

Tensorielle chemische Potentiale — eine notwendige Erweiterung der Gibbs'schen Thermodynamik

B. Stuke

Institut für Physikalische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. 30 a, 1433–1440 [1975]; eingegangen am 26. Juni 1975)

Tensorial Chemical Potentials — a Necessary Extension of Gibbs' Thermodynamics

In a system with a non spherically symmetric pressure tensor, the chemical potential of at least one substance in the system has to be a tensor of the same character as the pressure. The necessary generalization of Gibbs' fundamental equations of thermodynamics is presented. Being already of consequence for equilibrium, this extension is more important for non-equilibrium thermodynamics, in particular for the proper thermodynamic formulation of general relaxation phenomena. Reasons are given why the distinction between dynamic and thermodynamic pressure, originating from the incomplete formulation of customary thermodynamics, is erroneous. Finally a tensorial temperature is introduced which can exist under extreme non-equilibrium conditions, e.g. shock waves.

Eine früher mitgeteilte Erweiterung¹ der Gibbs'schen Thermodynamik, gekennzeichnet durch Einführung tensorieller chemischer Potentiale und einer tensoriellen Temperatur, soll ausführlicher diskutiert werden.

Einleitende Betrachtung

Die phänomenologische Thermodynamik ist ein Zweig der klassischen Feldtheorie. Für eine allgemeinere Diskussion sind daher die in den thermodynamischen Grundgleichungen verknüpften Größen als Funktionen von Ort und Zeit aufzufassen. Im folgenden wird stets vorausgesetzt, daß alle thermodynamischen Grundgrößen auch im Ungleichgewicht eindeutig definiert sind. (Einen anderen Standpunkt vertritt Meixner².)

Da der physikalische Sachverhalt besonders durchsichtig in Lagrangescher Beschreibung des Feldgeschehens (Darstellung in materiellen Koordinaten) zum Ausdruck kommt, sei die Gibbssche Grundgleichung der Thermodynamik in diese Form gebracht. Dies geschieht zunächst für den Fall, daß nur kugelsymmetrische Größen auftreten. Anschließend wird dann parallel dazu der allgemeinere Sachverhalt — d. h. Vorhandensein nicht kugelsymmetrisch entarteter tensorieller Größen — entwickelt.

Die Gibbssche Grundgleichung, formuliert in materiellen Änderungsgeschwindigkeiten der Dichten, lautet

$$\frac{du}{dt} = T \frac{ds}{dt} + \sum \mu_a \frac{dn_a}{dt}. \quad (1)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. B. Stuke, Institut für Physikalische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Sophienstr. 11.

d/dt steht, wie üblich, als Kurzform für die materielle Zeitableitung $(\partial/\partial t)_{\mathbf{R}}$ mit $\mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{r}, t)$, dem Ortsvektor eines materiellen Punktes im Bezugssystem). \mathbf{R} habe die Komponenten X^K , der Ortsvektor $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{R}, t)$ die Komponenten x^k . Kleine Buchstaben u, s, n_a bezeichnen die Dichten der inneren Energie U , der Entropie S , der Molzahl N_a des Stoffes α . T ist die absolute Temperatur, μ_a das chemische Potential des Stoffes α .

Multipliziert man Gl. (1) mit der Funktionaldeterminante der Deformation $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{R})$, $J = |\partial x^i / \partial X^K|$, so ergibt sich nach kurzer Umformung

$$\frac{d(uJ)}{dt} = T \frac{d(sJ)}{dt} + (u - Ts - \sum n_a \mu_a) \frac{dJ}{dt} + \sum \mu_a \frac{d(n_a J)}{dt}. \quad (2)$$

Mit der Gibbsschen Gleichung

$$u = Ts - P + \sum n_a \mu_a \quad (3)$$

(P bedeutet den Druck) geht Gl. (2) über in

$$\frac{d(uJ)}{dt} = T \frac{d(sJ)}{dt} - P \frac{dJ}{dt} + \sum \mu_a \frac{d(n_a J)}{dt}. \quad (4)$$

Das ist die Gibbssche Grundgleichung in Lagrange-scher Form. Diese sei noch in eine andere Fassung gebracht.

Die Bilanzgleichung für die Molzahldichten³ lautet

$$\frac{dn_a}{dt} = -n_a \frac{\partial v^k}{\partial x^k} - \frac{\partial j_a^k}{\partial x^k} + \pi_a \quad \text{mit } j_a^k \equiv n_a(v_a^k - v^k). \quad (5)$$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Darin bedeuten: \mathbf{v} lokale Schwerpunktgeschwindigkeit, \mathbf{v}_α Geschwindigkeit, \mathbf{j}_α Diffusionsgeschwindigkeit, π_α Erzeugungsgeschwindigkeit pro Volumeneinheit des Stoffes α . In der Komponentendarstellung sind die Tensorindizes zur deutlichen Unterscheidung vom Stoffindex α stets hochgestellt, zeigen also nicht etwa kontravariantes Verhalten an; der Betrachtung ist durchgehend ein orthogonales cartesisches Koordinatensystem zugrundegelegt. Für die Tensorindizes soll die Summenkonvention gelten; Summenzeichen beziehen sich demnach immer auf den Stoffindex α .

Nach Multiplikation mit J unter Benutzung der bekannten Beziehung

$$dJ/dt = J(\partial v^k / \partial x^k) \quad (6)$$

läßt sich Gl. (5) folgendermaßen schreiben

$$d(n_\alpha J)/dt = -J(\partial j_\alpha^k / \partial x^k - \pi_\alpha). \quad (7)$$

Mit Gl. (7) geht Gl. (4) über in

$$\frac{d(uJ)}{dt} = T \frac{d(sJ)}{dt} - P \frac{dJ}{dt} - J \sum \mu_\alpha \left(\frac{\partial j_\alpha^k}{\partial x^k} - \pi_\alpha \right). \quad (8)$$

In einem System ohne Diffusion und chemische Reaktionen verschwindet das letzte Glied in Gleichung (8).

