Clausius Duhem-Gleichung

$$\longrightarrow \quad T\dot{\sigma} = -\varrho\left(\frac{df}{dt} + s\frac{dT}{dt}\right) + \mathrm{Sp}\left(\underline{\underline{T}}^t \underline{\underline{L}}\right) - \frac{1}{T}\underline{q}\cdot\underline{\nabla}T \geq 0 \qquad (3.38)$$

3.8 Die Newtonsche Flüssigkeit

a) erste Aussagen für isotrope Flüssigkeiten:

- Annahme: $f = f(T, \varrho)$

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} &\text{Druck: } p = \varrho^2 \frac{\partial f}{\partial \varrho} \\ &\text{spez. Entropie: } s = -\frac{\partial f}{\partial T} \end{aligned}} \qquad (3.39)$$

Beweis: s. Übungen

- Umformung von (3.38): $\dot{} = \frac{d}{dt}$

$$T\dot{\sigma} = -\varrho(\dot{f} + s\dot{T}) + \mathrm{Sp}\, \underline{\underline{T}}^t \underline{\underline{L}} - \frac{1}{T}\underline{q}\cdot\underline{\nabla}T \geq 0 \qquad (3.38)$$

mit (i) $\underline{\underline{T}}^t = \underline{\underline{T}}$: $\quad \mathrm{Sp}(\underline{\underline{T}}^t\underline{\underline{L}}) = T_{ij}L_{ji} = \mathrm{Sp}(\underline{\underline{T}}\,\underline{\underline{A}})$

[Es war: $L_{ij} = \nabla_j v_i$, $A_{ij} = \frac{1}{2}(\nabla_j v_i + \nabla_i v_j)$]

(ii) Zerlegung: $\boxed{\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{T}}^0 + \underline{\underline{T}}'}$ (3.40)

statischer Anteil: $\boxed{\begin{aligned} &\underline{\underline{T}}^0 = -p\,\underline{\underline{1}} \\ &\longrightarrow \underline{\underline{T}}\,d\underline{f} = -p\,d\underline{f} \end{aligned}}$ (3.41)

Grund: keine Schubspannungen $\perp$ $d\underline{f}$

$\rightarrow \underline{\underline{T}} \sim \underline{\underline{1}}$, $\quad p$ ... Druck (s.u.)

dissipativer Anteil $\underline{\underline{T}}'$ (s.u.)

damit: $\mathrm{Sp}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{\underline{A}} = \mathrm{Sp}[(-p\,\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{T}}')\underline{\underline{A}}]$

$$= -p\,\underbrace{\mathrm{div}\,\underline{v}}_{\mathrm{Sp}\,\underline{\underline{A}}} + \mathrm{Sp}(\underline{\underline{T}}'\underline{\underline{A}})$$

$[\dot{\varrho} + \varrho\,\mathrm{div}\,\underline{v} = 0]$ $\qquad = \frac{p}{\varrho}\dot{\varrho} + \mathrm{Sp}(\underline{\underline{T}}'\underline{\underline{A}})$

(iii) $\dot f = \frac{\partial f}{\partial T}\dot T + \frac{\partial f}{\partial \varrho}\dot \varrho$

$$\xrightarrow[\text{in (3.38)}]{\text{(i)-(iii)}} \quad T\sigma = -\varrho\underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial T} + s\right)}_{(1)}\dot T - \underbrace{\left(\varrho\frac{\partial f}{\partial \varrho} - \frac{p}{\varrho}\right)}_{(2)}\dot\varrho + \mathrm{Sp}(\underline{I}'\underline{\underline{A}}) - \frac{1}{T}q\cdot\underline{\nabla}T \geq 0 \quad (3.42)$$

Argumentation: $\dot T, \dot\varrho$ frei präparierbar

$\longrightarrow (1) = 0 \;\hat{=}\;$ Gl. (3.39)

$\longrightarrow (2) = 0 \xrightarrow{(3.39)} p$ in $\underline{I}^0$ ist Druck!

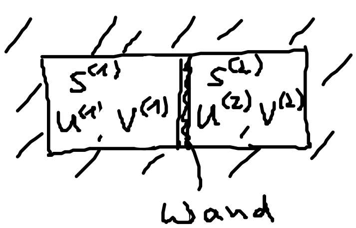
$\longrightarrow$ Entropieproduktionsrate pro Volumeneinheit:

$$\boxed{T\sigma = \underbrace{\mathrm{Sp}\,\underline{I}'\underline{\underline{A}}}_{\text{Dissipation bei mechan. Arbeit}} - \underbrace{\frac{1}{T}q\cdot\underline{\nabla}T}_{\text{Dissipation durch Wärmefluß}} \geq 0} \quad (3.43)$$

· Deutung:

$$(3.43) \longrightarrow \quad \sigma = \mathrm{Sp}\,\frac{\underline{\underline{I}}'}{T}\underline{\underline{A}} + q\cdot\underline{\nabla}\frac{1}{T}$$

(i) Vgl. mit Thermodynamik:



Gesamtentropie: $S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)})$

Wärmedurchlässige Wand, bewegliche Wand:

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} = \underbrace{\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right)}_{\hat{=}\text{ Temp. gradient}}\underbrace{\frac{\Delta U^{(1)}}{\Delta t}}_{= q} + \underbrace{\left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right)}_{\hat{=}\frac{\underline{\underline{I}}'}{T}}\underbrace{\frac{\Delta V^{(1)}}{\Delta t}}_{\hat{=}\underline{\underline{A}}} \geq 0$$

