

Thermodynamische Betrachtung einer gesättigten Mischung

Vom Fachbereich Mechanik der
Technischen Hochschule Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
genehmigte DISSERTATION

von
Dipl.-Phys. Georg Bauer
aus Brühl

Referent: Prof. K. Hutter, Ph. D. (Cornell University)
Korreferent: Prof. Dr. H.-D. Alber
Tag der Einreichung: 15. Mai 1997
Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1997

Darmstadt 1997
D 17

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden mit Hilfe der Mischungstheorie Bilanzgleichungen und Konstitutiv-Gleichungen aufgestellt, die das dynamische Verhalten von Mischungen mehrerer viskoser, wärmeleitender Fluide beschreiben. Die betrachteten Mischungen sind gesättigt, es existieren also keine Leerstellen innerhalb der Mischung. Phasenübergänge zwischen den Komponenten der Mischung sind zugelassen. Es wird vorausgesetzt, daß die Komponenten als reine Stoffe in guter Näherung eine konstante, wahre Dichte besitzen, so daß in der Mischung der jeweilige Volumenanteil statt der partiellen Dichte die Rolle der freien Variable übernimmt. Der Sättigung wird Rechnung getragen, indem ein Volumenanteil aus dem Gleichungssystem eliminiert wird. Zur Einschränkung der Konstitutiv-Zusammenhänge wird der zweite Hauptsatz der Thermodynamik verwendet, der in Gestalt einer Ungleichung für die Entropie-Produktion mit den Bilanzgleichungen für Volumenanteile und Impulse der Mischungs-Komponenten sowie für die Energie der Mischung verknüpft wird. Die Auswertung folgt hier im wesentlichen dem Vorgehen von Müller und Liu [57], bei dem nach Art eines Lagrange-Verfahrens die Bilanzgleichungen als Nebenbedingungen der Entropie-Ungleichung aufgefaßt werden. Besonderes Gewicht liegt auf der Frage nach dem Einfluß der zugrundegelegten Materialklasse auf die abzuleitenden Ergebnisse und auf die Anwendbarkeit des Satzes von Liu [55] bzw. des Satzes von Cauchy & Kovalevskaya [52].

Abstract

This thesis is concerned with the formulation of balance and constitutive equations to be applied to a mixture of viscous, heat conducting fluids. The mixture is saturated, that is, no voids are allowed to exist inside the mixture body. Possible phase changes between the mixture components are also taken into account. All components are supposed to have a constant true density, so that volume fractions can be used as variables instead of mass densities. The saturation constraint is incorporated into the system of equations by elimination of one volume fraction. To find restrictions on the constitutive equations an inequality for the production of entropy – representing the second law of thermodynamics – is used. The combination of the balance equations for volume fractions, momentum and energy with the entropy inequality is carried out according to Müller and Liu [57] treating the balance equations as restrictions on the entropy inequality in analogy to the Lagrange method of calculus. A special issue of this examination is the question, how the choice of constitutive variables affects the derived results and the applicability of Liu's theorem [55] and the theorem of Cauchy & Kovalevskaya [52].

Danksagung

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Professor Kolumban Hutter. Durch seine Unterstützung wurde diese Arbeit möglich, auch für die gründliche und kritische Durchsicht des Manuskripts bin ich ihm dankbar.

Herrn Professor Alber vom Fachbereich Mathematik der T.H. Darmstadt danke ich für das freundliche Interesse für diese Arbeit und die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe III des Instituts für Mechanik der T.H. Darmstadt für das angenehme Arbeitsklima und den fachlichen Gedankenaustausch. Besonders denke ich hier an die Herren Dr. Nico Gray, Dr. Ralf Greve, Dipl.-Phys. Andreas Müller, Dr. Bob Svendsen (inzwischen bei der BAM in Berlin) Dipl.-Ing. Lutz Weber, Dipl.-Phys. Magnus Weis, sowie Frau Dipl.-Oz. Imke Hansen (inzwischen wieder an der Universität Bremen).

Im Fachbereich Mathematik danke ich den Herren Dr. Andreas Görg, Dr. Krzysztof Chelminski und Dipl.-Math. Stefan Ebenfeld für Unterstützung und Beratung.

Während der ersten Phase dieser Arbeit wurde ich durch das Förderprogramm des Landes Hessen zur Unterstützung von Nachwuchswissenschaftlern finanziert. Für die freundliche Betreuung durch Frau Schaffner-Wadel in dieser Zeit bedanke ich mich.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Motivation der Arbeit	1
Thermodynamische Sicht des Problems	3
Mathematische Sicht des Problems	5
Gliederung der Arbeit	6
1 Die kontinuumsmechanischen Bilanzgleichungen	9
1.1 Die Bilanzgleichungen der Konstituenten	10
1.1.1 Die Massenbilanzen	11
1.1.2 Die Impulsbilanzen	13
1.1.3 Die Drehimpulsbilanzen	14
1.1.4 Die Energiebilanzen	15
1.2 Die Bilanzen für die Mischung als Ganzes	15
1.2.1 Die Massenbilanz der Mischung	17
1.2.2 Die Impulsbilanz der Mischung	17
1.2.3 Die Drehimpulsbilanz der Mischung	17
1.2.4 Die Energiebilanz der Mischung	18
1.3 Der verwendete Satz von Gleichungen und Variablen	20
2 Die Entropie-Ungleichung	23
2.1 Der Begriff der Entropie	23
2.2 Formulierung der Entropie-Ungleichung	25
2.2.1 Die Bilanzgleichungen als Nebenbedingungen	27
2.2.2 Wahl der Materialklasse	29
2.2.3 Explizite Form der Ungleichung	30
3 Auswertung der Ungleichung nach Müller und Liu	33
3.1 Der Satz von Liu	34
3.1.1 Explizite Form der erhaltenen Gleichungen	35
3.2 Folgerungen für die Entropie	40
3.3 Folgerungen für den Entropiefluß	41
3.4 Der Einfluß der Materialklasse	42
4 Integrierbarkeitsbedingungen thermodynamischer Potentiale	45

