu}$ in seinen skalaren und spurfreien tensoriellen Teil aus dem Abschnitt 6.4 ein. Das Ergebnis lautet

$$\begin{aligned}\sigma_S &= \frac{1}{3\,T}\,\sigma_{\mu\,\mu}\,v_{\nu\,\nu} + \sum_\rho \frac{A_\rho}{T}\,w_\rho \qquad \text{(skalar)} \\ &+ \left(J_{U\,\nu} - \sum_i h_i\,J_{i\,\nu}\right)\,\partial_\nu\,\frac{1}{T} + \sum_i J_{i\,\nu}\,\frac{1}{T}\,\left(-\partial_{\nu,T}\,(\eta_i - \eta_0)\right) \qquad \text{(vektoriell)} \\ &+ \frac{1}{T}\,\sigma'_{\mu\,\nu}\,v'^{(s)}_{\nu\,\mu} \qquad \text{(tensoriell).}\end{aligned} \tag{423}$$

Die Tatsache, daß jeweils nur gleiche geometrische Typen von Flüssen und Kräften als Faktoren in der Bilinearform auftreten, macht die Entropie-Erzeugung σ_S zu einem Skalar, der invariant gegen räumliche Drehungen des Systems ist, übrigens auch schon für nicht notwendig räumlich isotrope Systeme.

7.2 Die Onsager'schen Reziprozitätsrelationen

Die Flüsse und Kräfte in der Entropie-Erzeugung σ_S in (423) haben ein unterschiedliches Verhalten gegen die *Zeitumkehr* $T : t \to -t$. Im allgemeinen verhalten sich physikalische Größen A unter Zeitumkehr gerade (g) oder ungerade (u):

$$T\,A = \epsilon_A\,A, \qquad \epsilon_A = \begin{cases} +1 & \text{gerade} \quad \text{(g)} \\ -1 & \text{ungerade} \quad \text{(u)} \end{cases} \tag{424}$$

Wir untersuchen jetzt das $T-$Verhalten der Flüsse $J^{(\alpha)}$ und Kräfte $X^{(\alpha)}$ in der Entropie-Erzeugung. Ausgangspunkt ist die Feststellung, daß die thermodynamischen Variabeln wie Temperatur T, Druck p, Kraftdichten $\boldsymbol{f}_i$, Energie, Enthalpie usw., Potentiale μ_i, ψ_i bzw. η_i, Affinität A_ρ sich zeitlich gerade verhalten. Ihre Gradienten, die in den Kräften $X^{(\alpha)}$ auftreten, verhalten sich dann auch gerade. Die dazu gehören Flüsse sind Zeitableitungen zeitlich gerader Variabeln und verhalten sich somit ungerade. Anders verhält es sich bei den Zähigkeitstermen. Hier sind die Kräfte Geschwindigkeitsgradienten $v_{\mu\,\mu}$ bzw. $v'^{(s)}_{\mu\,\nu}$, die sich unter Zeitumkehr ungerade verhalten. Die dazu gehörenden Flüsse sind Impulsflüsse, also Impulse pro Zeit wie z.B. der Druck und verhalten sich gerade. Die Tabelle 6 gibt eine vollständige Auflistung. In der Entropie-Erzeugung

$$\sigma_S = \sum_\alpha J^{(\alpha)}\,X^{(\alpha)} \tag{425}$$

Geometrisch:	Fluß	T	Kraft	T
Skalar:	$\sigma^{(0)} = \sigma_{\mu\,\mu}/3$	g	$v_{\mu\,\mu}/T = \partial_\mu\, v_\mu/T$	u
	w_ρ	u	A_ρ/T	g
Vektoriell:	$J_{U\,\nu} - \sum_i h_i\, J_{i\,\nu}$	u	$\partial_\nu\,(1/T)$	g
	$J_{i\,\nu}$	u	$-(\partial_{\nu,T}(\eta_i - \eta_0))/T$	g
Tensoriell:	$\sigma'_{\nu\,\mu}$	g	$v'^{(s)}_{\mu\,\nu}/T$	u

Tabelle 6: Verhalten von Flüssen und Kräften unter Zeitumkehr.

werden also jeweils Paare vom Typ g und u multipliziert, d.h., σ_S verhält sich zeitlich ungerade,

$$T\,\sigma_S = -\sigma_S,$$

wie man das von einer Erzeugungsrate bzw. Erzeugungsgeschwindigkeit auch erwarten würde. Die formale Konsequenz wäre, daß sich bei Zeitumkehr die Entropie erniedrigt, im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. An dieser Stelle wird nochmals deutlich, daß der zweite Hauptsatz die Zeitumkehr realer Abläufe verbietet. Im Gegensatz zur Mechanik, Elektrodynamik und Quantentheorie, die sämtlich zeitumkehr-invariant sind, ist die Thermodynamik eine irreversible Theorie.

Wir formulieren die phänomenologischen linearen Relationen jetzt als

$$J^{(\alpha)} = \sum_\beta L^{(\alpha\,\beta)}\, X^{(\beta)}. \tag{426}$$

Dabei werden keine Symmetrien vorausgesetzt, die die phänomenologischen Koeffizienten reduzieren wie z.B. das Curie'sche Prinzip. Je nach Zählung von α und β könnten die $J^{(\alpha)}$ und $X^{(\alpha)}$ auch vektoriellen oder tensoriellen Charakter haben. Dann bedeuten die Koeffizienten $L^{(\alpha\,\beta)}$ entsprechend Matrizen. Eine andere Möglichkeit der Zählung bestände darin, daß die α und β auch die kartesischen Indizes durchzählen sollen.

Die linearen Relationen (426) sind als *lokale* Relationen jeweils am Ort $\boldsymbol{r}$ der Flüsse und Kräfte zu interpretieren. Sie zeigen im allgemeinen kein einfaches Verhalten unter Zeitumkehr. Die Kopplung eines Flusses $J^{(\alpha)}$ an seine zugehörige (konjugierte) Kraft $X^{(\alpha)}$ ist allerdings irreversibel: unter Zeitumkehr verhalten sich die beiden Seiten von (426) gerade und ungerade, d.h., die phänomenologischen linearen Relationen beschreiben dann irreversible Prozesse. Das trifft z.B. auch noch für die Kopplungen der vektoriellen $J^{(\alpha)}$ und $X^{(\alpha)}$ zu, vgl. Tabelle 6.

Die *Onsager'schen Reziprozitätsrelationen* besagen nun, daß

$$L^{(\alpha\,\beta)}(\boldsymbol{B},\boldsymbol{\omega}) = \epsilon_\alpha\,\epsilon_\beta\,L^{(\beta\,\alpha)}(-\boldsymbol{B},-\boldsymbol{\omega}). \tag{427}$$

Hier charakterisieren die ϵ_α das Zeitverhalten der thermodynamischen Variabeln mit den konjugierten Flüssen $J^{(\alpha)}$ und $X^{(\alpha)}$. Die Kopplung zwischen $J^{(\alpha)}$ und $X^{(\beta)}$ mit gleichem Zeitverhalten, $\epsilon_\alpha = \epsilon_\beta$, ist also symmetrisch. $\boldsymbol{B}$ bezeichnet eine externe magnetische Flußdichte, der das thermodynamische System ausgesetzt sein kann, und $\boldsymbol{\omega}$ eine Winkelgeschwindigkeit, mit der das System möglicherweise rotiert wird.

Die Onsager'schen Reziprozitätsrelationen sind wie die linearen Relationen (426) als lokale Relationen jeweils am Ort $\boldsymbol{r}$ der Flüsse und Kräfte zu lesen. Ihre Herleitung stützt sich auf die mikroskopische Dynamik des Systems. Wir werden sie später in diesem Zusammenhang darstellen.

Die Onsager'schen Reziprozitätsrelationen reduzieren insbesondere die Koeffizienten im linearen Kopplungsschema (419) im vorangegangenen Abschnitt. Unter Einbeziehung der Schreibweisen, die wir dort eingeführt haben, lautet das Schema dann:

$$\begin{aligned}
\sigma^{(0)} &= \zeta\,v_{\mu\,\mu} + \sum_\rho L_\rho^{(0\,1)}\,\frac{A_\rho}{T},\\
w_\rho &= -L_\rho^{(0\,1)}\,\frac{1}{T}\,v_{\mu\,\mu} + \sum_{\rho'} L_{\rho\,\rho'}^{(1\,1)}\,\frac{A_{\rho'}}{T},\\
J'_{U\,\nu} &= L_{U\,U}\,\partial_\nu\,\frac{1}{T} - \sum_j L_{U\,j}\,\frac{1}{T}\,\partial_{\nu,T}\,(\eta_j - \eta_0),\\
J_{i\,\nu} &= L_{U\,i}\,\partial_\nu\,\frac{1}{T} - \sum_j L_{i\,j}\,\frac{1}{T}\,\partial_{\nu,T}\,(\eta_j - \eta_0),\\
\sigma'_{\mu\,\nu} &= \eta\,\left(\partial_\nu\,v_\mu + \partial_\mu\,v_\nu - \frac{2}{3}\,\partial_\lambda\,v_\lambda\delta_{\mu\,\nu}\right)
\end{aligned} \tag{428}$$

mit

$$L_{\rho\,\rho'}^{(1\,1)} = L_{\rho'\,\rho}^{(1\,1)}, \qquad L_{i\,j} = L_{j\,i}.$$

Im Term

$$\sigma^{(0)} = \sum_\rho L_\rho^{(0\,1)}\,\frac{A_\rho}{T}$$

haben wir übrigens ein Beispiel für $\epsilon_\alpha \, \epsilon_\beta = -1$, weil sich beide Seiten unter Zeitumkehr gerade verhalten. Der Normalfall in den phänomenologischen linearen Relationen ist ja, daß sich Flüsse und Kräfte unter Zeitumkehr jeweils entgegengesetzt verhalten, entsprechend $\epsilon_\alpha \, \epsilon_\beta = +1$, s.o.

7.3 Die phänomenologischen Differentialgleichungen

Die Herleitung der phänomenologischen Differentialgleichungen folgt einem Schema, das wir an einem einfachen Beispiel erläutern: in dem betrachteten thermodynamischen System trete als Kraft ausschließlich ein Temperaturgradient $\partial_\nu \, (1/T)$ und als Fluß ausschließlich die Flußdichte $J_{U\,\nu}$ der inneren Energie auf, die dann natürlich auch gleich der Wärmeflußdichte $J_{Q\,\nu}$ ist. Ausgangspunkt ist die Bilanz der inneren Energie, die jetzt

$$\rho \, \frac{du}{dt} + \partial_\nu \, J_{U\,\nu} = 0 \tag{429}$$

lautet, d.h., die innere Energie bzw. die Wärme ist jetzt erhalten. Da voraussetzungsgemäß kein Geschwindigkeitsgradient auftreten soll, könnte das Systems höchstens mit einer räumlich homogenen Geschwindigkeit strömen, die wir jedoch durch eine Galilei-Transformation eliminieren können, also $v_\nu = 0$. Damit wird

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v} \, \boldsymbol{\nabla} = \frac{\partial}{\partial t},$$

vgl. Abschnitt 5.1. Desgleichen wird $\boldsymbol{J}_U = \boldsymbol{j}_U$. Im zweiten Schritt führen wir die phänomenologische lineare Relation

$$J_{U\,\nu} = L_{U\,U} \, \partial_\nu \, \frac{1}{T}, \tag{430}$$

ein, vgl. (428). Hier haben wir bereits

$$J'_{U\,\nu} = J_{U\,\nu} - \sum_i h_i \, J_{i\,\nu} = J_{U\,\nu}$$

für $J_{i\,\nu} = 0$ verwendet. Einsetzen von (430) in (429) ergibt

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \partial_\nu \left(L_{U\,U}\, \partial_\nu \frac{1}{T} \right) = 0. \tag{431}$$

Im dritten Schritt fügen wir den thermodynamischen Zusammenhang bzw. die thermische Zustandsgleichung $u = u(T)$ hinzu. Damit wird (431) zu einer geschlossenen *partiellen Differentialgleichung*. Wir können jetzt entweder T oder u eliminieren. Wenn wir u eliminieren, wird $du = c_V\, dT$, wo c_V die spezifische Wärme ist, und damit auch

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \rho\, c_V \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Außerdem formen wir um:

$$\partial_\nu \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2}\, \partial_\nu T.$$

Einsetzen in (431) führt auf

$$\rho\, c_V \frac{\partial T}{\partial t} = \partial_\nu \left(\lambda_U\, \partial_\nu T \right), \tag{432}$$

worin $\lambda_U = L_{U\,U}/T^2$. Im allgemeinen wird λ_U noch von der Temperatur abhängen, $\lambda_U = \lambda_U(T)$, so daß

$$\begin{aligned} \partial_\nu \left(\lambda_U(T)\, \partial_\nu T \right) &= \lambda_U(T)\, \partial_\nu\, \partial_\nu T + \lambda_U'(T)\, (\partial_\nu T)^2 \\ &= \lambda_U(T)\, \Delta T + \lambda_U'(T)\, (\partial_\nu T)^2 \end{aligned} \tag{433}$$

worin $\lambda_U'(T)$ die Ableitung nach T bedeutet. Das bedeutet, daß die partielle Differentialgleichung (432) im allgemeinen *nicht-linear* sein wird. Nur wenn der Gradient hinreichend klein ist, präziser, wenn

$$\lambda_U'(T)\, (\partial_\nu T)^2 \ll \lambda_U(T)\, \Delta T,$$

kann die partielle Differentialgleichung (432) linearisiert werden. Sie lautet dann

$$\rho\, c_V\, \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_U\, \Delta\, T. \tag{434}$$

Das ist die *Fourier'sche Wärmeleitungsgleichung*. Nach der Linearisierung behandelt man alle darin auftretenden Größen ρ, c_V und λ_U konsequenterweise als näherungsweise unabhängig von der Temperatur T. Die partielle Differentialgleichung (434) ist eine Bestimmungsgleichung für den räumlich-zeitlichen Temperaturverlauf $T = T(\boldsymbol{r}, t)$. Sie ist zu lösen nach Vorgabe von räumlichen Randbedingungen und einer zeitlichen Anfangsbedingung.

Wir beschreiben jetzt das Vorgehen im allgemeinen Fall. Im *ersten* Schritt formulieren wir die Bilanz-Gleichungen für die Dichte ρ, die Massenbrüche b_i, die Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ und die Dichte der inneren Energie u. Diese Bilanzgleichungen hatten wir im Kapitel 5 hergeleitet. Wir benutzen die substantiellen Versionen:

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho}{dt} + \rho\, \partial_\nu\, v_\nu &= 0, && (435)\\
\rho\, \frac{db_i}{dt} + \partial_\nu\, J_{i\,\nu} &= m_i \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, w_\rho, && (436)\\
\rho\, \frac{dv_\nu}{dt} + \partial_\mu\, P_{\mu\,\nu} &= \rho\, f_\nu, && (437)\\
\rho\, \frac{du}{dt} + \partial_\nu\, J_{U\,\nu} &= \sum_i J_{i\,\nu}\, f_{i\,\nu} - P_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu}. && (438)
\end{aligned}$$

Wir bemerken, daß die Bilanzgleichungen für die b_i nicht unabhängig sind, denn

$$\sum_i b_i = 1, \qquad \sum_i \boldsymbol{J}_i = 0, \qquad \sum_i m_i \nu_{i\,\rho} = 0,$$

vgl. Abschnitt 5.2. Es ist weiter

$$P_{\mu\,\nu} = p\, \delta_{\mu\,\nu} - \sigma_{\mu\,\nu}.$$

Außerdem führen wir die Zerlegung der Tensoren aus dem Abschnitt 6.4 ein:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\mu\,\nu} &= \sigma^{(0)}\, \delta_{\mu\,\nu} + \sigma'_{\mu\,\nu}, & \sigma^{(0)} &= \sigma_{\mu\,\mu}/3,\\
v_{\mu\,\nu} &= v^{(0)}\, \delta_{\mu\,\nu} + v'_{\mu\,\nu}, & v^{(0)} &= v_{\mu\,\mu}/3
\end{aligned}$$

und $\sigma'_{\mu\,\mu} = 0,\ v'_{\mu\,\mu} = 0$. Damit wird

$$P_{\mu\,\nu}\, v_{\nu\,\mu} = \left(p - \sigma^{(0)}\right) - \sigma'_{\mu\,\nu}\, v'^{(s)}_{\nu\,\mu}.$$

Wir setzen diese Umformungen in die Bilanzgleichungen (435) bis (438) ein und erhalten

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho}{dt} &= -\rho\,\partial_\nu\, v_\nu, && (439)\\
\rho\,\frac{db_i}{dt} &= -\partial_\nu\, J_{i\,\nu} + m_i \sum_\rho \nu_{i\,\rho}\, w_\rho, && (440)\\
\rho\,\frac{dv_\nu}{dt} &= -\partial_\nu\, \left(p - \sigma^{(0)}\right) + \partial_\nu\, \sigma'_{\mu\,\nu} + \rho\, f_\nu, && (441)\\
\rho\,\frac{du}{dt} &= -\partial_\nu\, J_{U\,\nu} + \sum_i J_{i\,\nu}\, f_{i\,\nu} - \left(p - \sigma^{(0)}\right)\, v_{\mu\,\mu} + \sigma'_{\mu\,\nu}\, v'^{(s)}_{\nu\,\mu}. && (442)
\end{aligned}$$

Im *zweiten* Schritt ersetzen wir die Flüsse

$$\sigma^{(0)}, \quad w_\rho, \quad J_{U\,\nu}, \quad J_{i\,\nu}, \quad \sigma'_{\mu\,\nu}$$

auf den rechten Seiten von (439) bis (442) unter Benutzung der linearen Relationen (428) (für den räumlich isotropen Fall) durch die Kräfte

$$v_{\mu\,\mu}, \quad A_\rho, \quad \partial_\nu\,(1/T), \quad \partial_{\nu,T}\,(\eta_i - \eta_0), \quad \partial_\nu\, v_\mu + \partial_\mu\, v_\nu - \frac{2}{3}\,\partial_\lambda\, v_\lambda \delta_{\mu\,\nu}.$$

Dabei benutzen wir

$$J_{U\,\nu} = J'_{U\,\nu} + \sum_i h_i\, J_{i\,\nu},$$

vgl. Abschnitt 7.1, und eliminieren die Bilanzgleichung $db_0/dt = \ldots$ durch die $db_i/dt = \ldots$ für $i = 1, 2, \ldots$. Die Affinitäten drücken wir durch die chemischen Potentiale aus:

$$A_\rho = -\sum_i m_i \, \nu_{i\,\rho} \, \mu_i'.$$

Die Kraftdichten $f_{i\,\nu} = -\partial_\nu \, \psi_i$ bzw. die in den Potentialen $\eta_i = \mu_i' + \psi_i$ enthaltenen ψ_i müssen wir als extern vorgegebene Größen behandeln. Beispiele dafür sind das Gravitationspotential oder externe elektrische Potentiale. Damit verbleiben auf den rechten Seiten die Variabeln ρ und v_ν bzw. $v_{\nu\,\mu}$, die auch auf den linken Seiten als $d\rho/dt$ bzw. dv_ν/dt auftreten, sowie die Größen

$$T, \quad p, \quad \mu_i', \quad h_i.$$

Im *dritten* Schritt schließen wir das System, indem wir diese zuletzt genannten Größen über thermodynamische Zustandsrelationen wieder durch die Variabeln u, ρ, b_i oder umgekehrt ρ, u, h_i durch $T, p, b_1, \ldots$ ausdrücken. Wir wählen die letztere Möglichkeit und gehen aus von der freien Enthalpie $G = M \, g$ als Funktion von $T, p, M_0, M_1, \ldots$ und

$$\delta G = -S \, \delta T - V \, \delta p + \sum_i \mu_i' \, \delta M_i, \tag{443}$$

woraus wir $u, \omega = 1/\rho$ und h_i wie folgt eliminieren:

$$\begin{aligned}
V &= -\frac{\partial G}{\partial p} \qquad \Rightarrow \qquad \omega = \frac{1}{\rho} = -\frac{\partial g}{\partial p}, \\
U &= G + T \, S - p \, V \qquad \Rightarrow \qquad u = g + T \, s - p \, \omega, \\
h_i &= \mu_i' + T \, s_i, \\
s_i &= -\left(\frac{\partial S}{\partial M_i} \right)_{T, p, M_{j \neq i}} = \frac{\partial^2 G}{\partial M_i \, \partial T} = \frac{\partial \mu_i'}{\partial T}.
\end{aligned} \tag{444}$$

Bei der Formulierung von phänomenologischen Differentialgleichungen für spezielle Situationen wird man bei der Wahl der Eliminationen im dritten Schritt pragmatisch vorgehen, wie wir sogleich in einigen Beispielen sehen werden, vgl. auch unser einführendes Beispiel oben.

