

Thermodynamik und Statistische Physik

Wintersemester 2015/16

Marcus Ansorg

Theoretisch-Physikalisches Institut,
Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Max-Wien-Platz 1
D-07743 Jena

Inhaltsverzeichnis

1	Phänomenologische Thermodynamik	5
1.1	Grundbegriffe	5
1.1.1	Thermodynamische Systeme	5
1.1.2	Gleichgewichtszustände	6
1.1.3	Extensive und intensive Zustandsgrößen	7
1.2	Der nullte Hauptsatz	8
1.3	Newtonsche Kontinuumsmechanik	9
1.3.1	Newtonsche Raum-Zeit-Struktur	9
1.3.2	Feldtheoretische Beschreibung	10
1.3.3	Lagrangesche und Eulersche Beschreibungsweisen	11
1.3.4	Die Kontinuitätsgleichung	14
1.3.5	Die allgemeine Bilanzgleichung einer skalaren Größe	16
1.3.6	Die Eulersche Gleichung	18
1.3.7	Thermische Zustandsgleichungen	21
1.4	Der erste Hauptsatz	22
1.4.1	Systemenergie und innere Energie	22
1.4.2	Wärmestrom	24
1.4.3	Die Bilanz der inneren Energie	24
1.4.4	Der erste Hauptsatz für eine makroskopische Phase	27
1.4.5	Die kalorische Zustandsgleichung und die Wärmeleitungsgleichung	30
1.5	Der zweite Hauptsatz	32
1.5.1	Einleitung	32
1.5.2	Der Carnotsche Kreisprozess	32
1.5.3	Clausius'sche und Plancksche Formulierungen	36
1.5.4	Die Sommerfeldsche Formulierung	38
1.5.5	Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung	46
1.5.6	Die Entropiebilanzgleichung	48
1.6	Thermodynamische Potentiale	52

1.6.1	Zusammenhang zwischen den Zustandsgleichungen	52
1.6.2	Bestimmung der absoluten Temperatur	55
1.6.3	Potentialfunktionen	55
1.7	Der dritte Hauptsatz	65
1.8	Gleichgewichtsbedingungen für ein pVT -System	67
1.9	Stabilitätsbedingungen für ein pVT -System	70
1.9.1	Die Hesse-Matrix des Entropiepotentials	70
1.9.2	Die Hesse-Matrix des Energiepotentials	74
2	Quantenstatistik	79
2.1	Einleitung	79
2.1.1	Die Postulate der Quantenmechanik (Kopenhagener Interpretation)	79
2.1.2	Quantenmechanische Vielteilchensysteme	80
2.2	Die mikrokanonische Verteilung	86
2.2.1	Das Entropiepotential	86
2.2.2	Die Maxwell-Boltzmann-Statistik des idealen Gases	91
2.3	Die kanonische Verteilung	95
2.3.1	Ensemble in der Quantenstatistik	96
2.3.2	Der statistische Operator	98
2.3.3	Die kanonische Zustandssumme	100
2.3.4	Die Maxwell-Boltzmann-Statistik des idealen Gases	105
2.4	Die großkanonische Verteilung	106
2.4.1	Vorbereitung	106
2.4.2	Die großkanonische Zustandssumme	115
2.5	Ideale Quantengase	121
2.5.1	Das thermodynamische Potential	121
2.5.2	Grenzübergang zum Boltzmann-Gas	124
2.5.3	Fermi-Dirac-Statistik	126
2.5.4	Bose-Einstein-Statistik	130
2.5.5	Hohlraumstrahlung	135
2.5.6	Relativistisches, vollständig entartetes Elektronengas	139
2.5.7	Anwendung: Weiße Zwerge	142

Kapitel 1

Phänomenologische Thermodynamik

1.1 Grundbegriffe

1.1.1 Thermodynamische Systeme

- makroskopische Systeme mit einer sehr großen Anzahl mikroskopischer Freiheitsgrade
- i.A. endliches Volumenausmaß (Ausnahme: Kosmologie)
- geeignet eingeführte Abgrenzung von der Umgebung, z.B.:
 - *abgeschlossen*: kein Energie- und Teilchenaustausch
 - *geschlossen*: Energieaustausch, aber kein Teilchenaustausch
 - *offen*: Energie- und Teilchenaustausch
- enthalten eine große Anzahl von atomaren und subatomaren Teilchen:
 - Das größenordnungsmäßige Maß ist die in einem Mol enthaltene Teilchenzahl von etwa $6,022 \cdot 10^{23}$.
 - Hierbei entspricht 1 mol der Teilchenzahl in exakt 12 g Kohlenstoff mit dem Isotop ^{12}C .
 - Definition Stoffmenge n :

$$n = \frac{N}{N_A}$$

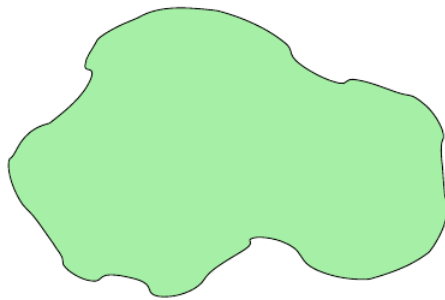
mit der **Avogadro-Konstante**

$$N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

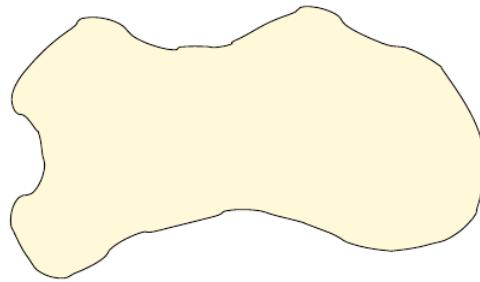
und der Teilchenzahl N der betrachteten Stoffmenge (ohne physikalische Einheit).

