

## 7. Aspekte der Thermodynamik jenseits des Gleichgewichts

Im nahezu allen bisherigen Betrachtungen haben wir uns im Wesentlichen auf Situationen von Systemen im Gleichgewicht beschränkt. Einerseits ist dies offensichtlich eine starke Einschränkung, da wichtige Phänomene wie Wärmeleitung, Diffusion und Transport jenseits des Gleichgewichts zu verorten sind. Andererseits bleibt leider festzustellen, dass solche allgemeine und systematische Zugänge wie das Ensemblekonzept, auf denen Gleichgewichtsthermodynamik aus ersten Prinzipien aufgebaut werden können, für allgemeine Situationen jenseits des Gleichgewichts nicht existieren, bzw. nicht in gleicher Weise nützlich sind. Dies gilt ebenso für zentrale Begrifflichkeiten der Gleichgewichtsthermodynamik: z.B. ein Löffel mit dem man einen heißen Tee umrührt, ist sicher nicht im thermischen Gleichgewicht (Löffelspitze kochend heiß, Griff anfassbar kalt), dennoch macht es Sinn, den einzelnen Löffelteilen jeweils eine Temperatur zuzuschreiben. Zwar ist nach dem 1. Hauptsatz die Temperatur eine Äqui

Valenzrelation, die auf dem Konzept des Gleichgewichts beruht, aber offensichtlich bleibt Temperatur u. U. noch ein sinnvoller Begriff, den man auch im Nichtgleichgewicht bisweilen lokal anwenden kann: jedem Volumenelement des Löffels kann ich lokal eine Temperatur zuordnen:  $T(x)$ . Näherungsweise wird somit eine lokale Anwendung des Gleichgewichtskonzepts sinnvoll. Falls dies eine gute Näherung ist, spricht man davon, dass das System lokal als im Gleichgewicht angenommen wird.

Andererseits gibt es viele Beispiele jenseits des Gleichgewichts, in denen selbst eine solche Näherung ihren Sinn verliert. Z.B. ist ein Röntgenpuls aus einer Röhre zwar im weitesten Sinne ein "Photon gas", sein Frequenzspektrum ähnelt jedoch kaum dem Planck-Spektrum, so dass hier keine sinnvolle Temperatur zugeordnet werden kann. Ähnliches lässt sich über die kollektiven Größen wie Druck oder chemisches

Potenzial sagen. Hingegen Größen wie Energie und Teilchenzahl behalten auch offensichtlich jenseits des Gleichgewichts ihre Bedeutung.

## 7.1 Lokales Gleichgewicht und Erhaltungsgrößen

Wie das genannte Beispiel des Teelöffels illustriert, erfordert das Konzept des lokalen Gleichgewichts, in dem man z.B. von lokaler Temperatur  $T(\vec{x}, t)$  oder chem. Potenzial  $\mu(\vec{x}, t)$  sprechen kann, eine Skalenseparation:

Die mikroskopische Längenskala  $l_{mic}$  auf der ich die Temperaturmessung durchführe (z.B. Spitze eines Thermometers) muss klein sein gegenüber den makroskopischen Skalen  $l_{mac} \gg l_{mic}$  auf denen sich die Temperatur stark ändert (z.B. Länge des Löffels). Gleiches gilt für entsprechende Zeitskalen  $\tau_{mic} \ll \tau_{mac}$  (Messzeit vgl. mit der Zeit, die es braucht, bis auch der Löffelgriff heiß ist).

Dieses Regime nennt man auch das

"hydrodynamische" Regime. Dieses beschreibt folglich Systeme, deren Abweichungen vom Gleichgewicht durch Störungen ("Perturbationen") ausgelöst werden, die im Fourier-Raum großen Wellenlängen  $\lambda \gg l_{mic}$  oder kleinen Frequenzen  $\omega \ll \frac{1}{l_{mic}}$  entsprechen.

Für den Fall, dass diese Störungen zeitunabhängig sind kann das System einen stationären Nicht-Gleichgewichtszustand annehmen (z.B. Teelöffel mit heißer Löffelspitze und handwarmem Griff).

Wie oft in der Physik, spielen Erhaltungsgrößen bei der Beschreibung von Nichtgleichgewichtszuständen eine große Rolle. Im Folgenden wollen wir Erhaltungsgrößen durch zugehörige Kontinuitätsgleichungen quantitativ beschreiben. Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass die Ladungserhaltung lokal als Kontinuitätsgleichung geschrieben werden kann:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) = 0 \quad (7.1)$$

Hier entspricht  $\rho$  der (lokalen) Ladungsdichte und  $\vec{j}$  der Stromdichte. Über den Gaußschen Satz macht man sich schnell klar, dass die Änderung der Ladung in einem kleinen Volumen  $V$  ( $\cong \int_V$  des ersten Terms) dem Strom durch die Oberfläche des Volumens ( $\cong \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \int_{\partial V} j$ ) entsprechen muss.