4.1	Was bedeutet “Integrabilität” ?	45
4.2	Forderungen an das “Normalenfeld”	47
4.2.1	Der Satz von Poincaré	48
4.2.2	Bedingung von Frobenius	48
4.3	Die Unbestimmtheit integrierender Faktoren	50
4.4	Das Differential der Entropie	54
5	Weitere Bestimmung der Multiplikatoren	59
5.1	Betrachtung konstanter Multiplikatoren	59
5.1.1	Charakteristische Konstanten	60
5.2	Betrachtung der Additivität	61
5.3	Notwendige weitere Annahmen	64
6	Untersuchung der anderen unbestimmten Größen	71
6.1	Die Restungleichung der Entropie	71
6.2	Das thermodynamische Gleichgewicht	76
6.2.1	Der Extra-Entropiefluß k	76
6.2.2	Die Gleichgewichtsbedingungen	78
6.3	Erweiterung für Nichtgleichgewichtszustände	85
7	Betrachtung der zu lösenden Feldgleichungen	89
7.1	Zusammenfassung der Gleichungen	90
7.2	Charakter des Problems – Normalform	92
7.3	Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen	99
7.3.1	Der Satz von Cauchy und Kovalevskaya	100
7.4	Die Rolle der Sättigung	109
7.5	Allgemeine Bemerkungen zur Lösbarkeit	110
	Zusammenfassung und Ausblick	113
	Literaturverzeichnis	117
	Index	123

Einleitung

Motivation der Arbeit

In dieser Arbeit geht es darum, einige Grundlagen für die Anwendung der Mischungstheorie auf eine gesättigte Mischung von mehreren Konstituenten zu klären. Das Fernziel der Betrachtung ist es, die Modellierung des dynamischen Verhaltens großer, verschmutzter Eismassen zu ermöglichen. Diese Eismassen können alpine Gletscher sein, in diesem Fall handelt es sich meist um eine Mischung von Eis und vergleichsweise großen Anteilen von Gesteinsmehl, kleineren und größeren Steinbrocken und auch Wasser; einige Gletscher der Alpen befinden sich fast vollständig auf der jeweiligen lokalen Schmelztemperatur und können so eine große Menge Wasser enthalten. Bei den zu modellierenden Eismassen kann es sich aber auch um wesentlich größere Gebilde wie zum Beispiel das Eisschild von Grönland oder das der Westantarktis handeln. In diesen Inland-Eisschilden liegen die Temperaturen im allgemeinen deutlich unterhalb des Gefrierpunkts, allerdings deuten neuere Ergebnisse (zum Beispiel Blatter & Hutter [8], Huybrechts [46], Calov [12], Funk et al. [23], Greve [28], Greve & Hutter [30]) darauf hin, daß es sehr wohl möglich ist, daß sich am Boden solcher Eisschilde als Ergebnis von Reibung und damit verbundener Energie-Dissipation dünne Bereiche bilden, in denen das Eis die lokale Schmelztemperatur erreicht (*temperiert* ist) und einen gewissen Wasser-Anteil besitzt. Ein solcher Wasser-Anteil bestimmt ganz wesentlich das Materialverhalten, indem er die Viskosität stark senkt und quasi für eine “Gleitschicht” am Boden des Eises sorgt. Daher ist es zum Beispiel für die Beantwortung der Frage nach der Stabilität von Inland-Eisschilden durchaus von Bedeutung, eine solche Mischung von Eis und Wasser korrekt mit Formeln zur theoretischen Beschreibung bzw. zur numerischen Modellierung zu erfassen. Einer analytischen Lösung sind die realen Fragestellungen beim Modellieren von Eisschilden oder Gletschern ganz allgemein aufgrund der Komplexität der Geometrie, der Rand- und Anfangsbedingungen sowie der zu lösenden Differentialgleichungen meist nicht zugänglich, auch wenn für einige wenige, stark vereinfachte Beispiel-Probleme – siehe z.B. Gudmundsson [32] oder Hutter et al. [44], Greve [28, 29], Wu [75], Wu et al. [76], Svendsen et al. [73] – solche Lösungen angegeben werden konnten. Neben Wasser ist in Eisschilden oft auch eine gewisse Menge Gesteins-Staub eingelagert, der ebenfalls einen Einfluß auf das Fließverhalten hat und daher bei der Modellierung berücksichtigt werden sollte. Die Herkunft dieses Staubs, der im folgenden teilweise vereinfachend als “Sediment” bezeichnet wird, kann

atmosphärischer Natur sein, oder es kann sich um das schon erwähnte Gesteinsmehl handeln, das an der Gletschersohle als Abrieb des darunterliegenden Fels-Bettes entsteht. Im ersten Fall befindet sich der Staub in bestimmten Schichten der Eismasse, die den Zeiten der atmosphärischen Verschmutzung entsprechen; diese verschmutzten Schichten können von vergleichsweise reinen Nachbarschichten ober- wie unterhalb begleitet sein. Im zweiten Fall dagegen ist das Eis von der Basis her verunreinigt, und diese Verunreinigung nimmt im Regelfall nach oben monoton ab, wobei es zu einem scharfen Abfall des Sedimentgehalts in einer bestimmten Höhe über der Sohle kommen kann (siehe hierzu auch Wu [75]).