7.3.1 Einkomponentensysteme

Wir wollen hier die phänomenologischen Differentialgleichungen speziell für Systeme mit nur einer Komponente $i = 1$ formulieren und dabei außerdem voraussetzen, daß es keine externen Kraftfelder bzw. Potentiale gibt, also $\psi_i = 0$ und $f_{i\,\nu} = 0$. In Einkomponentensystemen tritt keine Diffusion auf: $\boldsymbol{J}_1 = 0$, vgl. Abschnitt 5.2, außerdem natürlich auch keine chemische Reaktion: $w_\rho = 0$. Von den Differentialgleichungen (439) bis (442) bleiben also nur (erster Schritt)

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho\,\partial_\nu\,v_\nu, \tag{445}$$

$$\rho\,\frac{dv_\nu}{dt} = -\partial_\nu\,\left(p - \sigma^{(0)}\right) + \partial_\nu\,\sigma'_{\mu\,\nu}, \tag{446}$$

$$\rho\,\frac{du}{dt} = -\partial_\nu\,J_{U\,\nu} - \left(p - \sigma^{(0)}\right)\,v_{\mu\,\mu} + \sigma'_{\mu\,\nu}\,v^{\prime(s)}_{\nu\,\mu}. \tag{447}$$

Die phänomenologischen linearen Relationen, die wir im zweiten Schritt in (445) bis (447) einsetzen, lauten gemäß (428)

$$\sigma^{(0)} = \zeta\,v_{\mu\,\mu}, \tag{448}$$

$$J_{U\,\nu} = L_{U\,U}\,\partial_\nu\,\frac{1}{T}, \tag{449}$$

$$\sigma'_{\mu\,\nu} = \eta\,\left(\partial_\nu\,v_\mu + \partial_\mu\,v_\nu - \frac{2}{3}\,\partial_\lambda\,v_\lambda\delta_{\mu\,\nu}\right). \tag{450}$$

Wegen $J_{1\,\nu} = 0$ ist auch $J'_{U\,\nu} = J_{U\,\nu}$. Die Relation (450) läßt sich äquivalent auch

$$\sigma'_{\mu\,\nu} = 2\,\eta\,v^{\prime(s)}_{\mu\,\nu}, \qquad v^{\prime(s)}_{\mu\,\nu} = \frac{1}{2}\,\left(\partial_\nu\,v_\mu + \partial_\mu\,v_\nu - \frac{2}{3}\,\partial_\lambda\,v_\lambda\delta_{\mu\,\nu}\right) \tag{451}$$

schreiben. Durch eine einfache Rechnung folgt aus (450)

$$\partial_\mu\,\sigma'_{\mu\,\nu} = \eta\,\Delta\,v_\nu + \frac{\eta}{3}\,\partial_\nu\,v_{\mu\,\mu}, \tag{452}$$

vgl. auch Abschnitt 5.4. Dabei haben wir allerdings $\partial_\nu\,\eta \approx 0$ vorausgesetzt: dadurch, daß η von der Temperatur T abhängt, könnte auch ein Gradient von η auftreten, den wir im Sinne einer Linearisierung vernachlässigen wollen. Ähnlich wird

$$\partial_\nu \, \sigma^{(0)} = \zeta \, \partial_\nu \, v_{\mu\,\mu}. \tag{453}$$

Außerdem benutzen wir wie in dem einfachen Beispiel zu Beginn dieses Abschnitts

$$\partial_\nu \, J_{U\,\nu} = \partial_\nu \, \left(L_{U\,U} \, \partial_\nu \, \frac{1}{T} \right) = \lambda_U \, \Delta \, T \tag{454}$$

bis auf quadratische Terme in $\partial_\nu \, T$. Diese Umrechnungen werden in (445) bis (447) eingesetzt. Das Ergebnis lautet:

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho}{dt} &= -\rho \, \partial_\nu \, v_\nu, && (455)\\
\rho \, \frac{dv_\nu}{dt} &= -\partial_\nu \, p + \eta \, \Delta \, v_\nu + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \, \partial_\nu \, v_{\mu\,\mu}, && (456)\\
\rho \, \frac{du}{dt} &= \lambda_U \, \Delta \, T - p \, v_{\mu\,\mu} + \zeta \, \left(v_{\mu\,\mu} \right)^2 + 2 \, \eta \, \left(v'^{(s)}_{\mu\,\nu} \right)^2 . && (457)
\end{aligned}$$

Im dritten Schritt werden diese Gleichungen geschlossen durch die beiden thermodynamischen Zustandsrelationen

$$u = u(T, \rho), \qquad p = p(T, \rho). \tag{458}$$

Aus diesen Gleichungen sind die Verläufe von $\rho(\boldsymbol{r}, t), T(\boldsymbol{r}, t), \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}, t)$ zu bestimmen. Eine besonders häufig diskutierte Situation ist die eines *inkompressiblen* Mediums:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad v_{\mu\,\mu} = 0. \tag{459}$$

Die phänomenologischen Differentialgleichungen (455) bis (457) vereinfachen sich dann zu

$$\begin{aligned}
\rho \, \frac{dv_\nu}{dt} &= -\partial_\nu \, p + \eta \, \Delta \, v_\nu && (460)\\
\rho \, \frac{du}{dt} &= \lambda_U \, \Delta \, T + 2 \, \eta \, \left(v'^{(s)}_{\mu\,\nu} \right)^2 . && (461)
\end{aligned}$$

Aus der thermodynamischen Zustandsrelation $u = u(T, \rho)$ folgt wegen $d\rho/dt = 0$ jetzt auch $du/dt = c_V \, dT/dt$, also statt (461)

$$\rho \, c_V \, \frac{dT}{dt} = \lambda_U \, \Delta \, T + 2 \, \eta \, \left(v'^{(s)}_{\mu \, \nu} \right)^2 . \tag{462}$$

Dieses ist wieder die Fourier'sche Wärmeleitungsgleichung, erweitert um einen Term, der die Energiedissipation aufgrund des irreversiblen Prozesses einer Strömung in einem zähen Medium beschreibt. Die dort dissipierte, ursprünglich mechanische Energie wird dem Speicher der inneren Energie des Systems zugeführt. Die Gleichung (460) ist wieder die Navier-Stokes-Gleichung (für ein inkompressibles Medium ohne externe Kräfte), die wir bereits aus dem Abschnitt 5.4 kennen. Die obigen Gleichungen sind zwar bezüglich der Gradienten linearisiert, die Navier-Stokes-Gleichung ist jedoch in der Variabeln Geschwindigkeit v_ν *nicht-linear*, denn

$$\frac{dv_\nu}{dt} = \frac{\partial v_\nu}{\partial t} + v_\mu \, \partial_\mu \, v_\nu .$$

Diese Nicht-Linearität ist wesentlich z.B. für die Entstehung von Turbulenzen für große Strömungsgeschwindigkeiten $\boldsymbol{v}$.

7.3.2 Diffusion in Mehrkomponentensystemen

Komplementär zu der soeben vorgestellten Situation betrachten wir jetzt ein isothermes Mehrkomponentensystem $i = 0, 1, \ldots$ in einem externen elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ ohne Strömung und zunächst auch ohne chemische Reaktion. Ein typisches Beispiel für diese Situation ist die Diffusion von Ionen in Lösungen, Festkörpern oder Membranen. Unsere Voraussetzungen besagen also

$$\partial_\nu \, T = 0, \qquad \boldsymbol{v} = 0, \qquad w_\rho = 0 .$$

Die Kraftdichte $f_{i\,\nu}$ (pro Masse) lautet

$$f_{i\,\nu} = q_i \, E_\nu = \frac{\tilde{e}_i}{m_i} \, E_\nu , \tag{463}$$

worin q_i die elektrische Ladung pro Masse, $\tilde{e}_i$ die elektrische Ladung pro Mol und m_i die Molmasse der Komponente i sind. Aus der Impulsbilanz

$$\rho \frac{dv_\nu}{dt} + \partial_\mu P_{\mu\nu} = \rho f_\nu \tag{464}$$

entnehmen wir mit $v_\nu = 0, P_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} p$ ($\sigma_{\mu\nu} = 0$ ohne Strömung)

$$\partial_\nu p = \rho f_\nu = \sum_i \rho_i f_{i\nu} = \sum_i \rho_i q_i E_\nu. \tag{465}$$

Offensichtlich ist

$$\sum_i \rho_i q_i$$

die räumliche Dichte der elektrischen Ladung. Wir setzen voraus, daß unser System *elektroneutral* ist, d.h., daß die räumliche Dichte der elektrischen Ladung verschwindet. Dann ist $\partial_\nu p = 0$, d.h., der Druck ist räumlich homogen. Im ersten Schritt formulieren wir die Bilanz der Komponentenmassen:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \partial_\nu j_{i\nu} = m_i \sum_\rho \nu_{i\rho} w_\rho. \tag{466}$$

Hier haben wir die explizite Schreibweise benutzt. Da jedoch $\boldsymbol{v} = 0$, fallen explizite und substantielle Version zusammen. Insbesondere ist $J_{i\nu} = j_{i\nu}$. Für die Diffusionsflußdichte setzen wir die entsprechende lineare phänomenologische Relation aus (428) (mit $\partial_\nu T = 0$) ein:

$$J_{i\nu} = -\sum_j L_{ij} \frac{1}{T} \partial_\nu \left(\eta_j - \eta_0\right). \tag{467}$$

Es liegt nahe, das Hintergrundmedium, also das Lösungsmittel, die Festkörper- oder Membranstruktur als eliminierte Komponente $i = 0$ zu zählen. Die Potentiale η_i sind gegeben durch

$$\eta_i = \mu_i' + \psi_i = \mu_i' + \frac{\tilde{e}_i}{m_i} \Phi, \tag{468}$$

worin Φ das externe elektrische Potential ist, also $E_\nu = -\partial_\nu \Phi$. Wir nehmen an, daß das Hintergrundmedium räumlich homogen verteilt und elektrisch neutral ist:

$$\partial_\nu \mu_0' = 0, \qquad \tilde{e}_0 = 0, \qquad \Rightarrow \qquad \partial_\nu \eta_0 = 0.$$

Dann wird aus (467)

$$J_{i\,\nu} = -\sum_{j>0} L_{i\,j}\,\frac{1}{T}\,\partial_\nu\,\left(\mu_j' + \frac{\tilde{e}_j}{m_j}\,\Phi\right). \tag{469}$$

In idealen (verdünnten) Lösungen hat das molare chemische Potential die Gestalt

$$\tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i^{(0)}(T,p) + R\,T\,\ln c_i, \tag{470}$$

worin $c_i = n_i/V$ die molare Konzentration der Komponente i ist; n_i ist die Anzahl von Molen. Wenn wir nicht auf Mole, sondern auf Masse beziehen, rechnen wir wie folgt um:

$$\rho_i = \frac{M_i}{V} = \frac{n_i\,m_i}{V} = m_i\,c_i, \qquad \tilde{\mu}_i = m_i\,\mu_i'.$$

Damit können wir das massenspezifische chemische Potential μ_i' in der Form

$$\mu_i' = \mu_i^{\prime(0)}(T,p) + \frac{R\,T}{m_i}\,\ln\rho_i. \tag{471}$$

schreiben. $\tilde{\mu}_i^{(0)}(T,p)$ und $\mu_i^{\prime(0)}(T,p)$ hängen von der verwendeten Einheit für die molare Konzentration c_i bzw. für die Massenkonzentration (Dichte) ρ_i ab. Aus (471) folgt

$$\partial_\nu\,\mu_i' = \frac{R\,T}{m_i\,\rho_i}\,\partial_\nu\,\rho_i, \tag{472}$$

eingesetzt in (469)

$$J_{i\,\nu} = -\sum_{j>0} D_{i\,j}\,\left(\partial_\nu\,\rho_j + \frac{\tilde{e}_j\,\rho_j}{R\,T}\,\partial_\nu\,\Phi\right), \tag{473}$$

worin $D_{ij} = RL_{ij}/(m_j \rho_j)$. Wenn zwischen den Ionen keine Transportkopplung besteht, also

$$D_{ij} = \delta_{ij} D_i,$$

vereinfacht sich (473) zu

$$J_{i\nu} = -D_i \left(\partial_\nu \rho_i + \frac{\tilde{e}_i \rho_i}{RT} \partial_\nu \Phi \right). \tag{474}$$

Diese Beziehung heißt auch *Nernst-Planck-Gleichung*. Wenn wir sie in die Bilanz-Gleichung (466) (ohne chemische Reaktionen, also $w_\rho = 0$) einsetzen, erhalten wir eine geschlossene Gleichung für die Dichten ρ_i:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} - D_i \left(\Delta \rho_i + \frac{\tilde{e}_i \rho_i}{RT} \Delta \Phi \right) = 0, \tag{475}$$

wobei wir nur lineare Terme in den Gradienten $\partial_\nu \rho_i$ berücksichtigt haben. Daß diese Gleichung geschlossen ist, liegt daran, daß wir den dritten Schritt, also die Einsetzung einer thermodynamischen Zustandsrelation, bereits in (470) und (471) durch die spezielle Form des chemischen Potentials in idealen Systemen vorweggenommen haben. Für neutrale Teilchen wird aus (475)

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} - D_i \Delta \rho_i = 0. \tag{476}$$

Diese Gleichung heißt auch *Diffusionsgleichung*, D_i heißt der Diffusionskoeffizient. Sehr große Bedeutung hat auch noch der Fall, daß neutrale Teilchen diffundieren und chemisch reagieren können. Aus (476) wird dann

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} - D_i \Delta \rho_i = m_i \sum_\rho \nu_{i\rho} w_\rho \tag{477}$$

bzw. in molaren Konzentrationen ausgedrückt

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - D_i \Delta c_i = \sum_\rho \nu_{i\rho} w_\rho. \tag{478}$$

Wir benötigen jetzt einen Zusammenhang zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten w_ρ und den molaren Konzentrationen c_i. Wir betrachten ein Beispiel und greifen auf die Überlegungen im Abschnitt 2.5 zurück. Wir nehmen an, daß zwei Komponenten C_1 und C_2 auftreten, die durch eine *autokatalytische* Reaktion verknüpft sind:

$$C_1 + C_2 \rightleftharpoons 2\,C_2, \tag{479}$$

so daß die stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_1 = -1,\ \nu_2 = +1$ lauten. Für die Reaktionsgeschwindigkeit verwenden wir den Stoßzahlansatz aus dem Abschnitt 2.5:

$$w = k\,c_1\,c_2 - k'\,c_2^2. \tag{480}$$

Die sogenannten *Reaktions-Diffusionsgleichungen* für unser Beispiel folgen dann aus (478):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D_1\,\Delta\right)\,c_1 \;=\; -\left(k\,c_1\,c_2 - k'\,c_2^2\right), \tag{481}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D_2\,\Delta\right)\,c_2 \;=\; +\left(k\,c_1\,c_2 - k'\,c_2^2\right). \tag{482}$$

Dieses sind zwei geschlossene partielle Differentialgleichungen für die molaren Konzentrationen $c_1(\boldsymbol{r},t),\ c_2(\boldsymbol{r},t)$, die zwar in den Gradienten, nicht jedoch in den Variabeln c_1, c_2 linear sind. Reaktions-Diffusions-Gleichungen spielen in der Theorie der räumlich und zeitlich strukturbildenden Systeme eine wichtige Rolle.

8 Statistische Grundlagen

Die Darstellung der Irreversiblen Thermodynamik, die wir in den vorhergehenden Kapiteln gegeben haben, ist rein *phänomenologisch*, d.h., wir haben bisher nicht auf den Zusammenhang zwischen den makroskopischen thermodynamischen und den mikroskopischen dynamischen Aussagen zurückgegriffen. Lediglich bei der Formulierung des Extremalprinzips für die Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht im Abschnitt 1.7 haben wir in der Formulierung

$$S = k \, \ln W \tag{483}$$

aus Gründen der Veranschaulichung die Anzahl W von Mikrozuständen eingeführt, die einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand repräsentieren. In diesem Kapitel wollen einige wesentliche Verknüpfungen zwischen makroskopisch thermodynamischer und mikroskopisch dynamischer Beschreibung von Systemen darstellen, um den mikroskopischen Hintergrund der Irreversibeln Thermodynamik zu erhellen und vor allem die bisher noch ausstehende Begründung der *Onsager'schen Reziprozitätsrelationen* aus dem Abschnitt 7.2 nachzuholen.

8.1 Ensemble und Phasenraumdichten

Wir beginnen mit der klassischen Beschreibung der mikroskopischen Freiheitsgrade durch die *kanonische Theorie*. Das betrachtete thermodynamische System habe f Freiheitsgrade, beschrieben durch je f Koordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_f$ und verallgemeinerte Impulse $p_1, p_2, \ldots, p_f$. Die Anzahl f der Freiheitsgrade ist von der Ordnung N der Teilchenzahl des Systems, für ein einatomiges Gas z.B. $f = 3\,N$. Die mikroskopische Dynamik wird beschrieben durch die kanonischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad i = 1, 2, \ldots, f, \tag{484}$$

worin $H = H(q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, p_2, \ldots, p_f)$ die *Hamilton-Funktion* des Systems ist. Für ein einatomiges Gas von Teilchen, die paarweise untereinander wechselwirken, hat die Hamilton-Funktion H z.B. die Form

$$H = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2\,m} \boldsymbol{p}_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k=1}^{N} V(|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k|), \tag{485}$$

worin $V(|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k|)$ das Wechselwirkungspotential zwischen den Teilchen j und k ist. Die q_i und p_i sind als Komponenten der Orts- und Impulsvektoren $\boldsymbol{r}_j$, $\boldsymbol{p}_j$ zu interpretieren. Allerdings haben wir im Beispiel (484) vorausgesetzt, daß es keine Wechselwirkungen zwischen den Systemfreiheitsgraden und der Umgebung gibt, d.h., wir betrachten ein abgeschlossenes oder - in der thermodynamischen Sprechweise - isoliertes System. Anderenfalls müßte die Hamilton-Funktion um Wechselwirkungen mit der Umgebung erweitert werden.