Die Thermodynamik der allgemeinen Deformation

Vom Standpunkt des unbefangenen Betrachters aus liegt die Frage nahe: Warum sollte von den wesentlichen thermodynamischen Intensitätsgrößen nur der Druck Tensorcharakter haben und nicht auch die chemischen Potentiale und die Temperatur? In dieselbe Richtung weist die Fragestellung: Was wird aus Gl. (3), wenn der Druck im betrachteten System durch einen nicht-kugelsymmetrischen Tensor dargestellt wird?

Multipliziert man Gl. (10) mit J , so läßt sich diese unter Benutzung von Gl. (6) mit $\partial v^i / \partial x^i = (\partial v^i / \partial x^k) \delta^{ik}$ (δ^{ik} Kronecker-Symbol) umformen zu

$$\frac{d(uJ)}{dt} = T \frac{d(sJ)}{dt} + \{ (u - Ts) \delta^{ik} - \sum n_\alpha \mu_\alpha^{ik} \} J \frac{\partial v^i}{\partial x^k} - J \sum \mu_\alpha^{ik} \left(\frac{\partial j_\alpha^i}{\partial x^k} - \pi_\alpha^{ik} \right). \quad (11)$$

Setzt man nun im zweiten Glied der rechten Seite von Gl. (11) parallel zum Verfahren bei Gl. (2)

$$(u - Ts) \delta^{ik} - \sum n_\alpha \mu_\alpha^{ik} = -P^{ik} \quad (12)$$

mit P^{ik} Komponenten des Drucktensors – die Rectifizierung wird sich sogleich ergeben – so resultiert

Mehr physikalisch formuliert bedeutet dies: Warum sollte sich bei einer (nicht-kugelsymmetrischen) Deformation eines Systems die Unsymmetrie nur in dem zum Deformationstensor konjugierten Drucktensor niederschlagen? Findet doch bei einem solchen Prozeß eine unsymmetrische Stoffverschiebung statt, die sich entsprechend in den Größen, die den stofflichen Änderungen konjugiert sind, d. h. in den chemischen Potentialen bemerkbar machen sollte. (Die entsprechende Frage hinsichtlich einer unsymmetrischen Entropieverschiebung und ihrer Auswirkung auf die konjugierte Größe, die Temperatur, – nur in extremen Ungleichgewichtssystemen von Bedeutung –, wird im letzten Abschnitt dieser Arbeit behandelt.)

Sind aber die chemischen Potentiale Tensoren, so stellt sich sogleich die weitere Frage: Welcher tensorielle Ausdruck muß dann an die Stelle der differentiellen Konzentrationsänderungen dn_α/dt im letzten Glied von Gl. (1) treten?

Faßt man Gl. (5) als Spur eines allgemeineren tensoriellen Ausdrucks auf, gemäß

$$\frac{\delta \varepsilon_\alpha^{ik}}{\delta t} = -n_\alpha \frac{\partial v^i}{\partial x^k} - \frac{\partial j_\alpha^i}{\partial x^k} + \pi_\alpha^{ik}, \quad (9)$$

so ergäbe sich als Verallgemeinerung von Gl. (1)

$$\frac{du}{dt} = T \frac{ds}{dt} + \sum \mu_\alpha^{ik} \frac{\delta \varepsilon_\alpha^{ik}}{\delta t}. \quad (10)$$

Die weitere Diskussion soll zeigen, daß diese Annahme zu vernünftigen Konsequenzen führt und offenbar eine notwendige Verallgemeinerung der Thermodynamik allgemein deformierter Systeme darstellt⁴.

Zunächst ist zu beachten, daß im Gegensatz zur Teilchenzahldichte n_α die in Gl. (9) eingeführte Größe ε_α^{ik} keine Zustandsgröße ist (deshalb das Differentialzeichen δ).

diese unter Benutzung von Gl. (6) mit $\partial v^i / \partial x^i =$

unter Berücksichtigung der Umrechnung

$$\begin{aligned} J P^{ik} \frac{\partial v^i}{\partial x^k} &= J P^{ik} \frac{\partial X^L}{\partial x^k} \frac{d(\partial x^i / \partial X^L)}{dt} \\ &= \Gamma^{iL} \frac{d(\partial x^i / \partial X^L)}{dt} \end{aligned} \quad (13)$$

$(I^{iL} = J P^{ik} (\partial X^L / \partial x^k))$, Komponente des Piolaschen Doppelvektors⁵⁾ aus Gl. (11)

$$\frac{d(uJ)}{dt} = T \frac{d(sJ)}{dt} - I^{iK} \frac{d(\partial x^i / \partial X^K)}{dt} - J \sum \mu_a^{ik} \left(\frac{\partial j_a^i}{\partial x^k} - \pi_a^{ik} \right), \quad (14)$$

d. h. eine verallgemeinerte Gleichung (8).

Ohne Diffusion und Relaxation – Verschwinden des letzten Glieds in Gl. (14) – geht diese in die bekannte thermodynamische Gleichung für die Deformation eines Festkörpers über, die von Gibbs⁶ ausführlich diskutiert worden ist.

Gleichung (12) ist damit gerechtfertigt. Sie stellt die gesuchte Verallgemeinerung der Gibbsschen Gl. (3) für Systeme mit nicht-kugelsymmetrischem Drucktensor dar.