Damit liegt in Gletschern und Eisschilden also im allgemeinen kein reiner Stoff vor, sondern es handelt sich um eine Mischung, die im wesentlichen aus den drei Komponenten Eis, Wasser und Sediment besteht, wobei zwischen den Komponenten Eis und Wasser ein Phasenübergang möglich ist, was die Behandlung weiter erschwert. Bemerkt werden muß allerdings, daß es zum einen sicher nicht in jedem Fall notwendig ist, ein Eisschild oder einen Gletscher als eine solche Mischung zu behandeln, und daß es zum anderen in manchen Fällen wiederum nicht ausreichend sein dürfte, eine Mischung nur der drei genannten Komponenten zu betrachten. Das Konzept der Drei-Komponenten-Mischung sollte es aber ermöglichen, einige Phänomene zu erklären, die sich mit einer reinen Kalt-Eis-Theorie bisher nicht verstehen lassen (etwa die sogenannten *Heinrich events*, siehe Greve & MacAyeal [31]).

Die Anwendung der Mischungstheorie in der Glaziologie blickt noch auf keine lange Geschichte zurück. Während die Theorie für reines, kaltes Eis vergleichsweise ausgereift ist (zum Überblick siehe Paterson [64] oder Hutter [39]), entstanden *polytherme* Formulierungen, welche die Tatsache berücksichtigen, daß Abschnitte der Eismassen temperiert sein können, erst in den letzten beiden Jahrzehnten. Zu den ersten diesbezüglichen Arbeiten zählen Robin [66], Fowler & Larson [21], Hutter [37] oder auch Fowler [20]. Seither wird die Theorie polythermen Eises kontinuierlich ausgebaut, zu erwähnen sind hier wiederum Hutter & Engelhardt [43], Blatter & Hutter [8], Hutter et al. [42], Hutter & Vulliet [45], Hutter [40], Greve [28] und Greve & Hutter [30]. Auch die numerische Implementation der entsprechenden Gleichungen für polythermes Eis wurde erst in den letzten Jahren mit Erfolg unternommen. Diese Programme basieren vornehmlich auf den Arbeiten von Blatter [7], Blatter & Hutter [8], Funk et al. [23] oder Greve [28].

Noch neueren Datums ist der Ansatz, bei der Modellbildung und der numerischen Auswertung auch eine Verschmutzung des Eises mit Sediment explizit zu berücksichtigen (bisher wurde bestenfalls ein globaler Faktor, der sogenannte *Enhancement*-Faktor im Fließgesetz verwendet, um unterschiedlicher Deformierbarkeit des Eises Rechnung zu tragen). Hier existieren zwar Arbeiten, in denen für alle Komponenten der Mischung je eine eigene Impulsbilanz aufgestellt wird (siehe u.a. Hutter et al. [44], Svendsen et al. [73] oder Wu [75]), jedoch wurde die Theorie noch nicht in ein numerisches Modell eingearbeitet, das die Dynamik eines Eisschildes dreidimensional auflösen könnte.

All den bislang genannten Arbeiten ist gemein, daß die Behandlung der "Fremdkörper" im Eis bei der numerischen Umsetzung der Modellgleichungen – so diese überhaupt er-

folgt – mit starken Vereinfachungen durchgeführt wird, indem beispielsweise für die fremde Phase keine eigene Impulsbilanz angesetzt wird, sondern für den beigemischten Stoff eine rein diffusive Bewegung vorausgesetzt wird (so bei Greve [28]), oder der Sachverhalt anderweitig stark vereinfacht wird; so wird bei Wu [75] eine vereinfachte Geometrie vorausgesetzt, und die konstitutiven Zusammenhänge werden – in zumindest bislang üblicher Art und Weise – grob vereinfacht. Eine vollständig durchgeführte Mischungstheorie für eine Drei-Komponenten-Mischung von Eis, Wasser und Sediment, welche ohne weiteres die numerische Implementation erlaubt, gibt es noch nicht. Dies ist der Punkt, an dem die vorliegende Arbeit ansetzt.

Es wird hier der Versuch unternommen, zu den Grundlagen einer vollständigen und thermodynamisch konsistenten Mischungstheorie beizutragen, mit deren Hilfe die Modellierung von “verschmutztem Eis” im weitesten Sinne unternommen werden kann. Dabei geht die Betrachtung nicht von den bereits existierenden Modellen für kaltes und polythermes Eis aus, sondern setzt von neuem bei den fundamentalen Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie sowie einer Ungleichung für die Entropie an. Dies geschieht zum einen, da eine solcherart entwickelte Theorie später auch auf andere Gebiete anwendbar sein sollte¹, und zum anderen, weil sich die in der Mischungstheorie noch offenen Fragen momentan meist grundsätzlich auf einem allgemeineren Niveau befinden. Dem entspricht auch, daß sich diese Arbeit mit einigen Problemen beschäftigt, die eher der physikalischen oder der mathematischen “Grundlagenarbeit” zuzurechnen sind. Was damit gemeint ist, soll im folgenden kurz erläutert werden.

Thermodynamische Sicht des Problems

Einbeziehung der Thermodynamik heißt zum einen, daß es sich um ein Problem handelt, bei dem eine Energiegleichung zu lösen ist, die nicht nur die Umwandlung mechanischer Energieformen, sondern auch die von innerer Energie beinhaltet. Zum anderen ist außer der Energiegleichung, dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, auch der zweite Hauptsatz zu berücksichtigen, der die globale Vernichtung von Entropie verbietet. Die allgemeine zugrundeliegende Theorie ist vergleichsweise alt (siehe Planck [65], Schrödinger [68]). Die Anwendung auf die Mischungstheorie oder speziell auf die Glaziologie steckt jedoch in einigen Punkten noch in ihren Anfängen, insbesondere was die thermodynamische Konsistenz der Betrachtung angeht, obwohl die Grundlagen der Modellierung schon einige Jahre zuvor unter anderem von Hutter (siehe [37, 38]) oder

