*Die Herleitung der Grundgleichungen der Thermomechanik der Kontinua aus der statistischen Mechanik**

WALTER NOLL

Technische Universität, Berlin-Charlottenburg

Communicated by C. TRUESDELL

Einleitung. Unter Zugrundelegung eines klassischen statistischen Systems punktförmiger Teilchen sollen hier die Grundgleichungen der Thermomechanik der Kontinua (Kontinuitätsgleichung, Bewegungsgleichung und Energiegleichung) exakt hergeleitet werden. Die makroskopischen Zustandsgrößen (Dichte, Geschwindigkeit, Spannung, Energiedichte, Wärmestromdichte) werden dabei als Erwartungswerte interpretiert.

Die hier betrachteten Systeme können beliebige Kontinua (Gase, Flüssigkeiten, feste Körper) darstellen. Es wird nicht vorausgesetzt, daß die Teilchen gleich seien. Auch die Natur der zwischen ihnen wirkenden Kräfte kann für verschiedene Teilchenpaare verschieden sein. Es ist daher nicht nötig, daß die Teilchen Moleküle im Sinne der Chemie sind. Die Theorie gilt auch, wenn man das Kontinuum als System seiner Atome (oder sogar seiner Elementarteilchen) auffaßt. Es erscheint uns physikalisch gerechtfertigt, die Atome (oder zumindest die Elementarteilchen) als punktförmig anzusehen und also Rotations- und innere Freiheitsgrade außer Betracht zu lassen. Für die allgemeine Theorie besteht dann kein Unterschied zwischen einer Mischung und einer chemischen Verbindung. Der Unterschied ist einzig und allein in der Natur der gegenseitigen Potentiale begründet. Das Versagen der klassischen Mechanik im atomaren

* Diese Untersuchung ist im Anschluß an einen Bericht über eine Arbeit von IRVING und KIRKWOOD [1] entstanden, den der Autor in einem Seminar an der Indiana Universität im Sommer 1954 vorgetragen hat. Das Seminar stand unter Leitung von Professor CLIFFORD TRUESDELL, dem der Autor für die Anregung zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet ist.

Bereich und der Einfluß von quantenmechanischen Effekten bleibt allerdings bei unseren Betrachtungen unberücksichtigt.

In §2 werden wir das Problem präzise fassen und die Resultate zusammenstellen. Durch Einführung geeigneter Abkürzungen in §1 werden die recht erheblichen Bezeichnungsschwierigkeiten gemildert. In §3 werden wir hinreichende Voraussetzungen formulieren, unter denen die folgenden Untersuchungen gültig sind. Die §§4 und 5 enthalten die Herleitung der Erwartungswerte für die Zustandsgrößen. In den §§6 und 7 werden wir schließlich die Gültigkeit der Grundgleichungen beweisen, und zwar zunächst für den Fall, daß keine äußeren Kräfte vorhanden sind. In §8 diskutieren wir den Einfluß von äußeren Kräften. Insbesondere betrachten wir Gravitations-, elektrische und magnetische Kräfte. Bei unseren Untersuchungen stützen wir uns wesentlich auf zwei mathematische Hilfssätze, die in §9 formuliert und bewiesen werden.

Das hier behandelte Problem wurde bereits von IRVING und KIRKWOOD [1] in Angriff genommen. Die vorliegende Arbeit unterscheidet sich von [1] in den folgenden Punkten:

- 1) Die Beweise genügen allen Anforderungen mathematischer Strenge und dürften außerdem formal einfacher sein als die in [1] angegebenen.
- 2) Für den Spannungstensor und die Wärmestromdichte geben wir hier geschlossene Integralausdrücke an. In [1] sind diese Größen durch unendliche Reihen dargestellt, denen nur dann ein Sinn beigemessen werden kann, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion der Ortsvariablen überall analytisch ist.
- 3) Die Interpretation von Spannungstensor und Wärmestromdichte als Erwartungswerte wird hier ausführlich durchgeführt. Dies ist in [1] nur angedeutet.
- 4) Die Annahme, daß die Teilchen alle gleich seien, lassen wir völlig fallen.
- 5) Die äußeren Kräfte brauchen kein Potential zu besitzen und dürfen—außer vom Ort und der Zeit—auch von der Geschwindigkeit der Teilchen abhängen.
- 6) Der Gebrauch von δ -Funktionen ist vermieden worden. Sie dienen in [1] ohnehin nur bezeichnungstechnischen Zwecken.

1. Definitionen und Bezeichnungen. *a. Vektoren und Tensoren.* Vektoren und Punkte (Ortsvektoren) werden durch fette kleine Buchstaben bezeichnet, Tensoren höherer Stufe durch fette große Buchstaben. Das tensorielle (dyadische) Produkt zweier Tensoren wird durch das Symbol $\otimes$ angedeutet, das innere Produkt zweier Vektoren oder eines Vektors mit einem Tensor durch einen Punkt. $\nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{F}(\mathbf{x})$ bedeutet das Differential (Gradient) des Tensorfeldes $\mathbf{F}(\mathbf{x})$, und $\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{F}(\mathbf{x})$ bezeichnet das kontrahierte Differential (Divergenz) von $\mathbf{F}(\mathbf{x})$.

b. Wahrscheinlichkeitsdichte. Wir betrachten ein System von punktförmigen Teilchen. Das j -te Teilchen werde mit (j) bezeichnet, seine Masse mit m_j . Ein Zustand dieses Systems ist charakterisiert durch Angabe der Orte $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$ und der Geschwindigkeiten $\xi_1, \dots, \xi_N$ der Teilchen, also durch Angabe eines "Punktes" $(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \xi_1, \dots, \xi_N) = (\mathbf{x}_i; \xi_i)$ des $6N$ -dimensionalen *Phasen-*

raumes Ω . Dieser Phasenraum ist das Produkt von $2N$ dreidimensionalen euklidischen Vektorräumen¹. Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Zustände in Ω zur Zeit t sei mit

$$W = W(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \xi_1, \dots, \xi_N; t) = W(\mathbf{x}_i; \xi_i; t)$$

bezeichnet.

c. Potentielle Energie. Wir nehmen an, daß die von (j) auf (k) ausgeübte Kraft $\mathbf{k}_{jk}$ nur von den Orten $\mathbf{x}_j$ und $\mathbf{x}_k$ abhängt. Aus Invarianzgründen folgt dann, daß $\mathbf{k}_{jk}$ eine Zentralkraft sein muß, deren Betrag nur vom Abstand $r_{jk} = |\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k|$ abhängt. Das dritte Newtonsche Gesetz besagt, daß $\mathbf{k}_{jk} = -\mathbf{k}_{kj}$ gilt. Dem Teilchenpaar $(j), (k)$ entspricht dann eine Funktion

$$(1.1) \quad V_{jk}(r) = V_{kj}(r)$$

derart, daß $V_{jk}(r_{jk})$ die potentielle Energie des Paares angibt, und es gilt

$$(1.2) \quad \begin{aligned} \mathbf{k}_{jk} &= -\nabla_{\mathbf{x}_j} V_{jk}(r_{jk}) = -V'_{jk}(r_{jk}) \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k}{r_{jk}} \\ &= -\mathbf{k}_{kj} = \nabla_{\mathbf{x}_k} V_{jk}(r_{jk}) = V'_{jk}(r_{jk}) \frac{\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j}{r_{jk}}. \end{aligned}$$

Für die gesamte *innere potentielle Energie* U des Systems ergibt sich

$$(1.3) \quad U = U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{j < k} V_{jk}(r_{jk}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j \neq k}} V_{jk}(r_{jk}).$$