1.1.2 Gleichgewichtszustände

- Ein sich selbst überlassenes thermodynamisches System geht asymptotisch für große Zeiten in einen Zustand über, den es von selbst (d.h. spontan) nicht wieder verlässt.
- Diesen Zustand nennen wir **Gleichgewichtszustand**.
- Dieser Übergang ist eine Erfahrungstatsache und wird als ein Grundpostulat der Thermodynamik angesetzt.



System zum Zeitpunkt t_1



System zum Zeitpunkt $t_2 \rightarrow \infty$

$$\lim_{t_2 \rightarrow \infty} Z(t_2) = Z_{\text{equil}}$$

- Ein Nichtgleichgewichtszustand ist demnach ein Zustand, den ein sich selbst überlassenes System spontan (mehr oder weniger schnell) verlässt.
- Phasen: Phasen sind in physikalischer und chemischer Hinsicht räumlich homogene Bereiche eines thermodynamischen Systems.
- Eine Phase, die sich in einem Gleichgewichtszustand befindet, ist durch sog. Zustandsvariablen oder auch Zustandsgrößen gekennzeichnet:

- Äußere Zustandsgrößen: Größen, die primär durch die Anordnung der nicht zum System gehörenden äußeren Objekte (Umgebung) bestimmt werden wie beispielsweise Volumen V oder Kraftfelder, deren Quellen sich außerhalb des Systems befinden.
 - Innere Zustandsgrößen: Größen, die primär durch innere Wechselwirkungen bestimmt werden, d.h. durch die Dynamik und Verteilung der zum System gehörenden Mikroobjekte wie beispielsweise Dichte ρ , Druck p , Temperatur T , innere Energie E , Entropie S , Polarisation \vec{P} , Magnetisierung \vec{M} .
- Ein kleinstmöglicher Satz von Zustandsvariablen heißt *vollständig*, wenn er den Zustand eindeutig charakterisiert.
 - Die Zustandsgrößen des vollständigen Satzes nennt man *unabhängige* Zustandsgrößen. Dabei kann die Auswahl eines vollständigen Satzes i. A. recht willkürlich vorgenommen werden.
 - Alle anderen Zustandsgrößen sind *abhängige* Zustandsgrößen (die durch sie repräsentierten Eigenschaften hängen vom Zustand ab, der seinerseits durch den vollständigen Satz von Zustandsgrößen festgelegt ist).
 - Anzahl der unabhängigen Zustandsgrößen = Zahl der makroskopischen Freiheitsgrade f des thermodynamischen Systems. Diese Anzahl ist unabhängig von der konkreten Auswahl des vollständigen Satzes von unabhängigen Zustandsgrößen.

1.1.3 Extensive und intensive Zustandsgrößen

- Wir unterteilen eine Phase G in einem Gleichgewichtszustand räumlich in zwei Teilbereiche G_1 und G_2 ,

$$G = G_1 \cup G_2.$$

- Jeder Teilbereich ist für sich genommen wieder eine Phase im Gleichgewicht und charakterisiert durch eigene Zustandsgrößen.
- Eine Zustandsgröße A heißt *extensiv*, wenn gilt:

$$A(G) = A(G_1) + A(G_2)$$

- Beispiele extensiver, d.h. additiver Zustandsgrößen sind die Masse M der im System enthaltenen Teilchen, die Stoffmenge n , die Teilchenzahl N , das Volumen V , die innere Energie E , die Entropie S (Definition später).
- Eine Zustandsgröße A heißt *intensiv*, wenn gilt:

$$A(G) = A(G_1) = A(G_2)$$

- Beispiele intensiver Zustandsgrößen sind die Massendichte ρ , die Temperatur T und der Druck p (Definitionen später).

1.2 Der nullte Hauptsatz

Thermisches Gleichgewicht:

- Wir betrachten zwei zunächst getrennte abgeschlossene thermodynamische Systeme in jeweiligen Gleichgewichtszuständen.
- Wir bringen diese beiden Systeme in thermischen Kontakt durch eine räumlich arretierte, thermisch leitende Wand, die einen Energieaustausch (aber keinen Teilchenaustausch) gestattet.
- Führt diese Verbindung der beiden Systeme nicht zu Zustandsänderungen, so spricht man von einem *thermischen Gleichgewicht* der beiden Systeme.