¹Weitere mögliche Anwendungen der Mischungstheorie auf dem Gebiet der Umweltmechanik sind die Modellierung von Schelfeis oder auch Meereis, beide haben auf ihrer Unterseite Kontakt mit dem Meerwasser und enthalten einen Anteil Wasser und/oder Salz. Darüberhinaus findet die Mischungstheorie auch in ganz anderen Gebieten der Wissenschaft Anwendung, so zum Beispiel im Bauingenieurwesen oder der Hydrogeologie, wobei dann eine Mischung aus Festkörper und Fluid betrachtet wird. Auch für den Fall einer Mischung Gas-Fluid oder Gas-Festkörper sind Anwendungen denkbar (etwa in der Fördertechnik). Allerdings muß betont werden, daß diese Arbeit sich noch mit den Grundlagen der Theorie selbst auseinandersetzt und es bis zur konsequenten Umsetzung in die numerische Modellierung noch ein Stück Weges ist.

auch Fowler & Larson [21] gelegt wurden. Die Verknüpfung der Kontinuumsmechanik mit der Thermodynamik, wie sie in dieser Arbeit untersucht wird, basiert auf den Arbeiten von Müller [60, 61] und Svendsen & Hutter [72], die sich wiederum bei der formalen Auswertung wesentlich auf Liu [55] bzw. Liu & Müller [57] stützen. Dabei wird eine Ungleichung für die Entropie-Produktion verwendet, die nach Art der klassischen Lagrange-Methode zur Bestimmung von Extremwerten unter Nebenbedingungen um die Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie ergänzt wird, indem diese Gleichungen mit je einem *Lagrange-Multiplikator* zur Entropie-Ungleichung dazuaddiert werden. Die so erweiterte Ungleichung wird nach Voraussetzung einer bestimmten Materialklasse umgeformt, wonach der Satz von Liu [55] erlaubt, Schlüsse bezüglich der beteiligten Größen zu ziehen – hierbei wird die Gültigkeit einer zum Satz von Cauchy & Kovalevskaya [15] äquivalenten Aussage vorausgesetzt. Diese Methode der Auswertung des Entropie-Prinzips erlaubt, die konstitutiven Zusammenhänge in einer Weise einzuschränken, die notwendig und hinreichend für die Erfüllung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ist.

Das Verfahren mag jedoch etwas umständlich erscheinen, zumal selbstverständlich schon vor Müller und Liu der zweite Hauptsatz bzw. ein Entropie-Prinzip bei vergleichsweise praktischen Fragestellungen berücksichtigt wurde. So ist es auch in den Ingenieurwissenschaften üblich, die Entropie und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in theoretische Modelle einzubeziehen. Aber dies geschieht meist für einfache Systeme, die sich durch zwei Zustandsvariablen eindeutig beschreiben lassen (siehe zum Beispiel Stephan & Mayinger [70] oder Baehr [4]). In der Physik wird die Entropie ebenfalls meist mit Hilfe von Beispielsystemen eingeführt, denen ein zweidimensionaler Phasenraum zugrunde liegt (siehe Landau & Lifschitz [54], Greiner [27], Feynman [19], Gerthsen [25] oder auch King [50]). In diesem Fall ist jedoch die Problemlage in Bezug auf die Entropie als thermodynamisches Potential stark vereinfacht, da bei der Betrachtung im zwei- oder dreidimensionalen Zustandsraum einige wesentliche Sätze gelten, die in höheren Dimensionen entfallen. Bei der Mischungstheorie ist der Zustandsraum jedoch sicher von höherer Dimension, so daß man bei der Einführung der Entropie nicht ohne weiteres dem Vorgehen bei den genannten klassischen Beispielen folgen kann. In diesem allgemeinen Rahmen soll im Zusammenhang mit der thermodynamischen Formulierung vor allem auch die folgende Frage untersucht werden:

Welchen Einfluß hat die Wahl der zugrundeliegenden Materialklasse auf die aus der Theorie von Müller und Liu abzuleitenden Aussagen bezüglich der Entropie? Welche dieser Aussagen sind "vorurteilsfrei" und welche sind nur Folgerungen entsprechender Annahmen?

Zur Beantwortung dieser thermodynamischen Fragestellungen ist eine genauere Betrachtung der mathematischen Zusammenhänge unumgänglich, die für Potentialfunktionen wie die Entropie gelten. Ein zweiter Ansatzpunkt für eine eher mathematische Betrachtung besteht in der Frage, ob die zugrundegelegten Bilanzgleichungen ein korrekt gestelltes Problem beschreiben, ob also eindeutig bestimmte Lösungen existieren.

Mathematische Sicht des Problems

Aus der Theorie von Müller und Liu [57] folgt unter anderem eine Gibbs-Gleichung für die Entropie einer Mischung, das heißt eine Darstellung für das Differential der Mischungs-Entropie. Interessant ist nun, was aus dieser Gleichung abzulesen ist bezüglich der Abhängigkeit der Entropie von den freien Variablen des Problems, also die Frage, wie die sogenannten *Konstitutiv-Gleichungen* für die Entropie aussehen. Um diese Fragestellung zu beantworten, ist es notwendig, sich mit der Theorie der Differentialformen auseinanderzusetzen (hier geschehen anhand der Bücher von Cartan [13] und Heil [34]), denn eine solche Differentialform bildet auch das Differential der Entropie in der Gibbs-Gleichung. Die von der Theorie der Differentialformen bereitgestellten Sätze über die Integrierbarkeit von Differentialen liefern direkte Aussagen zur Einschränkung der Konstitutiv-Gleichungen für das thermodynamische Potential der Entropie. Leider ist es bei der in dieser Arbeit beispielhaft betrachteten Materialklasse nicht möglich, ähnlich starke Aussagen auch für den Fluß der Entropie abzuleiten, er bleibt deutlich schlechter bestimmt. Daher muß hier zum Teil auf andere Prinzipien oder auch Plausibilitätsbetrachtungen zurückgegriffen bzw. die Betrachtung auf das thermodynamische Gleichgewicht eingeschränkt werden.