Dabei ist rechts über alle diejenigen Paare (j, k) zu summieren, für die $j < k$ bzw. $j \neq k$ gilt. Es ist

$$(1.4) \quad \nabla_{\mathbf{x}_j} U = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \nabla_{\mathbf{x}_j} V_{jk}(r_{jk}) = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N V'_{jk}(r_{jk}) \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k}{r_{jk}}.$$

d. Äußere Kräfte. Wir nehmen an, daß auf das Teilchen (j) außer den von den anderen Teilchen herrührenden Kräften noch eine äußere Kraft $\mathbf{k}_j$ ausgeübt wird, die nur vom Ort $\mathbf{x}_j$ und der Geschwindigkeit ξ_j des Teilchens und von der Zeit t abhängt:

$$\mathbf{k}_j = \mathbf{k}_j(\mathbf{x}_j, \xi_j, t).$$

Einschränkend setzen wir jedoch voraus, daß die Funktionen $\mathbf{k}_j$ die Gleichung

$$(1.5) \quad \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \nabla_{\xi_j} \cdot \mathbf{k}_j(\mathbf{x}_j, \xi_j, t) = 0$$

¹ Die $\mathbf{x}_j$ und ξ_j variieren im gesamten, unendlichen dreidimensionalen Raum und nicht nur in einem Teilgebiet davon.

identisch erfüllen. Diese Bedingung ist insbesondere dann erfüllt, wenn die $\mathbf{k}_j(\mathbf{x}_j, \xi_j, t)$ von ξ_j nicht abhängen.

e. *Integrale.* Der durch Auslassung der zu (j) gehörigen Ortsvariablen $\mathbf{x}_j$ entstehende $(6N - 3)$ -dimensionale Unterraum von Ω sei mit Ω_j bezeichnet. Analog bezeichnen wir den durch Auslassung von $\mathbf{x}_j$ und $\mathbf{x}_k$ entstehenden Unterraum mit Ω_{jk} . Es sei F eine über Ω definierte skalare, Vektor- oder Tensorfunktion. Die Abkürzungen

$$\langle F | \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle, \quad \langle F | \mathbf{x}_j = \mathbf{x}, \mathbf{x}_k = \mathbf{y} \rangle$$

sollen dann die Integrale von F über Ω_j (bzw. Ω_{jk}) bedeuten, wobei nach Ausführung der Integration die frei bleibende Variable $\mathbf{x}_j$ (bzw. die Variablen $\mathbf{x}_j$ und $\mathbf{x}_k$) durch $\mathbf{x}$ (bzw. durch $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$) zu ersetzen ist (bzw. sind). Wir bezeichnen allgemein mit

$$\int_{\mathbf{y}} f(\mathbf{y}) d\mathbf{y}$$

das Volumenintegral von $f(\mathbf{y})$ über den unendlichen dreidimensionalen Raum der Orte $\mathbf{y}$. Dann gilt offenbar die Beziehung

$$(1.6) \quad \int_{\mathbf{y}} \langle F | \mathbf{x}_j = \mathbf{x}, \mathbf{x}_k = \mathbf{y} \rangle d\mathbf{y} = \langle F | \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle.$$

2. Problemstellung. Wir nehmen an, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte $W(\mathbf{x}_i; \xi_i; t)$ für alle $(\mathbf{x}_i, \xi_i) \in \Omega$ und alle t definiert und in Bezug auf alle Variablen stetig differenzierbar ist. Unter der einschränkenden Voraussetzung, daß die äußeren Kräfte der Bedingung (1.5)² genügen, liefert das *Prinzip der Erhaltung der Wahrscheinlichkeit* im Phasenraum dann in bekannter Weise die Differentialgleichung

$$(2.1) \quad \frac{\partial W}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\xi_i \cdot \nabla_{\mathbf{x}_i} W + \frac{1}{m_i} (\nabla_{\mathbf{x}_i} U - \mathbf{k}_i) \cdot \nabla_{\xi_i} W \right\}.$$

Sie ist für die zeitliche Änderung von W maßgebend.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist es, aus (2.1) die Grundgleichung der Thermomechanik herzuleiten, und zwar unter den Regularitätsvoraussetzungen, die wir in §3 formulieren werden. Zunächst wollen wir die Abwesenheit von äußeren Kräften voraussetzen, sodaß sich (2.1) zu

$$(2.1a) \quad \frac{\partial W}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\xi_i \cdot \nabla_{\mathbf{x}_i} W + \frac{1}{m_i} \nabla_{\mathbf{x}_i} U \cdot \nabla_{\xi_i} W \right\}$$

vereinfacht. Der Fall $\mathbf{k}_i \neq 0$ wird in §8 behandelt werden. Für $\mathbf{k}_i = 0$ lauten die Grundgleichungen folgendermaßen:

A) *Kontinuitätsgleichung*

² Diese Voraussetzung sichert die Volumen-Invarianz der Bewegung im Phasenraum.

$$(2.2) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0.$$

B) *Bewegungsgleichung*

$$(2.3) \quad \rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u} \right) = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{S}.$$

C) *Energiegleichung*

$$(2.4) \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{S} \cdot \mathbf{u} + \epsilon \mathbf{u}) = 0.$$

Diese Grundgleichungen verknüpfen die folgenden makroskopischen Zustandsgrößen:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho(\mathbf{x}, t) = \text{Massendichte,} \\ \mathbf{u} &= \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \text{Geschwindigkeit,} \\ \mathbf{S} &= \mathbf{S}(\mathbf{x}, t) = \text{Spannungstensor,} \\ \epsilon &= \epsilon(\mathbf{x}, t) = \text{Energiedichte,} \\ \mathbf{q} &= \mathbf{q}(\mathbf{x}, t) = \text{Wärmestromdichte.} \end{aligned}$$

Wir werden beweisen, daß die Grundgleichungen gelten, wenn man die obigen Zustandsgrößen als Erwartungswerte interpretiert. In §4 und 5 werden wir zeigen, daß diese Erwartungswerte durch die folgenden Ausdrücke gegeben sind:

$$(2.5) \quad \rho = \sum_j m_j \langle W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle,$$

$$(2.6) \quad \rho \mathbf{u} = \sum_j m_j \langle \xi_j W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle.$$

Der Spannungstensor ist symmetrisch und setzt sich aus einem *kinetischen Anteil* $\mathbf{S}_K$ und einem *Wechselwirkungs-Anteil* $\mathbf{S}_V$ zusammen:

$$(2.7) \quad \mathbf{S} = \mathbf{S}_K + \mathbf{S}_V,$$

$$(2.8) \quad \mathbf{S}_K = - \sum_j m_j \langle (\xi_j - \mathbf{u}) \otimes (\xi_j - \mathbf{u}) W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle,$$

$$\mathbf{S}_V =$$

$$(2.9) \quad \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \int_{\mathbf{z}} \left\{ \frac{\mathbf{z} \otimes \mathbf{z}}{|\mathbf{z}|} V'_{jk}(|\mathbf{z}|) \int_{\alpha=0}^1 \langle W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} + \alpha \mathbf{z}, \mathbf{x}_k = \mathbf{x} - (1 - \alpha) \mathbf{z} \rangle d\alpha \right\} d\mathbf{z}.$$

Die Energiedichte spaltet sich in die *Dichte der kinetischen Energie* ϵ_K und die *Dichte der Wechselwirkungsenergie* ϵ_V auf:

$$(2.10) \quad \epsilon = \epsilon_K + \epsilon_V,$$

$$(2.11) \quad \epsilon_K = \frac{1}{2} \sum_j m_j \langle \xi_j^2 W | \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle,$$

$$(2.12) \quad \epsilon_V = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \langle V_{jk}(|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k|) W | \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle.$$

Die Wärmestromdichte hat drei Bestandteile, den *kinetischen Anteil*, $\mathbf{q}_K$, den *Transport-Anteil* $\mathbf{q}_T$ und den *Wechselwirkungs-Anteil* $\mathbf{q}_V$:

$$(2.13) \quad \mathbf{q} = \mathbf{q}_K + \mathbf{q}_T + \mathbf{q}_V,$$

$$(2.14) \quad \mathbf{q}_K = \frac{1}{2} \sum_j m_j \langle (\xi_j - \mathbf{u}) ((\xi_j - \mathbf{u})^2 W | \mathbf{x}_j = \mathbf{x}),$$

$$(2.15) \quad \mathbf{q}_T = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \langle (\xi_j - \mathbf{u}) V_{jk}(|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k|) W | \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle,$$

$$(2.16) \quad \mathbf{q}_V = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \int_{\mathbf{z}} \left\{ \frac{\mathbf{z}}{|\mathbf{z}|} \mathbf{z} \cdot V'_{jk}(|\mathbf{z}|) \cdot \int_{\alpha=0}^1 \left\langle \left(\frac{\xi_j + \xi_k}{2} - \mathbf{u} \right) W | \mathbf{x}_j = \mathbf{x} + \alpha \mathbf{z}, \mathbf{x}_k = \mathbf{x} - (1 - \alpha) \mathbf{z} \right\rangle d\alpha \right\} d\mathbf{z}.$$