Es ist einsichtig, dass eine analoge Beschreibung weiterer Erhaltungsgrößen existieren muss.

z.B. Energiedichte  $\sim \rho_E = u$ , Energiestromdichte  $\sim \vec{j}_E$  für die Energieerhaltung, oder

Teilchendichte  $\sim \rho_N = n$  und Teilchenstromdichte  $\sim \vec{j}_N$  für die Teilchenzahlerhaltung existieren muss.

Für den Fall, dass eine Quelle oder eine Senke vorhanden sind (z.B. Teilchenquelle oder -absorber), verallgemeinert sich (7.1) zu

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) = \sigma(\vec{x}, t) \quad (7.2)$$

wobei  $\sigma$  eine lokale Quelle oder Senke parametrisiert.

## 7.2 Wärmetransport und Diffusion

Als erstes Beispiel betrachten wir den Transport von Wärme in einem Isolator (z.B. Kunststofflöffel). Mikroskopisch erfolgt hier der Wärmetransport allein vermöge der Gitterschwingungen (bei einem Leiter, in dem sich Elektronen frei bewegen können, käme auch noch ein Teilchentransport hinzu).

Der Transport von Wärme im Material entspricht einer Energiestromdichte  $\vec{j}_E$ . Im Limes des thermodynamischen Gleichgewichts  $T(\vec{x}, t) = T = \text{const.}$  muss  $\vec{j}_E = 0$  (kein Wärmetransport) gelten. Für ein homogenes und isotropes Material ist also folgender Ansatz sinnvoll:

$$\underline{\underline{\vec{j}_E = -\kappa \vec{\nabla} T}} \quad (7.3)$$

Der Koeffizient  $\kappa > 0$  parametrisiert dabei die thermische Leitfähigkeit des Materials (ein weiterer Response-Koeffizient). Die Wahl des Vorzeichens stellt sicher, dass der Energiestrom vom heißeren zum kälteren Bereich gerichtet ist. In Abwesenheit weiterer Wärmequellen  $\dot{q}$ ,

erhalten wir aus der Kontinuitätsgleichung für die Energiedichte  $\rho_E \equiv u$  gemäß (7.2):

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_E = \kappa \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} T) = \kappa \vec{\nabla}^2 T \quad (7.4)$$

Unter der Annahme, dass die Wärmekapazität temperaturunabhängig ist, also  $u = C_V T$ , bzw.  $u = c_V^{\text{vol}} T$  mit der auf ein Einheitsvolumen bezogenen spezifischen Wärme  $c_V^{\text{vol}}$ , erhalten wir

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c_V^{\text{vol}}} \vec{\nabla}^2 T, \quad (7.5)$$

also eine partielle Differentialgleichung für die lokale Temperatur  $T(\vec{x}, t)$ . Gleichungen für allgemeine lokale Zustandsgrößen  $A(\vec{x}, t)$  der Form (7.5), also

$$\left| \frac{\partial A}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 A \right| \quad (7.6)$$

heißen Diffusionsgleichung mit Diffusionskoeffizienten  $D$ . Im Fall (7.5) sprechen wir von Wärmeleitungsgleichung mit  $D = \frac{\kappa}{c_V^{\text{vol}}}$ .

Konkrete Lösungen hängen natürlich von den Anfangs- oder Randbedingungen ab.

Z.B. ist es nützlich die räumliche Fourier-Transformierte zu betrachten:

$$\tilde{A}(\vec{k}, t) = \int d^3x e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} A(\vec{x}, t), \quad (7.7)$$

die die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{A}(\vec{k}, t) = -Dk^2 \tilde{A}(\vec{k}, t) \quad (7.8)$$

erfüllt. Für eine Anfangsbedingung im Fourierraum bei  $t=0$  in Form von  $\tilde{A}(\vec{k}, 0)$  lautet die

Lösung von (7.8):

$$\tilde{A}(\vec{k}, t) = e^{-Dk^2 t} \tilde{A}(\vec{k}, 0) \quad (7.9)$$

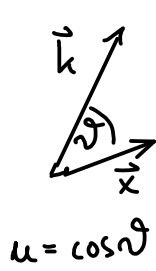
Die zugehörige Lösung im Ortsraum erhalten wir durch Fourier-Rücktransformation:

$$A(\vec{x}, t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} e^{-Dk^2 t} \tilde{A}(\vec{k}, 0) \quad (7.10)$$

Ein illustratives, idealisiertes Beispiel ist eine Anfangsbedingung im Ortsraum in Form einer Dirac- $\delta$  Singularität  $A(\vec{x}, 0) = \delta^{(3)}(\vec{x})$ .