Neben dem Gebiet der Differentialformen ist in dieser Arbeit vom mathematischen Standpunkt aus naturgegeben das der partiellen Differentialgleichungen von zentraler Bedeutung. Während man bei gewöhnlichen Differentialgleichungen auf Standardwerke und -Methoden (siehe etwa Kamke [49] Vol. I) zurückgreifen kann, ist die Theorie der partiellen Differentialgleichungen deutlich unvollständiger. Für Gleichungen erster Ordnung ist es noch möglich, allgemeine Methoden wie das Charakteristikenverfahren anzugeben, die einem zu Lösungen verhelfen (siehe etwa bei Kamke [49] Vol. II, Kneschke [51], Matsuda [58], John [47], oder auch Meister [59]). Doch Gleichungen zweiter Ordnung werden in den eben zitierten Werken nur noch anhand einzelner Beispiele besprochen, die im wesentlichen linear oder quasilinear sind. Für nichtlineare Gleichungen höherer Ordnung findet man kein allgemeingültiges Standardwerk mehr, sondern nur noch Sammlungen einzelner Beiträge zu ganz bestimmten Problemen (siehe Ames [2] oder Ball [5], eine gewisse Ausnahme stellt Ames [1] dar, dieses Werk ist etwas allgemeiner gehalten). Dementsprechend ist es bei einem System nichtlinearer partieller Differentialgleichungen wie dem in dieser Arbeit betrachteten nicht trivial, Aussagen über Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen zu machen. Auch im Hinblick auf die Sättigungsbedingung, also die Kombination der Differentialgleichungen mit einer algebraischen Zwangsbedingung, sind jedoch solche Aussagen gesucht. Ein wichtiges Hilfsmittel ist hierbei der Satz von Cauchy & Kovalevskaya (siehe Cooke [15] oder Courant & Hilbert [16]), der allerdings in der üblichen Formulierung nicht auf parabolische Gleichungen anwendbar ist, wie sie hier vorliegen. Es wird daher der Versuch unternommen, den Satz von Cauchy & Kovalevskaya so zu erweitern, daß er auch für parabolische Gleichungen Gültigkeit besitzt.

Gliederung der Arbeit

Im auf diese **Einleitung** folgenden **ersten Kapitel** werden die kontinuumsmechanischen Bilanzgleichungen aufgeführt, die der Modellbildung zugrundeliegen. Die Gleichungen für die Größen der einzelnen Konstituenten sind von klassischer Natur (siehe Becker & Bürger [6] oder Hutter [36]). Die Gleichungen für Mischungsgrößen ergeben sich zwar aus den Konstituentengleichungen (siehe Truesdell [74], Müller [60], Svendsen & Hutter [72]), ihre Interpretation ist allerdings nicht ganz einfach. Insbesondere die bei thermodynamischen Problemen wichtige Energiegleichung wird daher ausführlicher besprochen und eine Methode vorgeschlagen, diese zu verwenden, wenn es in der Mischung zu Phasenübergängen kommt.

Im **zweiten Kapitel** wird der Begriff der Entropie eingeführt und erläutert, nach welchem Prinzip (Liu [55], Liu & Müller [57]) die fundamentale Tatsache, daß die Entropie insgesamt nie abnimmt (der zweite Hauptsatz der Thermodynamik) mit den Modellgleichungen für Masse, Impuls und Energie verknüpft wird. Diese Verknüpfung wird für eine ausgewählte Materialklasse explizit durchgeführt.

Das **dritte Kapitel** beschäftigt sich eingehender mit der Auswertung der im vorhergehenden Kapitel formulierten Entropie-Ungleichung (siehe hierzu auch Müller [60]), sowie insbesondere mit der Frage, welche Rolle die verwendete Materialklasse bei dieser Auswertung spielt.

Im **vierten Kapitel** werden die mathematischen Grundlagen besprochen, die berücksichtigt werden müssen bei der Betrachtung des thermodynamischen Potentials der Entropie. Dies führt zu einer gewissen Neubewertung der Aussagen, die sich aus dem Entropie-Prinzip nach Müller und Liu ergeben, so sind die dort eingeführten *Lagrange-Multiplikatoren* prinzipiell nicht allein aus der Tatsache heraus bestimmbar, daß die Entropie Potentialeigenschaften besitzt.

Daher wird im **fünften Kapitel** untersucht, mit welchen anderen Hilfsmitteln sich die erwähnten Lagrange-Multiplikatoren näher bestimmen lassen, bzw. welche sinnvollen weiteren Annahmen man diesbezüglich machen kann.

Im **sechsten Kapitel** wird die Bestimmung noch unbekannter Größen fortgeführt und auf den Entropiefluß, die Spannungstensoren, den Wärmestrom und die Impulswechselwirkungsterme ausgedehnt. Dabei findet dann eine Einschränkung der Betrachtung auf das thermodynamische Gleichgewicht statt. Ergänzend werden übliche und plausible Möglichkeiten angegeben, die so erhaltenen Ergebnisse wieder zu erweitern, so daß auch Prozesse des Nicht-Gleichgewichts beschrieben werden können.