3. Regularitätsvoraussetzungen. Die in (2.5)–(2.16) auftretenden Klammerausdrücke sind uneigentliche Integrale über W und V_{jk} . Es ist daher klar, daß gewisse Regularitätsvoraussetzungen über W und V_{jk} gemacht werden müssen, damit die durch (2.5)–(2.16) gegebenen Zustandsgrößen überhaupt definiert und als Funktionen von $\mathbf{x}$ und t stetig differenzierbar sind. Schon die Bedingung $\int_{\Omega} W d\Omega = 1$ erfordert, daß W für $|\mathbf{x}_j| \rightarrow \infty$ und $|\xi_j| \rightarrow \infty$ hinreichend schnell gegen Null geht.

Die folgenden drei Bedingungen sind hinreichend für die Gültigkeit der Ergebnisse in dieser Arbeit:

A) Es gibt eine Zahl $\delta > 0$ derart, daß die Funktion

$$G(\mathbf{x}_i; \xi_i; t) = W(\mathbf{x}_i; \xi_i; t) \prod_{j=1}^N |\mathbf{x}_j|^{3+\delta} \prod_{k=1}^N |\xi_k|^{6+\delta}$$

nebst ihren Ableitungen durch eine nur von t abhängige Konstante beschränkt ist.

B) Die Funktionen $V_{jk}(r)$ sind für alle r definiert, stetig differenzierbar und nebst ihren Ableitungen beschränkt.

C) Die Funktionen $\mathbf{k}_j(\mathbf{x}, \xi, t)$ sind für alle Werte von $\mathbf{x}, \xi, t$ definiert, stetig differenzierbar, und mit nur von der Zeit abhängigen Konstanten $A(t)$ und $B(t)$ gilt

$$|\mathbf{k}_j| < A(t) |\xi| + B(t), \quad |\nabla_{\xi} \mathbf{k}_j| < A(t) |\xi| + B(t).$$

Diese Bedingungen sind hinreichend für die Konvergenz aller im Folgenden auftretenden uneigentlichen Integrale, für die Gültigkeit der vorzunehmenden Vertauschungen der Reihenfolge von zwei Integrationen, von Differentiation und Integration usw.

Die Voraussetzung **A** sichert ferner die Gültigkeit des folgenden Satzes, der durch partielle Integration bewiesen wird:

Es sei $F(\mathbf{x}_i; \xi_i)$ eine über Ω definierte, stetig differenzierbare Funktion, die mit den Konstanten A und B den Ungleichungen

$$|F| < A \prod_{k=1}^N |\xi_k|^3 + B, \quad |\nabla_{\mathbf{x}_j} F| < A \prod_{k=1}^N |\xi_k|^3 + B, \quad |\nabla_{\xi_j} F| < A \prod_{k=1}^N |\xi_k|^3 + B$$

genügt. Dann gelten die Formeln

$$(3.1) \quad \int F \nabla_{\mathbf{x}_j} W = - \int W \nabla_{\mathbf{x}_j} F, \quad \int F \nabla_{\xi_j} W = - \int W \nabla_{\xi_j} F,$$

wobei über einen Unterraum von Ω integriert wird, der den Raum der $\mathbf{x}_j$ bzw. den der ξ_j wiederum als Unterraum enthält (die Volumenelemente wurden weggelassen). Hängt F nicht von $\mathbf{x}_j$ oder nicht von ξ_j ab, so gilt insbesondere

$$(3.2) \quad \int F \nabla_{\mathbf{x}_j} W = 0 \quad \text{bzw.} \quad \int F \nabla_{\xi_j} W = 0.$$

Bemerkung I. Die Ausgangsgleichung (2.1) ist eine lineare partielle Differentialgleichung erster Ordnung für W . Nach bekannten Sätzen ist daher $W(\mathbf{x}_i; \xi_i; t)$ für alle t eindeutig bestimmt, wenn die Anfangsdichte $W(\mathbf{x}_i; \xi_i; 0) = W_0(\mathbf{x}_i; \xi_i)$ vorgeschrieben ist. Es wäre infolgedessen wünschenswert, anstatt an $W(\mathbf{x}_i; \xi_i; t)$ nur an $W_0(\mathbf{x}_i; \xi_i)$ Regularitätsforderungen zu stellen und dann **A** als Eigenschaft von W zu beweisen. Dies ist dem Autor jedoch bisher noch nicht gelungen.

Bemerkung II. Falls W nicht für alle $(\mathbf{x}_i; \xi_i) \in \Omega$ und t stetig differenzierbar ist, verliert die Ausgangsgleichung (2.1) im allgemeinen ihren Sinn. Die statistische Mechanik ist aber auch dann sinnvoll, wenn W über Ω nur integrierbar ist. Es ist möglich, unsere Untersuchungen auch auf diesen Fall zu verallgemeinern. Die Bedingung **A** kann dann durch die Forderung ersetzt werden, daß $W \prod_{k=1}^N |\xi_k|^3$ für alle t über Ω integrierbar sein soll. Die Ausdrücke (2.5)–(2.16) bleiben dann noch sinnvoll. Die Zustandsgrößen sind aber als Funktionen von $\mathbf{x}$ und t nicht mehr für alle Werte von $\mathbf{x}$ und t stetig differenzierbar, sodaß die Grundgleichungen in der Form (2.2)–(2.4) im allgemeinen keinen Sinn mehr haben. Sie müssen durch die Sätze von der Erhaltung der Masse, des Impulses und der Energie in endlicher Form ersetzt werden.

Die Durchführung der soeben angedeuteten Verallgemeinerung würde eine erhebliche formale Arbeit erfordern. Diese kann aber dadurch vermieden werden, daß man alle hier auftretenden Differentiationen im Sinne der Theorie der

Distributionen von L. SCHWARTZ [2] auffaßt. Dann ist (2.1) mit dem Prinzip von der Erhaltung der Wahrscheinlichkeit völlig äquivalent. Die Grundgleichungen (2.2)–(2.4) gelten im Sinne der Theorie der Distributionen ganz allgemein, und zwar sogar dann, wenn nicht einmal die Wahrscheinlichkeitsdichte W existiert. Im letzteren Falle sind W und die Zustandsgrößen als Maße aufzufassen. Die Grundgleichungen gelten im gewöhnlichen Sinne nur für diejenigen Werte von $\mathbf{x}$ und t , für die die Zustandsgrößen stetig differenzierbare Funktionen sind. Aus (2.2)–(2.4), aufgefaßt im Sinne der Distributionen, lassen sich übrigens sehr leicht die Übergangsbedingungen an Unstetigkeitsflächen (Stoß- und Beschleunigungswellen) ablesen.