Im Zusammenhang mit Gl. (14) sei noch angemerkt: Wenn in einem Festkörper ein Stoff β diffundiert, der ein nicht-kugelsymmetrisches chemisches Potential besitzt, so ist mit dieser Beweglichkeit notwendig Relaxation verbunden, d. h. es muß mindestens gelten $\pi_\beta^{ik} \neq \frac{1}{2} \pi_\beta \delta^{ik}$ (mit $\pi_\beta = \pi_\beta^{rr}$).

Vor Diskussion der Konsequenzen einer so verallgemeinerten Thermodynamik ist ein historischer Hinweis auf erste Anhaltspunkte für die Existenz tensorieller chemischer Potentiale von Interesse.

Historische Bemerkung

Man denke sich Gl. (12) auf ein Hauptachsensystem transformiert (wobei vorausgesetzt ist, daß es sich um symmetrische Tensoren handelt). Dann folgt für ein homogenes Einstoffsystem vom Volumen V

$$U - TS + P^i V = N \mu^i \quad \text{mit } i: 1, 2, 3. \quad (15)$$

Diese Gleichung findet man bereits bei Gibbs⁷ (mit anderer Bezeichnungsweise und dem unwesentlichen Unterschied, daß die chemischen Potentiale bei Gibbs auf die Masseneinheit bezogen sind).

Gibbs erhielt sie bei der Gleichgewichtsdiskussion für einen beliebig, d. h. mit scherendem Anteil, homogen deformierten Festkörper, der mit fluiden Phasen – Flüssigkeit oder Dampf – in Berührung sein soll. Er denkt sich dabei den Festkörper senkrecht zu den Hauptachsenrichtungen des Drucks geschnitten und zeigt dann, daß jede der drei (physikalisch verschiedenen) Flächen i mit einer fluiden Phase i im metastabilen Gleichgewicht stehen kann. Dazu müssen die mit den Einzelflächen in Kontakt stehenden, unterschiedlichen fluiden Bereiche natürlich gegeneinander abgegrenzt sein. Den Druckzu-

stand im festen Körper kann man sich experimentell dadurch erzeugt denken, daß eine inerte Flüssigkeit mit jeweils verschiedenem Druck in den gegeneinander abgegrenzten Bereichen auf die Kristallflächen wirkt.

In der Gibbsschen Diskussion ergibt sich die linke Seite der Gl. (15) (mit dem Druckglied) aus den Eigenschaften des Festkörpers, während die chemischen Potentiale der rechten Seite von der Festkörpersubstanz in den einzelnen fluiden Phasen herühren.

Es ist nun erstaunlich, daß Gibbs, der doch einerseits die moderne Thermodynamik geschaffen und andererseits bahnbrechend für die Entwicklung der Vektor- und Tensorrechnung gewirkt hat, an dieser Stelle stehen bleibt und nicht weiter schließt: die chemischen Potentiale in Gl. (15) müssen gleichzeitig auch den Festkörper charakterisieren und damit Tensoren von gleicher Art sein wie der Druck im Festkörper.

Diskussion der verallgemeinerten Gibbsschen Grundgleichungen

DV bezeichne ein infinitesimales Volumenelement und DY den darin enthaltenen Inhalt der extensiven Größe Y . Dann gilt bekanntlich

$$DY = \sum \hat{y}_a DN_a \quad (16)$$

mit $\hat{y}_a \equiv (\partial DY / \partial DN_a)_{T,P,DN_\beta \neq DN_a}$ als partiell molarem Wert von Y für den Stoff a . Da für die Dichte $y \equiv DY/DV$ gilt, läßt sich Gl. (12) unter Benutzung von (16) in die Form

$$\sum \{ (\hat{u}_a - T \hat{s}_a) \delta^{ik} + \hat{v}_a P^{ik} - \mu_a^{ik} \} DN_a = 0$$

bringen (mit \hat{u}_a , \hat{s}_a , \hat{v}_a als partiell molarer innerer Energie, Entropie und partiell molarem Volumen).

Wegen der Unabhängigkeit der DN_a ist diese Gleichung allgemein nur erfüllbar mit

$$(\hat{u}_a - T \hat{s}_a) \delta^{ik} + \hat{v}_a P^{ik} - \mu_a^{ik} = 0. \quad (17)$$

Aus Gl. (12) läßt sich unmittelbar ablesen: Immer dann, wenn der Druck in einem System durch einen nicht-kugelsymmetrischen Tensor dargestellt wird, muß auch mindestens eines der chemischen Poten-

tiale der im System vorhandenen Stoffe Tensorcharakter gleicher Art haben. Enthält also z. B. der Drucktensor einen antisymmetrischen Anteil gemäß $P^{ik} = \frac{1}{2}(P^{ik} + P^{ki}) + \frac{1}{2}(P^{ik} - P^{ki})$, d. h. liegt der sogenannte polare Fall vor, so gilt dies auch für mindestens einen chemischen Potentialtensor im System. Gl. (17) ergänzt diese Aussage:

In einem System mit nicht-kugelsymmetrischem Drucktensor haben alle nicht-kugelsymmetrischen chemischen Potentialtensoren dieselben Hauptachsenrichtungen wie der Drucktensor. Entsprechendes gilt für die Achsen etwa vorhandener asymmetrischer Tensoranteile.