Die $q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, p_2, \ldots, p_f$ bilden den *Phasenraum* des Systems. Wir werden im folgenden die Abkürzungen $(q_1, q_2, \ldots, q_f) \cong q$ und $(p_1, p_2, \ldots, p_f) \cong p$ verwenden. Jeder Punkt im Phasenraum (q, p) stellt einen möglichen mikroskopischen Bewegungszustand des Systems dar. Dieser Zustand entwickelt sich mit der Zeit gemäß (484) und ändert dabei seine Position im Phasenraum, d.h., von jedem Punkt im Phasenraum geht eine mögliche *Trajektorie* aus. Das Verhalten einer Anzahl von Phasenraumpunkten kann deshalb als Strömung im Phasenraum interpretiert werden. Das Geschwindigkeitsfeld der Phasenraumströmung ist gegeben durch (484) bzw. abgekürzt durch

$$v := (\dot{q}, \dot{p}) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}, -\frac{\partial H}{\partial q} \right). \tag{486}$$

Eine Anzahl von Phasenraumpunkten und ihre Strömungsbewegung bezeichnet man auch als ein *Ensemble*. Wenn die Phasenraumpunkte kontinuierlich im Phasenraum verteilt sind, kann man ein Ensemble auch durch eine *Phasenraumdichte* $f(q, p)$ beschreiben: $f(q, p)\, \Delta q\, \Delta p$ ist die Anzahl von Ensemble-Punkten im Phasenraumvolumen

$$\Delta q\, \Delta p := \prod_{i=1}^{f} \Delta q_i \prod_{i=1}^{f} \Delta p_i.$$

Die Phasenraumdichte eines Ensembles wird auf 1 normiert:

$$\int dq \int dp\, f(q, p) = 1. \tag{487}$$

Das Produkt $dq\, dp$ der Phasenraumdifferentiale ist analog zu $\Delta q\, \Delta p$ oben definiert. Wir formulieren jetzt die explizite Bilanz für die linke Seite von (487). Da diese eine Erhaltungsgröße ist, gibt es für sie keinen Erzeugungs- oder Vernichtungsterm:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}(f\, v) = 0, \tag{488}$$

worin v das Geschwindigkeitsfeld aus (486) ist und

$$\mathrm{div}(f\,v) = \frac{\partial}{\partial q}\,(f\,\dot{q}) + \frac{\partial}{\partial p}\,(f\,\dot{p})\,. \tag{489}$$

Die Ableitungen auf der rechten Seite von (489) führen wir nach der Produktregel aus und erhalten

$$\mathrm{div}(f\,v) = \dot{q}\,\frac{\partial f}{\partial q} + \dot{p}\,\frac{\partial f}{\partial p} + f\,\left(\frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p}\right). \tag{490}$$

Die Ableitungen von $\dot{q}$, $\dot{p}$ nach q bzw. p drücken wir durch die kanonischen Bewegungsgleichungen (484) aus:

$$\frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} = 0. \tag{491}$$

Somit ist

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{q}\,\frac{\partial f}{\partial q} + \dot{p}\,\frac{\partial f}{\partial p} = 0. \tag{492}$$

Andererseits gilt für die *totale* Zeitableitung längs einer Phasenraum-Trajektorie

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{q}\,\frac{\partial f}{\partial q} + \dot{p}\,\frac{\partial f}{\partial p}. \tag{493}$$

Also besagt (492), daß die totale Zeitableitung der Dichte $f(q,p)$ im Phasenraum verschwindet: $df/dt = 0$. Der mit der Phasenraumströmung mitbewegte Beobachter stellt eine konstante Dichte fest, bzw. die Phasenraumströmung ist *inkompressibel*. Das ist auch bereits durch (491) in der Form

$$\mathrm{div}\,v := \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} = 0$$

ausgedrückt.

Die Aussage $df/dt = 0$ heißt auch der *Liouville'sche Satz*. Wir wollen im folgenden annehmen, daß die Phasenraumdichte auch nicht explizit von der Zeit abhängt, also $\partial f/\partial t = 0$. Damit legen wir uns auf stationäre Ensemble fest, die nicht durch externe Einwirkungen zeitlich geändert werden. Aus dem Liouville'schen Satz folgt nun unmittelbar, daß die stationäre Phasenraumdichte nur über solche stationären Variabeln $F_\alpha(q,p)$ von den q,p abhängen kann, die selbst Erhaltungsgrößen sind, für die also gilt:

$$\begin{aligned} \frac{dF_\alpha}{dt} &= \frac{\partial F_\alpha}{\partial q}\,\dot{q} + \frac{\partial F_\alpha}{\partial p}\,\dot{p} \\ &= \frac{\partial F_\alpha}{\partial q}\,\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial F_\alpha}{\partial p}\,\frac{\partial H}{\partial q} =: \{F_\alpha, H\} = 0. \end{aligned} \tag{494}$$

Darin ist $\{F_\alpha, H\}$ die *Poisson-Klammer* zwischen den Variabeln F_α und H. Als Erhaltungsgrößen eines abgeschlossenen (isolierten) Systems kommen in Frage: Impuls, Drehimpuls, Energie, Masse. Impuls und Drehimpuls können wir ausscheiden, wenn wir annehmen, daß das System insgesamt (im Sinne seines Schwerpunkts) ruht und auch nicht frei rotieren soll. Wenn wir außerdem zunächst chemische Reaktionen ausschließen, dann ist die Erhaltung der Masse äquivalent zur Erhaltung der Teilchenzahl, und diese soll bereits durch die Wahl des Phasenraums, also durch die Wahl der Freiheitsgrade f identisch erfüllt sein. Veränderliche Teilchenzahlen müßten durch entsprechende Produkträume von Phasenräumen jeweils zu fester Teilchenzahl dargestellt werden. Also bleibt nur die Möglichkeit, daß die Phasenraumdichte eine Funktion der Hamiltonfunktion ist:

$$f = f(H(q,p)). \tag{495}$$

Da außerdem aber die Energie in einem isolierten System konstant ist, $H(q,p) = E$, muß die Phasenraumdichte eines Ensembles isolierter Systeme die Form

$$f = \tilde{f}(H(q,p))\,\delta(H(q,p) - E), \tag{496}$$

haben, worin $\delta(\ldots)$ die Dirac'sche Deltafunktion ist.

8.2 Das mikrokanonische Ensemble

Wir wollen jetzt darstellen, in welcher Weise ein Ensemble isolierter Systeme ein thermodynamisches System im Gleichgewicht beschreiben kann. Wir wählen ein

isoliertes thermodynamisches System. Offene thermodynamische Systeme kann man dann als Teilsysteme eines isolierten Gesamtsystems interpretieren. Ein einzelnes isoliertes thermodynamisches System ist offensichtlich durch eine Trajektorie im Phasenraum (q,p) charakterisiert. Die Wahrscheinlichkeit, die Trajektorie zu einem beliebigen Zeitpunkt im Phasenraumelement $\Delta q\,\Delta p$ zu finden, soll nun durch $f(q,p)\,\Delta q\,\Delta p$ gegeben sein, worin $f(q,p)$ die Phasenraumdichte eines geeignet zu konstruierenden Ensembles isolierter Systeme im Sinne des vorhergehenden Abschnitts ist. Die Frage, die jetzt zu lösen ist, betrifft die Funktion $\tilde{f}(H(q,p))$, die als Faktor in (496) auftritt. Wir beantworten diese Frage durch ein Postulat:

> Ein isoliertes thermodynamisches System wird durch ein Ensemble isolierter Systeme mit konstanter Dichte im Unterraum $H(q,p) = E$ des Phasenraums beschrieben.

In der Sprechweise von (496) besagt das Postulat, daß $\tilde{f}(H(q,p))$ =konstant: die Wahrscheinlichkeit, den Zustand des thermodynamischen Systems an einem Phasenraumpunkt (q,p) im Unterraum $H(q,p) = E$ zu finden, soll dort überall dieselbe sein. Diese Sprechweise des Postulats wird auch als das Prinzip der gleichen *a priori Wahrscheinlichkeit* bezeichnet. Die Normierungsbedingung (487) besagt, daß der Zustand des thermodynamisches Systems mit Sicherheit irgendwo im Unterraum $H(q,p) = E$ gefunden werden muß. Wir setzen die Aussage $\tilde{f}$ =konstant in die Normierungsbedingung ein und erhalten

$$\int dq \int dp\, f(q,p) = \tilde{f} \int dq \int dp\, \delta(H(q,p) - E) = 1, \tag{497}$$

also

$$f(q,p) = \frac{1}{\tilde{W}(E)}\,\delta(H(q,p) - E), \qquad \tilde{W}(E) := \int dq \int dp\, \delta(H(q,p) - E). \tag{498}$$

Ein Postulat läßt sich grundsätzlich nur dadurch rechtfertigen, daß es zu sinnvollen Konsequenzen führt, in unserem Fall also zu sinnvollen physikalischen Konsequenzen über das Gleichgewicht thermodynamischer Systeme, die durch experimentelle Befunde zu bestätigen sind. Außerdem läßt sich das obige Postulat durch anschauliche Argumente plausibel machen:

1. Wenn über ein thermodynamisches System im Gleichgewicht nichts anderes bekannt ist, als seine konstante Energie E, dann sollte angenommen werden, daß alle Mikrozustände mit diesem Energiewert E gleich wahrscheinlich

sind. Diese Annahme läßt sich als ein Prinzip "maximaler Vorurteilslosigkeit" oder einfach als ein Symmetrie- oder Invarianzprinzip interpretieren. Solche Symmetrie- oder Invarianzprinzipien haben sich auch in ganz anderen Bereichen der Physik als Postulate bewährt.

2. Wenn $\tilde{f} \neq$konstant, dann wäre die Ensemblebewegung in $H(q,p) = E$ als Strömung einer inhomogenen inkompressiblen Flüssigkeit zu interpretieren wie z.B. die Bewegung von Wassertropfen in Luft, bei der die einzelnen Tropfen auch (nahezu) inkompressibel sind. Folglich würde sich die Wahrscheinlichkeit, den Zustand des thermodynamischen Systems an einem festen Phasenraumpunkt zu finden, zeitlich beliebig verändern, im Widerspruch zum experimentellen Befund eines thermodynamischen Systems im Gleichgewicht.

3. Äquivalent zu Punkt 2: die Phasenraumströmung ist eine zeitliche Folge von kanonischen Transformationen. Phasenraumvolumina wie $\tilde{W}(E)$ in (498) sind Invarianten kanonischer Transformationen. Folglich ist die Phasenraumdichte mit $\tilde{f} = 1/\tilde{W}(E)$ =konstant zeitlich invariant in Übereinstimmung mit der Definition des thermodynamischen Gleichgewichts als zeitlich konstanter Endzustand isolierter thermodynamischer Systeme. Bei diesem Argument wird allerdings die zeitliche Invarianz im makroskopischen thermodynamischen Sinn auf eine mikroskopische Phasenraumdichte verallgemeinert.

Die Größe $\tilde{W}(E)$ in (498) kann auch als ein Maß für die Anzahl von Mikrozuständen mit $H(q,p) = E$ betrachtet werden. $\tilde{W}(E)$ selbst hat jedoch die physikalische Dimension von $(p\,q)^f$/Energie bzw. von (Wirkung)^f/Energie. Um aus $\tilde{W}(E)$ eine dimensionslose Anzahl $W(E)$ zu gewinnen, muß mit einer Energie multipliziert und durch eine Wirkungseinheit zur Potenz f dividiert werden. Die Größe der Wirkungseinheit müssen wir der Quantentheorie entnehmen: das *Planck'sche Wirkungsquantum* h. Also schreiben wir

$$W(E) = \frac{\tilde{W}(E)\,\Delta E}{h^f} = \frac{1}{h^f} \int dq \int dp\,\delta(H(q,p) - E)\,\Delta E. \tag{499}$$

Es wird sich sogleich zeigen, daß die Größe des Energieintervalls ΔE im thermodynamischen Limes keine Bedeutung hat. Wir können nämlich mit der Größe $W(E)$ an die Überlegungen im Abschnitt 1.7 anschließen und die Entropie durch

$$S = k\,\ln W(E) \tag{500}$$

festlegen. Die Entropie verhält sich extensiv, also proportional zur Teilchenzahl $S \sim N$, folglich verhält sich $W(E)$ multiplikativ: $W(E) \sim \exp(\text{const}\,N)$. Im Limes $N \to$

∞ ist jede von N unabhängige Wahl von ΔE irrelevant. (Man könnte sogar noch $\Delta E \sim N$ wählen).

Für die obigen Relationen sind noch andere Schreibweisen gebräuchlich. so definiert man häufig die Anzahl von Mikrozuständen mit Energien unterhalb E durch

$$\Gamma(E) := \frac{1}{h^f} \int dq \int dp\, \Theta(E - H(q,p)), \tag{501}$$

worin $\Theta(x)$ die *Heavyside'sche Sprungfunktion* ist:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0, \\ 0 & x < 0, \end{cases}$$

Es ist

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} = \frac{1}{h^f} \int dq \int dp\, \delta(E - H(q,p)) = \frac{1}{h^f}\, \tilde{W}(E), \tag{502}$$

so daß

$$W(E) = \frac{\tilde{W}(E)\,\Delta E}{h^f} = \frac{d\Gamma(E)}{dE}\,\Delta E = \Gamma(E + \Delta E) - \Gamma(E), \tag{503}$$

worin die Gleichheitszeichen im Sinne des thermodynamischen Limes zu verstehen sind. Im letzten Ausdruck von (503) wird deutlich, daß $W(E)$ die Anzahl von Mikrozuständen mit Energien zwischen E und $E + \Delta E$ ist.

8.3 Die Einstein'sche Schwankungsformel

Es sei $x(q,p)$ eine Phasenraumfunktion, die eine bestimmte physikalische Eigenschaft des isolierten thermodynamischen Systems beschreibt, typischerweise etwa die Energie oder Teilchenzahl eines Untersystems. Für $x(q,p)$ erwarten wir im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\langle x \rangle = \int dq \int dp\, x(q,p)\, f(q,p). \tag{504}$$

Wir können die Funktion $x(q,p)$ durch Subtraktion von $\langle x\rangle$ immer so wählen, daß $\langle x\rangle = 0$. Wir stellen uns jetzt vor, daß das isolierte System außer $H(q,p) = E$ auch die Nebenbedingung $x(q,p) = x$ erfüllt. Es erfolgt dann eine Relaxation in ein eingeschränktes oder *partielles Gleichgewicht*. Die Nebenbedingung $x(q,p) = x$ ist die mikroskopische Formulierung des Begriffes der *inneren Zwangsbedingung*, den wir bereits im Abschnitt 1.5 zur makroskopischen Beschreibung des partiellen Gleichgewichts eingeführt hatten[7]. Dem partiellen Gleichgewicht steht eine kleinere Anzahl $W(x,E)$ von repräsentativen Mikrozuständen zur Verfügung, die eine Untermenge der Anzahl $W(E)$ von Zuständen mit $H(q,p) = E$ sind. Die Anzahl $W(x,E)$ können wir analog zu (499) als

$$W(x,E) = \frac{1}{h^f} \int dq \int dp\, \delta(x(q,p) - x)\, \delta(H(q,p) - E)\, \Delta x\, \Delta E. \tag{505}$$

schreiben. Wenn die Bedingung $x(q,p) = x$ aufgehoben wird, erfolgt ein spontaner Prozeß in ein neues Gleichgewicht des isolierten Systems, weil $W(E) \gg W(x,E)$. Wenn z.B. die Bedingung $x(q,p) = x$ das Volumen des Systems auf ein Teilvolumen V_1 des Gesamtvolumens V einschränkt, erwarten wir der Größenordnung nach

$$\frac{W(x,E)}{W(E)} \approx \left(\frac{V_1}{V}\right)^N,$$

worin N die Teilchenzahl ist. Im thermodynamischen Limes wird also $W(x,E)/W(E) \to 0$. Auch dem eingeschränkten bzw. partiellen Gleichgewicht ordnen wir gemäß unseren Überlegungen im 1. Kapitel eine Entropie $S(x,E)$ zu, die durch

$$S(x,E) = k\, \ln W(x,E) \tag{506}$$

zu definieren ist.