4. Erwartungswerte der Zustandsgrößen. Der Wert einer physikalischen Größe F für das Teilchen (j) sei durch eine über Ω definierte Funktion $f_j(\mathbf{x}_i; \xi_i)$ gegeben. Nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung und nach §1e ist dann

$$(4.1) \quad \varepsilon_j(F) d\mathbf{x} = \langle f_j W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle d\mathbf{x}$$

der Erwartungswert von F für (j) unter der Bedingung, daß sich (j) im Volumenelement $d\mathbf{x}$ bei $\mathbf{x}$ befindet. Die Dichte $\varepsilon(F)$ des Erwartungswertes von F für alle Teilchen zusammen an der Stelle $\mathbf{x}$ ist also

$$(4.2) \quad \varepsilon(F) = \sum_j \varepsilon_j(F) = \sum_j \langle f_j W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle.$$

Der Erwartungswert von F für (j) unter der Bedingung, daß sich (j) im Volumenelement $d\mathbf{x}$ bei $\mathbf{x}$ und (k) im Volumenelement $d\mathbf{y}$ bei $\mathbf{y}$ befindet, ist durch

$$(4.3) \quad \varepsilon_{jk}(F) d\mathbf{x} d\mathbf{y} = \langle f_j W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x}, \mathbf{x}_k = \mathbf{y} \rangle d\mathbf{x} d\mathbf{y}$$

gegeben.

a. Dichte und Geschwindigkeit. Daß (2.5) und (2.6) die Erwartungswerte für die Massendichte und Impulsdichte darstellen, folgt unmittelbar aus (4.2).

b. Spannungstensor. Es sei $\mathcal{G}$ ein Gebiet des dreidimensionalen Raumes mit stetig differenzierbarer Randfläche $\mathcal{F}$. Wir bezeichnen mit $\mathcal{Q}$ das Außengebiet von $\mathcal{G}$, mit $\mathbf{n}_\mathbf{x}$ den nach außen gerichteten Normaleneinheitsvektor bei $\mathbf{x} \in \mathcal{F}$ und mit $d\mathcal{F}_\mathbf{x}$ das zugehörige Flächenelement (siehe Abb. 1).

Der Spannungstensor ist bekanntlich dadurch charakterisiert, daß für einen beliebigen Teil $\mathcal{G}$ des betrachteten Körpers die von $\mathcal{Q}$ auf $\mathcal{G}$ ausgeübte Kraft $\mathbf{k}$ in der Form

$$(4.4) \quad \mathbf{k} = \int_{\mathcal{F}} \mathbf{S}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{n}_\mathbf{x} d\mathcal{F}_\mathbf{x}$$

dargestellt werden kann.

Man sieht leicht, daß mit (2.8) durch

$$(4.5) \quad \mathbf{k}_K = \int_{\mathcal{F}} \mathbf{S}_K \cdot \mathbf{n}_x \, d\mathcal{F}_x$$

der Erwartungswert der “kinetischen” Kraft gegeben ist, die dem pro Zeiteinheit von $\mathcal{Q}$ nach $\mathcal{J}$ transportierten Impuls entspricht. Dabei ist der Teil $\mathcal{J}$ mit der mittleren Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ mitbewegt zu denken. Der kinetische Anteil (2.8) gibt das an, was man normalerweise in der kinetischen Theorie einatomiger Gase “viskose Spannung” nennt.

ABB. 1.

Wir nehmen nun an, daß sich das Teilchen (j) an der Stelle $\mathbf{x}_j = \mathbf{v} \varepsilon \mathcal{J}$ befindet und das Teilchen (k) an der Stelle $\mathbf{x}_k = \mathbf{w} \varepsilon \mathcal{Q}$. Nach (1.2) übt dann (k) auf (j) die Kraft

$$(4.6) \quad \mathbf{k}_{jk}(\mathbf{v}, \mathbf{w}) = -\nabla_{\mathbf{v}} V_{jk}(|\mathbf{v} - \mathbf{w}|) = -V'_{jk}(|\mathbf{v} - \mathbf{w}|) \frac{\mathbf{v} - \mathbf{w}}{|\mathbf{v} - \mathbf{w}|}$$

aus. Gemäß (4.3) ist daher der Erwartungswert der Kraft, die von (k) in $\mathcal{Q}$ auf (j) in $\mathcal{J}$ ausgeübt wird, durch

$$\int_{\mathbf{v} \in \mathcal{J}} \int_{\mathbf{w} \in \mathcal{Q}} \mathbf{k}_{jk}(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \langle W | \mathbf{x}_j = \mathbf{v}, \mathbf{x}_k = \mathbf{w} \rangle \, d\mathbf{v} \, d\mathbf{w}$$

gegeben. Nach Summation über j und k erhalten wir daraus den Erwartungswert $\mathbf{k}_V$ der gesamten Kraft, die die Teilchen in $\mathcal{Q}$ auf die in $\mathcal{J}$ ausüben. Mit (4.6) ergibt sich

$$\mathbf{k}_V = - \int_{\mathbf{v} \in \mathcal{J}} \int_{\mathbf{w} \in \mathcal{Q}} \sum_{j \neq k} \left\{ \frac{\mathbf{v} - \mathbf{w}}{|\mathbf{v} - \mathbf{w}|} V'_{jk}(|\mathbf{v} - \mathbf{w}|) \langle W | \mathbf{x}_j = \mathbf{v}, \mathbf{x}_k = \mathbf{w} \rangle \right\} d\mathbf{w} \, d\mathbf{v}.$$

Wie man leicht sieht, erfüllt der Integrand die Bedingungen **A**, **B** und **C** des §9. Nach Hilfssatz II, (9.4) und mit (2.9) ergibt sich daher

$$(4.7) \quad \mathbf{k}_V = \int_{\mathcal{F}} \mathbf{S}_V \cdot \mathbf{n}_x \, d\mathcal{F}_x.$$

Die von $\mathcal{A}$ auf $\mathcal{S}$ ausgeübte Kraft $\mathbf{k}$ setzt sich aus der durch (4.5) gegebenen kinetischen Kraft $\mathbf{k}_K$ und der durch (4.7) gegebenen Wechselwirkungskraft $\mathbf{k}_V$ zusammen. Wegen (2.7) haben wir also

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_K + \mathbf{k}_V = \int_{\mathcal{S}} (\mathbf{S}_K + \mathbf{S}_V) \cdot \mathbf{n}_x d\mathcal{F}_x = \int_{\mathcal{S}} \mathbf{S} \cdot \mathbf{n}_x d\mathcal{F}_x.$$

Damit ist gezeigt, daß (4.4) erfüllt und somit durch (2.7)–(2.9) wirklich der Erwartungswert des Spannungstensors gegeben ist.

c. *Energiedichte.* Die kinetische Energie $\frac{1}{2}m_j \xi_j^2$ eines Teilchens (j) denken wir uns am Ort $\mathbf{x}_j$ dieses Teilchens lokalisiert. Dann ist nach (4.2) durch (2.11) der Erwartungswert $\epsilon_K(\mathbf{x})$ der Dichte der kinetischen Energie an der Stelle $\mathbf{x}$ gegeben.

Die Lokalisierung der potentiellen Energie erfordert eine gewisse Willkür, da sie den Teilchenpaaren und nicht—wie die kinetische Energie—den einzelnen Teilchen zugeordnet ist. Wir setzen fest, daß die zum Paar (j), (k) gehörige potentielle Energie $V_{jk}(|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k|)$ je zur Hälfte auf die Orte $\mathbf{x}_j$ und $\mathbf{x}_k$ verteilt wird. Dann befindet sich an der Stelle $\mathbf{x}_j$ insgesamt die potentielle Energie

$$(4.8) \quad V_j = V_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = V_j(\mathbf{x}_i) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N V_{jk}(r_{jk}), \quad r_{jk} = |\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k|.$$

Nach (4.2) gibt dann (2.12) den Erwartungswert $\epsilon_V(\mathbf{x})$ der Dichte der gemäß (4.8) lokalisierten potentiellen Energie an.

d. *Wärmestromdichte.* Die Wärmestromdichte $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{x})$ ist dadurch charakterisiert, daß für einen beliebigen Teil $\mathcal{S}$ des betrachteten Körpers die von $\mathcal{S}$ nach $\mathcal{A}$ pro Zeiteinheit übertragene Energie in der Form

$$(4.9) \quad Q = \int_{\mathcal{S}} \mathbf{q}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{n}_x d\mathcal{F}_x$$

dargestellt werden kann (siehe Abb. 1). Dabei ist $\mathcal{S}$ mit der Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ mitbewegt zu denken.

Man sieht leicht ein, daß mit (2.14) der Ausdruck

$$(4.10) \quad Q_K = \int_{\mathcal{S}} \mathbf{q}_K \cdot \mathbf{n}_x d\mathcal{F}_x$$

den Erwartungswert der pro Zeiteinheit vom mitbewegten $\mathcal{S}$ nach $\mathcal{A}$ strömenden kinetischen Energie darstellt. Das durch (2.14) gegebene $\mathbf{q}_K$ ist also in der Tat der kinetische Anteil der Wärmestromdichte. Er ist aus der kinetischen Theorie einatomiger Gase bekannt.

