1.3.6 Die Eulersche Gleichung

- Die Bestimmungsgleichung für die Bewegung der fraglichen Materieverteilung ergibt sich aus der Anwendung des zweiten Newtonschen Axioms
$$m\dot{\vec{v}} = \vec{F} \tag{1.18}$$
auf ein beliebig herausgegriffenes Gebiet G.

- In der Newtonschen Mechanik von N Massepunktsystemen ergibt sich bei Summierung über ein Teilsystem T:
$$\sum_{k\in T} m_k \dot{\vec{v}}_k = \sum_{k\in T} \vec{F}_k^{(\mathrm{a})},$$
wobei $F_k^{(\mathrm{a})}$ 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:

  1. Linke Seite:
  $$\int_{\vec{x}\in G} \varrho \cdot \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}\right)_{\vec{u}} \mathrm{d}^3\vec{x}$$
  Wichtig: Die Beschleunigung muss bezüglich des festen Referenzpunktes $\vec{u}$ gebildet werden.

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

     (a) Langreichweitige Kräfte sind die so genannten *Volumenkräfte*:
     $$\vec{F}^{(\mathrm{V})}(G) = \int_{\vec{x}\in G} \vec{f}\,\mathrm{d}^3x$$

  - Volumenkräfte beinhalten sowohl die auf das Gesamtsystem wirkenden eingeprägten 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:

$$\vec{f} = -\varrho \,\mathrm{grad}\,\Phi$$

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

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

  - Hierbei wird die von außen auf G am Punkt $\vec{x} \in \partial G$ angreifende Oberflächenkraft als Anwendung des so genannten *Spannungstensors* $\overleftrightarrow{\sigma}$ mit Komponenten σ^{ij} auf das nach außen gerichtete Oberflächendifferential $\mathrm{d}\vec{A} = \sum_{j=1}^{3}(\,\mathrm{d}\vec{A})_j\vec{e}_j$ 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:

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

(c) Resultat: Aus der Gültigkeit von

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

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)):

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

- *Ideale* Flüssigkeit: Spannungstensor ist isotrop

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

- 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:

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

- Verallgemeinerung **Navier-Stokes-Gleichung:**
  - Beschreibung strömender newtonscher Flüssigkeiten und Gase
  - Einbeziehung von innerer Reibung (Viskosität)

Für den Spannungstensor $\overleftrightarrow{\sigma}$ mit Komponenten

$$\begin{aligned} \sigma^{ij} &= \sigma^{ij}_{\text{rev}} + \sigma^{ij}_{\text{irrev}}\,, \qquad \text{wobei:} \\ \sigma^{ij}_{\text{rev}} &= -p\,\delta^{ij} \qquad\qquad (1.20) \\ \sigma^{ij}_{\text{irrev}} &= \eta \left[\left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j}\right)_{x^{m\neq j},t} + \left(\frac{\partial v^j}{\partial x^i}\right)_{x^{m\neq i},t}\right] + (\xi - \frac{2}{3}\eta)\, \delta^{ij} \operatorname{div} \vec{v} \end{aligned}$$

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

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

- Aufteilung von $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ in einen Anteil $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\mathrm{rev}}$, der nur von den Zustandsgrößen (hier p) abhängt und einen Anteil $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\mathrm{irrev}}$, der von *verallgemeinerten Strömen* (hier $v^i_{,j}+v^j_{,i}$ sowie $\mathrm{div}\,\vec{v}$) abhängt.
- Wir greifen auf den ersten Hauptsatz vor:
  * Der Anteil $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\mathrm{rev}}$ beschreibt die von einer Phase bei *reversiblen* Prozessen verrichtete Arbeit.
  * Der *Reibungstensor* $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\mathrm{irrev}}$ 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:

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

- Für Spannungen in einem elastischen Körper ist der *elastische* Spannungstensor (beschreibt abhängige Zustandsgrößen) $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}{}^{(\mathrm{elast})}_{\mathrm{rev}}$ 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 $\overleftrightarrow{\sigma}_{\text{rev}}$ 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 $x_i, i = 1, \ldots, N$, die den Bewegungsgleichungen

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

  genügen.

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

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

also:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\Big[\underbrace{\sum_{i=j}^{n}\frac{m}{2}\dot{x}_i^2}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\sum_{i=j}^{n-1}\frac{k}{2}(x_{i+1}-x_i)^2}_{\text{innere Energie}}\Big]$$

$$= \underbrace{-k(x_j - x_{j-1})\dot{x}_j + k(x_{n+1}-x_n)\dot{x}_n}_{\text{Leistung der äußeren Kräfte}}$$

- Die Thermodynamik postuliert nun:

Jedes thermodynamische System G besitzt eine extensive (skalare) Zustandsgröße $E(G)$, die innere Energie.