Der nullte Hauptsatz führt die empirische Temperatur ein:

Für jedes thermodynamische System im Gleichgewicht existiert eine intensive (skalare) Zustandsgröße, die (empirische) Temperatur \tilde{T} genannt wird. Ihre Gleichheit ist notwendige und hinreichende Voraussetzung für das thermische Gleichgewicht zweier Systeme oder zweier Teile des gleichen Systems.

Bemerkungen:

- Es gelten folgende Aussagen:
 1. Von zwei (sich jeweils im Gleichgewicht befindlichen, abgeschlossenen) Systemen S_1 und S_2 kann stets gesagt werden, dass $\tilde{T}_1 > \tilde{T}_2$ oder $\tilde{T}_1 < \tilde{T}_2$ oder $\tilde{T}_1 = \tilde{T}_2$ (Anordnungsaxiom).

2. Es seien S_1, S_2 und S_3 (sich jeweils im Gleichgewicht befindliche, abgeschlossene) Systeme. Dann folgt aus $\tilde{T}_1 > \tilde{T}_2$ und $\tilde{T}_2 > \tilde{T}_3$ stets $\tilde{T}_1 > \tilde{T}_3$ (Transitivität).
3. Es sei $\tilde{T}_1 < \tilde{T}_2$ für zwei getrennte (sich jeweils im Gleichgewicht befindliche, abgeschlossene) Systeme S_1 und S_2 . Dann gilt für die sich im thermischen Gleichgewicht einstellende Temperatur \tilde{T}_{12} :

$$\tilde{T}_1 < \tilde{T}_{12} < \tilde{T}_2.$$

- Ein System im Gleichgewicht muss nicht zwingend in einer (makroskopischen) Phase vorliegen.
- Der nullte Hauptsatz stellt keine eindeutige Temperaturdefinition dar; jede streng monotone Funktion $\hat{T} = \hat{T}(\tilde{T})$ ist gemäß dem nullten Hauptsatz wieder eine denkbare *empirische* Temperatur.
- Auf der Temperaturskala wird eine Ordnung ausgezeichnet, etwa dadurch, dass man sagt, die Temperatur am sog. *Tripelpunkt* des Wassers sei kleiner als die Siedetemperatur des Wassers bei Normaldruck.
- Wir wollen im Folgenden nur solche empirische Temperaturen zulassen, die diese Ordnung respektieren.
- Eine ausgezeichnete, bis auf einen Skalierungsfaktor eindeutig definierte *absolute* Temperatur T wird durch die Kombination der Hauptsätze 0, 1 und 2 gegeben (später).
- Dieser Skalierungsfaktor ist so gewählt, dass die absolute Temperatur (gemessen in „Kelvin“ K) am Tripelpunkt des Wassers exakt 273,16 K beträgt.

1.3 Newtonsche Kontinuumsmechanik

1.3.1 Newtonsche Raum-Zeit-Struktur

- Raum: Ort des physikalischen Geschehens, Beschreibung als euklidischen Raum \mathbb{R}^3 in kartesischen Koordinaten (x, y, z)

$$-\infty < x, y, z < \infty$$

- Zeit: Reeller Parameter t , der eine Abfolge von Ereignissen beschreibt
- Raumzeit: Formale Zusammenfassung von Raum- und Zeitpunkten zu *raumzeitlichen Ereignissen*, die durch die 4 Koordinaten (x, y, z, t) erfasst werden, $M = \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}$.
- Gleichzeitigkeit: Zeit ist ein universell gegebener Parameter; es ergibt einen Sinn, zwei beliebigen Ereignissen $E_1 = (x_1, y_1, z_1, t_1)$ und $E_2 = (x_2, y_2, z_2, t_2)$ ein zeitliches Vor- bzw. Nacheinander zuzuordnen:
 - $t_1 < t_2$: Ereignis E_1 findet vor E_2 statt
 - $t_1 = t_2$: Ereignis E_1 findet gleichzeitig mit E_2 statt
 - $t_1 > t_2$: Ereignis E_1 findet nach E_2 statt
- Beschreibung des Geschehens innerhalb eines Inertialsystems: kartesisches Koordinatensystem, in dem die Newtonschen Gesetze gelten.

1.3.2 Feldtheoretische Beschreibung

- Die thermodynamische Entwicklung einer Materieverteilung kann i.A. nicht durch eine einzelne Phase in einem Gleichgewichtszustand und die sie charakterisierenden unabhängigen Zustandsgrößen erfasst werden.
- Die Methodik der Thermodynamik irreversibler (nicht umkehrbarer) Prozesse setzt vielmehr darauf, dass die fragliche Materieverteilung gedacht in infinitesimale Volumenelemente aufgeteilt wird.
- Die Annahme ist nun, dass jedes einzelne infinitesimale Volumenelement zu jedem Zeitpunkt t eine (infinitesimale) Phase in einem Gleichgewichtszustand darstellt.
- Räumlich kontinuierlich verteilt liegen dann die einzelnen Phasen i.A. in verschiedenen Gleichgewichtszuständen vor. Daher sind die Phasen untereinander i.A. nicht im thermischen Gleichgewicht.
- Im Verlaufe der Zeit ändern sich die Zustandsgrößen der Phasen aufgrund des Hinstrebens zu einem globalen Gleichgewichtszustand und gegebenenfalls unter äußeren Einflüssen.