Das **siebte Kapitel** widmet sich der mathematischen Fragestellung, inwiefern die zugrundegelegten Bilanz- bzw. Feldgleichungen ein korrekt gestelltes Problem bilden, ob sich also eindeutige Lösungen des Gleichungssystems garantieren lassen. Dabei wird der Versuch unternommen, den Satz von Cauchy und Kovalevskaya (siehe Kovalevskaya [52], Courant & Hilbert [16] oder auch Cooke [15]) auf diese Gleichungen anzuwenden. Dies stellt sich als problematischer heraus, als es in früheren Arbeiten ohne nähere Betrachtung angenommen wurde (etwa bei Svendsen & Hutter [72] oder Müller [60]).

Zusammenfassung und Ausblick schließen die Arbeit ab. Hier werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zum besseren Überblick kurz zusammengestellt und die noch offenen Fragen geschildert, die zum Teil erst im Verlauf dieser Arbeit erkennbar wurden.

Kapitel 1

Die kontinuumsmechanischen Bilanzgleichungen

Mischungen zeichnen sich dadurch aus, daß nicht ein einzelnes reines Material vorliegt, sondern daß jeweils mehrere Konstituenten gleichzeitig ein Volumenelement einnehmen. Man stellt sich die verschiedenen Materialien dabei derart verschmiert vor, daß sich tatsächlich an jedem Ort alle gleichzeitig aufhalten. Die Feinst-Struktur, in der sichtbar würde, wie der Raum mit Molekülen der verschiedenen Stoffe besetzt ist, wird nicht aufgelöst. Es findet also gewissermaßen jeweils eine Mittelung über ein kleines, den betrachteten Punkt umgebendes Teilvolumen statt. Dieses Vorgehen kann problematisch sein, wenn wesentliche Eigenschaften der Mischung durch spezielle “mikroskopische” Eigenschaften der Konstituenten bestimmt werden. In einem solchen Fall muß ein Weg gefunden werden, diese Eigenschaften in die kontinuumsmechanische Sicht des Problems zu integrieren; eine Möglichkeit hierfür ist zum Beispiel die Einführung von inneren Variablen. Diese Problemstellung soll jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht interessieren. Es wird vorausgesetzt, daß die einfache kontinuumsmechanische Betrachtung dem Problem angemessen ist.

Für die physikalischen Variablen, die mit den Konstituenten einer Mischung verknüpft sind, gelten jeweils Bilanzgleichungen, die von der Form her denen eines herkömmlichen Ein-Komponenten-Mediums entsprechen. Eine solche Bilanzgleichung hat für die Dichte einer physikalischen Größe ψ die folgende Gestalt

$$\frac{d}{dt} \int_{\omega} \psi(\mathbf{x}, t) \, dv = - \oint_{\partial\omega} \mathbf{\Phi} \cdot \mathbf{n} \, da + \int_{\omega} (\pi(\mathbf{x}, t) + \zeta(\mathbf{x}, t)) \, dv, \quad (1.1)$$

wobei sich die Änderung des Gehalts von ψ im Volumen ω ergibt aus dem Fluß $\mathbf{\Phi}$ der Größe ψ durch die materielle Oberfläche $\partial\omega$ des Volumens (mit dem Normalenvektor \mathbf{n}) sowie der Produktion π und der Zufuhr ζ im Volumen selbst. Unter dem Begriff “Produktion” werden Terme zusammengefaßt, die sich eher als “innere Quellen” verstehen lassen, mit “Zufuhr” dagegen sind solche Quellen von ψ gemeint, die sich eher aus der Umgebung speisen, aber nicht im Fluß $\mathbf{\Phi}$ enthalten sind. Die Unterscheidung

ist aber oft nicht ganz eindeutig. Aus der integralen Form der Bilanzgleichung (1.1) läßt sich in einfach zusammenhängenden Gebieten, in denen die beteiligten Funktionen definiert sind und die ersten Ableitungen von ψ , Φ und \mathbf{v} (der materiellen Geschwindigkeit) existieren und stetig sind, eine lokale Form gewinnen. Die Anwendung des Reynoldsschen Transporttheorems

$$\frac{d}{dt} \int_{\omega} \psi(\mathbf{x}, t) dv = \int_{\omega} \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} dv + \oint_{\partial \omega} \psi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} da, \quad (1.2)$$

das auch eine Bewegung der Oberfläche $\partial \omega$ des Kontrollvolumens ω (mit der Geschwindigkeit \mathbf{v}) berücksichtigt, und des Gaußschen Integralsatzes liefert

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = - \operatorname{div}(\Phi + \psi \mathbf{v}) + \pi(\mathbf{x}, t) + \zeta(\mathbf{x}, t) \quad (1.3)$$

als lokale Bilanzgleichung für die physikalische Größe ψ , da man fordert, daß es bei der Bilanz (1.1) nicht auf die Wahl des Kontrollvolumens ω ankommt¹ und also der Integrand identisch verschwinden muß, wenn dies für das Integral bei beliebigem ω gelten soll. Die Änderung der Größe bilanziert sich mit der Divergenz des diffusiven und des konvektiven Flusses, sowie mit der Produktion und der Zufuhr. Verschwindet der Produktionsterm einer physikalischen Größe prinzipiell, so handelt es sich bei ihr um eine *Erhaltungsgröße* und bei ihrer Bilanz um einen *Erhaltungssatz*. Bei einem Einkomponentenmaterial trifft dies für Masse, Impuls, Drehimpuls und Energie zu. Bei einer Mischung dagegen muß man berücksichtigen, daß ein Austausch dieser Größen zwischen den Konstituenten möglich ist. Daher liegen bei den Gleichungen für die Konstituenten im allgemeinen keine Erhaltungssätze, sondern Bilanzgleichungen mit Austauschtermen vor. Anders sieht es bei den später (Seite 15) aufgestellten Bilanzen für die Gesamtmischung aus, dort gilt wiederum die globale Erhaltung von Masse, Impuls, Drehimpuls und Energie.