- Zusammen mit der kinetischen Energie bildet sie die *Systemenergie*,

  $$E_{\text{Sys}}(G) = E_{\text{kin}}(G) + E(G),$$

  wobei

  $$E_{\text{kin}}(G) = \int\limits_{\vec{x}\in G} \check{e}_{\text{kin}}\,\mathrm{d}^3\vec{x} = \int\limits_{\vec{x}\in G} \frac{\varrho}{2}\vec{v}^{\,2}\,\mathrm{d}^3\vec{x}.$$

- Die Einführung der inneren Energie E führt nun dazu, dass in der Bilanzgleichung für die Systemenergie E_{Sys} die Leistungen innerer, kurzreichweitiger Oberflächenkräfte nicht auftreten (siehe Beispiel).

- In dieser Bilanz treten dagegen die Leistungen der von außen auf das Teilsystem wirkenden Oberflächenkräfte sowie die Leistungen <u>sämtlicher</u> Volumenkräfte auf:

  - Die Thermodynamik zählt potentielle Energien, die auf langreichweitigen *inneren* Wechselwirkungen basieren, <u>nicht</u> zur Systemenergie.
  - Z.B. werden langreichweitige Gravitationskräfte eines Systems von Sternen untereinander nicht in E erfasst.
  - Auch werden äußere potentielle Energien (z.B. die potentielle Energie im vorgegebenen Erdschwerefeld) nicht zur Systemenergie gerechnet.

- Die innere Energie $E(G)$ umfasst neben innerer *kurzreichweitiger* Wechselwirkungsenergie (wie den potentiellen Anteil im obigen Beispiel) auch die innerhalb von G gespeicherte *thermische* Energie.

- Insbesondere werden damit innere dissipative Oberflächenkräfte (wie Reibungen) berücksichtigt, deren Leistungen in der Energiebilanz nicht zugunsten einer mechanischen Energieform eliminierbar sind.

- Die Einführung der inneren Energie E spiegelt also die Erfahrung wider, dass auch durch dissipative Prozesse Energie nicht verloren geht, sondern lediglich in eine andere, neue Form umgewandelt wird.

1.4.2 Wärmestrom

- Wir betrachten zwei benachbarte abgeschlossene Phasen verschiedener Temperatur, die durch eine räumlich arretierte, wärmeleitende, teilchenundurchlässige Wand verbunden werden.

- Ohne Bewegung und damit ohne die Leistung angreifender Kräfte kommt es zu einem Temperaturausgleich und damit zur Veränderung der inneren Energien der einzelnen Phasen.

- Wir beschreiben diesen Prozess durch einen *Wärmestrom* $\vec{Q}$, der Energie durch die gemeinsame Trennwand transportiert und damit die Änderungen der inneren Energien bewirkt.

- Der Wärmestrom ist konduktiver Natur, also nicht mit Materiefluss verknüpft. Er ist der konduktive Strom der inneren Energie E:

$$\vec{Q} = \vec{e}_{\mathrm{kond}} \quad \textbf{Wärmestrom}$$

1.4.3 Die Bilanz der inneren Energie

- Nach den vorigen Kapiteln stellen wir gemäß dem *ersten Hauptsatz* der Thermodynamik eine Bilanz für die Systemenergie des festen Gebietes G auf:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} E_{\mathrm{Sys}}(G) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int\limits_{\vec{x}\in G} \check{e}_{\mathrm{Sys}}\, \mathrm{d}^3\vec{x} \\
&= \underbrace{-\oint\limits_{\vec{x}\in\partial G} \check{e}_{\mathrm{Sys}}\vec{v}\cdot \mathrm{d}\vec{A}}_{\text{konvektiver Anteil}} \quad \underbrace{+\oint\limits_{\vec{x}\in\partial G} \sum_{i,j=1}^{3} \sigma^{ij} v^i (\mathrm{d}\vec{A})_j}_{\text{Leistung der Oberflächenkräfte}} \\
&\quad \underbrace{-\oint\limits_{\vec{x}\in\partial G} \vec{Q}\cdot \mathrm{d}\vec{A}}_{\text{Wärmestrom}} \quad \underbrace{+\int\limits_{\vec{x}\in G} \vec{f}\cdot\vec{v}\, \mathrm{d}^3\vec{x}}_{\text{Leistung der Volumenkräfte}}
\end{aligned}$$

Wesentliche Aussagen des ersten Hauptsatzes sind hierbei:

– Die Systemenergie E_{Sys} setzt sich additiv aus kinetischer E_{kin} und innerer Energie E zusammen.