Wir stellen jetzt die Frage, ob das isolierte System ohne die explizite Nebenbedingung $x(q,p) = x$ auch *zufällig* in einen Makrozustand gelangen kann, der $x(q,p) = x$ erfüllt. Die Wahrscheinlichkeit für eine solche zufällige Fluktuation ist offensichtlich gleich dem Verhältnis $W(x,E)/W(E)$. Präziser: die Wahrscheinlichkeit $w(x)\,dx$, daß

[7] Unglücklicherweise haben wir im Kapitel 3 die Symbole $X^{(1)}, X^{(2)}, \ldots$ zur Bezeichnung der inneren Zwangsbedingungen verwendet, die wir später und auch noch im folgenden für die verallgemeinerten thermodynamischen Kräfte benutzt haben bzw. benutzen werden. Ab jetzt sollen innere Zwangsbedingungen bzw. Nebenbedingungen durch $x_1, x_2, \ldots$ bezeichnet werden

die Variable x einen Wert im Intervall zwischen x und $x + dx$ annimmt, ist gegeben durch

$$p(x)\,dx = \frac{W(x,E)}{W(E)}\,dx. \tag{507}$$

Nach unserer obigen Überlegung ist diese Wahrscheinlichkeit für eine makroskopische Abweichung der Variabeln x von ihrem Mittelwert $\langle x\rangle = 0$ im thermodynamischen Limes gleich Null. Wir können nur dann ein $p(x) \neq 0$ erwarten, wenn wir uns auf "kleine" Fluktuationen x beschränken, die kein makroskopisches Ausmaß haben, d.h., nicht von der Ordnung N sind. Wir werden später sehen, von welcher Größenordnung eine Fluktuation x sein kann, damit $p(x) \neq 0$. Unter Verwendung von (506) und (507) ist

$$p(x) \sim \exp\left(S(x,E)/k\right). \tag{508}$$

Wir wollen $S(x,E)$ als Funktion von x in eine Taylor-Reihe um $x = 0$ entwickeln. Im vollständigen Gleichgewicht $x = 0$ soll $S(x,E)$ ein Maximum haben, also

$$\left(\frac{\partial S(x,E)}{\partial x}\right)_{x=0} = 0.$$

Damit können wir die Taylor-Reihe in der Form

$$\frac{S(x,E)}{k} = \frac{S(0,E)}{k} - \frac{g}{2}\,x^2 + \ldots \tag{509}$$

schreiben, worin

$$g = -\frac{1}{k}\left(\frac{\partial^2 S(x,E)}{\partial x^2}\right)_{x=0}. \tag{510}$$

Da $S(x,E)$ bei $x = 0$ ein Maximum haben soll, ist $g > 0$. (Die $E-$Abhängigkeit von g schreiben wir im folgenden nicht mehr explizit mit.) (510) eingesetzt in (508) ergibt unter Vernachlässigung höherer Terme als zweiter Ordnung

$$p(x) = C\,\exp\left(-\frac{g}{2}\,x^2\right). \tag{511}$$

Die Konstante C ist durch Normierung zu bestimmen. Als Normierungsbereich wählen wir $-\infty < x < +\infty$. Das erscheint zunächst inkonsequent, weil die Fluktuationen x klein sein sollten. Wir werden aber einsehen, daß die Beiträge von $p(x)$ zu großen x so klein sind, daß die Ausdehnung auf alle x im thermodynamischen Limes korrekt ist. Durch die Normierungbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, p(x) = 1$$

finden wir $C = \sqrt{g/2\,\pi}$, also

$$p(x) = \sqrt{\frac{g}{2\,\pi}}\, \exp\left(-\frac{g}{2}\, x^2\right). \tag{512}$$

Wir berechnen das Schwankungsquadrat

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle,$$

weil $\langle x \rangle = 0$:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \sqrt{\frac{g}{2\,\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2\, \exp\left(-\frac{g}{2}\, x^2\right) \\ &= \sqrt{\frac{1}{2\,g\,\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x \left(-\frac{d}{dx}\right) \exp\left(-\frac{g}{2}\, x^2\right) \\ &= \sqrt{\frac{1}{2\,g\,\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \exp\left(-\frac{g}{2}\, x^2\right) = \frac{1}{g}, \end{aligned} \tag{513}$$

worin wir im letzten Schritt eine partielle Integration durchgeführt haben. Ein partielles Gleichgewicht wird immer durch die Nebenbedingung an eine *extensive* Variable x, z.B. eine Teilchenzahl oder eine Energie, festgelegt sein. Mit $x \sim N$ folgt aus (510) $g \sim 1/N$ und aus (513) $\langle x^2 \rangle \sim N$. Die Größenordnung der mittleren zufälligen Fluktuation von x ist dann

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim \sqrt{N}. \tag{514}$$

Nur für diese Größenordnung von x hat $p(x)$ nichtverschwindende Beiträge. Damit ist auch das Abbrechen der Taylor-Entwicklung nach dem quadratischen Term in

(509) gerechtfertigt, denn $g\,\langle x^2\rangle$ ist von der Ordnung 1 und der nächste Term der Taylor-Entwicklung

$$\frac{\partial^3 S(x,E)}{\partial x^3}\,\langle x^3\rangle \sim \frac{1}{N^2}\,N^{3/2} = N^{-1/2}.$$

Auch die Ausdehnung des Normierungsbereichs auf $-\infty < x < +\infty$ ist gerechtfertigt, denn $x-$Werte in den extensiven Bereichen $|x| \sim N \gg \sqrt{N}$ liefern nur mehr Beiträge, die für $N \to \infty$ verschwinden. An dieser Stelle wird auch der asymptotische Charakter der Thermodynamik im Sinne von $N \to \infty$ deutlich, wie wir ihn bereits im Abschnitt 1.1 erwähnt hatten. Die Relationen (508) oder auch (512) heißt *Einstein'sche Schwankungsformel*.

8.4 Multivariate Fluktuationen

Die Überlegungen aus dem vorhergehenden Abschnitt können wir für den Fall verallgemeinern, daß es einen ganzen Satz $x_1, x_2, \ldots, x_n$ von extensiven Fluktuationsvariabeln gibt, die wir uns sämtlich als Phasenraumfunktionen $x_i(q,p)$ vorstellen. Die Entropie ist nun eine Funktion der $x_1, x_2, \ldots, x_n$, und im Gleichgewicht gilt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_{x=0} = 0, \tag{515}$$

worin $x = 0$ bedeutet, daß $x_i = 0$ für alle $i = 1, 2, \ldots$. In der Sprechweise der differentiellen Variationen des Abschnitts 4.2 bedeutet (515), daß $\delta S = 0$. In derselben Sprechweise lautet die Taylor-Entwicklung der Entropie nach den x_i analog zu (509)

$$\frac{1}{k}\,S = \frac{1}{k}\,S(0) + \frac{1}{k}\,\delta S + \frac{1}{k}\,\delta^2 S + \ldots = \frac{1}{k}\,S(0) - \frac{1}{2}\,\sum_{i,j} g_{i\,j}\,\delta x_i\,\delta x_j + \ldots, \tag{516}$$

worin

$$g_{i\,j} := -\frac{1}{k}\,\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i\,\partial x_j}\right)_{x=0}, \tag{517}$$

woraus insbesondere die Symmetrie $g_{i\,j} = g_{j\,i}$ folgt. Die δx_i beschreiben die Abweichungen aus dem Gleichgewichtswert, also $\delta x_i = x_i - \langle x_i\rangle$. Da im Gleichgewicht

vereinbarungsgemäß $\langle x_i \rangle = 0$ sein sollte, können wir x_i statt δx_i schreiben. Das Gleichgewicht ist in der 2. Ordnung stabil, wenn

$$\sum_{i,j} g_{i\,j}\, x_i\, x_j \cong g_{i\,j}\, x_i\, x_j \geq 0. \tag{518}$$

(In (518) haben wir wieder die Summationskonvention bei Indizes eingeführt, die in einem Produktausdruck doppelt auftreten). Wenn wir wieder ausschließlich Terme 2. Ordnung der Taylor-Entwicklung in (516) berücksichtigen, wird analog zu (511)

$$p(x) = C\, \exp\left\{-\frac{1}{2}\, g_{i\,j}\, x_i\, x_j\right\}. \tag{519}$$

(x soll immer den ganzen Satz der $x_1, x_2, \ldots, x_n$ bezeichnen). Im Anhang zu diesem Abschnitt zeigen wir, daß die Normierung auf

$$p(x) = \sqrt{\frac{\det(g)}{(2\,\pi)^n}}\, \exp\left\{-\frac{1}{2}\, g_{i\,j}\, x_i\, x_j\right\} \tag{520}$$

führt, worin $\det(g)$ die Determinante der Matrix $g_{i\,j}$ bedeutet. Das Schwankungsquadrat ist jetzt ebenfalls eine Matrix, nämlich

$$\langle x_i\, x_j \rangle = \int dx\, x_i\, x_j\, p(x) \tag{521}$$

mit der Abkürzung

$$\int dx\, \ldots := \prod_{i=1}^{n} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i\, \ldots.$$

Zur Berechnung des Schwankungsquadrats definieren wir die Größen

$$X_i := -\frac{1}{k}\, \frac{\partial S}{\partial x_i} = g_{i\,j}\, x_j. \tag{522}$$

Im Gleichgewicht ist mit $x_i = 0$ auch $X_i = 0$. Wir berechnen

$$\begin{aligned}
\langle x_i\, X_j \rangle &= \sqrt{\frac{\det(g)}{(2\,\pi)^n}} \int dx\, x_i\, X_j\, \exp\left\{-\frac{1}{2}\, g_{i\,j}\, x_i\, x_j\right\} \\
&= \sqrt{\frac{\det(g)}{(2\,\pi)^n}} \int dx\, x_i \left(-\frac{\partial}{\partial x_j}\right) \exp\left\{-\frac{1}{2}\, g_{i\,j}\, x_i\, x_j\right\} \\
&= \sqrt{\frac{\det(g)}{(2\,\pi)^n}} \int dx \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j}\right) \exp\left\{-\frac{1}{2}\, g_{i\,j}\, x_i\, x_j\right\} = \delta_{i\,j}. \qquad (523)
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir eine partielle Integration ausgeführt. Wenn wir jetzt die Definition der X_j aus (522) in (523) einsetzen, finden wir

$$\langle x_i\, g_{j\,k}\, x_k \rangle = \delta_{i\,j}$$

oder

$$\langle x_i\, x_k \rangle\, g_{k\,j} = \delta_{i\,j} \qquad (524)$$

unter Verwendung der Symmetrie $g_{k\,j} = g_{j\,k}$, s.o. Die Gleichung (524) besagt, daß die Matrix $\langle x_i\, x_k \rangle$ der Schwankungsquadrate die Inverse der Matrix $g_{i\,k}$ ist:

$$\langle x_i\, x_k \rangle = \left(g^{-1}\right)_{i\,k}. \qquad (525)$$

Beide Matrizen sind außerdem symmetrisch: $\langle x_i\, x_k \rangle$ per Definitionem und $g_{i\,k}$ ebenfalls gemäß der Definition in (517). Der Term $\delta^2 S$ in der Taylor-Entwicklung (516) läßt sich unter Benutzung der Definition der X_i in (522) auch in der Form

$$\delta^2 S = -\frac{k}{2}\, g_{i\,j}\, x_i\, x_j = -\frac{k}{2}\, X_i\, x_i. \qquad (526)$$

schreiben. Definitionsgemäß sollte der Mittelwert der x_i verschwinden, $\langle x_i \rangle = 0$. Mit der Definition (522) gilt dann dasselbe auch für die X_i: $\langle X_i \rangle = 0$. Das bedeutet, daß wir (526) auch als

$$\delta^2 S = -\frac{k}{2}\, g_{i\,j}\, \delta x_i\, \delta x_j = -\frac{k}{2}\, \delta X_i\, \delta x_i \qquad (527)$$

lesen können. Diese Beziehung ist offensichtlich identisch mit dem Ausdruck für $\delta^2 S$ aus dem Abschnitt 4.3:

$$\delta^2 S = \frac{1}{2}\,\delta\left(\frac{1}{T}\right)\,\delta U + \frac{1}{2}\,\delta\left(\frac{p}{T}\right)\,\delta V - \frac{1}{2}\,\delta\left(\frac{\mu}{T}\right)\,\delta N. \tag{528}$$

Da die δx_i Variationen von extensiven Variabeln aus ihren Gleichgewichtswerten bedeuten sollten, haben wir sie zu vergleichen mit den δU, δV, δN. Folglich bedeuten die δX_i Variationen von intensiven Variabeln aus ihren Gleichgewichtswerten, im Beispiel von (528) also $\delta(1/T)$, $\delta(p/T)$, $\delta(\mu/T)$. Die letzteren Variationen haben wir aber auch als *thermodynamische Kräfte* bezeichnet. Die Kräfte δX_i bzw. X_i können wir als Ursachen für zeitliche Änderungen bzw. für Flüsse $J_i = \dot{x}_i$ der Variabeln x_i auffassen. Wir erwarten deshalb Gleichungen der Art

$$J_i = \dot{x}_i = L_{i\,k}\,X_k. \tag{529}$$

Dieses sind die Gleichungen, die wir früher als *lineare phänomenologische Gleichungen* angesetzt haben. Die Flüsse $J_i = \dot{x}_i$ verlaufen insgesamt in der Weise, daß sie den Ursachen X_i entgegengerichtet sind. Wenn die Kräfte nicht fest vorgegeben sind, führen die Flüsse zu einer spontanen Regression der Kräfte.

Anhang

Um die Normierungskonstante C in (519) zu bestimmen, berechnen wir

$$\int dx\,p(x) = C\int dx\,\exp\left\{-\frac{1}{2}\,g_{i\,j}\,x_i\,x_j\right\}.$$

Die quadratische Form im Argument der Exponentialfunktion schreiben wir in Matrizenform:

$$g_{i\,j}\,x_i\,x_j = \tilde{x}\,g\,x.$$

x ist der Spaltenvektor der x_i, $\tilde{x}$ der dazu transponierte Zeilenvektor. Es sei U eine orthogonale Matrix, also $U\,\tilde{U} = \tilde{U}\,U = 1$. Wir transformieren

$$x = U\,y, \qquad \tilde{x} = \tilde{y}\,\tilde{U}, \qquad \tilde{x}\,g\,x = \tilde{y}\,\tilde{U}\,g\,U\,y.$$

Da die Matrix g symmetrisch ist, also $g = \tilde{g}$, gibt es eine orthogonale Matrix U, so daß $\tilde{U}\, g\, U$ Diagonalgestalt hat, also

$$\tilde{y}\, \tilde{U}\, g\, U\, y = \gamma_1\, y_1^2 + \gamma_2\, y_2^2 + \ldots,$$

worin die γ_i die Eigenwerte der Matrix g sind. Da das Gleichgewicht stabil sein soll, $\delta^2 S < 0$, bzw. $\tilde{x}\, g\, x > 0$, d.h., die quadratische Form $\tilde{x}\, g\, x$ soll positiv definit sein, sind die Eigenwerte positiv: $\gamma_i > 0$. Wir substituieren im Integral die Variable y durch die obige Transformation $x = U\, y$. Dabei ist

$$dx = dx_1\, dx_2 \ldots = \frac{\partial(x_1, x_2, \ldots)}{\partial(y_1, y_2, \ldots)}\, dy_1\, dy_2 \ldots = \det(U)\, dy_1\, dy_2 \ldots .$$

Wegen $U\, \tilde{U} = 1$ ist

$$\det(U\, \tilde{U}) = (\det(U))^2 = 1,$$

also $\det(U) = \pm 1$. Durch Spiegelung einer einzelnen y_i-Achse können wir immer $\det(U) = +1$ erreichen. Damit wird

$$\begin{aligned} C \int dx\, \exp\left\{-\frac{1}{2}\, g_{i\,j}\, x_i\, x_j\right\} &= \prod_i \int_{-\infty}^{+\infty} dy_i\, \exp\left\{-\frac{1}{2}\, \gamma_i\, y_i^2\right\} \\ &= \prod_i \sqrt{\frac{2\,\pi}{\gamma_i}} = \frac{(2\,\pi)^{n/2}}{\sqrt{\det(g)}}. \end{aligned}$$

Die Normierungsforderung

$$\int dx\, p(x) = 1$$

führt dann direkt auf den Wert von C, der in (520) verwendet wurde.

8.5 Korrelationsfunktionen

Wir kehren in diesem Abschnitt zu dem Fall nur einer Nicht-Gleichgewichtsvariabeln x wie im Abschnitt 8.3 zurück. Anschließend werden wir wieder den analogen multivariaten Fall diskutieren. Der Begriff, den wir bei den folgenden Überlegungen verwenden werden, ist die *Korrelationsfunktion*, definiert als

$$\langle x(t)\, x(t')\rangle := \int dx \int dx'\, x\, x'\, p(x,t;x',t'). \tag{530}$$

Hier ist $p(x,t;x',t')\,dx\,dx'$ die Wahrscheinlichkeit, daß $x \le x(t) \le x+dx$ *und* $x' \le x(t') \le x'+dx'$, die sogenannte *kombinierte* Wahrscheinlichkeit. Wir stellen uns dabei einen zeitlichen Verlauf $x(t)$ der Variabeln x vor, z.B. den zeitlichen Verlauf einer Fluktuation von x oder auch den zeitlichen Verlauf von x nach Setzung eines Anfangswertes $x(0)$. Jeder solche zeitliche Verlauf von $x(t)$ heißt eine *Realisierung* von x. Die Gesamtheit aller Realisierungen bildet ein *Ensemble*, in dem wir Erwartungswerte bilden können. So ist z.B. $\langle x(t)\rangle = 0$: im Mittel beobachten wir keine Abweichung der Variabeln x von ihrem Gleichgewichtswert $x = 0$. Die Korrelationsfunktion in (530) verschwindet aber im allgemeinen nicht, weil dort nach dem Erwartungswert eines Produkts von $x-$Werten zu zwei verschiedenen Zeiten gefragt wird. So ist z.B. für $t = t'$ $\langle x^2(t)\rangle$ das mittlere Schwankungsquadrat zur Zeit t. Für ein System im Gleichgewicht erwarten wir, daß $\langle x^2(t)\rangle = \langle x^2\rangle$ unabhängig von der Zeit t ist und mit $1/g$, vgl. (513), zu identifizieren ist. Das werden wir sogleich bestätigen.

Wir können die kombinierte Wahrscheinlichkeit in der Form

$$p(x,t;x',t')\,dx\,dx' = p(x,t|x',t')\,dx\,p(x',t')\,dx' \tag{531}$$

oder

$$p(x,t;x',t') = p(x,t|x',t')\,p(x',t') \tag{532}$$

schreiben, worin $p(x,t|x',t')\,dx$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß $x \le x(t) \le x+dx$ *wenn* $x(t') = x'$ mit Sicherheit erfüllt ist, und $p(x',t')\,dx'$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß $x' \le x(t') \le x'+dx'$. $p(x,t|x',t')\,dx$ heißt deshalb die *bedingte* Wahrscheinlichkeit. Das thermodynamische Gleichgewicht ist ein stationärer Zustand, in dem die Erwartungswerte und Wahrscheinlichkeiten nicht von der absoluten Zeit, sondern höchstens von Zeitdifferenzen abhängen können. Das bedeutet, daß für beliebige Zeiten τ gilt

$$p(x,t+\tau) = p(x,t), \qquad p(x,t+\tau;x',t'+\tau) = p(x,t;x't'). \tag{533}$$

Für $p(x,t)$ bedeutet das offensichtlich die Unabhängigkeit von der Zeit t. Wir haben also, unter Einschluß unseres Ergebnisses aus (512)

$$p(x,t) = p(x) = \sqrt{\frac{g}{2\,\pi}}\,\exp\left(-\frac{g}{2}\,x^2\right). \tag{534}$$

Wenn wir in (533) $\tau = -t'$ bzw. $\tau = -t$ setzen, finden wir auch

$$p(x,t;x',t') = p(x,t-t';x',0) = p(x,0;x',t'-t) \tag{535}$$

und somit für die Korrelationsfunktion auch

$$\langle x(t)\,x(t')\rangle = \langle x(t-t')\,x(0)\rangle = \langle x(t'-t)\,x(0)\rangle. \tag{536}$$

Die Korrelationsfunktion ist eine gerade Funktion der Zeitdifferenz $t-t'$. Die Eigenschaft (533) überträgt sich natürlich auch auf die bedingte Wahrscheinlichkeit:

$$p(x,t+\tau|x',t'+\tau) = p(x,t|x',t'). \tag{537}$$

Wir schreiben die Definition der Korrelationsfunktion unter Verwendung der bedingten Wahrscheinlichkeit wie folgt um:

$$\langle x(t)\,x(t')\rangle = \int dx'\,\langle x\rangle(t-t'|x')\,p(x'), \tag{538}$$

worin $\langle x\rangle(t-t'|x')$ der *bedingte Erwartungswert* für x zur Zeit $t-t'$ ist, wenn (mit Sicherheit) $x = x'$ bei $t-t' = 0$:

$$\langle x\rangle(t-t'|x') := \int dx\,x\,p(x,t-t'|x'). \tag{539}$$

($p(x,t-t'|x')$ ist eine Kurzschreibweise für $p(x,t-t'|x',0)$.) Für $t-t' = 0$ ist nämlich $p(x,t-t'|x') = p(x,0|x') = \delta(x-x')$, so daß $\langle x\rangle(0|x') = x'$.