Wir betrachten jetzt den Ausdruck

$$(4.11) \quad \mathbf{q}_T^* = \mathbf{q}_T + \epsilon_V \mathbf{u} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \langle \xi_j V_{jk}(|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k|) W | \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle$$

(siehe (2.12) und (2.15)). Nach (4.8) haben wir

$$(4.12) \quad \mathbf{q}_T^* = \sum_j \langle \xi_j V_j W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle.$$

Der Ausdruck $\xi_j V_j(\mathbf{x}_j)$ gibt die Strömung der potentiellen Energie an, die gemäß der Festsetzung (4.8) bei $\mathbf{x}_j$ lokalisiert ist. Daher ist mit (4.12) und wegen (4.2) durch

$$Q_T^* = \int_{\mathcal{F}} \mathbf{q}_T^* \cdot \mathbf{n}_x d\mathcal{F}_x$$

der Erwartungswert der potentiellen Energie gegeben, die pro Zeiteinheit durch $\mathcal{F}$ hindurchtransportiert wird. Dabei ist jedoch $\mathcal{F}$ als zeitlich fest anzusehen. Um die pro Zeiteinheit durch die mitbewegte Fläche $\mathcal{F}$ transportierte potentielle Energie Q_T zu erhalten, muß man von Q_T^* den makroskopischen Konvektionsanteil

$$Q_T^0 = \int_{\mathcal{F}} \epsilon_v \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_x d\mathcal{F}_x$$

abziehen. Wegen (4.11) erhält man so

$$(4.13) \quad Q_T = Q_T^* - Q_T^0 = \int_{\mathcal{F}} \mathbf{q}_T \cdot \mathbf{n}_x d\mathcal{F}_x.$$

Das durch (2.15) gegebene $\mathbf{q}_T$ ist also in der Tat derjenige Anteil der Wärmestromdichte, der vom Transport potentieller Energie herrührt.

Zum Schluß betrachten wir

$$(4.14) \quad \begin{aligned} \mathbf{q}_v^* &= \mathbf{q}_v - \mathbf{S}_v \cdot \mathbf{u} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \int_{\mathbf{z}} \left\{ \frac{\mathbf{z}}{|\mathbf{z}|} \mathbf{z} \cdot V'_{jk}(|\mathbf{z}|) \right. \\ &\quad \left. \cdot \int_{\alpha=0}^1 \left\langle \frac{\xi_j + \xi_k}{2} W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} + \alpha \mathbf{z}, \mathbf{x}_k = \mathbf{x} - (1 - \alpha) \mathbf{z} \right\rangle d\alpha \right\} d\mathbf{z} \end{aligned}$$

(siehe (2.9) und (2.16)). In §5 werden wir zeigen, daß

$$(4.15) \quad Q_v^* = \int_{\mathcal{F}} \mathbf{q}_v^* \cdot \mathbf{n}_x d\mathcal{F}_x$$

den Erwartungswert derjenigen von $\mathcal{F}$ nach $\mathcal{Q}$ pro Zeiteinheit übertragenen potentiellen Energie darstellt, die davon herrührt, daß die Teilchen in $\mathcal{Q}$ auf die in $\mathcal{F}$ Arbeit leisten. Dabei ist $\mathcal{F}$ als zeitlich fest anzusehen. Um die von $\mathcal{Q}$ auf das mitbewegte $\mathcal{F}$ übertragene Wechselwirkungsenergie Q_v zu erhalten, muß man

von Q_v^* die von $\mathcal{S}$ auf $\mathcal{A}$ pro Zeiteinheit geleistete makroskopische Wechselwirkungsarbeit

$$Q_v^0 = - \int_{\mathcal{F}} (\mathbf{S}_v \cdot \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n}_x \, d\mathcal{F}_x$$

abziehen. Nach (4.14) erhält man so

$$(4.16) \quad Q_v = Q_v^* - Q_v^0 = \int_{\mathcal{F}} (\mathbf{q}_v^* + \mathbf{S}_v \cdot \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n}_x \, d\mathcal{F}_x = \int_{\mathcal{F}} \mathbf{q}_v \cdot \mathbf{n}_x \, d\mathcal{F}_x.$$

Durch (2.16) wird also in der Tat der Wechselwirkungs-Anteil der Wärmestromdichte angegeben.

$Q = Q_K + Q_T + Q_v$ ist die gesamte vom mitbewegten $\mathcal{S}$ auf $\mathcal{A}$ pro Zeiteinheit übertragene Energie, und wegen (4.10), (4.13), (4.16) und (2.13) ist (4.9) erfüllt. Somit ist gezeigt, daß der Erwartungswert der Wärmestromdichte wirklich durch (2.13)–(2.16) gegeben ist.

5. Wechselwirkungsanteil der Wärmestromdichte. Wir wollen hier die Gültigkeit der Gleichung (4.15) nachweisen, wobei für $\mathbf{q}_v^*$ der Ausdruck (4.14) eingesetzt zu denken ist. Dazu untersuchen wir das nur aus den Teilchen in $\mathcal{S}$ gebildete mechanische System $\mathcal{S}$. Für dieses System sind die von den Teilchen in $\mathcal{A}$ auf die in $\mathcal{S}$ ausgeübten Kräfte als äußere Kräfte zu betrachten. Diese Kräfte besitzen das zeitlich veränderliche Potential

$$(5.1) \quad \psi(\mathbf{x}_i \in \mathcal{S}; t) = \sum_{\mathbf{x}_j \in \mathcal{S}} \sum_{\mathbf{x}_k \in \mathcal{A}} V_{jk}(|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k(t)|).$$

Hierbei sind die $\mathbf{x}_j \in \mathcal{S}$ als unabhängige Variable aufzufassen, während die $\mathbf{x}_k(t)$ diejenigen Funktionen sind, die die Bahnen der Teilchen $\mathbf{x}_k \in \mathcal{A}$ beschreiben. Die innere Energie des Systems $\mathcal{S}$ sei E_I . Dann ist seine Gesamtenergie E in Bezug auf das äußere Potential (5.1) durch

$$(5.2) \quad E = E_I + \psi(\mathbf{x}_i \in \mathcal{S}; t)$$

gegeben. Nach dem Energiesatz der Punktmechanik gilt

$$\dot{E} = \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}_i \in \mathcal{S}; t),$$

also nach (5.1)

$$\dot{E} = \sum_{\mathbf{x}_j \in \mathcal{S}} \sum_{\mathbf{x}_k \in \mathcal{A}} V'_{jk}(|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k(t)|) \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k(t)}{|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k(t)|} \cdot (-\dot{\mathbf{x}}_k(t)),$$

wegen $\dot{\mathbf{x}}_k = \dot{\xi}_k$ also

$$(5.3) \quad \dot{E} = - \sum_{\mathbf{x}_j \in \mathcal{S}} \sum_{\mathbf{x}_k \in \mathcal{A}} V'_{jk}(r_{jk}) \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k}{r_{jk}} \cdot \dot{\xi}_k, \quad r_{jk} = |\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k|.$$

Die Energie E ist nun aber nicht gleich derjenigen Energie, die gemäß der Festsetzung (4.8) in $\mathcal{g}$ lokalisiert ist. Die nach dieser Festsetzung in $\mathcal{g}$ lokalisierte Energie E^* setzt sich zusammen aus der inneren Energie E_I und der Hälfte der potentiellen Energie, die allen denjenigen Teilchenpaaren $(j), (k)$ entspricht, für die $\mathbf{x}_j \in \mathcal{g}$ und $\mathbf{x}_k \in \mathcal{Q}$ gilt. Wir haben also:

$$(5.4) \quad E^* = E_I + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{x}_j \in \mathcal{g}} \sum_{\mathbf{x}_k \in \mathcal{Q}} V_{jk}(r_{jk}).$$

Daraus und aus (5.1) und (5.2) ergibt sich

$$E^* = E - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{x}_j \in \mathcal{g}} \sum_{\mathbf{x}_k \in \mathcal{Q}} V_{jk}(r_{jk}).$$