– Die Einführung der extensiven Zustandsgröße E führt dazu, dass in der Bilanz für E_{Sys} Leistungen durch *innere* Oberflächenkräfte nicht auftreten.

– Die innere Energie E weist einen konduktiven Wärmestrom $\vec{Q}$ auf.

- In differentieller Form (EB) folgt:

$$\frac{\partial \check{e}_{\mathrm{Sys}}}{\partial t} + \mathrm{div}\left(\check{e}_{\mathrm{Sys}}\vec{v} + \vec{Q} - \overset{\leftrightarrow}{\sigma}\cdot\vec{v}\right) = \vec{f}\cdot\vec{v} \tag{1.23}$$

– Die Bildung $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}\cdot\vec{v}$ bedeutet die Anwendung des Spanungstensors $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ auf den Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$.
Wegen der Symmetrie $(\overset{\leftrightarrow}{\sigma})^T = \overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ ist:

$$\mathrm{div}\left(\overset{\leftrightarrow}{\sigma}\cdot\vec{v}\right) = \sum_{i,j=1}^{3}\left(\frac{\partial(\sigma^{ji}v^i)}{\partial x^j}\right)_{x^{m\neq j},t} = \sum_{i,j=1}^{3}\left(\frac{\partial(\sigma^{ij}v^i)}{\partial x^j}\right)_{x^{m\neq j},t}$$

– Für ideale, isotrope Materieverteilungen mit $\sigma^{ij} = -p\delta^{ij}$ folgt:

$$\mathrm{div}\left(\overset{\leftrightarrow}{\sigma}\cdot\vec{v}\right) = -\mathrm{div}(p\vec{v})$$

- Wir bestimmen nun die Bilanzgleichung für die innere Energie:

– Wir multiplizieren zunächst die Bewegungsgleichung (1.19) skalar mit $\vec{v}$ und erhalten:

1. Linke Seite:

$$\begin{aligned}\varrho\left[\frac{\partial\vec{v}}{\partial t}+(\vec{v}\cdot\ \mathrm{grad})\,\vec{v}\right]\cdot\vec{v} &= \varrho\left(\frac{\partial\vec{v}}{\partial t}\right)_{\vec{u}}\cdot\vec{v}=\frac{\varrho}{2}\left(\frac{\partial(\vec{v}^{\,2})}{\partial t}\right)_{\vec{u}}\\ &=\left(\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\varrho}{2}\vec{v}^{\,2}\right]\right)_{\vec{u}}-\frac{\vec{v}^{\,2}}{2}\left(\frac{\partial\varrho}{\partial t}\right)_{\vec{u}}\end{aligned}$$

Benutze nun (1.9) und die Kontinuitätsgleichung in EB:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\varrho}{\partial t}\right)_{\vec{u}} &= \left(\frac{\partial\varrho}{\partial t}\right)_{\vec{x}}+\vec{v}\cdot\mathrm{grad}\,\varrho=\underbrace{\left(\frac{\partial\varrho}{\partial t}\right)_{\vec{x}}+\mathrm{div}(\varrho\vec{v})}_{=0}-\varrho\,\mathrm{div}\,\vec{v}\\ &= -\varrho\,\mathrm{div}\,\vec{v}\end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned}\varrho\left[\frac{\partial\vec{v}}{\partial t}+(\vec{v}\cdot\ \mathrm{grad})\,\vec{v}\right]\cdot\vec{v} &= \left(\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\varrho}{2}\vec{v}^{\,2}\right]\right)_{\vec{u}}+\frac{\varrho}{2}\vec{v}^{\,2}\mathrm{div}\,\vec{v}\\ &=\left(\frac{\partial\check{e}_{\mathrm{kin}}}{\partial t}\right)_{\vec{u}}+\check{e}_{\mathrm{kin}}\mathrm{div}\,\vec{v}\\ &=\left(\frac{\partial\check{e}_{\mathrm{kin}}}{\partial t}\right)_{\vec{x}}+\vec{v}\cdot\mathrm{grad}\,\check{e}_{\mathrm{kin}}+\check{e}_{\mathrm{kin}}\mathrm{div}\,\vec{v}\\ &=\left(\frac{\partial\check{e}_{\mathrm{kin}}}{\partial t}\right)_{\vec{x}}+\mathrm{div}(\check{e}_{\mathrm{kin}}\vec{v})\end{aligned}$$