Für die übrigen Stoffe mit kugelsymmetrischem chemischem Potentialtensor reduziert sich Gl. (17) auf

$$\hat{u}_\beta - T \hat{s}_\beta + \bar{P} \hat{v}_\beta - \mu_\beta = 0 \quad \text{mit} \quad \bar{P} \equiv \frac{1}{3} P^{ii}.$$

Um Mißverständnissen vorzubeugen sei noch bemerkt, daß sich die Symmetrieeigenschaften von Kristallen in den thermodynamischen Grundgleichungen nur indirekt auf dem Wege über die zugehörigen Materialgleichungen (thermische Zustandsgleichungen usw.) bemerkbar machen.

Bildet man die Tensorspur von Gl. (17), so ergibt sich

$$\hat{u}_\alpha = T \hat{s}_\alpha - \bar{P} \hat{v}_\alpha + \bar{\mu}_\alpha \quad \text{mit} \quad \bar{\mu}_\alpha \equiv \frac{1}{3} \mu_\alpha^{ii}. \quad (18)$$

Für die durch das Zeichen \circ gekennzeichneten spurfreien Tensoranteile folgt aus Gl. (17)

$$\mu_\alpha^{ik} = \hat{v}_\alpha \hat{P}^{ik}. \quad (19)$$

Für die Deformation ohne Diffusion und Relaxation läßt sich Gl. (10) unter Benutzung von (9) und der Umformung

$$\frac{\partial v^i}{\partial x^k} = \frac{\partial X^L}{\partial x^k} \frac{d(\partial x^i / \partial X^L)}{dt}$$

in Differentialform schreiben

$$du = T ds - \sum n_\alpha \mu_\alpha^{ik} \frac{\partial X^L}{\partial x^k} d\left(\frac{\partial x^i}{\partial X^L}\right). \quad (20)$$

Weil in diesem Falle $u = u(s, \partial \mathbf{r} / \partial \mathbf{R})$ gilt und u nur implizite über s und $\partial \mathbf{r} / \partial \mathbf{R}$ von Zeit und Ort abhängt, folgt, daß sich Gl. (20) auch mit lokalen Zeitableitungen schreiben läßt und daß ferner gilt

$$\frac{\partial u}{\partial x^r} = T \frac{\partial s}{\partial x^r} - \sum n_\alpha \mu_\alpha^{ik} \frac{\partial X^L}{\partial x^k} \frac{\partial (\partial x^i / \partial X^L)}{\partial x^r}. \quad (21)$$

Aus Gl. (12) und (20) folgt die verallgemeinerte Gibbs-Duhem-Gleichung

$$s dT \delta^{ik} - dP^{ik} + \sum n_\alpha d\mu_\alpha^{ik} + (\delta^{ik} \dot{P}^{mn} - \dot{P}^{ik} \delta^{mn}) \frac{\partial X^L}{\partial x^n} d\left(\frac{\partial x^m}{\partial X^L}\right) = 0, \quad (22)$$

wobei die Beziehung $dn_\alpha = -n_\alpha \frac{\partial X^L}{\partial x^n} d\left(\frac{\partial x^m}{\partial X^L}\right) \delta^{mn}$ benutzt, $\sum n_\alpha \bar{\mu}_\alpha \delta^{ik} \delta^{mn} \frac{\partial X^L}{\partial x^n} d\left(\frac{\partial x^m}{\partial X^L}\right)$ addiert und subtrahiert, und die Gl. (16) und (19) verwendet worden sind.

Spurbildung in Gl. (22) führt zu

$$s dT - d\bar{P} + \sum n_\alpha d\bar{\mu}_\alpha + \dot{P}^{mn} \frac{\partial X^L}{\partial x^n} d\left(\frac{\partial x^m}{\partial X^L}\right) = 0. \quad (22 a)$$

Von Gl. (22 a) kommt man mit Gl. (16) und unter Benutzung der zu Gl. (17) führenden Schlußweise zu der für gegebene stoffliche Zusammensetzung gültigen Beziehung

zung gültigen Beziehung

$$d\bar{\mu}_\alpha = -\hat{s}_\alpha dT + \hat{v}_\alpha \left\{ d\bar{P} - \dot{P}^{mn} \frac{\partial X^L}{\partial x^n} d\left(\frac{\partial x^m}{\partial X^L}\right) \right\}. \quad (22 b)$$

Zur Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der $\bar{\mu}_\alpha$ ist auf der rechten Seite der Gl. (22 b) noch der Ausdruck $\sum \left(\frac{\partial \bar{\mu}_\alpha}{\partial y_\beta} \right)_{T, P, y_{\lambda \neq \beta}} dy_\beta$ (mit y_β dem Molenbruch des Stoffes β ; $\sum y_\beta = 1$) hinzuzufügen. Die so ergänzte Gl. (22 b) ist zusammen mit Gl. (19) für die Anwendung auf konkrete Systeme (ohne Relaxation und Diffusion) wesentlich.

Wegen Gl. (21) gilt auch

$$s \frac{\partial T}{\partial x^r} \delta^{ik} - \frac{\partial P^{ik}}{\partial x^r} + \sum n_\alpha \frac{\partial \mu_\alpha^{ik}}{\partial x^r} + (\delta^{ik} \dot{P}^{mn} - \dot{P}^{ik} \delta^{mn}) \frac{\partial X^L}{\partial x^n} \frac{\partial (\partial x^m / \partial X^L)}{\partial x^r} = 0 \quad (23)$$

sowie die daraus durch Verjüngung ($r = k$) folgende Beziehung.