$\Delta V^{(1)} + \Delta V^{(2)} = 0$

$\Delta U^{(1)} + \Delta U^{(2)} = 0$

(ii) Deutung durch Hydrodynamik:

$$\boxed{\begin{array}{lll} \left.\begin{array}{l}\underline{\underline{I}}' \\ \underline{q}\end{array}\right\} & \begin{array}{l}\text{Fluß}\\ \text{Stromdichte}\end{array} \text{ von Erhaltungsgröße} & \left\{\begin{array}{l}\rho\underline{v} \\ e\end{array}\right. \\ \left.\begin{array}{l}\underline{\underline{A}}/T \\ \underline{\nabla}\frac{1}{T}\end{array}\right\} & \begin{array}{l}\text{generalisierte Kraft}\\ = \text{Gradient der}\\ \quad\text{zur Erhaltungsgröße}\end{array} \left\{\begin{array}{l}\rho\underline{v} \\ e\end{array}\right\} & \begin{array}{l}\text{konjugierten}\\ \text{thermodynamischen}\\ \text{Variablen}\end{array} \left\{\begin{array}{l}\frac{\underline{v}}{T} \\ \frac{1}{T}\end{array}\right. \end{array}}$$

b) <u>Theorie der irreversiblen Thermodynamik</u>

- nahe thermodynamischen Gleichgewicht:

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{Flüsse} = \text{lineare Funktion der Kräfte} \\ \begin{pmatrix}\underline{q} \\ \underline{\underline{I}}'\end{pmatrix} = \mathcal{L}\begin{pmatrix}\underline{\nabla}\frac{1}{T} \\ \underline{\underline{A}}/T\end{pmatrix}\end{array}} \quad (3.45)$$

$\mathcal{L}$ ... Matrix der Transportkoeffizienten

(i) Onsagersche Reziprozitätsrelation: Nobelpreis Chemie 1968

$$\boxed{\mathcal{L}(\underline{B}) = \mathcal{L}^t(-\underline{B}) \quad \text{bzw} \quad \mathcal{L}_{ij}(\underline{B}) = \mathcal{L}_{ji}(-\underline{B})} \quad (3.46)$$

[$\underline{B}$ ... Magnetfeld]

Grund: Zeitumkehrinvarianz der mikroskopischen Bewegungsgleichungen

(ii) $\boxed{\text{$\mathcal{L}$ muß unter Symmetrieoperationen des Systems invariant sein.}}$

Bsp: isotrope Flüssigkeit invariant unter $\underline{\underline{R}} \in SO(3)$

$\longrightarrow \mathcal{L}$ invariant unter $\underline{\underline{R}} \in SO(3)$

- Verhalten unter Zeitumkehr:

Bsp: $\rho\underline{v} = \rho\frac{d\underline{x}}{dt} \longrightarrow -\rho\underline{v}$ für $t \to -t$ $\qquad \underline{v}(t) \to \underline{v}(-t)$

Impulsbilanz (3.21)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\underline{v}) + \operatorname{div}\left[\rho\underline{v}\otimes\underline{v} + p\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{I}}'(\underline{\underline{A}})\right] = \rho\underline{b}$$

Zeitumkehr: $\frac{\partial}{\partial t}(\rho \underline{v}) + \mathrm{div}\,[\rho \underline{v} \otimes \underline{v} + p\,\underline{\underline{1}} \underbrace{- \underline{\underline{T}}'(-\underline{\underline{A}})}_{+\underline{\underline{T}}'(\underline{\underline{A}})}] = \rho \underline{b}$, $\underline{\underline{T}}' \sim \underline{\underline{A}}$

<u>keine</u> Zeitumkehrinvarianz $\hat{=}$ Irreversibilität

$\hat{=}$ Dissipation

$\longrightarrow$ $\boxed{\text{dissipative Ströme verhalten sich unter Zeitumkehr wie die dazugehörigen Erhaltungsgrößen}}$

Bsp: $\underline{\underline{T}}' \longleftrightarrow \rho \underline{v}$

c) <u>Anwendung auf Newtonsche Flüssigkeit:</u>

- Zeitumkehr:

$\rho \underline{v} \to -\rho \underline{v} \Longrightarrow \underline{\underline{T}}' \to -\underline{\underline{T}}'$ für $t \to -t$

$\rho e \to \rho e \Longrightarrow \underline{q} \to \underline{q}$ für $t \to -t$

wegen $\left.\begin{array}{l} \underline{\underline{A}} \to -\underline{\underline{A}} \\ \underline{\nabla} T \to \underline{\nabla} T \end{array}\right\}$ für $t \to -t$

folgt aus (3.45): $$\boxed{\begin{aligned} T'_{ij} &= \eta_{ijkl} A_{kl} \\ q_i &= -\kappa_{ij} \nabla_j T \end{aligned}} \quad (3.49)$$

NB: T wurde in $\underline{\eta}, \underline{\kappa}$ gesteckt!

(i) <u>Wärmeleitfähigkeitstensor $\underline{\underline{\kappa}}$:</u>

Symmetrieforderung: $\kappa_{ij} = \kappa_{kl} R_{ki} R_{lj}$, $\underline{\underline{R}} \in SO(3)$

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} \underline{\underline{\kappa}} &= \kappa\,\underline{\underline{1}} \\ \underline{q} &= -\kappa \underline{\nabla} T \end{aligned}} \quad (3.50)$$

κ ... Wärmeleitfähigkeit

NB: $\boxed{\kappa \geq 0}$ (3.51) wegen $\sigma = -\frac{1}{T^2}\underline{q} \cdot \underline{\nabla} T = \frac{\kappa}{T^2}(\underline{\nabla} T)^2 \geq 0$

[... „Wärme fließt von hoher zu niedriger Temperatur"]

(ii) Zähigkeitstensor η_{ijkl}: (4. Stufe)