Im Falle der Wärmeleitung  $A(\vec{x}, t) = T(\vec{x}, t)$  entspricht dies einem "Hitze punkt" im Ursprung bei  $t=0$ . Im Fourier-Raum ergibt sich folglich  $\tilde{A}(\vec{k}, 0) = 1$ , und wir erhalten im Ortsraum aus (7.10):



$$\begin{aligned}
 A(\vec{x}, t) &= \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} e^{-Dk^2 t} \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \underbrace{\sin \vartheta}_{= \int_{-1}^1 du} \int_0^\infty dk k^2 e^{ikx \cos \vartheta} e^{-Dk^2 t} \\
 &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 e^{-Dk^2 t} \underbrace{\int_{-1}^1 du e^{ikx u}}_{= \frac{2}{kx} \text{Si } kx} \\
 &= \frac{1}{2\pi^2 x} \int_0^\infty dk k e^{-Dk^2 t} \text{Si } kx \\
 &= \frac{\sqrt{\pi} x}{4(Dt)^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \\
 &= \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (7.11)
 \end{aligned}$$

( Da die Diffusionsgleichung bis auf ein "i" der freien Schrödinger-Gleichung ähnelt, ist diese Lösung dem

"freien Propagator" der Quantenmechanik sehr ähnlich.)

Für kurze bzw. endliche Zeiten  $t$  sind die Auswirkungen der  $\delta$ -Störung ("Hitzeplatt") für große Abstände exponentiell unterdrückt.

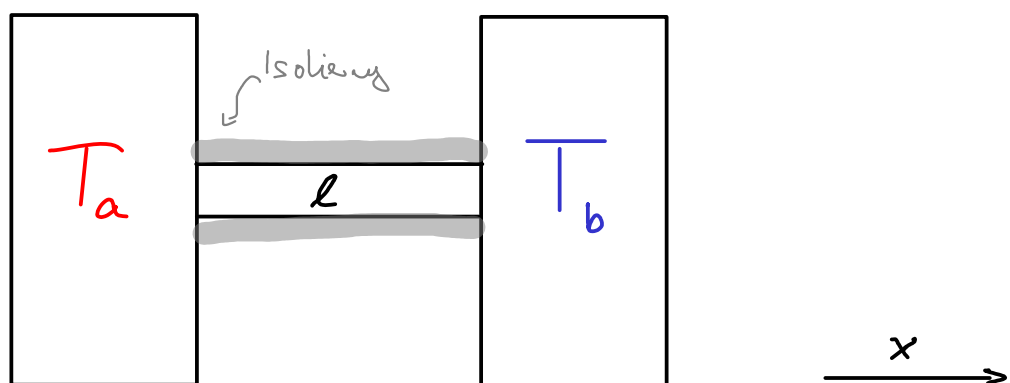
Für einen gegebenen Abstand  $|\vec{x}|$  vom Ursprung benötigt es eine Zeit  $t \sim \frac{\vec{x}^2}{D}$ , damit die Auswirkungen (z.B. Temperaturerhöhung) "spürbar", also nicht mehr exponentiell klein sind.

Dies wird auch deutlich, wenn wir das mittlere Abstandsquadrat  $\langle \vec{x}^2 \rangle$  der Diffusion / Wärmeleitung wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\langle \vec{x}^2 \rangle}} &= \int d^3x \quad \vec{x}^2 \quad A(\vec{x}, t) \\ &= 4\pi \int_0^\infty dx \quad x^4 \quad \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \\ &= \frac{4\pi}{(4\pi Dt)^{3/2}} (4Dt)^{5/2} \underbrace{\int_0^\infty dx \quad x^4 e^{-x^2}}_{= \frac{3\sqrt{\pi}}{8}} \\ &= \underline{\underline{6Dt}} \end{aligned} \quad (7.12)$$

Somit breitet sich die Störung aus dem Gleichgewicht mit  $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim \sqrt{t}$  raum-zeitlich aus. Die Eigenschaft  $\langle x^2 \rangle \sim t$  zeigen Diffusion / Wärmeleitung ebenso wie Brownsche Bewegung und sogenannte "random walks".

Als weiteres Beispiel für einen stationären Nichtgleichgewichtszustand betrachten wir einen wärmeleitenden Stab der Länge  $l$  zwischen zwei Wärmebädern mit Temperaturen  $T_a$  und  $T_b$ . (Gegenüber der weiteren Umgebung sei der Stab isoliert)



Zudem sei angenommen, dass der Wärmefluss durch den Stab so klein sei, dass sich die

Temperatur der Wärmebäder nicht merklich ändert. Somit können wir die Situation als stationär betrachten, d.h. ( $A \equiv T$ )

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (7.13)$$

und somit reduziert sich die Wärmeleitungsgleichung auf

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (7.14)$$

bei angenommener Symmetrie in der  $y, z$  Ebene.

Mit den Randbedingungen der Wärmebäder,

$T(x=0) = T_a$  und  $T(x=l) = T_b$  ergibt sich

als stationärer Nichtgleichgewichtszustand

$$\underline{\underline{T(x) = T_a + \frac{x}{l} (T_b - T_a)}} \quad (7.15)$$