Im nächsten Schritt wollen wir eine Differentialgleichung für den bedingten Erwartungswert $\langle x\rangle(t|x')$ formulieren. (Zur Vereinfachung nennen wir das Zeitargument

gelegentlich t statt $t - t'$.) Den Zeitverlauf einer einzelnen Realisierung $x(t)$ denken wir uns gegeben durch eine mikroskopische Bewegungsgleichung vom Typ

$$\dot{x} = F(x) + R. \tag{540}$$

Hier soll $R = R(t)$ den Einfluß der anderen Phasenvariabeln (p, q) außer x selbst charakterisieren. Man nennt R auch das *Rauschen* des Systems, unter dessen Einfluß die verschiedenen Realisierungen $x(t)$ zustandekommen. $F(x)$ beschreibt das Verhalten der Variabeln x bei Abwesenheit des Rauschens. In $F(x)$ muß zum Ausdruck kommen, daß die Variable x in Abwesenheit von Zwangsbedingungen in seinen Gleichgewichtswert $x = 0$ relaxiert. Wir entwickeln $F(x)$ in eine Taylor-Reihe:

$$F(x) = F(0) + F'(0)\, x + \ldots. \tag{541}$$

Es ist $F(0) = 0$, denn x wird bei $R = 0$ bei $x = 0$ bleiben und höchstens unter der Einwirkung von endlichem Rauschen $R \neq 0$ Fluktuationen um $x = 0$ zeigen. Im Term erster Ordnung setzen wir $F'(0) = -\,:\lambda$. Es wird $\lambda > 0$ sein, weil wir annehmen, daß das Gleichgewicht $x = 0$ stabil ist und nicht etwa kleine Fluktuationen $x \neq 0$ sich zeitlich vergrößern. In der Nähe des Gleichgewichts, d.h., wenn x keine makroskopischen Werte annimmt, können wir die Taylor-Entwicklung (541) nach dem linearen Term abbrechen. Die Bewegungsgleichung lautet dann

$$\dot{x} = -\lambda\, x + R(t). \tag{542}$$

Deren formale Lösung ist

$$x(t) = e^{-\lambda\, t} \int_0^t dt'\, e^{\lambda\, t'}\, R(t') + x(0)\, e^{-\lambda\, t}, \qquad t \geq 0. \tag{543}$$

Die Bedingung $t \geq 0$ schließt aus, daß die $x(t)$ für $t \to -\infty$ unendlich groß werden. Die Gesamtheit dieser Lösungen für alle möglichen Verläufe von $R(t)$ und alle möglichen Anfangswerte $x(0)$ bildet das Ensemble der Realisierungen der $x(t)$. Wir bilden daraus ein Teil-Ensemble, das aus den Lösungen $x(t)$ für alle möglichen Verläufe von $R(t)$, jedoch mit immer demselben Anfangswert $x(0) = x'$ besteht. Der Erwartungswert für $x(t)$ in diesem Teil-Ensemble ist offenbar der bedingte Erwartungswert $\langle x \rangle(t|x')$:

$$\langle x \rangle(t|x') = e^{-\lambda\, t} \int_0^t dt'\, e^{\lambda\, t'}\, \langle R(t') \rangle + x'\, e^{-\lambda\, t}, \qquad t \geq 0. \tag{544}$$

Der Erwartungswert des Rauschens $R(t')$ verschwindet: $\langle R(t')\rangle = 0$. Wäre das nicht der Fall, dann würde aus der mikroskopischen Bewegungsgleichung (542) ein nichtverschwindender Erwartungswert $\langle x\rangle = \langle R\rangle/\lambda$ im Gleichgewicht folgen, im Widerspruch zur Vereinbarung $\langle x\rangle = 0$. Also folgt aus (544)

$$\langle x\rangle(t|x') = x'\, e^{-\lambda\, t}, \qquad t \geq 0, \tag{545}$$

bzw. der bedingte Erwartungswert $\langle x\rangle(t|x')$ erfüllt die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt}\,\langle x\rangle(t|x') = -\lambda\,\langle x\rangle(t|x'). \tag{546}$$

Aus (538) lesen wir ab, daß dann auch die Korrelationsfunktion selbst die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt}\langle x(t)\, x(0)\rangle = -\lambda\,\langle x(t)\, x(0)\rangle. \tag{547}$$

erfüllt. Deren Lösung lautet

$$\langle x(t)\, x(0)\rangle = e^{-\lambda\, t}\,\langle x^2(0)\rangle, \qquad t \geq 0, \tag{548}$$

mit

$$\langle x^2(0)\rangle = \int dx\, x^2\, p(x,0) = \int dx\, x^2\, p(x) = \langle x^2\rangle,$$

also

$$\langle x(t)\, x(0)\rangle = e^{-\lambda\, t}\,\langle x^2\rangle = \frac{1}{g}\, e^{-\lambda\, t}, \qquad t \geq 0. \tag{549}$$

Die Korrelationsfunktion ist, wie wir oben gezeigt haben, eine gerade Funktion ihres Zeitarguments. Also lautet ihr vollständiger zeitlicher Verlauf für positive und negative Zeiten

$$\langle x(t)\, x(0)\rangle = e^{-\lambda\,|t|}\,\langle x^2\rangle = \frac{1}{g}\, e^{-\lambda\,|t|}. \tag{550}$$

8.6 Multivariate Korrelationsfunktionen und die Onsager'schen Reziprozitätsrelationen

Die multivariate Korrelationsfunktion ist in Analogie zu (530) definiert als

$$\langle x_i(t)\, x_j(t')\rangle := \int dx \int dx'\, x_i\, x'_j\, p(x,t;x',t'). \tag{551}$$

Aus der Stationarität folgt wieder

$$\langle x_i(t+\tau)\, x_j(t'+\tau)\rangle = \langle x_i(t)\, x_j(t')\rangle \tag{552}$$

und daraus mit $\tau = -t'$ bzw. $\tau = -t$

$$\langle x_i(t)\, x_j(t')\rangle = \langle x_i(t-t')\, x_j(0)\rangle = \langle x_j(t'-t)\, x_i(0)\rangle. \tag{553}$$

Die Korrelationsfunktionen bilden eine Matrix $K(t)$ mit den Elementen

$$K_{i\,j}(t) = \langle x_i(t)\, x_j(0)\rangle.$$

Die Gleichung (553) besagt, daß für diese Matrix

$$K(t) = \tilde{K}(-t) \tag{554}$$

gilt. Wir können die Korrelationsfunktionen auch wieder durch bedingte Erwartungswerte ausdrücken:

$$K_{i\,j}(t) = \langle x_i(t)\, x_j(0)\rangle = \int dx'\, x'_j\, \langle x_i\rangle(t|x') \tag{555}$$

mit

$$\langle x_i\rangle(t|x') := \int dx\, x_i\, p(x,t|x'). \tag{556}$$

Wir benutzen jetzt eine weitere wichtige Eigenschaft der mikroskopischen Bewegungsgleichungen, nämlich ihre Reversibilität, d.h., ihre Invarianz gegen Zeitumkehr. Diese Invarianz besitzt sowohl die klassische Newton'sche Bewegungsgleichung als auch die quantentheoretische Schrödinger-Gleichung. (Bei der letzteren ist mit $t \to -t$ auch i$\to -$i auszuführen). Man bezeichnet diese Invarianzeigenschaft auch als *mikroskopische Reversibilität*. Für die bedingte Wahrscheinlichkeit besagt diese Invarianz offensichtlich, daß

$$p(x,t|x') = p(x,-t|x'). \tag{557}$$

Daraus folgen auch

$$p(x,t-t';x',0) = p(x,t'-t;x',0) \qquad \text{oder} \qquad p(x,t;x',t') = p(x,t';x',t). \tag{558}$$

Daraus schließlich folgt mit der Definition der Korrelationsfunktion in (551)

$$\langle x_i(t)\, x_j(t')\rangle = \langle x_i(t')\, x_j(t)\rangle \qquad \text{oder} \qquad \langle x_i(t)\, x_j(0)\rangle = \langle x_j(t)\, x_i(0)\rangle. \tag{559}$$

Das bedeutet, daß die Korrelationsmatrix K sogar symmetrisch ist, also

$$K(t) = \tilde{K}(t), \tag{560}$$

so daß zusammen mit (554) auch $K(t) = K(-t)$. In der Schreibweise von (525) ist jetzt

$$\langle x_i\, x_j\rangle = K_{i\,j}(0) = \left(g^{-1}\right)_{i\,j}. \tag{561}$$

Die Differentialgleichungen für die bedingten multivariaten Erwartungswerte lauten in Analogie zu (546)

$$\frac{d}{dt}\langle x_i\rangle(t|x') = -\lambda_{i\,j}\,\langle x_j\rangle(t|x'). \tag{562}$$

Der frühere Koeffizient λ ist durch eine Matrix $\lambda_{i\,j}$ zu ersetzen, die positiv definit sein muß, wenn das Gleichgewicht stabil sein soll. Wir verwenden die Symmetrie-Eigenschaft (559) in der Form

$$\langle x_i(t)\, x_j(t+\tau)\rangle = \langle x_i(t+\tau)\, x_j(t)\rangle, \tag{563}$$

differenzieren nach τ und setzen anschließend $\tau = 0$:

$$\langle x_i\, \dot{x}_j\rangle = \langle \dot{x}_i\, x_j\rangle. \tag{564}$$

Wegen der Stationarität hängen die beiden Seiten nicht mehr von der Zeit t ab. Wir können (564) auch in der äquivalenten Form

$$\int dx'\, \langle \dot{x}_j\rangle(0|x')\, x'_i\, p(x') = \int dx'\, \langle \dot{x}_i\rangle(0|x')\, x'_j\, p(x') \tag{565}$$

schreiben. Aus der Definition (522) der thermodynamischen Kräfte gewinnen wir durch Bildung der bedingten Erwartungswerte und durch Umkehrung

$$\langle x_i\rangle(t|x') = \left(g^{-1}\right)_{i\,k}\, \langle X_k\rangle(t|X'). \tag{566}$$

Wir beachten, daß der Zusammenhang zwischen einem Satz der x und der X gemäß (522) umkehrbar eindeutig ist. Das gilt natürlich auch für die Anfangsbedingungen x' bzw. X' bei $t = 0$. Wir setzen (566) in die Differentialgleichungen (562) ein:

$$\langle \dot{x}_i\rangle(t|x') = \lambda_{i\,j}\, \left(g^{-1}\right)_{j\,k}\, \langle X_k\rangle(t|X'). \tag{567}$$

Offensichtlich sind dieses die linearen phänomenologischen Gleichungen, die wir bereits in (529) erwartet hatten. Die linearen phänomenologischen Koeffizienten lauten also

$$L_{i\,k} = \lambda_{i\,j}\, \left(g^{-1}\right)_{j\,k}. \tag{568}$$

Der Zusammenhang (567) ist für alle Zeiten t richtig, also auch für $t = 0$. Einsetzen in (565) unter Verwendung der Definition (568) ergibt

$$L_{j\,k} \int dx'\, \langle X_k\rangle(0|X')\, x'_i\, p(x') = L_{i\,k} \int dx'\, \langle X_k\rangle(0|X')\, x'_j\, p(x')$$

oder

$$L_{j\,k}\,\langle X_k\,x_i\rangle = L_{i\,k}\,\langle X_k\,x_j\rangle. \tag{569}$$

Andererseits haben wir in (523) gezeigt, daß

$$\langle X_k\,x_i\rangle = \delta_{i\,k}, \qquad \langle X_k\,x_j\rangle = \delta_{j\,k},$$

so daß aus (569) die Onsager'schen Reziprozitätsrelationen

$$L_{i\,j} = L_{j\,i} \tag{570}$$

folgen. Wenn das betrachtete thermodynamische System unter der Einwirkung eines externen Magnetfeldes mit der Flußdichte $\boldsymbol{B}$ steht oder einer Rotation mit der Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}$ ausgesetzt ist, dann gilt die Zeitumkehrinvarianz nur bei gleichzeitiger Umkehr von $\boldsymbol{B}$ und $\boldsymbol{\omega}$. Die Reziprozitätsrelation lautet dann vollständig

$$L_{i\,j}(\boldsymbol{B},\boldsymbol{\omega}) = L_{j\,i}(-\boldsymbol{B},-\boldsymbol{\omega}). \tag{571}$$

Außerdem haben wir bisher immer angenommen, daß die Variabeln x_i und x_j selbst sich nicht unter der Zeitumkehr $t \to -t$ ändern, also zeitlich gerade sind. Wenn aber z.B. eine der Variabeln x_i oder x_j zeitlich ungerade und die andere zeitlich gerade ist, tritt in (563) noch ein Minuszeichen auf. Wenn beide Variabeln zeitlich ungerade sind, heben sich die beiden Vorzeichen auf. Im allgemeinen Fall muß (571) nochmals erweitert werden, nämlich zu

$$L_{i\,j}(\boldsymbol{B},\boldsymbol{\omega}) = \epsilon_i\,\epsilon_j\,L_{j\,i}(-\boldsymbol{B},-\boldsymbol{\omega}), \tag{572}$$

worin $\epsilon_i = \pm 1$ je nach dem, ob x_i zeitlich gerade oder ungerade ist.

9 Die Kubo-Theorie

Wir werden in diesem Kapitel eine sehr kompakte Darstellung der linearen phänomenologischen Koeffizienten durch die sogenannte *Kubo-Formel* kennenlernen. Diese Darstellung erlaubt einen sehr kurzen Nachweis der Onsager'schen Reziprozitätsrelationen sowie auch des sogenannten *Fluktuations-Dissipations-Theorems*, das wir später diskutieren werden.

9.1 Die Kubo-Formel

Die Kubo-Formel läßt sich besonders einfach und übersichtlich im Rahmen der Quantenstatistik des kanonischen oder großkanonischen Ensembles herleiten. Wir erinnern deshalb zunächst an einige grundlegende Konzepte der Quantenstatistik, insbesondere an den *Dichte-Operator*. Wenn sich ein System in einem definierten, im allgemeinen zeitabhängigen Quantenzustand $|\psi(t)\rangle$ befindet, dann lautet der Erwartungswert einer physikalischen Variabeln, die durch einen hermiteschen Operator F dargestellt wird

$$\langle F\rangle = \langle\psi(t)|F|\psi(t)\rangle = \mathrm{Sp}\left\{\rho(t)\,F\right\}, \tag{573}$$

worin

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\,\langle\psi(t)| \tag{574}$$

der Dichte-Operator ist, der hermitesch ist, nicht-negative Eigenwerte besitzt, im Sinne von $\mathrm{Sp}\{\rho(t)\} = 1$ normiert ist und die Bewegungsgleichung

$$i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = -\,[\rho(t), H] \tag{575}$$

erfüllt, worin H der Hamilton-Operator des Systems ist. Die Spur $\mathrm{Sp}\{A\}$ eines Operators A ist definiert als

$$\mathrm{Sp}\{A\} = \sum_n \langle n|A|n\rangle,$$

worin die $|n\rangle$ ein vollständiges System sind. Der Dichte-Operator $\rho(t)$ in (574) erfüllt außerdem $\rho^2(t) = \rho(t)$, ist also ein Projektionsoperator. Da auch für den Dichte-Operator die allgemeine Operatorengleichung

$$i\,\hbar\,\frac{d}{dt}\rho(t) = i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) + [\rho(t), H] \tag{576}$$

gilt, bedeutet (575), daß

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = 0. \tag{577}$$

Das ist das quantenstatistische Analogon zur *Liouville-Gleichung*, vgl. Abschnitt 8.2.

Wenn sich das System, wie bisher vorausgesetzt, in einem definierten Quantenzustand $|\psi(t)\rangle$ befindet, beschreibt der Dichte-Operator eine sogenannte *reine Gesamtheit*. Durch statistische Mittelungen kann jedoch die vollständige quantentheoretische Kenntnis über einen Zustand teilweise verlorengehen, insbesondere die Kenntnis der Phasenbeziehungen. Der Dichte-Operator beschreibt dann eine sogenannte *gemischte Gesamtheit* bzw. ein *Ensemble* und hat eine Spektral-Darstellung

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \sum_n \rho_n |n(t)\rangle\,\langle n(t)| = \exp\left(-i\,H\,t/\hbar\right)\rho(0)\,\exp\left(i\,H\,t/\hbar\right), \\ \rho(0) &= \sum_n \rho_n |n(0)\rangle\,\langle n(0)|, \end{aligned} \tag{578}$$

worin $\rho_n \geq 0$ die Eigenwerte von $\rho(0)$ und $|n\rangle$ die zugehörigen Eigenvektoren sind. Die Eigenwerte ρ_n kann man als Wahrscheinlichkeiten auffassen, bei einer Messung zur Zeit $t = 0$ den Zustand $|n\rangle$ zu finden. Alle früheren Beziehungen für $\rho(t)$ bleiben in einer gemischten Gesamtheit bestehen, die einzige Ausnahme ist, daß $\rho(t)$ im allgemeinen kein Projektor mehr ist, also $\rho^2(t) \neq \rho(t)$.

Ein Dichte-Operator für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht ist *stationär*, d.h.

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = 0 : \qquad \succ \qquad \rho(t) = \rho. \tag{579}$$

Im Abschnitt 8.2 haben wir Gleichgewichtssysteme durch mikrokanonische Ensemble beschrieben. Im folgenden werden wir zur Beschreibung von Gleichgewichten kanonische Ensemble benutzen. Für diese hat der Dichte-Operator die Form

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H), \tag{580}$$

worin

$$Z = \mathrm{Sp}\{\exp(-\beta H)\} \tag{581}$$

die *Zustandssumme* ist und $\beta = 1/kT$.