Differentiation nach t liefert

$$(5.5) \quad \dot{E}^* = \dot{E} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{x}_j \in \mathcal{g}} \sum_{\mathbf{x}_k \in \mathcal{Q}} V'_{jk}(r_{jk}) \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k}{r_{jk}} \cdot (\dot{\xi}_j - \dot{\xi}_k)$$

wo ξ_j und ξ_k für $\dot{\mathbf{x}}_j$ bzw. $\dot{\mathbf{x}}_k$ eingesetzt wurden. Einsetzen von (5.3) in (5.5) liefert

$$\dot{E}^* = - \sum_{\mathbf{x}_j \in \mathcal{g}} \sum_{\mathbf{x}_k \in \mathcal{Q}} V'_{jk}(r_{jk}) \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k}{r_{jk}} \cdot \frac{\xi_j + \xi_k}{2}.$$

Dieser Ausdruck gibt an, um wieviel sich die durch die Festsetzung (4.8) in $\mathcal{g}$ lokalisierte Energie infolge der Wechselwirkung zwischen den Teilchen pro Zeiteinheit ändert. Der von $\mathcal{g}$ nach $\mathcal{Q}$ gerichtete entsprechende Energiestromanteil ist also durch $-\dot{E}^*$ gegeben. Gemäß (4.3) hat der Erwartungswert dieses Anteils die Form

$$Q_v^* = \int_{\mathbf{v} \in \mathcal{g}} \int_{\mathbf{w} \in \mathcal{Q}} \sum_{j \neq k} V'_{jk}(|\mathbf{v} - \mathbf{w}|) \frac{\mathbf{v} - \mathbf{w}}{|\mathbf{v} - \mathbf{w}|} \cdot \left\langle \frac{\xi_j + \xi_k}{2} W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{v}, \mathbf{x}_k = \mathbf{w} \right\rangle d\mathbf{v} d\mathbf{w}.$$

Der Integrand erfüllt die Bedingungen **A**, **B**, **C** von §9. Mit (4.14) ergibt sich daher nach Hilfsatz II, (9.4) in der Tat

$$Q_v^* = \int_{\mathcal{F}} \mathbf{q}_v^* \cdot \mathbf{n}_x d\mathcal{F}_x.$$

Q.E.D.

6. Kontinuitätsgleichung und Bewegungsgleichung. Der Beweis der Kontinuitätsgleichung (2.2) ist sehr leicht. Man multipliziert (2.1a) mit m_j , integriert über Ω_j , ersetzt $\mathbf{x}_j$ durch $\mathbf{x}$ und summiert dann über j . Wegen (3.2) fallen dabei

mehrere Glieder weg. Mit (2.5) und (2.6) ergibt sich schließlich die Gleichung (2.2).

Multiplizieren wir (2.1a) mit $m_j \xi_j$, integrieren über Ω_j , ersetzen die freie Variable $\mathbf{x}_j$ durch $\mathbf{x}$ und summieren schließlich über j , so erhalten wir unter Beachtung von (3.2) mit (2.6) die Gleichung

$$(6.1) \quad \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2,$$

wobei

$$(6.2) \quad \mathbf{v}_1 = - \sum_j m_j \langle \xi_j (\xi_j \cdot \nabla_{\mathbf{x}_j} W) \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle,$$

$$(6.3) \quad \mathbf{v}_2 = \sum_j \langle (\nabla_{\mathbf{x}_j} U \cdot \nabla_{\xi_j} W) \xi_j \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle.$$

Vertauschung von Integration und Differentiation nach $\mathbf{x}_j$ in (6.2) liefert

$$\mathbf{v}_1 = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \left\{ - \sum_j m_j \langle (\xi_j \otimes \xi_j) W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle \right\}.$$

Wegen

$$(\xi_j \otimes \xi_j) = (\xi_j - \mathbf{u}) \otimes (\xi_j - \mathbf{u}) + \mathbf{u} \otimes \xi_j + \xi_j \otimes \mathbf{u} - \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}$$

folgt unter Beachtung von (2.5), (2.6) und (2.8):

$$(6.4) \quad \mathbf{v}_1 = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \{ \mathbf{S}_K - \mathbf{u} \otimes \rho \mathbf{u} \} = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{S}_K - \mathbf{u} \nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\rho \mathbf{u}) - \rho \mathbf{u} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u}.$$

Anwendung von (3.1) auf (6.3) liefert

$$\mathbf{v}_2 = - \sum_j \langle \nabla_{\mathbf{x}_j} U W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle.$$

Setzen wir für $\nabla_{\mathbf{x}_j} U$ den Ausdruck (1.4) ein, so erhalten wir

$$\mathbf{v}_2 = - \sum_{j \neq k} \left\langle V'_{jk}(r_{jk}) \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k}{r_{jk}} W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \right\rangle, \quad r_{jk} = |\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k|.$$

Mit (1.6) ergibt sich

$$(6.5) \quad \mathbf{v}_2 = - \int_{\mathbf{y}} \left\{ \frac{\mathbf{x} - \mathbf{y}}{r} \sum_{j \neq k} V'_{jk}(r) \langle W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x}, \quad \mathbf{x}_k = \mathbf{y} \rangle \right\} d\mathbf{y}, \quad r = |\mathbf{x} - \mathbf{y}|.$$

Man sieht leicht, daß der Integrand die Bedingungen **A**, **B**, **C** von §9 erfüllt. Insbesondere ergibt sich die Gültigkeit von (9.1), wenn man in (6.5) die Summationsindizes j und k vertauscht. Nach Hilfssatz I, (9.2) folgt daher mit (2.9)

$$\mathbf{v}_2 = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{S}_V.$$

Setzen wir dies und (6.4) in (6.1) ein, so erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{u}) = \mathbf{u} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\mathbf{u} \nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\rho \mathbf{u}) - \rho \mathbf{u} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\mathbf{S}_{\mathbf{K}} + \mathbf{S}_{\mathbf{V}}).$$

Unter Beachtung der Kontinuitätsgleichung (2.2) folgt daraus in der Tat die Bewegungsgleichung (2.3).

7. Energiegleichung. Wir multiplizieren (2.1a) mit $(\frac{1}{2}m_j \xi_j^2 + \mathbf{V}_j)$ (vgl. (4.8)), integrieren über Ω_j , ersetzen dann $\mathbf{x}_j$ durch $\mathbf{x}$ und summieren über j . Wegen (3.2) fallen mehrere Glieder weg. Mit (2.10)–(2.12) erhalten wir schließlich

$$(7.1) \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = q_1 + q_2 + q_3,$$

wobei

$$(7.2) \quad q_1 = -\frac{1}{2} \sum_j m_j \langle \xi_j^2 \xi_j \cdot \nabla_{\mathbf{x}_j} W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle,$$

$$(7.3) \quad q_2 = -\sum_j \sum_l \langle V_j \xi_l \cdot \nabla_{\mathbf{x}_l} W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle,$$

$$(7.4) \quad q_3 = \frac{1}{2} \sum_j \langle \xi_j^2 \nabla_{\mathbf{x}_j} U \cdot \nabla_{\xi_j} W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle.$$

Vertauschung von Integration und Differentiation nach $\mathbf{x}_j$ in (7.2) liefert

$$q_1 = -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \left\{ \frac{1}{2} \sum_j m_j \langle \xi_j^2 \xi_j W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle \right\}.$$

Wegen

$$\xi_j^2 \xi_j = (\xi_j - \mathbf{u})^2 (\xi_j - \mathbf{u}) + 2[(\xi_j - \mathbf{u}) \otimes (\xi_j - \mathbf{u})] \cdot \mathbf{u} + \mathbf{u} \xi_j^2 + \mathbf{u}^2 (\xi_j - \mathbf{u})$$

folgt unter Beachtung von (2.5), (2.6), (2.8), (2.11) und (2.14):

$$(7.5) \quad q_1 = -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot (q_{\mathbf{K}} - \mathbf{u} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{K}} + \mathbf{u} \epsilon_{\mathbf{K}}).$$