2. Rechte Seite:

$$\begin{aligned}\vec{v}\cdot\left(\vec{f}+\sum_{i,j=1}^{3}\vec{e}_i\left(\frac{\partial\sigma^{ij}}{\partial x^j}\right)_{x^{m\neq j},t}\right) &= \vec{f}\cdot\vec{v}+\sum_{i,j=1}^{3}v^i\left(\frac{\partial\sigma^{ij}}{\partial x^j}\right)_{x^{m\neq j},t}\\ &=\vec{f}\cdot\vec{v}+\mathrm{div}\left(\overleftrightarrow{\sigma}\cdot\vec{v}\right)-\sum_{i,j=1}^{3}\sigma^{ij}\left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j}\right)_{x^{m\neq j},t}\end{aligned}$$

– Wir erhalten also (in EB):

$$\frac{\partial\check{e}_{\mathrm{kin}}}{\partial t}+\mathrm{div}(\check{e}_{\mathrm{kin}}\vec{v}-\overleftrightarrow{\sigma}\cdot\vec{v})=\vec{f}\cdot\vec{v}-\sum_{i,j=1}^{3}\sigma^{ij}\left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j}\right)_{x^{m\neq j},t}\qquad(1.24)$$

– Wir ziehen nun die Gleichung (1.24) von (1.23) ab und erhalten mit

$$\check{e} = \check{e}_{\text{Sys}} - \check{e}_{\text{kin}}$$

die **Bilanzgleichung für die innere Energie**:

$$\boxed{\frac{\partial \check{e}}{\partial t} + \operatorname{div}(\check{e}\vec{v} + \vec{Q}) = \sum_{i,j=1}^{3} \sigma^{ij} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j}\right)_{x^{m\neq j},t}} \tag{1.25}$$

– Für ideale, isotrope Materieverteilungen mit $\sigma^{ij} = -p\delta^{ij}$ (pVT-System ohne Reibungsspannungen) folgt:

$$\boxed{\frac{\partial \check{e}}{\partial t} + \operatorname{div}(\check{e}\vec{v} + \vec{Q}) = -p \operatorname{div} \vec{v}} \tag{1.26}$$

1.4.4 Der erste Hauptsatz für eine makroskopische Phase

- In der Thermodynamik wird der erste Hauptsatz insbesondere für eine makroskopische Phase formuliert, die immer dieselben Materieteilchen enthält und somit ein zeitlich veränderliches Gebiet $G(t) = \vec{x}(\hat{G}, t)$ einnimmt, mit festem $\hat{G} \subseteq \hat{\Omega}$.

- Wir wollen annehmen, dass zwar Wärme in die Phase (oder aus ihr heraus) fließen sowie Arbeit an der Phase verrichtet werden kann (später genauer), dass aber sämtliche Prozesse *reversibel* geführt werden:

  – Prozesse laufen unendlich langsam ab.

  – Damit sind die generalisierten Ströme innerhalb der Phase infinitesimal kleine Größen.

  – In der Konsequenz ist der in diesen Strömen quadratische Term $\sum_{ij} \sigma^{ij}_{\text{irrev}} v^i_{,j}$ gegenüber dem linearen Term $\sum_{ij} \sigma^{ij}_{\text{rev}} v^i_{,j}$, d.h. der Reibungsanteil, zu vernachlässigen.

- Konkret wird der Übergang von einem Gleichgewichtszustand in einen infinitesimal benachbarten betrachtet.

- Dabei ändert sich die innere Energie gemäß

$$\mathrm{d}E = \frac{\mathrm{d}E(\hat{G},t)}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}t,$$

wobei[1]

$$E(\hat{G},t) = \int\limits_{\vec{x}\in G(t)} \check{e}\,\mathrm{d}^3\vec{x} = \int\limits_{\vec{u}\in\hat{G}} \check{e}\,J\,\mathrm{d}^3\vec{u}$$