Wir kommen jetzt zur Herleitung der Kubo-Formel. Ausgangspunkt ist die Annahme, daß ein ungestörtes System, beschrieben durch einen Hamilton-Operator H_0, durch eine *Störung* $V(t)$ aus seinem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt wird. Der gesamte Hamilton-Operator lautet dann

$$H = H_0 + V(t). \tag{582}$$

Ein Beispiel für eine solche Situation ist ein System aus elektrisch geladenen Teilchen mit der Ladung e in einem zeitabhängigen, aber räumlich homogenen elektrischen Feld $\boldsymbol{E}(t)$:

$$V(t) = -e \sum_i \boldsymbol{r}_i \boldsymbol{E}(t),$$

worin die $\boldsymbol{r}_i$ die Ortsoperatoren der Teilchen $i = 1, 2, \ldots, N$ sind. Allgemein werden wir annehmen, daß $V(t)$ die Struktur

$$V(t) = -A f(t) \tag{583}$$

hat, wo A ein Operator und $f(t)$ eine Zeitfunktion ist. Der nächste Schritt ist die Berechnung des Dichte-Operators für das gestörte System. Wir machen den Ansatz

$$\rho(t) = \rho_0 + \Delta\rho(t), \tag{584}$$

worin ρ_0 das ungestörte Gleichgewicht und $\Delta\rho(t)$ den Einfluß der Störung beschreiben sollen. Wir erwarten, daß $\Delta\rho(t)$ von der Ordnung der Störung $V(t)$ sein wird. Wir setzen $\rho(t)$ aus (584) und H aus (582) in die Bewegungsgleichung (575) ein. Da $\partial\rho_0/\partial t = 0$, erhalten wir

$$\begin{aligned} i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\Delta\rho(t) &= -\,[\rho_0, H_0] - [\rho_0, V(t)] \\ &\quad -\,[\Delta\rho(t), H_0] - [\Delta\rho(t), V(t)]\,. \end{aligned} \tag{585}$$

$[\rho_0, H_0] = 0$, weil ρ_0 das Gleichgewicht mit H_0 beschreiben sollte. $[\Delta\rho(t), V(t)]$ ist von quadratischer Ordnung in der Störung $V(t)$ und wird im Rahmen einer *linearen* Theorie in Gleichgewichtsnähe fortgelassen. Dieser Näherung verdankt die folgende Theorie die Bezeichnung *lineare Antwort-Theorie* (linear response theory). Von (585) bleibt also zu lösen

$$i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\Delta\rho(t) = -\,[\rho_0, V(t)] - [\Delta\rho(t), H_0]\,. \tag{586}$$

Wie man durch Einsetzen sofort bestätigt, kann die Lösung von (586) in der Form

$$\Delta\rho(t) = -\frac{1}{i\,\hbar}\int_{-\infty}^{t} d\tau\, T(t-\tau)\;[\rho_0, V(\tau)]\;T^{+}(t-\tau) \tag{587}$$

geschrieben werden. Hier ist $T(t)$ der ungestörte Zeitentwicklungsoperator, definiert durch

$$T(t) := \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\,H_0\,t\right\}, \qquad T^{+}(t) := \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\,H_0\,t\right\} \tag{588}$$

Damit das Integral in (587) konvergiert, müssen wir annehmen, daß für $t \to -\infty$ die Störung $V(t)$ bzw. die in ihr enthaltene Funktion $f(t)$ und damit auch $\Delta\rho(t)$ selbst hinreichend schnell gegen Null konvergieren. Man nennt dieses Verhalten das *adiabatische Einschalten* der Störung. Wir berechnen jetzt den Erwartungswert eines beliebigen (hermiteschen) Operators B unter dem Einfluß der Störung:

$$\langle B\rangle = \mathrm{Sp}\,\{\rho(t)\,B\} = \langle B\rangle_0 + \mathrm{Sp}\,\{\Delta\rho(t)\,B\}\,. \tag{589}$$

Darin ist $\langle B\rangle_0 = \mathrm{Sp}\{\rho_0\,B\}$ der Erwartungswert von B im ungestörten Gleichgewicht. Wir setzen (587) in (589) ein und erhalten

$$\begin{aligned}\langle \Delta B\rangle &= \langle B\rangle - \langle B\rangle_0 = \\ &= -\frac{1}{i\,\hbar}\int_{-\infty}^{t} d\tau\,\mathrm{Sp}\left\{T(t-\tau)\;[\rho_0, V(\tau)]\;T^{+}(t-\tau)\,B\right\} \\ &= \frac{1}{i\,\hbar}\int_{-\infty}^{t} d\tau\,\mathrm{Sp}\left\{[\rho_0, A]\;B(t-\tau)\right\}\;f(\tau) \\ &= \int_{-\infty}^{t} d\tau\,\phi_{B\,A}(t-\tau)\,f(\tau). \end{aligned} \tag{590}$$

In dieser Umrechnung ist

$$B(t) := T^{+}(t)\,B\,T(t) = e^{i\,H_0\,t/\hbar}\,B\,e^{-i\,H_0\,t/\hbar}$$

die sogenannte *Wechselwirkungsdarstellung* des Operators B. Außerdem haben wir von der *zyklischen Invarianz* der Spur Gebrauch gemacht:

$$\mathrm{Sp}\{A\,B\,C\} = \mathrm{Sp}\{B\,C\,A\}$$

usw. Schließlich ist

$$\phi_{B\,A}(t) := \frac{1}{i\,\hbar}\,\mathrm{Sp}\left\{[\rho_0, A]\;B(t)\right\} \tag{591}$$

die sogenannte *Response-Funktion*. Unter nochmaliger Verwendung der zyklischen Invarianz der Spur kann man die Response-Funktion wie folgt umformen:

$$\begin{aligned}\phi_{B\,A}(t) &= \frac{1}{i\,\hbar}\,\mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,A\,B(t)\right\} - \frac{1}{i\,\hbar}\,\mathrm{Sp}\left\{A\,\rho_0\,B(t)\right\} \\ &= \frac{1}{i\,\hbar}\,\mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,A\,B(t)\right\} - \frac{1}{i\,\hbar}\,\mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,B(t)\,A\right\} \\ &= \frac{1}{i\,\hbar}\,\mathrm{Sp}\left\{\rho_0\;[A, B(t)]\right\}. \end{aligned} \tag{592}$$

Für die weiteren Schritte der Theorie führen wir eine *Fourier-Zerlegung* der Zeitfunktion $f(t)$ der Störung ein:

$$V(t) = -A\,f(t), \qquad f(t) = \frac{1}{2\,\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,F(\omega)\,e^{i\,\omega\,t+\epsilon\,t}. \tag{593}$$

Der Faktor $\exp(\epsilon\, t)$ bewirkt die oben bereits beschriebene adiabatische Einschaltung der Störung. Nach Ausführung sämtlicher Integrationen wird $\epsilon \to 0$ ausgeführt. Einsetzen dieser Fourier-Zerlegung in (590) ergibt

$$\begin{aligned}
\langle \Delta B \rangle &= \int_{-\infty}^{t} d\tau\, \phi_{B\,A}(t-\tau)\, \frac{1}{2\,\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, F(\omega)\, e^{i\,\omega\,\tau+\epsilon\,\tau} \\
&= \frac{1}{2\,\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, F(\omega)\, e^{i\,\omega\,t+\epsilon\,t} \int_{-\infty}^{t} d\tau\, e^{-i\,\omega\,(t-\tau)-\epsilon\,(t-\tau)}\, \phi_{B\,A}(t-\tau) \\
&= \frac{1}{2\,\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, F(\omega)\, e^{i\,\omega\,t+\epsilon\,t}\, \chi_{B\,A}(\omega)\, F(\omega). \qquad (594)
\end{aligned}$$

Darin ist

$$\begin{aligned}
\chi_{B\,A}(\omega) &= \int_{-\infty}^{t} d\tau\, e^{-i\,\omega\,(t-\tau)-\epsilon\,(t-\tau)}\, \phi_{B\,A}(t-\tau) \\
&= \int_{0}^{\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t-\epsilon\,t}\, \phi_{B\,A}(t) \qquad (595)
\end{aligned}$$

durch Substitution $t' = t - \tau$ und anschließende Umbenennung von t' in t. Das Ergebnis in (594) läßt sich so interpretieren, daß infolge der linearen Struktur der Theorie die Fourier-Zerlegung der Störung auch wieder eine Fourier-Zerlegung der Antwort impliziert, nämlich

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \frac{1}{2\,\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, e^{i\,\omega\,t+\epsilon\,t}\, \langle \Delta B \rangle_{\omega} \qquad (596)$$

mit

$$\langle \Delta B \rangle_{\omega} = \chi_{B\,A}(\omega)\, F(\omega). \qquad (597)$$

$\chi_{B\,A}(\omega)$ ist ein linearer Koeffizient, der für jede Frequenz ω die Antwort $\langle \Delta B \rangle_{\omega}$ des Systems mit der Störung als Ursache verknüpft. $\chi_{B\,A}(\omega)$ spielt also hier die Rolle der linearen phänomenologischen Koeffizienten und wird auch als verallgemeinerte *Suszeptibilität* bezeichnet. Die Kubo-Theorie gibt ein mikroskopisches Schema zur Berechnung der linearen Koeffizienten. Wir erläutern diesen Zusammenhang an dem bereits oben angeführten Beispiel:

$$V(t) = -e \sum_{i} \boldsymbol{r}_i\, \boldsymbol{E}(t) = -e \sum_{i} x_{i\,\nu}\, E_{\nu}(t).$$

Hier sind die ν wieder kartesische Indizes, für die eine Summationskonvention vereinbart sei. Wir identifizieren jetzt

$$A \cong e \sum_i x_{i\,\nu}, \qquad f(t) \cong E_\nu(t).$$

Als Antwort des Systems auf ein elektrisches Feld als Störung wählen wir den elektrischen Strom

$$B \cong j_\mu = e \sum_i \dot{x}_{i\,\mu},$$

von dem wir annehmen, daß er im Gleichgewicht verschwindet: $\langle j_\mu \rangle_0 = 0$. Der Zusammenhang (597) ergibt dann

$$\langle j_\mu \rangle_\omega = \chi_{\mu\,\nu}(\omega)\, E_\nu(\omega), \tag{598}$$

also das Ohm'sche Gesetz über den linearen Zusammenhang von Strom und Feld für jede Frequenz ω. $\chi_{\mu\,\nu}(\omega)$ ist hier die $\omega-$abhängige elektrische Leitfähigkeit des Systems.

Die eigentliche Kubo-Formel gewinnen wir aus (591) durch Verwendung einer Identität für beliebige Operatoren A:

$$e^{\beta\,H_0}\, A\, e^{-\beta\,H_0} = A + \int_0^\beta d\lambda\, e^{\lambda\,H_0}\, [H_0, A]\, e^{-\lambda\,H_0}. \tag{599}$$

Diese Gleichung ist offensichtlich für $\beta = 0$ richtig. Daß sie auch für alle anderen β richtig ist, bestätigt man sofort durch beidseitiges Differenzieren nach β. Durch Linksmultiplikation mit $\exp\{-\beta\, H_0\}$ erhält man aus (599) auch

$$\left[A, e^{-\beta\,H_0}\right] = \int_0^\beta d\lambda\, e^{-\beta\,H_0}\, e^{\lambda\,H_0}\, [H_0, A]\, e^{-\lambda\,H_0}. \tag{600}$$

Diese Beziehung setzen wir in den Ausdruck (591) für $\phi_{B\,A}(t)$ ein. Dabei beachten wir, daß $\rho_0 = \exp\{-\beta\, H_0\}/Z$:

$$\begin{aligned}
\phi_{B\,A}(t) &= \frac{1}{i\,\hbar}\,\mathrm{Sp}\,\{[\rho_0, A]\; B(t)\} \\
&= \frac{i}{\hbar}\,\mathrm{Sp}\left\{\frac{1}{Z}\,\left[A, e^{-\beta\,H_0}\right]\; B(t)\right\} \\
&= \int_0^\beta d\lambda\,\mathrm{Sp}\left\{\frac{1}{Z}\,e^{-\beta\,H_0}\,e^{\lambda\,H_0}\,\frac{i}{\hbar}\,[H_0, A]\; e^{-\lambda\,H_0}\,B(t)\right\} \\
&= \int_0^\beta d\lambda\,\mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,e^{\lambda\,H_0}\,\frac{i}{\hbar}\,[H_0, A]\; e^{-\lambda\,H_0}\,B(t)\right\} \qquad (601)
\end{aligned}$$

Wir nehmen an, daß der Operator A nicht explizit von der Zeit abhängt. Dann folgt aus der allgemeinen Operatorgleichung

$$\frac{d}{dt}A = \frac{\partial}{\partial t}A + \frac{1}{i\,\hbar}\;[A, H]\,,$$

vgl. (576), daß

$$\frac{i}{\hbar}\,[H_0, A] = \frac{1}{i\,\hbar}\,[A, H_0] = \dot{A}$$

den auf den ungestörten Hamiltonoperator H_0 bezogenen Operator $\dot{A}$ bedeutet. Ebenso ist dann

$$\dot{A}(t) = e^{i\,H_0\,t/\hbar}\,\dot{A}\,e^{-i\,H_0\,t/\hbar} = e^{i\,H_0\,t/\hbar}\,\frac{i}{\hbar}\,[H_0, A]\; e^{-i\,H_0\,t/\hbar}.$$

In dieser Relation setzen wir $t = -i\,\hbar\,\lambda$:

$$\dot{A}(-i\,\hbar\,\lambda) = e^{\lambda\,H_0}\,\frac{i}{\hbar}\,[H_0, A]\; e^{-\lambda\,H_0}. \qquad (602)$$

Diese Identität setzen wir in die letzte Zeile von (601) ein:

$$\begin{aligned}
\phi_{B\,A}(t) &= \int_0^\beta d\lambda\,\mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,\dot{A}(-i\,\hbar\,\lambda)\,B(t)\right\} \\
&= \frac{1}{\hbar}\int_0^{\hbar\,\beta} ds\,\mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,\dot{A}(-i\,s)\,B(t)\right\}. \qquad (603)
\end{aligned}$$

Damit können wir den linearen phänomenologischen Koeffizienten bzw. die verallgemeinerte Suszeptibilität (595) in der Form

$$\chi_{B\,A}(\omega) = \lim_{\epsilon\to+0} \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty dt\, e^{-i\,\omega\,t-\epsilon\,t} \int_0^{\hbar\,\beta} ds\, \langle \dot{A}(-i\,s)\, B(t)\rangle_0 . \tag{604}$$

schreiben. Dabei haben wir die Schreibweise

$$\langle \ldots\rangle_0 := \mathrm{Sp}\,\{\rho_0\ \ldots\}$$

verwendet. Wir haben außerdem $\epsilon \to +0$ geschrieben, um die korrekte Form des adiabatischen Einschaltens der Störung bei $t \to -\infty$ deutlich zu machen. Für unser Beispiel der elektrischen Leitfähigkeit lautet das Ergebnis

$$\chi_{\mu\,\nu} = \lim_{\epsilon\to+0} \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty dt\, e^{-i\,\omega\,t-\epsilon\,t} \int_0^{\hbar\,\beta} ds\, \langle j_\nu(-i\,s)\, j_\mu(t)\rangle_0 . \tag{605}$$

(603) ist die Kubo-Formel für die verallgemeinerten Suszeptibilitäten. Sie reduziert die linearen phänomenologischen Koeffizienten, die eine Nicht-Gleichgewichts-Eigenschaft des thermodynamischen Systems ausdrücken, auf Korrelationsfunktionen $\langle \ldots\rangle_0$ im Gleichgewicht. Im Fall der elektrischen Leitfähigkeit ist es die Strom-Strom-Korrelationsfunktion.

9.2 Symmetrien, insbesondere Onsager'sche Reziprozität

Zwecks Vereinfachung der Schreibweise führen wir ein

$$\dot{A} =: C, \qquad \chi_{B\,A}(\omega) =: \chi_{B\,C}(\omega) \tag{606}$$

und außerdem

$$\chi_{B\,C}(\omega) = \lim_{\epsilon\to+0} \int_0^\infty dt\, e^{-i\,\omega\,t-\epsilon\,t}\, \psi_{B\,C}(t), \tag{607}$$

$$\psi_{B\,C}(t) = \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\,\{\rho_0\, C(-i\,\hbar\,\lambda)\, B(t)\}\,. \tag{608}$$

Wir zeigen zuerst, daß $\psi_{B\,C}(t)$ reell ist: $\psi^*_{B\,C}(t) = \psi_{B\,C}(t)$. Zum Beweis benutzen wir, daß

$$(\mathrm{Sp}\,\{F\})^* = \mathrm{Sp}\left\{F^+\right\}.$$

Hier ist F^+ der zu F *adjungierte* Operator. Für hermitesche Operatoren $F^+ = F$ ist die Spur also reell. Außerdem benutzen wir die bereits früher verwendete zyklische Invarianz der Spur sowie

$$(A\,B\,C)^+ = C^+\,B^+\,A^+.$$

Dann wird

$$\psi^*_{B\,C}(t) \;=\; \int_0^\beta d\lambda\,\mathrm{Sp}\left\{B^+(t)\,C^+(-i\,\hbar\,\lambda)\,\rho_0^+\right\}.$$

Mit H_0 ist auch ρ_0 hermitesch: $\rho_0^+ = \rho_0$. Wir nehmen an, daß auch B und $C := \dot{A}$ hermitesch sind, weil sie physikalische Eigenschaften des Systems beschreiben sollen, also

$$\begin{aligned} B^+(t) &= \left(T^+(t)\,B\,T(t)\right)^+ = T^+(t)\,B\,T(t) = B(t), \\ C^+(-i\,\hbar\,\lambda) &= \left(e^{\lambda\,H_0}\,C\,e^{-\lambda\,H_0}\right)^+ = e^{-\lambda\,H_0}\,C\,e^{\lambda\,H_0} = C(i\,\hbar\,\lambda), \end{aligned}$$

so daß

$$\begin{aligned} \psi^*_{B\,C}(t) &= \int_0^\beta d\lambda\,\mathrm{Sp}\left\{B(t)\,C(i\,\hbar\,\lambda)\,\rho_0\right\} \\ &= \int_0^\beta d\lambda\,\mathrm{Sp}\left\{C(i\,\hbar\,\lambda)\,\rho_0\,B(t)\right\}. \end{aligned}$$

Wir substituieren im Integral $\lambda' = \beta - \lambda$ und nennen anschließend λ' wieder λ:

$$\begin{aligned}
\psi^*_{B\,C}(t) &= \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\left\{C(i\,\hbar\,(\beta-\lambda))\,\rho_0\,B(t)\right\} \\
&= \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\left\{e^{-(\beta-\lambda)H_0}\,C\,e^{(\beta-\lambda)H_0}\,\frac{1}{Z}\,e^{-\beta\,H_0}\,B(t)\right\} \\
&= \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\left\{\frac{1}{Z}\,e^{-\beta\,H_0}\,e^{\lambda\,H_0}\,C\,e^{-\lambda\,H_0}B(t)\right\} \\
&= \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,C(-i\,\hbar\,\lambda)\,B(t)\right\} \\
&= \psi_{B\,C}(t),
\end{aligned}$$

womit der Beweis erbracht ist.

Im nächsten Schritt zeigen wir, daß $\psi_{B\,C}(-t) = \psi_{C\,B}(t)$. Es wird lediglich das Vorzeichen des Zeitarguments umgekehrt, noch nicht die mikroskopische Zeitumkehr-Invarianz verwendet (s.u.). Aus (608) folgt zunächst

$$\psi_{B\,C}(-t) = \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,C(-i\,\hbar\,\lambda)\,B(-t)\right\}.$$

Mit ähnlichen Umrechnungen wie oben schließen wir unter Beachtung der Tatsache, daß alle nur von H_0 abhängigen Operatoren miteinander kommutieren:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,C(-i\,\hbar\,\lambda)\,B(-t)\right\} = \\
&\quad = \mathrm{Sp}\left\{\frac{1}{Z}\,e^{-\beta\,H_0}\,e^{\lambda\,H_0}\,C\,e^{-\lambda\,H_0}\,T(t)\,B\,T^+(t)\right\} \\
&\quad = \mathrm{Sp}\left\{\frac{1}{Z}\,e^{-\beta\,H_0}\,e^{\lambda\,H_0}\,T^+(t)\,C\,T(t)\,e^{-\lambda\,H_0}\,B\right\} \\
&\quad = \mathrm{Sp}\left\{\frac{1}{Z}\,e^{-\beta\,H_0}\,e^{(\beta-\lambda)\,H_0}\,B\,e^{-(\beta-\lambda)\,H_0}\,C(t)\right\} \\
&\quad = \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,B(-i\,\hbar\,(\beta-\lambda))\,C(t)\right\}.
\end{aligned}$$

Einsetzen in den Ausdruck für $\psi_{B\,C}(-t)$, Substitution $\lambda' = \beta - \lambda$ usw. wie oben:

$$\begin{aligned}
\psi_{B\,C}(-t) &= \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,B(-i\,\hbar\,(\beta-\lambda))\,C(t)\right\} \\
&= \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,B(-i\,\hbar\,\lambda)\,C(t)\right\} \\
&= \psi_{C\,B}(t).
\end{aligned}$$

Damit ist der Beweis erbracht.