Setzen wir (4.8) in (7.3) ein und beachten (3.2), so erhalten wir

$$(7.6) \quad q_2 = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \{ \langle V_{jk}(r_{jk}) \xi_j \cdot \nabla_{\mathbf{x}_j} W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle + \langle V_{jk}(r_{jk}) \xi_k \cdot \nabla_{\mathbf{x}_k} W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle \}.$$

Nach der Produktregel ist

$$V_{jk}(r_{jk}) \nabla_{\mathbf{x}_j} W = \nabla_{\mathbf{x}_j} [V_{jk}(r_{jk}) W] - \nabla_{\mathbf{x}_j} V_{jk}(r_{jk}) W.$$

Setzt man dies in das erste Glied der rechten Seite von (7.6) ein und formt das zweite Glied nach der Formel (3.1) um, so ergibt sich

$$(7.7) \quad q_2 = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \{ -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \langle \xi_j V_{jk}(r_{jk}) W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle \\ + \langle \xi_j \cdot \nabla_{\mathbf{x}_j} V_{jk}(r_{jk}) W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle + \langle \xi_k \cdot \nabla_{\mathbf{x}_k} V_{jk}(r_{jk}) W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle \}.$$

Die Formel (3.1), angewandt auf (7.4), liefert

$$(7.8) \quad q_3 = - \sum_j \langle \xi_j \cdot \nabla_{\mathbf{x}_j} U W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle = - \sum_{j \neq k} \langle \xi_j \cdot \nabla_{\mathbf{x}_j} V_{jk}(r_{jk}) W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle,$$

wobei (1.4) eingesetzt worden ist. Durch Addition von (7.7) und (7.8) und Einsetzen von (1.2) erhalten wir

$$(7.9) \quad q_2 + q_3 = -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{q}_T^* - q_0,$$

wo $\mathbf{q}_T^*$ durch (4.11) gegeben ist und wo

$$q_0 = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \left\langle V'_{jk}(r_{jk}) \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k}{r_{jk}} \cdot (\xi_j + \xi_k) W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \right\rangle.$$

Wegen (1.6) läßt sich q_0 in der Form

$$q_0 = \int_{\mathbf{y}} \left\{ \frac{\mathbf{x} - \mathbf{y}}{r} \cdot \sum_{j \neq k} V'_{jk}(r) \right. \\ \left. \cdot \left\langle \frac{\xi_j + \xi_k}{2} W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x}, \quad \mathbf{x}_k = \mathbf{y} \right\rangle \right\} d\mathbf{y}, \quad r = |\mathbf{x} - \mathbf{y}|$$

schreiben. Ebenso wie für (6.5) sieht man auch hier leicht, daß die Bedingungen **A**, **B**, **C** von §9 für den Integranden erfüllt sind. Daher folgt nach Hilfssatz I, (9.2), daß

$$q_0 = -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{q}_V^*$$

gilt, wobei $\mathbf{q}_V^*$ durch (4.14) gegeben ist. Setzen wir dies in (7.9) ein, so folgt mit (7.5), (7.1), (4.11) und (4.14)

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \{ \mathbf{q}_K - \mathbf{u} \cdot \mathbf{S}_K + \mathbf{u} \epsilon_K + \mathbf{q}_T^* + \mathbf{q}_V^* \} \\ = -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \{ \mathbf{q}_K + \mathbf{q}_T + \mathbf{q}_V - \mathbf{u} \cdot (\mathbf{S}_K + \mathbf{S}_V) + \mathbf{u}(\epsilon_K + \epsilon_V) \},$$

also in der Tat die Energiegleichung (2.4).

8. Äussere Kräfte. Sind die äusseren Kräfte $\mathbf{k}_j$ verschieden von Null und ist (1.5) erfüllt, so ergibt sich die folgende Sachlage:

a. Die *Kontinuitätsgleichung* (2.2) gilt unverändert weiter.

b. Mit

$$(8.1) \quad \mathbf{f} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) = \sum_j \langle \mathbf{k}_j W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle$$

geht die *Bewegungsgleichung* (2.3) in

$$(8.2) \quad \rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u} \right) = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{f}$$

über. Gemäß (4.2) ist dabei $\mathbf{f}(\mathbf{x}, t)$ der Erwartungswert der Dichte der äusseren Kräfte.

c. Mit

$$(8.3) \quad A = A(\mathbf{x}, t) = \sum_j \langle \xi_j \cdot \mathbf{k}_j W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle$$

geht die *Energiegleichung* (2.4) in

$$(8.4) \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{S} \cdot \mathbf{u} + \epsilon \mathbf{u}) = A$$

über. Gemäß (4.2) ist dabei $A(\mathbf{x}, t)$ der Erwartungswert der pro Volumen und Zeiteinheit von den äusseren Kräften geleisteten Arbeit.

Zum Beweise von **a** beachten wir, daß man die Ausgangsgleichung (2.1) dadurch erhält, daß man auf der rechten Seite von (2.1a) das Glied

$$- \sum_{l=1}^N \frac{1}{m_l} \mathbf{k}_l \cdot \nabla_{\xi_l} W$$

hinzufügt. Nach den Ausführungen von §6 kommt infolgedessen auf der rechten Seite von (2.2) das Glied

$$- \sum_j \sum_l \frac{m_j}{m_l} \langle \mathbf{k}_l \cdot \nabla_{\xi_l} W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle$$

hinzu. Formen wir es mit Hilfe von (3.1) um, so erhalten wir

$$\sum_j m_j \left\langle \left(\sum_l \frac{1}{m_l} \nabla_{\xi_l} \cdot \mathbf{k}_l \right) W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \right\rangle.$$

Dies verschwindet aber wegen (1.5), womit die Behauptung **a** bewiesen ist. Durch eine völlig analoge Rechnung beweist man auch die Behauptungen **b** und **c**.

Aus (8.1) und (8.3) ist zu ersehen, daß die Form der Funktionen $\mathbf{f}(\mathbf{x}, t)$ und $A(\mathbf{x}, t)$ nicht nur von den äusseren Kräften $\mathbf{k}_j$, sondern auch von W —also vom

jeweiligen mikroskopischen Zustand des Systems—abhängt. In gewissen Fällen genügt jedoch die Kenntnis bestimmter makroskopischer Mittelwerte über W zur Bestimmung von $\mathbf{f}$ und A . Wir behandeln zwei solcher Fälle: **A)** *Elektrische und Gravitationsfelder*. Rühren die äußeren Kräfte von einem elektrischen Feld der Feldstärke $\mathbf{e}(\mathbf{x}, t)$ her, so gilt

$$(8.5) \quad \mathbf{k}_j(\mathbf{x}, \xi, t) = e_j \mathbf{e}(\mathbf{x}, t),$$

wo e_j die Ladung des Teilchens (j) ist. Für die Erwartungswerte der Ladungsdichte λ und der elektrischen Stromdichte $\mathbf{i}$ erhalten wir gemäß (4.2)

$$(8.6) \quad \lambda = \lambda(\mathbf{x}, t) = \sum_j e_j \langle W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle,$$

$$(8.7) \quad \mathbf{i} = \mathbf{i}(\mathbf{x}, t) = \sum_j e_j \langle \xi_j W \mid \mathbf{x}_j = \mathbf{x} \rangle.$$

Mit (8.5)–(8.7) ergibt sich aus (8.1) und (8.3):

$$(8.8) \quad \mathbf{f} = \lambda \mathbf{e}, \quad A = \mathbf{i} \cdot \mathbf{e}.$$

Für den Fall eines Gravitationsfeldes $\mathbf{g}(\mathbf{x}, t)$ haben wir $e_j = m_j$ zu setzen und erhalten wegen (2.5) und (2.6):

$$(8.9) \quad \mathbf{f} = \rho \mathbf{g}, \quad A = \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{g}.$$

B) Magnetisches Feld. In diesem Falle ist

$$(8.10) \quad \mathbf{k}_j(\mathbf{x}, \xi, t) = e_j \xi \times \mathbf{b}(\mathbf{x}, t)$$

wo $\mathbf{b}$ die magnetische Feldstärke bedeutet. Wegen

$$\nabla \xi \cdot \mathbf{k}_j(\mathbf{x}, \xi, t) = e_j (\operatorname{rot}_\xi \xi) \cdot \mathbf{b} = 0$$

ist die Bedingung (1.5) erfüllt. Für beschränktes $\mathbf{b}(\mathbf{x}, t)$ genügen die $\mathbf{k}_j$ auch der Regularitätsvoraussetzung **C** von §3. Setzen wir (8.10) in (8.1) und (8.3) ein und beachten (8.7), so erhalten wir

$$(8.11) \quad \mathbf{f} = \mathbf{b} \times \mathbf{i}, \quad A = 0.$$

9. Zwei Hilfssätze. Es sei $f(\mathbf{v}, \mathbf{w})$ eine skalare, Vektor- oder Tensorfunktion der beiden vektoriellen Variablen $\mathbf{v}$ und $\mathbf{w}$, die den folgenden Bedingungen genügt:

A) $f(\mathbf{v}, \mathbf{w})$ sei für alle $\mathbf{v}$ und $\mathbf{w}$ definiert und stetig differenzierbar.