- Gemäß (1.13) und (1.25) ergibt sich:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}E(\hat{G},t)}{\mathrm{d}t} &= \int\limits_{\vec{u}\in\hat{G}} \left(\frac{\partial(\check{e}\,J)}{\partial t}\right)_{\vec{u}} \mathrm{d}^3\vec{u} \\
&= \int\limits_{\vec{u}\in\hat{G}} \left[\left(\frac{\partial\check{e}}{\partial t}\right)_{\vec{u}} + \check{e}J^{-1}\left(\frac{\partial J}{\partial t}\right)_{\vec{u}}\right] J\,\mathrm{d}^3\vec{u} \\
&= \int\limits_{\vec{x}\in G(t)} \underbrace{\left[\left(\frac{\partial\check{e}}{\partial t}\right)_{\vec{x}} + \vec{v}\cdot\operatorname{grad}\check{e} + \check{e}\operatorname{div}\vec{v}\right]}_{\left(\frac{\partial\check{e}}{\partial t}\right)_{\vec{x}} + \operatorname{div}(\check{e}\vec{v})} \mathrm{d}^3\vec{x} \\
&= \int\limits_{\vec{x}\in G(t)} \left[\sum_{i,j=1}^{3} \sigma_{\mathrm{rev}}^{ij}\left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j}\right)_{x^{m\neq j},t} - \operatorname{div}\vec{Q}\right] \mathrm{d}^3\vec{x}
\end{aligned}$$

Hier haben wir gemäß der reversiblen Prozessführung den Reibungsterm vernachlässigt.

- Die Komponenten von $\sigma_{\mathrm{rev}}^{ij}$ hängen dabei von den unabhängigen Zustandsgrößen ab.

- Da innerhalb einer Phase die Zustandsgrößen räumlich konstant sind, können wir die Komponenten $\sigma_{\mathrm{rev}}^{ij}$ mit in die Differentiation nehmen und dann den Gaußschen Satz anwenden. Es ist also

$$\sum_{i,j=1}^{3} \sigma_{\mathrm{rev}}^{ij}\left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j}\right)_{x^{m\neq j},t} = \operatorname{div}\left(\overleftrightarrow{\sigma}_{\mathrm{rev}}\cdot\vec{v}\right),$$

[1]Wir erinnern daran, dass $J = \det\left(\frac{\partial\vec{x}}{\partial\vec{u}}\right)_t$ stets positiv angenommen wird.

und es folgt:

$$\frac{\mathrm{d}E(\hat{G},t)}{\mathrm{d}t} = \underbrace{-\oint\limits_{\vec{x}\in\partial G(t)} \vec{Q}\cdot \mathrm{d}\vec{A}}_{=\frac{\delta Q}{\mathrm{d}t}} + \underbrace{\sum_{i,j=1}^{3} \sigma^{ij}_{\mathrm{rev}} \oint\limits_{\vec{x}\in\partial G(t)} v^i(\mathrm{d}\vec{A})_j}_{=\frac{\delta W}{\mathrm{d}t}}$$

- Damit ergibt sich:

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{Die innere Energie } E \text{ wächst durch Zufuhr von Wärme } \delta Q \text{ und Arbeit}\\ \delta W \text{ über die Oberfläche } \partial G(t) \text{ der Phase:}\\[1em] \qquad\qquad\qquad \mathrm{d}E = \delta Q + \delta W\end{array}}$$

- Speziell für $\sigma^{ij}_{\mathrm{rev}} = -p\,\delta^{ij}$ (pVT-System) haben wir:

$$\begin{aligned}\frac{\delta W}{\mathrm{d}t} &= -p \oint\limits_{\vec{x}\in\partial G(t)} \vec{v}\cdot \mathrm{d}\vec{A} = -p \int\limits_{\vec{x}\in G(t)} \operatorname{div}\vec{v}\,\mathrm{d}^3\vec{x}\\ &= -p \int\limits_{\vec{x}\in G(t)} \left(\frac{\partial J}{\partial t}\right)_{\vec{u}} J^{-1}\,\mathrm{d}^3\vec{x} = -p \int\limits_{\vec{u}\in\hat{G}} \left(\frac{\partial J}{\partial t}\right)_{\vec{u}} \mathrm{d}^3\vec{u}\\ &= -p\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\vec{u}\in\hat{G}} J\,\mathrm{d}^3\vec{u} = -p\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\vec{x}\in G(t)} \mathrm{d}^3\vec{x} = -p\,\frac{\mathrm{d}V[G(t)]}{\mathrm{d}t},\end{aligned}$$

also:

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{Erster Hauptsatz einer } pVT\text{-Phase:}\\[1em] \qquad\qquad\qquad \mathrm{d}E = \delta Q - p\,\mathrm{d}V\end{array}}$$

- Generell lehrt die Erfahrung, dass für einen Satz $\{T, a_k\}$ unabhängiger Zustandsgrößen der Arbeitsterm in der Form

$$\delta W = \sum_k \epsilon_k\,\mathrm{d}a_k \tag{1.27}$$

geschrieben werden kann, mit abhängigen Zustandsgrößen ϵ_k. Dabei tritt *kein* Term der Form $\epsilon_0\,\mathrm{d}T$ auf.