Schließlich machen wir auch noch von der *mikroskopischen Reversibilität* Gebrauch, also von der Invarianz der mikroskopischen Dynamik gegen Zeitumkehr. Die mikroskopische Dynamik, die wir in diesem Kapitel verwenden, ist die Quantentheorie. Die quantentheoretische Zeitumkehr-Operation ist definiert durch

$$T: \qquad t \to -t, \qquad \text{Adjunktion:} \qquad F \to F^{+}. \tag{609}$$

Die Adjunktion $F \to F^{+}$ schließt insbesondere den Übergang zum konjugiert Komplexen ein, also i$\to -$i. Wir erläutern die quantentheoretische Zeitumkehr-Operation am Beispiel der Schrödinger-Gleichung:

$$i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H\,|\psi(t)\rangle. \tag{610}$$

Nach den oben genannten Regeln lautet deren Version für $t \to -t$

$$-i\,\hbar\,\left(-\frac{\partial}{\partial t}\right)\langle\psi(-t)| = \langle\psi(-t)|\,H^{+}. \tag{611}$$

Wir beachten, daß H hermitesch ist, $H^{+} = H$, und führen $t' := -t$ ein. Anschließend nennen wir t' wieder t. Dann wird aus (611)

$$-i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi(t)| = \langle\psi(t)|\,H. \tag{612}$$

Diese Gleichung ist die adjungierte bzw. Bra-Version der Ket-Version der Schrödinger-Gleichung (610), d.h., (610) und (612) sind äquivalent. Damit ist die Zeitumkehr-Invarianz der quantentheoretischen Dynamik gezeigt. Wenn wir im folgenden die Zeitumkehr-Operation T ausführen, müssen wir auch auf das Zeitverhalten der Operatoren F achten. Die Operatoren, die physikalische Variabeln beschreiben, sind nicht nur hermitesch, sondern auch immer entweder gerade oder ungerade in der Zeit. Wir schreiben also

$$T\,F = \epsilon_F\,F = \begin{cases} +F & F \qquad \text{ist gerade in } t, \\ -F & F \qquad \text{ist ungerade in } t. \end{cases}$$

Wir wenden die Zeitumkehr-Operation T auf die Antwortfunktion $\psi_{B\,C}(t)$ an, von der wir oben gezeigt haben, daß sie reell ist. Wenn das betrachtete System unter

dem Einfluß einer magnetischen Flußdichte $\boldsymbol{B}$ oder einer Rotation mit einer Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\Omega}$ steht, müssen wir beachten, daß $\psi_{B\,C}(t)$ auch von $\boldsymbol{B}$ und $\boldsymbol{\Omega}$ abhängt und diese beiden Vektoren ungerade in der Zeit sind. Die Wirkung der Zeitumkehr-Operation auf $\psi_{B\,C}(t)$ wird also vollständig beschrieben durch

$$T\,\psi_{B\,C}(t;\boldsymbol{B},\boldsymbol{\Omega}) = \epsilon_B\,\epsilon_C\,\psi_{B\,C}(-t;-\boldsymbol{B},-\boldsymbol{\Omega}). \tag{613}$$

Jetzt benutzen wir die Eigenschaft der Zeitumkehr-Invarianz. Sie besagt offensichtlich, daß sich die Antwortfunktion $\psi_{B\,C}(t;\boldsymbol{B},\boldsymbol{\Omega})$ unter der Zeitumkehr-Operation T nicht ändern darf:

$$T\,\psi_{B\,C}(t;\boldsymbol{B},\boldsymbol{\Omega}) = \psi_{B\,C}(t;\boldsymbol{B},\boldsymbol{\Omega}). \tag{614}$$

Aus (613) und (614) folgt

$$\psi_{B\,C}(t;\boldsymbol{B},\boldsymbol{\Omega}) = \epsilon_B\,\epsilon_C\,\psi_{B\,C}(-t;-\boldsymbol{B},-\boldsymbol{\Omega}). \tag{615}$$

Wegen $\psi_{B\,C}(-t) = \psi_{C\,B}(t)$, wie wir oben gezeigt haben, gilt dann auch

$$\psi_{B\,C}(t;\boldsymbol{B},\boldsymbol{\Omega}) = \epsilon_B\,\epsilon_C\,\psi_{C\,B}(t;-\boldsymbol{B},-\boldsymbol{\Omega}). \tag{616}$$

Wir setzen (616) in den Ausdruck (607) für $\chi_{B\,C}(\omega;\boldsymbol{B},\boldsymbol{\Omega})$ ein:

$$\begin{aligned}
\chi_{B\,C}(\omega;\boldsymbol{B},\boldsymbol{\Omega}) &= \lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dt\,e^{-i\,\omega\,t-\epsilon\,t}\,\psi_{B\,C}(t;\boldsymbol{B},\boldsymbol{\Omega}) \\
&= \epsilon_B\,\epsilon_C\,\lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dt\,e^{-i\,\omega\,t-\epsilon\,t}\,\psi_{C\,B}(t;-\boldsymbol{B},-\boldsymbol{\Omega}) \\
&= \epsilon_B\,\epsilon_C\,\chi_{C\,B}(\omega;-\boldsymbol{B},-\boldsymbol{\Omega}).
\end{aligned} \tag{617}$$

Dieses sind offensichtlich die Onsager'schen Reziprozitätsrelationen.

Da $\psi_{B\,C}(t)$ reell ist, folgt aus (607) auch

$$\begin{aligned}
\mathrm{Re}\,\chi_{B\,C}(\omega) &= \lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dt\,\cos(\omega\,t)\,e^{-\epsilon\,t}\,\psi_{B\,C}(t), \\
\mathrm{Im}\,\chi_{B\,C}(\omega) &= -\lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dt\,\sin(\omega\,t)\,e^{-\epsilon\,t}\,\psi_{B\,C}(t)
\end{aligned} \tag{618}$$

und daraus weiter

$$\mathrm{Re}\,\chi_{B\,C}(-\omega) = \mathrm{Re}\,\chi_{B\,C}(\omega), \qquad \mathrm{Im}\,\chi_{B\,C}(-\omega) = -\mathrm{Im}\,\chi_{B\,C}(\omega). \tag{619}$$

9.3 Kramers-Kronig-Relationen

In (607),

$$\chi_{B\,C}(\omega) = \lim_{\epsilon \to +0} \int_0^\infty dt\, e^{-i\,\omega\,t - \epsilon\,t}\, \psi_{B\,C}(t) \tag{620}$$

ist $\chi_{B\,C}(\omega)$ zunächst für *reelle* Frequenzen ω definiert. Wir fragen jetzt, ob sich diese Definition in die *komplexe Frequenzebene* ω analytisch fortsetzen läßt. Dazu schreiben wir

$$\omega = \mathrm{Re}\,\omega + i\,\mathrm{Im}\,\omega$$

und erhalten

$$\exp\{-i\,\omega\,t\} = \exp\{-i\ (\mathrm{Re}\,\omega)\ t + (\mathrm{Im}\,\omega)\ t\}.$$

Wenn das $t-$Integral in der Definition von $\chi_{B\,C}(\omega)$ bereits für reelle Frequenzen ω konvergiert, dann um so mehr, wenn

$$(\mathrm{Im}\,\omega)\ t < 0.$$

Da im Integral $t \geq 0$, bedeutet diese Ungleichung, daß $\mathrm{Im}\,\omega < 0$: $\chi_{B\,C}(\omega)$ ist in der unteren komplexen Halbebene der Frequenz, $\mathrm{Im}\,\omega < 0$, *analytisch*. Dieses ist eine Konsequenz der Lösung der linearisierten Bewegungsgleichung (586),

$$i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\Delta\rho(t) = -\left[\rho_0, V(t)\right] - \left[\Delta\rho(t), H_0\right],$$

die wir in der Form (587),

$$\Delta\rho(t) = -\frac{1}{i\,\hbar}\int_{-\infty}^{t} d\tau\, T(t-\tau)\ \left[\rho_0, V(\tau)\right]\ T^{+}(t-\tau),$$

geschrieben hatten. Hier wird über Zeiten $-\infty \leq \tau < t$ integriert. Das bedeutet, daß die Lösung $\Delta\rho(t)$ zur Zeit t nur durch Störungen $V(\tau)$ zu früheren Zeiten τ

bestimmt ist. Die Lösung $\Delta\rho(t)$ ist *kausal*. Noch deutlicher ist die Kausalität in (590) zu sehen:

$$\langle B\rangle = \int_{-\infty}^{t} d\tau\, \phi_{B\,A}(t-\tau)\, f(\tau). \tag{621}$$

Die Fourier-Transformation dieser Gleichung, die in (594) ausgeführt wurde, ergibt in (595) die Darstellung von $\chi_{B\,A}(\omega)$ bzw. $\chi_{B\,C}(\omega)$ bzw. die Darstellung (620), auf die sich der obige Nachweis der Analytizität in $\mathrm{Im}\,\omega < 0$ stützte. Die Analytizität von $\chi_{B\,C}(\omega)$ in $\mathrm{Im}\,\omega < 0$ ist somit eine Konsequenz der Kausalität.

Diese Eigenschaft hat weitere wichtige physikalische Folgen. Um diese aufzuzeigen, benutzen wir den *Cauchy'schen Integralsatz*:

$$\oint_C d\omega\, f(\omega) = 0, \tag{622}$$

wenn $f(\omega)$ im Inneren des geschlossenen Integrationsweges analytisch ist. Wir wenden den Cauchy'schen Integralsatz auf

$$f(\omega) = \frac{\chi(\omega)}{\omega - \omega_0} \tag{623}$$

an. Hier ist $\chi(\omega) \equiv \chi_{B\,C}(\omega)$: zur Vereinfachung der Schreibweise schreiben wir bei den folgenden Umformungen die Indizes B und C nicht mehr explizit mit. ω_0 soll eine feste, reelle Frequenz sein. Wir wählen einen geschlossenen Integrationsweg, wie er in der Abbildung 2 angegeben ist. Weil $\chi(\omega)$ in $\mathrm{Im}\,\omega < 0$ analytisch ist, gilt das offensichtlich auch für $f(\omega)$ aus (623) im Inneren des Integrationsweges C. Folglich ist

$$\oint_C d\omega\, \frac{\chi(\omega)}{\omega - \omega_0} = 0. \tag{624}$$

Wir zerlegen die Integration in die folgenden Teilwege:

$$\oint_C d\omega \ldots = \int_{C_1+C_3} d\omega \ldots + \int_{C_2} d\omega \ldots + \int_{C_4} d\omega \ldots = 0. \tag{625}$$

Die Bezeichnungen folgen denen in der Abbildung 2. Der Teilweg C_4 soll der $\infty-$ferne Halbkreis in $\mathrm{Im}\,\omega < 0$ sein. Aus (620) folgt, daß $\chi(\omega)$ für $\mathrm{Im}\,\omega \to -\infty$ exponentiell verschwindet. Darum ist

Abbildung 2: Der Integrationsweg C und seine Teile

$$\int_{C_4} d\omega \, \frac{\chi(\omega)}{\omega - \omega_0} = 0. \tag{626}$$

Der Teilweg C_2 soll ein Halbkreis um ω_0 in $\mathrm{Im}\,\omega < 0$ mit einem verschwindenden Radius $\eta \to 0$ sein. Wir substituieren für die Integration über C_2

$$\omega = \omega_0 - \eta\, e^{i\,\phi}, \qquad d\omega = -i\,\eta\, e^{i\,\phi}\, d\phi, \qquad 0 \le \phi \le \pi.$$

Dann wird

$$\lim_{\eta\to 0} \int_{C_2} d\omega \, \frac{\chi(\omega)}{\omega - \omega_0} = \lim_{\eta\to 0}\, i \int_0^{\pi} d\phi\, \chi\left(\omega_0 - \eta\, e^{i\,\phi}\right) = i\,\pi\,\chi(\omega_0). \tag{627}$$

Das Integral über die Teilwege $C_1 + C_3$ fassen wir zusammen zu

$$\begin{aligned} &\int_{C_1+C_3} d\omega \, \frac{\chi(\omega)}{\omega - \omega_0} = \\ &\quad = \lim_{\eta\to 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\omega_0-\eta} d\omega \, \frac{\chi(\omega)}{\omega - \omega_0} + \int_{\omega_0+\eta}^{+\infty} d\omega \, \frac{\chi(\omega)}{\omega - \omega_0} \right\} =: \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \, \frac{\chi(\omega)}{\omega - \omega_0}. \end{aligned} \tag{628}$$

Hier bedeutet $\mathcal{P}$, daß die Singularität im Integranden so behandelt werden soll, wie es der Limes für $\eta \to 0$ in (628) vorschreibt. Man nennt ein Integral mit dieser

Vorschrift für eine Singularität im Integranden auch das *Hauptwert-Integral*. Durch entsprechende Substitutionen kann man das Hauptwert-Integral in (628) auch in der Form

$$\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,\frac{\chi(\omega)}{\omega-\omega_0} = \lim_{\eta\to 0}\int_{\eta}^{+\infty} d\omega'\,\frac{\chi(\omega_0+\omega')-\chi(\omega_0-\omega')}{\omega'}.$$

schreiben. Dieses Integral konvergiert für $\eta \to 0$, wenn voraussetzungsgemäß $\chi(\omega)$ für reelle ω nicht-singulär ist. Wir setzen die einzelnen Ergebnisse (626),(627) und (628) in (625) ein und erhalten

$$\chi(\omega_0) = -\frac{1}{i\,\pi}\,\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,\frac{\chi(\omega)}{\omega-\omega_0}. \tag{629}$$

Diese Beziehung gilt für jedes reelle ω_0. Darum verwendet man auch die Schreibweise

$$\chi(\omega) = -\frac{1}{i\,\pi}\,\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\,\frac{\chi(\omega')}{\omega'-\omega}. \tag{630}$$

Weil der Integrand in (624) in $\mathrm{Im}\,\omega < 0$ analytisch ist, kann man den Integrationsweg C in den Integrationsweg C' verschieben, wie er in Abbildung 3 gezeigt ist. Dann gilt also auch

$$\oint_C d\omega\,\frac{\chi(\omega)}{\omega-\omega_0} = 0. \tag{631}$$

Wieder liefert die Integration über den $\infty-$fernen Halbweg in $\mathrm{Im}\,\omega < 0$ keinen Beitrag. Darum ist

$$\begin{aligned}\oint_C d\omega\,\frac{\chi(\omega)}{\omega-\omega_0} &= \lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\infty-i\,\epsilon}^{+\infty-i\,\epsilon} d\omega\,\frac{\chi(\omega)}{\omega-\omega_0}\\ &= \lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,\frac{\chi(\omega-i\,\epsilon)}{\omega-\omega_0-i\,\epsilon}\\ &= \lim_{\epsilon\to 0}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,\frac{\chi(\omega)}{\omega-\omega_0-i\,\epsilon}.\end{aligned} \tag{632}$$

In dieser Umformung haben wir $\omega' = \omega - i\,\epsilon$ substituiert und dann ω' wieder ω genannt. Außerdem haben wir nochmals benutzt, daß $\chi(\omega)$ in $\mathrm{Im}\,\omega \le 0$ analytisch

Abbildung 3: Der Integrationsweg C'.

ist. Aus (632) erhalten wir das frühere Resultat (629), wenn wir die folgende *formale Rechenregel* einführen:

$$\lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{\omega-\omega_0-i\,\epsilon}=\mathcal{P}\,\frac{1}{\omega-\omega_0}+i\,\pi\,\delta(\omega-\omega_0), \tag{633}$$

oder noch kürzer

$$\lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{x-i\,\epsilon}=\mathcal{P}\,\frac{1}{x}+i\,\pi\,\delta(x), \tag{634}$$

worin x eine beliebige reelle Variable ist.