1.1 Die Bilanzgleichungen der Konstituenten

Im folgenden wird eine Mischung aus n Konstituenten betrachtet, wobei letztere mit dem Index α bezeichnet werden ($\alpha = 1, \dots, n$). Dabei wird postuliert, daß für die physikalischen Größen jeder Konstituenten jeweils eine Bilanz der Form (1.1) bzw. (1.3) gilt. Unterschiedliche Phasen eines Stoffes (also zum Beispiel Wasser und Eis) werden als verschiedene Konstituenten aufgefaßt, der Phasenübergang (z.B. Schmelzen oder Gefrieren) zwischen ihnen wird demnach als Austauschterm in den beiden Massenbilanzen wiedergegeben, wobei Produktion und Vernichtung so gekoppelt sind, daß die Masse global erhalten bleibt. Die Mischungstheorie, wie sie in dieser Arbeit untersucht wird, ist *nicht-klassisch* in dem Sinne, daß neben den Dichten der Konstituenten der Mischung auch die Volumenanteile der Konstituenten als Variablen auftreten. Prinzipiell

¹Das heißt, die Felder sollen *additiv* sein

bedeutet dies eine Erschwernis bei der gewünschten Formulierung eines gutgestellten Problems; allerdings werden die meisten Schwierigkeiten hier gleich wieder aus dem Weg geräumt durch die Annahme konstanter wahrer partieller² Dichten der Konstituenten. Dies eliminiert die gleiche Anzahl freier Variablen, die durch die Betrachtung der Volumenanteile zusätzlich geschaffen wird.

1.1.1 Die Massenbilanzen

In den partiellen Massenbilanzen entfallen die Zufuhrterme ζ_α^ρ sowie die diffusiven Flüsse Φ_α^ρ , eine Produktion π_α^ρ dagegen kann stattfinden, da zwischen den verschiedenen Phasen eines Stoffes ein Übergang möglich sein soll. Setzt man in (1.3) für die physikalische Größe ψ die partielle Dichte ρ_α an, so erhält man

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = \rho_\alpha c_\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, n), \quad (1.4)$$

wobei \mathbf{v}_α die materielle Geschwindigkeit der Konstituenten α und $\rho_\alpha c_\alpha$ der möglichen Phasenübergängen zuzuschreibende Produktionsterm π_α^ρ ist.

Annahme konstanter wahrer Dichten

Das Fernziel dieser Betrachtung ist die Behandlung einer Mischung von Eis, Wasser und Sediment, wie sie zum Beispiel in den unteren Bereichen von alpinen Gletschern auftritt. Da diese Materialien in recht guter Näherung als dichtebeständig gelten können, soll hier angenommen werden, daß alle Konstituenten der Mischung eine konstante wahre Dichte besitzen. Die eigentliche unabhängige Variable ist also nicht die Massendichte ρ_α , sondern der Volumenanteil ν_α , der die Massendichte mit der wahren Dichte $\hat{\rho}_\alpha$ verknüpft

$$\rho_\alpha = \nu_\alpha \hat{\rho}_\alpha \quad \text{mit} \quad \hat{\rho}_\alpha = \text{konstant} . \quad (1.5)$$

Die Annahme von konstanten $\hat{\rho}_\alpha$ bedeutet, daß die Materialien in Reinform inkompressibel sind; diesen Begriff sollte man hier allerdings vermeiden, da er leicht in die Irre führt. So gilt für eine Mischung, deren Konstituenten allesamt konstante wahre Dichten besitzen, im allgemeinen nicht, daß die Divergenz der Mischungsgeschwindigkeit \mathbf{v} oder die mit dieser Geschwindigkeit gebildete materielle Zeitableitung der Mischungsdichte ρ verschwinden. Dagegen ist die Aussage richtig, daß für eine gesättigte Mischung von Konstituenten mit jeweils konstanter wahrer Dichte das Gesamtvolumen eine Erhaltungsgröße ist, solange man von Phasenübergängen zwischen verschiedenen dichten Konstituenten absieht (siehe hierzu den folgenden Absatz). Setzt man die Annahme (1.5) in die Massenbilanz (1.4) ein, so erhält man eine Bilanz für die Volumenanteile ν_α

²Das Attribut "partiell" wird im folgenden verwendet, wenn von den Größen einer einzelnen Konstituenten die Rede ist.

$$\frac{\partial \nu_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div}(\nu_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = \nu_\alpha c_\alpha =: n_\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, n). \quad (1.6)$$

Letztendlich werden in dieser Arbeit bei der Auswertung der Gleichungen statt der Massenbilanzen (1.4) die Volumenbilanzen (1.6) benutzt.

Sättigung der Mischung

In der betrachteten Mischung soll es neben den zu Beginn angenommenen Konstituenten (zum Beispiel Eis, Wasser und Sediment) weder andere Stoffe noch Hohlräume geben. Anders ausgedrückt ergibt die Summe der Volumenanteile zu jeder Zeit und an jedem Ort im betrachteten Gebiet $\mathcal{G} \subset \mathbb{R}^3$ Eins

$$\sum_{\alpha=1}^n \nu_\alpha(\mathbf{x}, t) = 1 \quad \forall \mathbf{x} \in \mathcal{G}, t \in \mathbb{R}. \quad (1.7)$$