- Wir nehmen aber an, dass die infinitesimalen Phasen stets Gleichgewichtszustände durchlaufen und damit Zustandsgrößen lokal definiert werden können.
- Mathematisch beschreiben wir die *intensiven* Zustandsgrößen als raumzeitliche Feldfunktionen, z.B.

$$T = T(x, y, z, t).$$

- Diese Annahmen sind Approximationen an die Realität:
 - Zum einen müssen für die feldtheoretische Beschreibung die Volumenelemente infinitesimal gewählt werden.
 - Zum anderen müssen für eine thermodynamische Beschreibung der Volumenelemente als Phasen in Gleichgewichtszuständen eine sehr große Anzahl von Teilchen enthalten sein.
 - Volumenelemente sind also klein bezüglich makroskopischer Abmessungen, groß hingegen bezüglich mikroskopischer Abmessungen.
 - Beispiel:
 makroskopische Ausdehnung einer Materieverteilung: 1 m
 mikroskopische Größenordnung: Atomdurchmesser 10^{-10} m
 gedachte Größenordnung eines Volumenelementes: 10^{-5} m
- Innerhalb der Newtonschen Mechanik leiten wir nun basierend auf diesen Annahmen Bestimmungsgleichungen für die zeitliche Entwicklung der fraglichen Materieverteilung her.
- Die Basis bildet dabei die Anwendung des zweiten Newtonschen Axioms.

1.3.3 Lagrangesche und Eulersche Beschreibungsweisen

1.3.3.1 Lagrangesche Beschreibungsweise (LB)

- Erfassung der zeitlichen und räumlichen Bewegung einer (endlichen) dreidimensionalen Materieverteilung durch die Abbildung

$$\vec{x} : \hat{\Omega} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^3, \quad (\vec{u}, t) \mapsto \vec{x}, \quad \vec{u} \in \hat{\Omega} \subset \mathbb{R}^3 \quad (1.1)$$

- Der Definitionsbereich $\hat{\Omega}$ kann hierbei je nach Situation willkürlich gewählt werden, z.B.:
 1. Für einen elastischen Körper: Gestalt im entspannten Zustand
 2. Gebiet, das die Materieverteilung zum Zeitpunkt $t = 0$ einnimmt, $\vec{x}(\vec{u}, 0) = \vec{u}$.
- Wir nehmen an, dass die Abbildung $\vec{x} = \vec{x}(\vec{u}, t)$ für beliebiges, festes t stets eineindeutig und hinreichend oft differenzierbar ist. Das heißt insbesondere, dass die Funktionaldeterminante

$$J = \det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial x^1}{\partial u^1} & \frac{\partial x^1}{\partial u^2} & \frac{\partial x^1}{\partial u^3} \\ \frac{\partial x^2}{\partial u^1} & \frac{\partial x^2}{\partial u^2} & \frac{\partial x^2}{\partial u^3} \\ \frac{\partial x^3}{\partial u^1} & \frac{\partial x^3}{\partial u^2} & \frac{\partial x^3}{\partial u^3} \end{pmatrix}_t$$

existiert und niemals verschwindet (also ein einheitliches Vorzeichen aufweist).

Speziell fordern wir im Folgenden, dass J immer positiv ist,

$$J > 0. \quad (1.2)$$

- Definition des Geschwindigkeitsfeldes in der LB:

$$\vec{v}(\vec{u}, t) = \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial x^i}{\partial t} \right)_{\vec{u}} \vec{e}_i \quad (1.3)$$

- Wir schreiben partielle Ableitungen in Klammern mit den konstant gehaltenen Variablen als unteren Index (Vermeidung von Mehrfachbezeichnungen).
- Notation erlaubt einheitliche Bezeichnungen in den beiden Beschreibungsweisen
- LB: Auffassen einer beliebigen skalaren (bzw. vektoriellen) physikalischen Größe T bzw. \vec{T} als eine Funktion

$$T_{\text{LB}} : \hat{\Omega} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}, \quad (\vec{u}, t) \mapsto T_{\text{LB}} \quad (1.4)$$

bzw.

$$\vec{T}_{\text{LB}} : \hat{\Omega} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^3, \quad (\vec{u}, t) \mapsto \vec{T}_{\text{LB}}. \quad (1.5)$$

- LB hat den Vorteil, dass zu allen Zeiten t ein bekanntes, unveränderliches räumliches Definitionsgebiet $\hat{\Omega}$ vorliegt.
- Nachteil der LB: längere und kompliziertere Gleichungen

1.3.3.2 Eulersche Beschreibungsweise (EB)

- Beziehung zwischen der LB und der EB:

$$T_{\text{LB}}(\vec{u}, t) = T_{\text{EB}}[\vec{x}(\vec{u}, t), t] \quad (1.6)$$