Aus Gl. (10) und (12) gewinnt man nach entsprechenden Zwischenrechnungen

$$s \frac{dT}{dt} \delta^{ik} - \frac{dP^{ik}}{dt} + \sum n_a \frac{d\mu_a^{ik}}{dt} + (\delta^{ik} \dot{P}^{mn} - \dot{P}^{ik} \delta^{mn}) \left\{ \frac{\partial X^L}{\partial x^n} \frac{d(\partial x^m / \partial X^L)}{dt} + \sum \hat{v}_a \left(\frac{\partial j_a^m}{\partial x^n} - \pi_a^{mn} \right) \right\} = 0. \quad (24)$$

Systeme mit gegenüber der Deformationsgeschwindigkeit hinreichend rascher Relaxation der tensoriellen Glieder (siehe das Kapitel: Thermodynamik der Relaxationserscheinungen) stellen ebenfalls einen einfachen Grenzfall dar. Weil unter diesen Umständen die $\delta \varepsilon_a^{ik} / \delta t$ vernachlässigbar kleine Werte annehmen, reduziert sich das letzte Glied von Gl. (24) auf: $\dot{P}^{ik} \sum \hat{v}_a (dn_a / dt)$. In Gl. (10) lautet für diesen Fall das letzte Glied: $\sum \bar{\mu}_a (dn_a / dt)$, während Gl. (12) unverändert bleibt. An die Stelle von Gl. (22b) tritt unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit

$$d\bar{\mu}_a = -\hat{s}_a dT + \hat{v}_a d\bar{P} + \sum \left(\frac{\partial \bar{\mu}_a}{\partial y_\beta} \right)_{T, \bar{P}, y_\lambda \neq y_\beta} dy_\beta. \quad (22c)$$

Die aus Gl. (12) folgende Gl. (19) bleibt erhalten.

Gleichgewichtsdiskussion

In diesem Zusammenhang ist das Verhalten der Tensorgrößen bei Gleichgewichtseinstellung von Interesse. Es sei daher ein System mit gegebener Temperatur, gegebenen Molzahlen, ohne chemische Reaktion, mit festem Volumen vorausgesetzt. Unter diesen Umständen hat die freie Energie F (mit Dichte f) Potentialeigenschaften. Es gilt

$$\delta F = \delta \int_V f dV = \int_V \delta f dV = 0$$

mit den Nebenbedingungen

$$\delta N_a = \delta \int_V n_a dV = \int_V \delta n_a dV = \int_V \delta^{ik} \delta \varepsilon_a^{ik} dV = 0.$$

Gemäß der Lagrangeschen Multiplikatormethode mit den Multiplikatoren λ_a folgt, wenn δf gemäß der entsprechend transformierten Gl. (10) eingesetzt wird

$$\sum (\mu_a^{ik} - \lambda_a \delta^{ik}) \delta \varepsilon_a^{ik} = 0.$$

Daraus ergibt sich wegen der Unabhängigkeit der $\delta \varepsilon_a^{ik}$

$$\mu_a^{ik} = \lambda_a \delta^{ik}, \quad (25)$$

d. h. im ungehemmten Gleichgewichtszustand sind alle chemischen Potentialtensoren kugelsymmetrisch.

Aus Gl. (12) folgt dann, daß auch der Druck kugelsymmetrisch sein muß. Ideales scherelastisches

Verhalten stellt demnach — wie ja auch qualitativ zu erwarten — einen eingefrorenen Zustand dar.

Daß diese Gleichgewichtsaussage nicht trivial ist, zeigen die folgenden Beispiele.

Die Bedingung kugelsymmetrischen Drucks im Falle ungehemmten Gleichgewichts gestattet z. B. einen direkten Zugang zur Aussage über die Gleichgewichtskristallform eines Kristalls: Bei einem Gleichgewichtskristall müssen sich die verschiedenen Kristallflächen unter solchen Winkeln schneiden, daß die Wirkung der (für die verschiedenen Flächen unterschiedlichen) Oberflächenspannungen im Kristallinneren gerade einen kugelsymmetrischen Druck erzeugt. Rein geometrische Überlegungen führen dann zu den sogenannten Gibbs-Wulffschen Gleichungen. Der verhältnismäßig komplizierte grenzflächenthermodynamische Weg⁸ zu diesen Gleichungen ist also nicht nötig.

Ferner folgt, daß die auf Bakker zurückgehende Aussage über die Druckverhältnisse in einer Gleichgewichtsgrenzschicht zwischen zwei fluiden Phasen unrichtig ist. Nach Bakker (und alle späteren Autoren⁹ folgen ihm darin) wird nämlich der Druck in der Gleichgewichtsgrenzschicht durch einen zur Grenzflächennormalen (z -Koordinate) zylindersymmetrischen Drucktensor dargestellt, dessen Komponenten parallel zur Grenzschicht von z abhängen, während die Komponente in z -Richtung (bei ebener Grenzschicht) den ortsunabhängigen Wert des Drucks in den homogenen Phasen besitzen soll. Dies widerspricht gemäß obiger Diskussion den Bedingungen ungehemmten Gleichgewichts; d. h. auch in einer Phasengrenzschicht ist der (ortsabhängige) Druck kugelsymmetrisch. Aus dieser Tatsache folgt, daß die Grundgleichungen der Gibbsschen Grenzflächenthermodynamik unvollständig sind¹⁰.

Zwischen den Grenzfällen, einerseits ideal elastischem Verhalten eines Mehrstoff-Festkörpers, bei dem im scherenden Deformationszustand alle chemischen Potentiale der vorhandenen Stoffe nicht-kugelsymmetrische Tensoren sind, und andererseits dem ungehemmten Gleichgewichtszustand — alle chemischen Potentiale kugelsymmetrisch — liegt der Fall, bei dem im Gleichgewicht nicht alle chemischen Potentiale kugelsymmetrisch sind. Festkörper, die Flüssigkeiten oder Gase absorbieren, stellen ein Beispiel

dieser Art dar, z. B. das System Wasserstoff/Palladium.