B) Es existiere ein $\delta > 0$ so, daß die Funktion

$$g(\mathbf{v}, \mathbf{w}) = f(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \mid \mathbf{v} \mid^{3+\delta} \mid \mathbf{w} \mid^{3+\delta}$$

nebst ihren Ableitungen beschränkt ist.

C) Es gelte die Funktionalgleichung

$$(9.1) \quad f(\mathbf{v}, \mathbf{w}) = -f(\mathbf{w}, \mathbf{v}).$$

Unter diesen Voraussetzungen gelten die folgenden beiden Hilfssätze:

Hilfssatz I.

$$(9.2) \quad \int_{\mathbf{y}} f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \, d\mathbf{y} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \int_{\mathbf{z}} \{\mathbf{z} \otimes \int_{\alpha=0}^1 f(\mathbf{x} + \alpha\mathbf{z}, \mathbf{x} - (1 - \alpha)\mathbf{z}) \, d\alpha\} \, d\mathbf{z}.$$

Beweis: Die Bedingungen **A** und **B** sichern die absolute Konvergenz der im folgenden auftretenden uneigentlichen Integrale sowie die Gültigkeit der vorzunehmenden Vertauschungen von Integrationsreihenfolgen usw. Nach (9.1) haben wir

$$\int_{\mathbf{y}} f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \, d\mathbf{y} = -\int_{\mathbf{y}} f(\mathbf{y}, \mathbf{x}) \, d\mathbf{y}.$$

Führen wir als neue Integrationsvariable im linken Integral $\mathbf{z} = \mathbf{x} - \mathbf{y}$ und im rechten Integral $\mathbf{z} = \mathbf{y} - \mathbf{x}$ ein, so erhalten wir

$$(9.3) \quad \begin{aligned} \int_{\mathbf{y}} f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \, d\mathbf{y} &= \int_{\mathbf{z}} f(\mathbf{x}, \mathbf{x} - \mathbf{z}) \, d\mathbf{z} = -\int_{\mathbf{z}} f(\mathbf{x} + \mathbf{z}, \mathbf{x}) \, d\mathbf{z} \\ &= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{z}} [f(\mathbf{x}, \mathbf{x} - \mathbf{z}) - f(\mathbf{x} + \mathbf{z}, \mathbf{x})] \, d\mathbf{z}. \end{aligned}$$

Nach der Kettenregel ergibt sich

$$\nabla_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x} + \alpha\mathbf{z}, \mathbf{x} - (1 - \alpha)\mathbf{z}) = \nabla_{\mathbf{v}} f + \nabla_{\mathbf{w}} f$$

und

$$\frac{d}{d\alpha} f(\mathbf{x} + \alpha\mathbf{z}, \mathbf{x} - (1 - \alpha)\mathbf{z}) = \mathbf{z} \cdot (\nabla_{\mathbf{v}} f + \nabla_{\mathbf{w}} f),$$

wo auf den rechten Seiten für die Argumente von $\nabla_{\mathbf{v}} f$ und $\nabla_{\mathbf{w}} f$ wieder $\mathbf{v} = \mathbf{x} + \alpha\mathbf{z}$ und $\mathbf{w} = \mathbf{x} - (1 - \alpha)\mathbf{z}$ einzusetzen ist. Daher haben wir

$$\mathbf{z} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x} + \alpha\mathbf{z}, \mathbf{x} - (1 - \alpha)\mathbf{z}) = \frac{d}{d\alpha} f(\mathbf{x} + \alpha\mathbf{z}, \mathbf{x} - (1 - \alpha)\mathbf{z}).$$

Integration dieser Gleichung bezüglich α von $\alpha = 0$ bis $\alpha = 1$ liefert

$$\mathbf{z} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \int_{\alpha=0}^1 f(\mathbf{x} + \alpha\mathbf{z}, \mathbf{x} - (1 - \alpha)\mathbf{z}) \, d\alpha = f(\mathbf{x} + \mathbf{z}, \mathbf{x}) - f(\mathbf{x}, \mathbf{x} - \mathbf{z}).$$

Setzen wir dies in (9.3) ein, so ergibt sich (9.2). Q.E.D.

Hilfssatz II. Es sei $\mathcal{G}$ ein beliebiges Gebiet des Raumes mit stückweise glatter

Randfläche $\mathfrak{F}$. Es bezeichne $\mathfrak{A}$ das Äußere von $\mathfrak{g}$ und $\mathbf{n}_x$ den nach außen gerichteten Normalen-Einheitsvektor im Punkte $\mathbf{x}$ von $\mathfrak{F}$ (siehe Abb. 1). Dann gilt

$$(9.4) \quad \int_{\mathbf{v} \in \mathfrak{g}} \int_{\mathbf{w} \in \mathfrak{A}} f(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \, d\mathbf{w} \, d\mathbf{v} = -\frac{1}{2} \int_{\mathfrak{F}} \int_{\mathbf{z}} \int_{\alpha=0}^1 f(\mathbf{x} + \alpha \mathbf{z}, \mathbf{x} - (1 - \alpha) \mathbf{z}) (\mathbf{z} \cdot \mathbf{n}_x) \, d\alpha \, d\mathbf{z} \, d\mathfrak{F}_x.$$

Beweis: Zunächst sieht man sofort, daß wegen der Antisymmetrie (9.1) von $f(\mathbf{v}, \mathbf{w})$

$$\int_{\mathbf{v} \in \mathfrak{g}} \int_{\mathbf{w} \in \mathfrak{g}} f(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \, d\mathbf{v} \, d\mathbf{w} = 0$$

gilt. Daher haben wir

$$(9.5) \quad \int_{\mathbf{v} \in \mathfrak{g}} \int_{\mathbf{w} \in \mathfrak{A}} f(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \, d\mathbf{v} \, d\mathbf{w} = \int_{\mathbf{v} \in \mathfrak{g}} \int_{\mathbf{w}} f(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \, d\mathbf{w} \, d\mathbf{v}.$$

Nach Hilfssatz I gilt nun

$$(9.6) \quad \int_{\mathbf{w}} f(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \, d\mathbf{w} = \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{v}),$$

mit

$$(9.7) \quad \mathbf{g}(\mathbf{v}) = -\frac{1}{2} \int_{\mathbf{z}} \left\{ \mathbf{z} \otimes \int_{\alpha=0}^1 f(\mathbf{v} + \alpha \mathbf{z}, \mathbf{v} - (1 - \alpha) \mathbf{z}) \, d\alpha \right\} d\mathbf{z}.$$

Aus dem Gaußschen Satz folgt

$$\int_{\mathbf{v} \in \mathfrak{g}} \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{v}) \, d\mathbf{v} = \int_{\mathfrak{F}} \mathbf{g}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{n}_x \, d\mathfrak{F}_x.$$

Daraus und aus (9.5)–(9.7) ergibt sich die behauptete Beziehung (9.4). Q.E.D.

LITERATURHINWEISE

- [1] IRVING und KIRDWOOD, The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics. *Journ. of Chem. Phys.*, v. **18**, pp. 817–829 (1950).
- [2] L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, Paris 1950.