Analog [z.B. mit $\vec{T} = \vec{v}$]:

$$\vec{T}_{\text{LB}}(\vec{u}, t) = \vec{T}_{\text{EB}}[\vec{x}(\vec{u}, t), t] . \quad (1.7)$$

- Folgerung: T_{EB} (analog \vec{T}_{EB}) weist bezüglich der räumlichen Koordinate \vec{x} ein *a priori* unbekanntes Definitionsgebiet auf:

$$\Omega(t) = \{\vec{y} \in \mathbb{R}^3 : \vec{y} = \vec{x}(\vec{u}, t), \vec{u} \in \hat{\Omega}\} = \vec{x}(\hat{\Omega}, t) \quad (1.8)$$

Ausnahme: Bekannte äußere Ränder oder stationäre Situationen, in denen $\Omega(t) = \hat{\Omega}$ gewählt werden kann.

- Wegen (1.6, 1.7) beschreibt T_{EB} (analog \vec{T}_{EB}) eine physikalische Größe zum Zeitpunkt t direkt am Ort \vec{x} .
- T_{LB} (bzw. \vec{T}_{LB}) wählt dagegen $\vec{u} \in \hat{\Omega}$ als zugehörigen Referenzpunkt.
- Kompaktere Gleichungen in der EB (gegenüber der LB).
- Notation im Folgenden in der EB.
- Unterdrücken Indizes ‘LB’ und ‘EB’ und schreiben bei Ableitungen (Kettenregel):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\vec{u}} = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\vec{x}} + \left(\frac{\partial T}{\partial \vec{x}}\right)_t \cdot \vec{v} = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\vec{x}} + \vec{v} \cdot \text{grad } T \quad (1.9)$$

$$\left(\frac{\partial \vec{T}}{\partial t}\right)_{\vec{u}} = \left(\frac{\partial \vec{T}}{\partial t}\right)_{\vec{x}} + \left(\frac{\partial \vec{T}}{\partial \vec{x}}\right)_t \cdot \vec{v} = \left(\frac{\partial \vec{T}}{\partial t}\right)_{\vec{x}} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{T} \quad (1.10)$$

1.3.4 Die Kontinuitätsgleichung

Die Kontinuitätsgleichung in der LB

- Wir betrachten die zeitliche Entwicklung $G(t)$ des Bildes eines beliebig herausgegriffenen Teilgebietes $\hat{G} \subseteq \hat{\Omega}$:

$$G(t) = \vec{x}(\hat{G}, t) = \{\vec{y} \in \Omega(t) : \vec{y} = \vec{x}(\vec{u}, t) \quad \text{mit} \quad \vec{u} \in \hat{G} \subseteq \hat{\Omega}\}$$

- Die Berandung $\partial G(t)$ besteht immer aus denselben Volumenelementen. Damit enthält $G(t)$ immer dieselben Teilchen. Es ändern sich zeitlich nur Form und Volumen der Gebiete.
- Folgerung: zeitliche Konstanz der in $G(t)$ enthaltenen Masse:

$$M[G(t)] = \int_{\vec{x} \in G(t)} \varrho \cdot d^3\vec{x} = \int_{\vec{u} \in \hat{G}} \varrho \cdot \underbrace{\det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t}_{=J>0} d^3\vec{u} = \text{constant}, \quad (1.11)$$

wobei ϱ die Massendichte darstellt.

- In (1.11) haben wir eine 3-dimensionale Integralsubstitution durchgeführt:

$$\vec{x} = \vec{x}(\vec{u}, t),$$

die zum Auftreten der Funktionaldeterminante

$$J = \det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t$$

als Faktor im Integranden und dem (zeitlich konstanten) Integrationsgebiet \hat{G} führt.

- Da 1.11 für alle $\hat{G} \subseteq \hat{\Omega}$ stimmt, muss gelten:

$$\varrho(\vec{u}, t) \cdot \det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t = \hat{\varrho}(\vec{u}) \quad \textbf{Kontinuitätsgleichung in LB} \quad (1.12)$$

Die linke Seite ist *zeitlich* konstant.

- Falls $\hat{\Omega} = \Omega(0)$, also $\vec{x}(\vec{u}, 0) = \vec{u}$, dann ist speziell:

$$\varrho(\vec{u}, t) \cdot \det \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{u}} \right)_t = \varrho(\vec{u}, 0)$$

Die Kontinuitätsgleichung in der EB

- Aus (1.12) finden wir:

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial}{\partial t} (\varrho \cdot J) \right)_{\vec{u}} \\ &= J \left[\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{u}} + \varrho J^{-1} \left(\frac{\partial J}{\partial t} \right)_{\vec{u}} \right] \end{aligned}$$

- Gemäß (1.9) ist

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{u}} = \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \left(\frac{\partial \varrho}{\partial \vec{x}} \right)_t \cdot \vec{v}$$

- Nun gilt die so genannte *Eulersche Entwicklungsformel*:

$$J^{-1} \left(\frac{\partial J}{\partial t} \right)_{\vec{u}} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^i} \right)_{x^{m \neq i}, t} = \operatorname{div} \vec{v} \quad (1.13)$$