- Abgeschlossenes System:

$$\delta Q = \delta W = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}E = 0,\ E = \text{const.}$$

  Die innere Energie eines abgeschlossenen thermodynamischen Systems ist eine Erhaltungsgröße.

- Da Wärme und Arbeit Formen des Energieaustausches sind, ist es sinnlos, von Wärme oder Arbeit eines Systems an sich zu sprechen (am Energieaustausch sind mindestens zwei Systeme beteiligt).

- Wärme und Arbeit sind folglich keine Zustandsgrößen, d.h., δQ und δW sind keine vollständigen Differentiale, im Gegensatz zu $\mathrm{d}E$. Dies soll die Bezeichnung „δ" zum Ausdruck bringen.

- Sei z.B. die Zustandsgröße E gegeben als $E = E(T, V)$, so folgt für das vollständige Differential $\mathrm{d}E$:

$$\mathrm{d}E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

  Analoge Beziehungen lassen sich immer nur für Zustandsgrößen formulieren, <u>nicht</u> jedoch für Arbeit und Wärme.

- Es gilt:

  - $\delta Q > 0$: Dem System wird aus der Umgebung Wärme zugeführt.
  - $\delta W > 0$: Am System wird von außen Arbeit verrichtet.

- Äquivalente Formulierung der Aussage, dass es sich bei der inneren Energie um eine *Zustandsgröße* handelt:

Es ist unmöglich, ein perpetuum mobile 1. Art zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die Arbeit abgibt, ohne Energie in irgendeiner Form aufzunehmen.

1.4.5 Die kalorische Zustandsgleichung und die Wärmeleitungsgleichung

- Ähnlich wie für den Druck die thermische Zustandsgleichung $p = p(\varrho, T)$ vorgegeben werden muss, so nimmt die phänomenologische Thermodynamik eine *kalorische Zustandsgleichung*

$$\check{e} = \check{e}(\varrho, T)$$

an. Allgemeiner kann die intensive Zustandsgröße $\check{e}$ von allen unabhängigen intensiven Zustandsgrößen abhängen.

- Meist wird diese für eine makroskopische Phase in der Form

$$E = E(T, V)$$

formuliert.

- Vervollständigung des Systems aus Bewegungsgleichung, Kontinuitätsgleichung und Bilanzgleichung für die innere Energie:
  - Zu bestimmende Größen in der EB: Geschwindigkeit $\vec{v}$ (3), Dichte ϱ (1), Temperatur T (1)
  - Zur Verfügung stehende Gleichungen: Bewegungsgleichungen (3), Kontinuitätsgleichung (1), Bilanz für $\check{e}$ (1).
  - In diesen Gleichungen geben die thermische Zustandsgleichungen den Spannungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{rev}}$ als Funktion unabhängiger intensiver Zustandsgrößen, die mit den zu bestimmenden Größen zusammenhängen.
  - Analog gibt die kalorische Zustandsgleichung $\check{e}$ als Funktion dieser unabhängigen Zustandsgrößen.
  - Schließlich muss noch der Wärmestrom $\vec{Q}$ sowie der Reibungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{irrev}}$ erfasst werden (als Funktionen *generalisierter Ströme* wie z.B. $\operatorname{grad} T$).

- Einfachstes Beispiel: Wir betrachten einen Körper in Ruhe ($\vec{v} \equiv 0$) mit homogener Dichte, aber inhomogener Temperaturverteilung $T = T(\vec{x}, t)$. Es seien für positive Konstanten c und κ:

$$\check{e} = c\varrho T, \qquad \vec{Q} = -\kappa \operatorname{grad} T$$

Dann ergibt die Bilanz für $\check{e}$ die so genannte **Wärmeleitungsgleichung:**

$$\boxed{c\varrho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \triangle T, \qquad \triangle \equiv \operatorname{div} \operatorname{grad}}$$

- Der Ansatz $\vec{Q} = -\kappa \operatorname{grad} T$ beschreibt einen Wärmestrom in Richtung des größten Temperaturgefälles.