Die Festkörpereigenschaft ist dabei bekanntlich durch das elastisch verformbare Palladiumgitter gegeben, in das sich als Quasiflüssigkeit Wasserstoff einlagern kann. Aus dem Vorhandensein eines Absorptionsgleichgewichts für Wasserstoff im verformten Palladium folgt, daß das chemische Potential des Wasserstoffs im Gleichgewicht überall im System denselben kugelsymmetrischen Wert besitzen muß, während das chemische Potential des Palladiums gemäß Gl. (19) ein Tensor gleicher Art ist wie der Druck an der betreffenden Stelle des Systems. Die für ein solches System gültigen thermodynamischen Gleichungen sind einfache Modifikationen der oben wiedergegebenen Beziehungen.

Thermodynamik der Relaxationserscheinungen

Die lokale Entropieerzeugung in einem System, auf das Gl. (10) anzuwenden ist, ergibt sich aus dieser zusammen mit Gl. (9) und den geläufigen

zu

$$T \pi_S = - \left(\sum \hat{s}_a j_a^i + \frac{q^i}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x^i} - \sum j_a^i \left(\frac{\partial \mu_a^{ik}}{\partial x^k} - F_a^i \right) - \sum \mu_a^{ik} \pi_a^{ik} - P^{ik} - (P_d^{ik} \frac{\partial v^i}{\partial x^k}). \quad (30)$$

Wie zu erwarten, treten im zweiten Glied der rechten Seite von Gl. (30) die Divergenzen der chemischen Potentialtensoren $\partial \mu_a^{ik} / \partial x^k$ auf, statt wie sonst die Gradienten $\partial \mu_a / \partial x^i$.

Von besonderem Interesse ist die Diskussion der letzten beiden Glieder. Es soll nämlich begründet werden, daß das allgemeine Relaxationsverhalten des Drucktensors bereits in dem Ausdruck $\sum \mu_a^{ik} \pi_a^{ik}$ enthalten ist. Der Ausdruck $(P_d^{ik} - P^{ik}) \partial v^i / \partial x^k$ kommt durch die offenbar unrichtige Unterscheidung zwischen einem „dynamischen“ Drucktensor P_d^{ik} und dessen „thermodynamischem“ Anteil P^{ik} zustande, verursacht durch die bisher unvollständige Formulierung der Thermodynamik.

Der Ausdruck $\sum \mu_a^{ik} \pi_a^{ik}$ läßt sich bekanntlich zerlegen gemäß

$$\sum \bar{\mu}_a \bar{\pi}_a + \sum \dot{\mu}_a^i \dot{\pi}_a^{ik}.$$

Führt man die Reaktionsparameter ξ_λ , $\lambda: 1, \dots, r$ für r im System ablaufende, unabhängige Reaktionen ein gemäß $\bar{\pi}_a = \sum \nu_{\lambda a} \xi_\lambda$ ($\nu_{\lambda a}$ stöchiometrische Koeffizienten des Stoffs a in der Reaktion λ mit impliziten Vorzeichen, $\dot{\xi}_\lambda$ Reaktionsgeschwindigkeit der

Bilanzgleichungen³ für die innere Energie

$$\frac{du}{dt} = -u \frac{\partial v^k}{\partial x^k} - \frac{\partial}{\partial x^k} (\sum \hat{h}_a^{ik} j_a^i + q^k) + \pi_U \quad (26)$$

(mit $\hat{h}_a^{ik} = \hat{u}_a \delta^{ik} + \hat{v}_a P^{ik}$, der partiell molaren Enthalpie des Stoffs a , dem sogenannten reduzierten Wärmeflußvektor q^k und der Erzeugungsdichte der inneren Energie π_U), für die Entropie

$$\frac{ds}{dt} = -s \frac{\partial v^i}{\partial x^i} - \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\sum \hat{s}_a j_a^i + \frac{q^i}{T} \right) + \pi_S \quad (27)$$

(mit der Entropieerzeugungsdichte π_S), dem Ausdruck für die Erzeugungsdichte der nicht-thermodynamischen Energie³

$$\pi_A = P_d^{ik} \frac{\partial v^i}{\partial x^k} - \sum j_a^i F_a^i \quad (28)$$

(mit dem dynamischen Drucktensor, gekennzeichnet durch den Index d , und den äußeren Kräften F_a^i) und der aus der Energieerhaltung folgenden Bedingung

$$\pi_U + \pi_A = 0 \quad (29)$$

Reaktion λ) und berücksichtigt ferner Gl. (19), so resultiert

$$- \sum \mu_a^{ik} \pi_a^{ik} = \sum A_\lambda \dot{\xi}_\lambda - \dot{P}^{ik} \sum \hat{v}_a \pi_a^{ik}. \quad (31)$$

$\sum A_\lambda \dot{\xi}_\lambda$ gibt die chemische Relaxation wieder mit den chemischen Affinitäten $A_\lambda \equiv - \sum \nu_{\lambda a} \bar{\mu}_a$. Bekanntlich¹¹ läßt sich daraus bei durch Deformation hervorgerufener Gleichgewichtsstörung und hinreichend rascher Relaxation ein Dissipationsausdruck für den kugelsymmetrischen Anteil des „thermodynamischen“ Drucktensors P^{ik} ableiten: $(\bar{P} - P_0) \partial v^i / \partial x^i$ (P_0 Gleichgewichtsdruck), zu dem dann noch ein zweiter, nämlich der im letzten Glied von Gl. (30) enthaltene Anteil $(\bar{P}_d - \bar{P}) \partial v^i / \partial x^i$ hinzukommen sollte.