(siehe Übung), und damit folgt:

$$0 = \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \underbrace{\left(\frac{\partial \varrho}{\partial \vec{x}} \right)_t \cdot \vec{v} + \varrho \operatorname{div} \vec{v}}_{= \operatorname{div} (\varrho \vec{v})} \quad ,$$

das heißt:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} (\varrho \vec{v}) = 0 \quad \textbf{Kontinuitätsgleichung in EB} \quad (1.14)$$

- Integrale Formulierung:

- Für festes, gegebenes Gebiet $G \subseteq \Omega$ bezeichne $M(G, t)$, die zum Zeitpunkt t darin eingeschlossene Masse:

$$M(G, t) = \int_G \varrho(\vec{x}, t) \, d^3 \vec{x}$$

- Die Kontinuitätsgleichung (1.14) ergibt dann unter Verwendung des Gaußschen Satzes:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}M(G, t) &= \frac{d}{dt} \int_G \varrho(\vec{x}, t) d^3\vec{x} = \int_G \frac{\partial \varrho}{\partial t}(\vec{x}, t) d^3\vec{x} \\ &= - \int_G \operatorname{div}(\varrho \vec{v}) d^3\vec{x} = - \oint_{\partial G} \varrho \vec{v} d\vec{A},\end{aligned}$$

also:

$$\frac{d}{dt}M(G, t) = - \oint_{\partial G} \varrho \vec{v} d\vec{A} \quad (1.15)$$

- Anschauliche Interpretation: Die Änderung der in G enthaltenen Masse $M(G, t)$ entspricht der Menge der über die Oberfläche ∂G ab- bzw. zugeflossenen Masse.

1.3.5 Die allgemeine Bilanzgleichung einer skalaren Größe

- Zu einer extensiven Größe A (wie etwa der Masse) betrachten wir die zugehörige intensive Dichtegröße \check{a} (sprich „ a -Häkchen“), aus der sich für jedes feste Gebiet G die darin enthaltene extensive Menge gemäß

$$A(G) = \int_{\vec{x} \in G} \check{a}(\vec{x}, t) d^3\vec{x}$$

ergibt.

- Im Allgemeinen kann sich im zeitlichen Verlauf die in einem festen Gebiet G enthaltene extensive Menge $A(G)$ durch folgende Aktionen ändern:

1. Es kann Materie aus G hinaus- bzw. hereinfließen. Diese Materie trägt Anteile der extensiven Größe hinaus bzw. herein. Mathematisch beschreiben wir dies durch den *konvektiven* Strom $\check{a}\vec{v}$:

$$- \oint_{\vec{x} \in \partial G} \check{a} \vec{v} \cdot d\vec{A} = - \int_{\vec{x} \in G} \operatorname{div}(\check{a}\vec{v}) d^3\vec{x}$$

2. Es können Anteile der extensiven Größe hinaus- bzw. hereinfließen, die nicht an den Materiestrom geknüpft sind. Mathematisch beschreiben wir dies durch den *konduktiven* Strom \vec{a}_{kond} :

$$- \oint_{\vec{x} \in \partial G} \vec{a}_{\text{kond}} \cdot d\vec{A} = - \int_{\vec{x} \in G} \text{div } \vec{a}_{\text{kond}} d^3\vec{x}$$

3. Es können Anteile der extensiven Größe im Inneren von G erzeugt bzw. vernichtet werden. Mathematisch beschreiben wir dies durch den *Quellterm* q_A :

$$\int_{\vec{x} \in G} q_A d^3\vec{x}$$

- Die Summe dieser Anteile ergibt die integrale Bilanzgleichung für ein festes Gebiet G :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A(G) &= \frac{d}{dt} \int_{\vec{x} \in G} \check{a}(\vec{x}, t) d^3\vec{x} \\ &= - \oint_{\vec{x} \in \partial G} (\check{a} \vec{v} + \vec{a}_{\text{kond}}) \cdot d\vec{A} + \int_{\vec{x} \in G} q_A d^3\vec{x} \end{aligned}$$

bzw. in differentieller Form:

$$\frac{\partial \check{a}}{\partial t} + \text{div}(\check{a} \vec{v} + \vec{a}_{\text{kond}}) = q_A \quad \textbf{Bilanzgleichung in EB} \quad (1.16)$$

- Wir werden u.A. folgende extensive Größen sowie ihre Dichten betrachten:
 - Masse M mit Dichte $\check{m} = \varrho$.
 - kinetische Energie E_{kin} mit Dichte $\check{e}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \varrho \vec{v}^2$.
 - Innere Energie E mit Dichte \check{e} .
 - Systemenergie E_{sys} mit Dichte \check{e}_{sys} .
 - Entropie S mit Dichte \check{s} .
 - Stoffmenge n mit Dichte \check{n} .
- Wir definieren ferner die *molaren* Dichten \hat{a} der extensiven Größe A gemäß

$$\hat{a} = \frac{\check{a}}{\check{n}} \quad (1.17)$$

1.3.6 Die Eulersche Gleichung

- Die Bestimmungsgleichung für die Bewegung der fraglichen Materieverteilung ergibt sich aus der Anwendung des zweiten Newtonschen Axioms

$$m\dot{\vec{v}} = \vec{F} \quad (1.18)$$

auf ein beliebig herausgegriffenes Gebiet G .