Wir spalten $\chi(\omega)$ in Real- und Imaginärteil auf:

$$\chi(\omega)=\mathrm{Re}\,\chi(\omega)+i\,\mathrm{Im}\,\chi(\omega).$$

Einsetzen in die Relation (630) führt auf die beiden Relationen

$$\mathrm{Re}\,\chi(\omega) = -\frac{1}{\pi}\,\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}d\omega'\,\frac{\mathrm{Im}\,\chi(\omega')}{\omega'-\omega}, \tag{635}$$

$$\mathrm{Im}\,\chi(\omega) = \frac{1}{\pi}\,\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}d\omega'\,\frac{\mathrm{Re}\,\chi(\omega')}{\omega'-\omega}. \tag{636}$$

Dieses sind die *Kramers-Kronig-Relationen*. Es sind offensichtlich zwei mathematisch äquivalente Relationen. Ihre Bedeutung liegt darin, daß bei bekanntem $\mathrm{Re}\,\chi(\omega)$ auch bereits $\mathrm{Im}\,\chi(\omega)$ bekannt. Bei Messungen der verallgemeinerten Suszeptibilität kann man sich also auf die Messung von $\mathrm{Re}\,\chi(\omega)$ oder von $\mathrm{Im}\,\chi(\omega)$ allein beschränken. Allerdings ist die Konvergenz in den Integralen in (634) bzw. (635) sehr langsam. Diese kann man aber verbessern. Wir beachten, daß $\psi_{BC}(t)$ in (620) reell ist, so daß

$$\chi^*(\omega) = \lim_{\epsilon\to+0} \int_0^\infty dt\, e^{+i\omega t-\epsilon t}\, \psi(t) = \chi(-\omega), \tag{637}$$

ausgeschrieben in Real- und Imaginärteil:

$$\mathrm{Re}\,\chi(\omega) - i\,\mathrm{Im}\,\chi(\omega) = \mathrm{Re}\,\chi(-\omega) + i\,\mathrm{Im}\,\chi(-\omega).$$

Daraus folgt

$$\mathrm{Re}\,\chi(-\omega) = \mathrm{Re}\,\chi(\omega), \qquad \mathrm{Im}\,\chi(-\omega) = -\mathrm{Im}\,\chi(\omega). \tag{638}$$

Damit läßt sich z.B. die zweite der Kramers-Kronig-Relationen (636) wie folgt umformen:

$$\begin{aligned}
\mathrm{Im}\,\chi(\omega) &= \\
&= \frac{1}{\pi}\,\mathcal{P}\int_0^{+\infty} d\omega'\,\frac{\mathrm{Re}\,\chi(\omega')}{\omega'-\omega} + \frac{1}{\pi}\,\mathcal{P}\int_{-\infty}^{0} d\omega'\,\frac{\mathrm{Re}\,\chi(\omega')}{\omega'-\omega} \\
&= \frac{1}{\pi}\,\mathcal{P}\int_0^{+\infty} d\omega'\,\frac{\mathrm{Re}\,\chi(\omega')}{\omega'-\omega} - \frac{1}{\pi}\,\mathcal{P}\int_0^{+\infty} d\omega'\,\frac{\mathrm{Re}\,\chi(-\omega')}{\omega'+\omega} \\
&= \frac{1}{\pi}\,\mathcal{P}\int_0^{+\infty} d\omega'\,\mathrm{Re}\,\chi(\omega')\,\left\{\frac{1}{\omega'-\omega} - \frac{1}{\omega'+\omega}\right\} \\
&= \frac{2\,\omega}{\pi}\,\mathcal{P}\int_0^{+\infty} d\omega'\,\frac{\mathrm{Re}\,\chi(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}.
\end{aligned} \tag{639}$$

9.4 Das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FD-Theorem)

Das FD-Theorem verbindet zwei unterschiedliche Eigenschaften eines thermodynamischen Systems: seine Fluktuationen, ausgedrückt durch die Korrelationsfunktion,

vgl. auch Abschnitt 8.5, und seine Dissipation, ausgedrückt durch die verallgemeinerten Suszeptibilitäten. Letztere verbinden ja thermodynamische Flüsse mit thermodynamischen Kräften, und diese Phänomene wiederum führen zu einer Erzeugung von Entropie, also Dissipation, wie wir im Kapitel 6 nachgewiesen haben. Ausgangspunkt sind nochmals die Beziehungen (607) und (608):

$$\chi_{B\,C}(\omega) = \lim_{\epsilon \to +0} \int_0^\infty dt\, e^{-i\,\omega\,t - \epsilon\,t}\, \psi_{B\,C}(t), \tag{640}$$

$$\psi_{B\,C}(t) = \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\, C(-i\,\hbar\,\lambda)\, B(t)\right\}. \tag{641}$$

Die Funktion $\psi_{B\,C}(t)$ ist für alle (reellen) Zeiten t definiert. Darum können wir ihre formale Fourier-Transformation $\Psi_{B\,C}(\omega)$ einführen,

$$\Psi_{B\,C}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t}\, \psi_{B\,C}(t), \tag{642}$$

$$\psi_{B\,C}(t) = \frac{1}{2\,\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, e^{i\,\omega\,t}\, \Psi_{B\,C}(\omega), \tag{643}$$

die nicht mit $\chi_{B\,C}(\omega)$ übereinstimmt. Im Abschnitt 9.2 haben wir gezeigt, daß $\psi_{B\,C}(t)$ reell ist, $\psi^*_{B\,C}(t) = \psi_{B\,C}(t)$, sowie $\psi_{B\,C}(-t) = \psi_{C\,B}(t)$. Daraus folgt für $\Psi_{B\,C}(\omega)$:

$$\begin{aligned}
\Psi^*_{B\,C}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\,\omega\,t}\, \psi^*_{B\,C}(t) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\,\omega\,t}\, \psi_{B\,C}(t) = \Psi_{B\,C}(-\omega), \\
\Psi_{B\,C}(-\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\,\omega\,t}\, \psi_{B\,C}(t) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t}\, \psi_{B\,C}(-t) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t}\, \psi_{C\,B}(t) = \Psi_{C\,B}(\omega),
\end{aligned}$$

insgesamt also

$$\Psi^*_{B\,C}(\omega) = \Psi_{B\,C}(-\omega) = \Psi_{C\,B}(\omega). \tag{644}$$

Wir definieren weiter die symmetrischen und antisymmetrischen Anteile von $\Psi_{B\,C}(\omega)$:

$$\begin{aligned}\Psi^{(s)}_{B\,C}(\omega) : &= \frac{1}{2}\,\left(\Psi_{B\,C}(\omega) + \Psi_{C\,B}(\omega)\right),\\ \Psi^{(a)}_{B\,C}(\omega) : &= \frac{1}{2}\,\left(\Psi_{B\,C}(\omega) - \Psi_{C\,B}(\omega)\right).\end{aligned} \tag{645}$$

Aus (644) gewinnen wir nun unmittelbar die folgenden Relationen:

$$\Psi^{(s)}_{B\,C}(-\omega) = \Psi^{(s)}_{B\,C}(\omega), \qquad \Psi^{(a)}_{B\,C}(-\omega) = -\Psi^{(a)}_{B\,C}(\omega), \tag{646}$$

$$\Psi^{(s)*}_{B\,C}(\omega) = \Psi^{(s)}_{B\,C}(\omega), \qquad \Psi^{(a)*}_{B\,C}(\omega) = -\Psi^{(a)}_{B\,C}(\omega), \tag{647}$$

und

$$\begin{aligned}\mathrm{Re}\,\Psi_{B\,C}(\omega) &= \frac{1}{2}\,\left(\Psi_{B\,C}(\omega) + \Psi^{*}_{B\,C}(\omega)\right)\\ &= \frac{1}{2}\,\left(\Psi_{B\,C}(\omega) + \Psi_{C\,B}(\omega)\right) = \Psi^{(s)}_{B\,C}(\omega),\end{aligned} \tag{648}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{Im}\,\Psi_{B\,C}(\omega) &= \frac{1}{2\,i}\,\left(\Psi_{B\,C}(\omega) - \Psi^{*}_{B\,C}(\omega)\right)\\ &= \frac{1}{2\,i}\,\left(\Psi_{B\,C}(\omega) - \Psi_{C\,B}(\omega)\right) = \frac{1}{i}\,\Psi^{(a)}_{B\,C}(\omega).\end{aligned} \tag{649}$$

Jetzt stellen wir den Zusammenhang zwischen der Fourier-Transformierten $\Psi_{B\,C}(\omega)$ und der Funktion $\chi_{B\,C}(\omega)$ her. Dazu setzen wir die Fourier-Transformation (643) in (640) ein:

$$\begin{aligned}\chi_{B\,C}(\omega) &= \lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dt\, e^{-i\,\omega\,t-\epsilon\,t}\,\psi_{B\,C}(t)\\ &= \lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dt\, e^{-i\,\omega\,t-\epsilon\,t}\,\frac{1}{2\,\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\, e^{i\,\omega'\,t}\,\Psi_{B\,C}(\omega')\\ &= \frac{1}{2\,\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\,\Psi_{B\,C}(\omega')\,\lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dt\, e^{i\,(\omega'-\omega)\,t-\epsilon\,t}\\ &= \frac{i}{2\,\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\,\frac{\Psi_{B\,C}(\omega')}{\omega'-\omega+i\,\epsilon}\\ &= \frac{i}{2\,\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\,\Psi_{B\,C}(\omega')\,\left(\mathcal{P}\,\frac{1}{\omega'-\omega} - i\,\pi\,\delta(\omega'-\omega)\right)\\ &= \frac{i}{2\,\pi}\,\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\,\frac{\Psi_{B\,C}(\omega')}{\omega'-\omega} + \frac{1}{2}\,\Psi_{B\,C}(\omega).\end{aligned} \tag{650}$$

Darin haben wir die formale Regel (633) aus dem vorhergehenden Abschnitt verwendet.

Die Korrelationsfunktion bilden wir nach dem klassischen Vorbild im Abschnitt 8.6:

$$K_{i\,j}(t-t') = \langle x_i(t)\, x_j(t')\rangle = \int dx \int dx'\, x_i\, x'_j\, p(x,t;x',t'). \tag{651}$$

Eine Möglichkeit wäre

$$K_{B\,C}(t) = \langle B(t)\, C(0)\rangle = \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\, B(t)\, C(0)\right\}.$$

Diese Definition ist für die hier verwendete Quantenstatistik ungeeignet, weil die Operatoren B und C im allgemeinen *nicht kommutieren*. Wir definieren deshalb

$$K_{B\,C}(t) := \langle \frac{1}{2}\,\left(B(t)\, C(0) + C(0)\, B(t)\right)\rangle = \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\, \frac{1}{2}\,\left(B(t)\, C(0) + C(0)\, B(t)\right)\right\}. \tag{652}$$

Insbesondere ist die Korrelationsfunktion mit dieser Definition ein quantenstatistischer Erwartungswert eines hermiteschen Operators, denn wenn B und C hermitesch sind, gilt auch

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\,\left(B(t)\, C(0) + C(0)\, B(t)\right)^+ &= \\ &= \frac{1}{2}\,\left(C^+(0)\, B^+(t) + B^+(t)\, C^+(0)\right) \\ &= \frac{1}{2}\,\left(B(t)\, C(0) + C(0)\, B(t)\right).\end{aligned}$$

Ebenso folgt aus der symmetrisierten Definition (652), daß

$$K^*_{B\,C}(t) = K_{B\,C}(t). \tag{653}$$

Unter Verwendung der zyklischen Invarianz der Spur finden wir außerdem, daß

$$\begin{aligned} K_{B\,C}(-t) &= \frac{1}{2}\,\mathrm{Sp}\,\{\rho_0\,B(-t)\,C + C\,B(-t)\} \\ &= \frac{1}{2}\,\mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,e^{-i\,H_0\,t/\hbar}\,B\,e^{i\,H_0\,t/\hbar}\,C + \rho_0\,C\,e^{-i\,H_0\,t/\hbar}\,B\,e^{i\,H_0\,t/\hbar}\right\} \\ &= \frac{1}{2}\,\mathrm{Sp}\,\{\rho_0\,C(t)\,B + \rho_0\,B\,C(t)\} = K_{C\,B}(t). \end{aligned} \tag{654}$$

Wir benötigen weiter noch die *spektrale Dichte* $S_{B\,C}(\omega)$, die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion:

$$S_{B\,C}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\,e^{-i\,\omega\,t}\,K_{B\,C}(t), \tag{655}$$

$$K_{B\,C}(t) = \frac{1}{2\,\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\,e^{i\,\omega\,t}\,S_{B\,C}(\omega). \tag{656}$$

Die Bezeichnung "spektrale Dichte" rührt daher, daß für $t = 0$ aus (656)

$$\langle (B\,C + C\,B)/2\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\,\pi}\,S_{B\,C}(\omega)$$

folgt: $S_{B\,C}(\omega)$ ist die Dichte der spektralen Beiträge zu den Fluktuationen $\langle (B\,C + C\,B)/2\rangle$. Aus (653) und (654) folgen die Relationen

$$S^*_{B\,C}(\omega) = S_{B\,C}(-\omega) = S_{C\,B}(\omega). \tag{657}$$

Wir berechnen $S_{B\,C}(\omega)$, indem wir die Definition der Korrelationsfunktion aus (09.80) in (09.83) einsetzen:

$$S_{B\,C}(\omega) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\,e^{-i\,\omega\,t}\,\langle B(t)\,C\rangle + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\,e^{-i\,\omega\,t}\,\langle C\,B(t)\rangle. \tag{658}$$

Umformungen:

$$\begin{aligned} \langle B(t)\,C\rangle &= \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,e^{i\,H_0\,t/\hbar}\,B\,e^{-i\,H_0\,t/\hbar}\,C\right\} \\ &= \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\,C\,e^{i\,H_0\,(t+i\,\hbar\,\beta)/\hbar}\,B\,e^{-i\,H_0\,(t+i\,\hbar\,\beta)/\hbar}\right\} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
& = \langle C\, B(t + i\,\hbar\,\beta)\rangle, \\
\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t}\,\langle B(t)\, C\rangle & = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t}\,\langle C\, B(t + i\,\hbar\,\beta)\rangle \\
& = e^{-\beta\,\hbar\,\omega}\,\int_{-\infty+i\,\hbar\,\beta}^{+\infty+i\,\hbar\,\beta} dt'\, e^{-i\,\omega\,t'}\,\langle C\, B(t')\rangle \\
& = e^{-\beta\,\hbar\,\omega}\,\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t}\,\langle C\, B(t)\rangle.
\end{aligned}
$$

Dabei haben wir angenommen, daß die Funktion $\langle C\, B(t)\rangle$ in $0 \leq \mathrm{Im}\, t \leq \hbar\,\beta$ analytisch ist, so daß wir den Integrationsweg $-\infty + i\,\hbar\,\beta \ldots t \ldots + \infty + i\,\hbar\,\beta$ nach $-\infty \ldots t \ldots + \infty$ verschieben konnten. Den Nachweis dieser Analytizitätseigenschaft holen wir im Anhang nach. Wir setzen die Umformungen in (658) ein und erhalten:

$$
S_{B\,C}(\omega) = \frac{1}{2}\,\left(1 + e^{-\beta\,\hbar\,\omega}\right)\,\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t}\,\langle C\, B(t)\rangle. \tag{659}
$$

Wir greifen jetzt zurück auf die Definition der Fourier-Transformierten $\Psi_{B\,C}(\omega)$ in (642) und setzen dort $\psi_{B\,C}(t)$ aus (641) ein. Zuvor führen wir in der letzteren Relation noch eine Umformung durch:

$$
\begin{aligned}
\psi_{B\,C}(t) & = \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\,\{\rho_0\, C(-i\,\hbar\,\lambda)\, B(t)\} \\
& = \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\, e^{\lambda\, H_0}\, C\, e^{-\lambda\, H_0}\, e^{i\, H_0\, t/\hbar}\, B\, e^{-i\, H_0\, t/\hbar}\right\} \\
& = \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\left\{\rho_0\, C\, e^{i\, H_0\,(t + i\,\hbar\,\lambda)/\hbar}\, B\, e^{-i\, H_0\,(t + i\,\hbar\,\lambda)/\hbar}\right\} \\
& = \int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Sp}\,\{\rho_0\, C\, B(t + i\,\hbar\,\lambda)\} \\
& = \int_0^\beta d\lambda\, \langle C\, B(t + i\,\hbar\,\lambda)\rangle.
\end{aligned}
$$

Einsetzen in (641) ergibt

$$
\begin{aligned}
\Psi_{B\,C}(\omega) & = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t}\,\psi_{B\,C}(t) \\
& = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t}\,\int_0^\beta d\lambda\,\langle C\, B(t + i\,\hbar\,\lambda)\rangle \\
& = \int_0^\beta d\lambda\,\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\omega\,t}\,\langle C\, B(t + i\,\hbar\,\lambda)\rangle
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \int_0^\beta d\lambda \int_{-\infty+i\hbar\lambda}^{+\infty+i\hbar\lambda} dt'\, e^{-i\omega(t'-i\hbar\lambda)} \langle C\, B(t')\rangle \\
&= \int_0^\beta d\lambda\, e^{-\hbar\omega\lambda} \int_{-\infty+i\hbar\lambda}^{+\infty+i\hbar\lambda} dt'\, e^{-i\omega t'} \langle C\, B(t')\rangle \\
&= \int_0^\beta d\lambda\, e^{-\hbar\omega\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} dt'\, e^{-i\omega t'} \langle C\, B(t')\rangle \\
&= \frac{1-e^{-\beta\hbar\omega}}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t} \langle C\, B(t)\rangle. \qquad (660)
\end{aligned}
$$

In dieser Umformung haben wir nochmals von der Analytizität von $\langle C\, B(t)\rangle$ in $0 \leq \mathrm{Im}\, t \leq \hbar\beta$ Gebrauch gemacht und den Integrationsweg von $-\infty + i\hbar\lambda \ldots t \ldots + \infty + i\hbar\lambda$ nach $-\infty \ldots t \ldots + \infty$ verschoben. Wir vergleichen (660) mit (659) und erhalten das *Fluktuations-Dissipations-Theorem* in der Form

$$
S_{B\,C}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \Psi_{B\,C}(\omega). \qquad (661)
$$

Diese Relation verknüpft die spektrale Dichte $S_{B\,C}(\omega)$ der *Fluktuationen* mit der Fourier-Transformierten $\Psi_{B\,C}(\omega)$ der Funktion $\psi_{B\,C}(t)$, durch die die verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi_{B\,C}(\omega)$ und damit ein dissipativer Vorgang bestimmt ist, vgl. (640).

Anhang

Wir zeigen, daß Korrelationsfunktionen vom Typ $\langle C\, B(t)\rangle$ unter gewissen, physikalisch begründbaren Annahmen im Bereich $0 \leq \mathrm{Im}\, t \leq \hbar\beta$ analytisch sind. Es seien $|n\rangle$ Eigenzustände zum Hamilton-Operator H_0,

$$
H_0|n\rangle = E_n\,|n\rangle,
$$

die wir als vollständig voraussetzen. Dann können wir $\langle C\, B(t)\rangle$ wie folgt darstellen:

$$
\begin{aligned}
&\langle C\, B(t)\rangle = \\
&\quad = Z^{-1}\, \mathrm{Sp}\left\{e^{-\beta H_0}\, C\, e^{i H_0 t/\hbar}\, B\, e^{-i H_0 t/\hbar}\right\} \\
&\quad = Z^{-1} \sum_n \langle n|e^{-\beta H_0}\, C\, e^{i H_0 t/\hbar}\, B\, e^{-i H_0 t/\hbar}|n\rangle \\
&\quad = Z^{-1} \sum_{n,m} \langle n|e^{-\beta H_0}\, C\, e^{i H_0 t/\hbar}|m\rangle\langle m|B\, e^{-i H_0 t/\hbar}|n\rangle \\
&\quad = Z^{-1} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n + i(E_m - E_n)t/\hbar}\, \langle n|C|m\rangle\langle m|B|n\rangle.
\end{aligned}
$$

Zunächst setzen wir aus physikalischen Gründen voraus, daß die $n,m-$Summe für $\mathrm{Im}\, t = 0$ konvergiert. Für $\mathrm{Im}\, t = \hbar\,\beta$, $\mathrm{Re}t := t_1$ ist

$$\langle C\, B(t_1 + i\,\hbar\,\beta)\rangle = \langle B(t_1)\, C\rangle,$$

vgl. z.B. bei der Herleitung von (659). Wir wollen annhemen, daß auch $\langle B(t_1)\, C\rangle$ existiert, so daß die $n,m-$Summe auch für $\mathrm{Im}\, t = \hbar\,\beta$ konvergiert. Weiter überprüfen wir das Verhalten von

$$\sum_{n,m} e^{-\beta\, E_n + i\,(E_m - E_n)\, t/\hbar},$$

also noch ohne die Matrixelemente $\langle n|C|m\rangle, \langle m|B|n\rangle$. Diese $n,m-$Summe konvergiert

$$\begin{array}{llll} \text{für} & E_n \to \infty & \text{wenn} & -\beta - \mathrm{Re}\,(i\,t/\hbar) < 0, \\ \text{für} & E_m \to \infty & \text{wenn} & \mathrm{Re}\,(i\,t/\hbar) < 0. \end{array}$$

Die Kombination dieser beiden Bedingungen führt wegen $\mathrm{Re}(i\,t/\hbar) = -\,\mathrm{Im}(t/\hbar)$ auf

$$0 < \mathrm{Im}\, t < \hbar\,\beta.$$

Wir setzen schließlich voraus, daß die Matrixelemente $\langle n|C|m\rangle, \langle m|B|n\rangle$ mit $E_n, E_m \to \infty$ höchstens schwächer als exponentiell divergieren. Damit ist unser Nachweis vollständig.