Das zweite Glied in Gl. (31) wird durch das Auftreten tensorieller chemischer Potentiale verursacht, fehlte also bisher in der Diskussion. Es erfaßt das Relaxationsverhalten des spurfreien „thermodynamischen“ Drucktensors. Um Aussagen über die $\dot{\pi}_a^{ik}$ machen zu können, muß man Anhaltspunkte für den Relaxationsmechanismus haben. Phänomenologische – im einfachsten Fall lineare – Ansätze für die $\dot{\pi}_a^{ik}$ und $\dot{\delta \varepsilon}_a^{ik} / \delta t$ in Gl. (9) führen dann zu dynamischen Materialgleichungen.

Ein einfacher Grenzfall liegt vor bei gegenüber der Deformationsgeschwindigkeit hinreichend rascher Relaxation. Dann kann bei Gl. (9) $\delta \varepsilon_a^{ik}/\delta t = 0$ gesetzt werden. Wenn alle im System vorhandenen Stoffe dieses Verhalten zeigen (Flüssigkeit), gilt also für alle α

$$\dot{\pi}_a^{ik} = n_a \frac{\partial \dot{v}^i}{\partial x^k} + \frac{\partial \dot{j}_a^i}{\partial x^k}.$$

Das letzte Glied von Gl. (31) läßt sich damit umformen gemäß

$$-\dot{p}^{ik} \sum \hat{v}_a \dot{\pi}_a^{ik} = -\dot{p}^{ik} \frac{\partial \dot{v}^i}{\partial x^k} - \dot{p}^{ik} \sum \hat{v}_a \frac{\partial \dot{j}_a^i}{\partial x^k}. \quad (32)$$

wobei die aus Gl. (16) folgende Beziehung $\sum n_a \hat{v}_a = 1$ benutzt ist. (Wenn der Drucktensor einen antisymmetrischen Anteil besitzt, läßt sich $\dot{p}^{ik}(\partial v^i/\partial x^k)$ bekanntlich zerlegen in

$$\dot{P}_s^{ik} \frac{\partial v^i}{\partial x^k} + \dot{P}_a^{ik} (\partial v^i/\partial x^k)_a,$$

d. h. ein von den symmetrischen (Index s) und ein von den antisymmetrischen Größen (Index a) herührendes Glied.)

Zu dem Ausdruck (32) käme dann noch gemäß Gl. (30) der für die schernde Deformation zuständige Anteil des letzten Gliedes:

$$-(\dot{P}_d^{ik} - \dot{P}^{ik}) \frac{\partial v^i}{\partial x^k}$$

hinzu, so daß sich für die scherend deformierte Flüssigkeit – wenn man von dem Diffusionsglied in Gl. (32) absieht – insgesamt $-\dot{P}_d^{ik}(\partial v^i/\partial x^k)$ ergäbe. Letzteres ist der klassische Rayleighsche Dissipationsausdruck, der sich demnach, ebenso wie vorher das Glied mit den skalaren Faktoren, aus zwei Anteilen zusammensetzen würde: einem, herrührend von der Relaxation des „thermodynamischen“ Drucktensors, und einem, verursacht durch die Differenz zwischen „dynamischem“ und „thermodynamischem“ Drucktensor. Der Verfasser ist der Ansicht, daß es diesen zweiten Anteil und ebenso den entsprechenden, $(\bar{P}_d - \bar{P}) \partial v^i/\partial x^i$, nicht gibt.

Weil man das Vorhandensein tensorieller chemischer Potentiale in Systemen mit nicht-kugelsymmetrischem Drucktensor übersehen hat, mußte die Unterscheidung zwischen „dynamischem“ und „thermodynamischem“ Druck eingeführt werden. Nur so kommt man bei unvollständiger Beschreibung zu einem Scherungsglied im allgemeinen Dissipationsausdruck. Physikalisch ist diese Unterscheidung völ-

lig unplausibel. Man muß z. B. erwarten, daß in einer scherend deformierten Flüssigkeit der innere, d. h. thermodynamische Zustand des Systems durch das Vorhandensein eines tensoriellen Drucks mitbestimmt wird und nicht nur von einem kugelsymmetrischen „thermodynamischen“ Druck abhängt. Die Erweiterung der Thermodynamik bereinigt dies; gemäß Gl. (19) gilt, wenn man die Materialgleichung der Newtonschen Flüssigkeit hinzuzieht

$$\dot{\mu}_a^{ik} = \hat{v}_a \dot{P}^{ik} = -\hat{v}_a \frac{\eta}{2} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^k} + \frac{\partial v^k}{\partial x^i} - \frac{2}{3} \frac{\partial v^m}{\partial x^m} \delta^{ik} \right)$$

(η Scherzähigkeit).

Es wäre merkwürdig, wenn es außerdem noch einen Anteil, $\dot{P}_d^{ik} - \dot{P}^{ik}$, geben sollte, der die thermodynamischen Eigenschaften nicht beeinflusst.

Wenn es den Unterschied zwischen dynamischem und thermodynamischem Druck nicht gibt, verschwindet also das letzte Glied in Gleichung (30). Relaxation ergibt sich damit primär aus dem Verhalten der chemischen Potentialtensoren. Im Spezialfall des Newtonschen Fließverhaltens ist das mit einer Kompressionszähigkeit verbundene Glied auf chemische Reaktionen zurückzuführen, die gegenüber der Deformation hinreichend rasch verlaufen. (Der Begriff „chemische Reaktion“ ist bekanntlich sehr weit zu spannen; auch in einem „Einstoff“-System gibt es z. B. Reaktionen, wenn die Gleichgewichtsverteilung der verschiedenen Anregungsstufen der vorhandenen Moleküart gestört ist.) Das mit der Scherzähigkeit zusammenhängende Glied ergibt sich durch die hinreichend rasche Relaxation der spurfreien chemischen Potentialtensoren.