- In der Newtonschen Mechanik von N Massepunktsystemen ergibt sich bei Summierung über ein Teilsystem T :

$$\sum_{k \in T} m_k \dot{\vec{v}}_k = \sum_{k \in T} \vec{F}_k^{(a)},$$

wobei $F_k^{(a)}$ die Summe der auf den k -ten Massenpunkt von außen einwirkenden Kräfte sind.

- Zu dieser Summe zählen sowohl die Wechselwirkung mit dem übrigen Teil des Gesamtsystems als auch alle zusätzlichen, auf das Gesamtsystem wirkenden Kräfte.
- Innere Wechselwirkungskräfte der Teilchen des Systems T untereinander heben sich dagegen gemäß dem 3. Newtonschen Axiom bei der Summierung gegeneinander auf.
- Wir übertragen dieses Ergebnis in unsere feldtheoretische Betrachtung:

- Linke Seite:

$$\int_{\vec{x} \in G} \varrho \cdot \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} d^3 \vec{x}$$

Wichtig: Die Beschleunigung muss bezüglich des festen Referenzpunktes \vec{u} gebildet werden.

- Auf der rechten Seite betrachten wir lang- und kurzreichweitige Kräfte:

- Langreichweitige Kräfte sind die so genannten *Volumenkräfte*:

$$\vec{F}^{(V)}(G) = \int_{\vec{x} \in G} \vec{f} d^3 x$$

- Volumenkräfte beinhalten sowohl die auf das Gesamtsystem wirkenden eingepägten Kräfte (z.B. hervorgerufen durch ein äußeres Gravitationsfeld wie das Erdschwerefeld) als auch alle reichweitigen inneren Kräfte des Systems (z.B. Selbstgravitation eines Sterns).
- Beispiel Newtonsche Kontinuumsmechanik im Gravitationspotential Φ :

$$\vec{f} = -\varrho \operatorname{grad} \Phi$$

- (b) Kurzreichweitige Kräfte sind die so genannten *Oberflächenkräfte*:

$$\vec{F}^{(A)}(G) = \oint_{\vec{x} \in \partial G} \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left[\sigma^{ij} (d\vec{A})_j \right]$$

- Hierbei wird die von außen auf G am Punkt $\vec{x} \in \partial G$ angreifende Oberflächenkraft als Anwendung des so genannten *Spannungstensors* $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ mit Komponenten σ^{ij} auf das nach außen gerichtete Oberflächendifferential $d\vec{A} = \sum_{j=1}^3 (d\vec{A})_j \vec{e}_j$ geschrieben.
- Die Oberflächenkraft beinhaltet neben von außen wirkenden (möglicherweise nicht-isotropen) Spannungen gegebenenfalls auch Reibungskräfte.
- Der Tensor soll hierbei von der Wahl des Gebietes G und seiner Oberfläche ∂G unabhängig sein und nur von Ort und Zeit abhängen, $\sigma^{ij} = \sigma^{ij}(\vec{x}, t)$. Darüberhinaus ist er symmetrisch, $\sigma^{ij} = \sigma^{ji}$ (dies folgt aus der Drehimpulsbilanz, siehe Übung).
- Mit Hilfe des Gaußschen Satzes können wir die gesamte Oberflächenkraft als Volumenintegral schreiben:

$$\oint_{\vec{x} \in \partial G} \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left[\sigma^{ij} (d\vec{A})_j \right] = \int_{\vec{x} \in G} \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left(\frac{\partial \sigma^{ij}}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} d^3 \vec{x}$$

- (c) Resultat: Aus der Gültigkeit von

$$\int_{\vec{x} \in G} \varrho \cdot \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} d^3 \vec{x} = F^{(V)}(G) + F^{(A)}(G)$$

für alle G , folgt

$$\varrho \cdot \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{u}} = \vec{f} + \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left(\frac{\partial \sigma^{ij}}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t}$$

(d) In EB liest sich dies (siehe Gleichung (1.10)):

$$\varrho \left[\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{x}} \right)_t \cdot \vec{v} \right] = \vec{f} + \sum_{i,j=1}^3 \vec{e}_i \left(\frac{\partial \sigma^{ij}}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} \quad (1.19)$$

- *Ideale* Flüssigkeit: Spannungstensor ist isotrop

$$\sigma^{ij} = -p \delta^{ij} \quad p : \text{Druck}$$

- Anschaulich: Oberflächenkraft auf ein herausgegriffenes Flächenelement zeigt stets entgegen der Richtung seiner Normalen.
- Einsetzen dieses Flächenanteils in die rechte Seite von (1.19) liefert:

$$\varrho \left[\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)_{\vec{x}} + \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{x}} \right)_t \cdot \vec{v} \right] = - \left(\frac{\partial p}{\partial \vec{x}} \right)_t + \vec{f}$$

Oder:

$$\varrho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right] = -\text{grad } p + \vec{f} \quad \textbf{Eulergleichung in der EB}$$

- Verallgemeinerung **Navier-Stokes-Gleichung:**

Für den Spannungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ mit Komponenten

$$\sigma^{ij} = \sigma_{\text{rev}}^{ij} + \sigma_{\text{irrev}}^{ij}, \quad \text{wobei:}$$

$$\sigma_{\text{rev}}^{ij} = -p \delta^{ij} \quad (1.20)$$

$$\sigma_{\text{irrev}}^{ij} = \eta \left[\left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} \right)_{x^m \neq j, t} + \left(\frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right)_{x^m \neq i, t} \right] + \left(\xi - \frac{2}{3} \eta \right) \delta^{ij} \text{div } \vec{v}$$

mit der *Scherviskosität* η und der *Volumenviskosität* ξ erhält man:

$$\varrho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right] = -\text{grad } p + \eta \Delta \vec{v} + \left(\frac{\eta}{3} + \xi \right) \text{grad div } \vec{v} + \vec{f} \quad (1.21)$$

- Aufteilung von $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ in einen Anteil $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{rev}}$, der nur von den Zustandsgrößen (hier p) abhängt und einen Anteil $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{irrev}}$, der von *verallgemeinerten Strömen* (hier $v_{,j}^i + v_{,i}^j$ sowie $\text{div } \vec{v}$) abhängt.
- Wir greifen auf den ersten Hauptsatz vor:
 - * Der Anteil $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{rev}}$ beschreibt die von einer Phase bei *reversiblen* Prozessen verrichtete Arbeit.
 - * Der *Reibungstensor* $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{irrev}}$ beschreibt einen durch Reibungsspannungen bedingten Beitrag zur Wärmemenge, die innerhalb eines Systems bei *irreversiblen* Prozessen im Nichtgleichgewicht entsteht.

1.3.7 Thermische Zustandsgleichungen

- Wie in 1.3.2 erörtert, wird G in infinitesimale Phasen aufgeteilt.
- Für jede Phase gilt die Bewegungsgleichung (1.19).
- Dabei sind innerhalb der Phase abhängige und unabhängige Zustandsgrößen definiert. Insbesondere wird die Temperatur T als unabhängige Zustandsgröße betrachtet.
- Für so genannte pVT -Systeme ist die Dichte ϱ unabhängige Zustandsgröße und der Druck p abhängige Zustandsgröße.
- Der Druck p ist gemäß der so genannten *thermischen* Zustandsgleichung mit Dichte und Temperatur verknüpft:

$p = p(\varrho, T) \quad \textbf{Thermische Zustandsgleichung} \quad (1.22)$
--

- Für Spannungen in einem elastischen Körper ist der *elastische* Spannungstensor (beschreibt abhängige Zustandsgrößen) $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{rev}}^{(\text{elast})}$ gemäß dem *Hookschen Gesetz* mit der Temperatur sowie dem so genannten *Verzerrungstensor* (beschreibt unabhängige Zustandsgrößen) verknüpft. In diesem Fall ist also das Hooksche Gesetz die thermische Zustandsgleichung.
- Allgemein werden Zusammenhänge von abhängigen Zustandsgrößen innerhalb des Spannungstensors $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{rev}}$ von den unabhängigen Zustandsgrößen als thermische Zustandsgleichungen bezeichnet.

- Eine so genannte *kalorische Zustandsgleichung* werden wir im kommenden Kapitel kennenlernen.
- Innerhalb der phänomenologischen Thermodynamik müssen die Zustandsgleichungen empirisch festgelegt oder experimentell bestimmt werden, wobei als Folgerung aus dem zweiten Hauptsatz Bedingungen zwischen kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen gegeben sind (später).
- Aufgabe der *statistischen Gleichgewichtsphysik* ist es, diese Zustandsgleichungen aus fundamentalen Prinzipien abzuleiten (siehe Kapitel 2).

1.4 Der erste Hauptsatz

1.4.1 Systemenergie und innere Energie

- Der erste Hauptsatz ist die Energiebilanz der Thermodynamik.
- Zur Motivation betrachten wir ein Beispiel aus der Mechanik:
 - Gegeben sei eine Kette von N linearen harmonischen Oszillatoren mit einheitlichen Massen m und Federkonstanten k an den Orten $x_i, i = 1, \dots, N$, die den Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_1 &= k(x_2 - x_1), \\ m\ddot{x}_i &= k(x_{i+1} - x_i) - k(x_i - x_{i-1}), \quad i = 2 \dots N-1 \\ m\ddot{x}_N &= -k(x_N - x_{N-1}), \end{aligned}$$

genügen.

- Wir betrachten die Energiebilanz für das Teilsystem bestehend aus den Punktmassen an den Orten $x_j \dots x_n$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{i=j}^n \frac{m}{2} \dot{x}_i^2 &= -k(x_j - x_{j-1})\dot{x}_j + k \sum_{i=j}^{n-1} (x_{i+1} - x_i)(\dot{x}_i - \dot{x}_{i+1}) \\ &\quad + k(x_{n+1} - x_n)\dot{x}_n, \end{aligned}$$