Schließlich sei noch der Dissipationsausdruck für das vorher besprochene Beispiel – Kristallgitter mit eingelagerter „Flüssigkeit“ – angegeben für den Fall, daß sich das Gitter ideal elastisch verhält, während der eingelagerte Stoff (Index 1) gegenüber Verformung hinreichend rasch relaxiert. Diffusion sei nicht vorhanden. Dann gilt für die schernde Deformation: $-\dot{P}^{ik} \hat{v}_1 n_1 \frac{\partial v^i}{\partial x^k}$.

Auftreten eines Temperaturtensors

Der Gedankengang, der zur tensoriellen Temperatur führt, ist dem zur Gewinnung chemischer Potentialtensoren analog. Während chemische Potentialtensoren jedoch bereits in Gleichgewichtssystemen auftreten, ist ein Temperaturtensor nur unter extremen Ungleichgewichtsbedingungen denkbar. In der

Stoßfront einer ebenen Stoßwelle z. B. ist ein zylindersymmetrischer Temperaturtensor möglich. Vom molekularen Standpunkt aus bedeutet tensorielle Temperatur das Vorhandensein einer richtungsabhängigen Maxwellverteilung. Im genannten Beispiel muß sich der Übergang der mechanischen Energie in die innere Energie zunächst in der Maxwellverteilung in Stoßrichtung bemerkbar machen (wobei vorausgesetzt wird, daß diese sich hinreichend schnell einstellt).

In Erweiterung von Gl. (10) ist nun zu schreiben

$$\frac{du}{dt} = T^{ik} \frac{\delta \sigma^{ik}}{\delta t} + \sum \mu_a^{ik} \frac{\delta \varepsilon_a^{ik}}{\delta t}. \quad (33)$$

So wie $\delta \varepsilon_a^{ik}/\delta t$, Gl. (9), als Verallgemeinerung von dn_a/dt , Gl. (5), gebildet wurde, hat dies nun für

$\delta \sigma^{ik}/\delta t$ in Verallgemeinerung von ds/dt , Gl. (27), zu geschehen gemäß

$$\frac{\delta \sigma^{ik}}{\delta t} = -s \frac{\partial v^i}{\partial x^k} - \frac{\partial}{\partial x^k} (\sum \hat{s}_a j_a^i + q^r \Theta^{ri}) + \pi_s^{ik} \quad (34)$$

mit Θ^{ri} als Komponente des reziproken Temperaturtensors und π_s^{ik} , der verallgemeinerten Entropieerzeugungsdichte.

Führt man Gl. (9), (26) und (34) in (33) ein, so erhält man unter Benutzung von

$$u \delta^{ik} = s T^{ik} - P^{ik} + \sum n_a \mu_a^{ik}. \quad (35)$$

d. h. der verallgemeinerten Gl. (12), sowie Gl. (28) und (29) für die lokale Entropieerzeugung

$$\bar{T} \bar{\pi}_s = -\dot{T}^{ik} \pi_s^{ik} - \sum \mu_a^{ik} \pi_a^{ik} - \sum (\hat{s}_a j_a^i + q^r \Theta^{ri}) \frac{\partial T^{ik}}{\partial x^k} - \sum j_a^i \left(\frac{\partial \mu_a^{ik}}{\partial x^k} - F_a^i \right) \quad (36)$$

mit $\bar{T} = \frac{1}{3} T^{ii}$ und $\bar{\pi}_s = \pi_s^{ii}$.

Aus Gl. (35) folgt analog zur Ableitung von Gl. (17)

$$\hat{u}_a \delta^{ik} = \hat{s}_a T^{ik} - \hat{v}_a P^{ik} + \mu_a^{ik}. \quad (37)$$

Diese Gleichung besagt, daß die chemischen Potentialtensoren alle die gleichen Hauptachsenrichtun-

gen besitzen, welche aber von denen des Temperatur- und des Drucktensors im allgemeinen verschieden sind.

¹ B. Stuke, Phys. Letters **21**, 649 [1966].

² J. Meixner, Z. Physik **219**, 79 [1969].

³ Siehe J. Meixner u. H. G. Reik, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Handb. d. Physik Bd. III/2, Berlin 1959; oder S. B. de Groot u. P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics, Amsterdam 1962.

⁴ R. M. Bowen, Arch. Rational Mech. Anal. **24**, 370 [1967], hat ebenfalls tensorielle chemische Potentiale eingeführt.

⁵ Siehe C. Truesdell u. R. A. Toupin, The Classical Field Theories, Handb. d. Physik Bd. III/1, S. 553, Berlin 1960.

⁶ J. W. Gibbs, The Collected Works Vol. 1, S. 184 ff., New York 1928.

⁷ J. W. Gibbs, a. a. O., S. 196.

⁸ Siehe R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans u. D. H. Everett, Surface Tension and Adsorption, S. 292 ff., London 1966.

⁹ G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, Handb. d. Experimentalphysik Bd. VI, Leipzig 1928; S. Ono u. S. Kondo, Molecular Theory of Surface Tension in Liquids; F. P. Buff, Theory of Capillarity, beides in Handb. d. Physik Bd. X, Berlin 1960.

¹⁰ B. Stuke, Fortschr. Kolloide u. Polymere **55**, 106 [1971].

¹¹ J. Meixner u. H. G. Reik, a. a. O., S. 477 ff.