Von n Volumenanteilen sind also nur $(n - 1)$ unabhängige Variablen. Ein ν_α kann ersetzt werden durch $1 - \sum_{\beta \neq \alpha} \nu_\beta$. Dies hat Konsequenzen für zu bildende Ableitungen von Funktionen. Hängt eine Funktion f nur von den Volumenanteilen ν_1, \dots, ν_n ab, so ergibt sich folgender Zusammenhang

$$f(\nu_1, \dots, \nu_n) \implies \tilde{f}(\nu_1, \dots, \nu_{n-1}) \quad (1.8)$$

mit

$$\tilde{f}(\nu_1, \dots, \nu_{n-1}) = f(\nu_1, \dots, \nu_{n-1}, (1 - \sum_{\alpha=1}^{n-1} \nu_\alpha)) , \quad (1.9)$$

wobei willkürlich der letzte Volumenanteil ν_n als abhängige Variable gewählt wurde. Ist zum Beispiel die Zeitableitung von \tilde{f} zu bilden, so erhält man

$$\frac{d\tilde{f}}{dt} = \sum_{\alpha=1}^{n-1} \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \nu_\alpha} \frac{\partial \nu_\alpha}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^{n-1} \left(\frac{\partial f}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial f}{\partial \nu_n} \right) \frac{\partial \nu_\alpha}{\partial t} . \quad (1.10)$$

Das Ergebnis der Auswertung solcherart gebildeter Gleichungen darf natürlich nicht von der Wahl des abhängigen Volumenanteils abhängen. Zu beachten ist auch, daß die Bilanzgleichung für den abhängig gewählten Volumenanteil weiterhin eine unabhängige Gleichung darstellt. Ersetzt man in Gleichung (1.6) (mit $\alpha = n$) ν_n durch $(1 - \sum_{\alpha=1}^{n-1} \nu_\alpha)$, so erhält man eine Gleichung

$$- \left\{ \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \frac{\partial \nu_\beta}{\partial t} \right\} + \left\{ \left(1 - \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \nu_\beta \right) \right\} \operatorname{div} \mathbf{v}_n - \left\{ \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \operatorname{grad} \nu_\beta \right\} \cdot \mathbf{v}_n = n_n , \quad (1.11)$$

die nicht trivial erfüllt ist, wenn die ersten $(n - 1)$ Volumenbilanzen gelten. Versucht man beispielsweise, die Zeitableitungen in (1.11) mittels der Gleichungen (1.6) (mit $\alpha = 1, \dots, (n - 1)$) zu eliminieren, so erhält man

$$\sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \text{grad} \nu_{\alpha}(\mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v}_n) + \sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \nu_{\alpha}(\text{div} \mathbf{v}_{\alpha} - \text{div} \mathbf{v}_n) + \text{div} \mathbf{v}_n = \sum_{\alpha=1}^n n_{\alpha}, \quad (1.12)$$

und eine weitere Reduktion der Gleichung ist hier nicht möglich.³

1.1.2 Die Impulsbilanzen

In den Impulsbilanzen für die Konstituenten ist die physikalische Größe ψ durch $\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}$ gegeben, der (negative Cauchysche-) Spannungstensor $-\mathbf{T}_{\alpha}$ hat die Funktion des diffusiven Flußtermes Φ , die Schwerebeschleunigung \mathbf{g} tritt als Zufuhrterm ζ auf, und die Produktion π wird in der allgemeinen Bilanzgleichung (1.3) wiederum durch einen Austauschterm ersetzt, der hier mit \mathbf{m}_{α} bezeichnet wird. In der Impulsbilanz wie auch später in der Energiebilanz der Konstituenten ist die Annahme, es gäbe sauber definierte, partielle Spannungstensoren \mathbf{T}_{α} nicht ganz unproblematisch. Versucht man analog zu einem einfachen Medium, solche Tensoren anschaulich als Zusammenhang zwischen dem Normalenvektor einer lokalen Schnittebene und der dort angreifenden Kraft zu verstehen, so ergibt sich die Frage, nach welchem Gesichtspunkt man diese Kraft auf die einzelnen Mischungskomponenten aufteilen bzw. wie man eine einzelne Komponente "freischneiden" sollte. Andererseits ist klar, daß ein Material auch als Komponente einer Mischung eine Art "inneren Spannungszustand" besitzt, selbst wenn es unmöglich erscheint, diesen etwa experimentell zu bestimmen. Man kann also \mathbf{T}_{α} als Repräsentation dieses Spannungszustands ansehen, der als Größe selbst zwar nicht "verfügbar" ist, sich jedoch über seine Wirkung in der Impuls- und Energiebilanz äußert. Mit dieser Interpretation und den obigen Bezeichnungen liest sich die allgemeine Bilanz (1.3) als Impulsbilanz der Konstituenten α wie folgt

$$\frac{\partial(\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha})}{\partial t} + \text{div}(\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \otimes \mathbf{v}_{\alpha}) = \text{div} \mathbf{T}_{\alpha} + \rho_{\alpha} \mathbf{g} + \mathbf{m}_{\alpha} \quad (\alpha = 1, \dots, n). \quad (1.13)$$

Bis auf \mathbf{m}_{α} liegt mit (1.13) die herkömmliche Form einer Impulsbilanz vor, wie man sie für ein einfaches Material anschreiben würde.

³ Die Sättigung ist auf diese Weise dafür verantwortlich, daß später in den resultierenden Gleichungen eine unabhängige Gleichung mehr existiert als unabhängige Variablen vorhanden sind (dieses Mißverhältnis wird auch Schließproblem genannt) und ein Lagrange-Parameter zur freien Variable wird (siehe Seite (74)).

1.1.3 Die Drehimpulsbilanzen

Da nicht a priori klar ist, daß der Drehimpuls eine abhängige Größe ist, die nicht gesondert betrachtet werden muß, wird auch hier eine Bilanzgleichung aufgestellt. Der Betrachtung zugrunde liegt die Annahme, daß keine intrinsischen Drallgrößen vorhanden sind und der Drehimpuls als Moment des Impulses aufgefaßt werden kann. Damit ist für den Drehimpuls die physikalische Größe ψ in der allgemeinen Bilanz (1.3) durch $\mathbf{r} \times (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha)$ gegeben, der Fluß Φ über den Rand durch $-\mathbf{r} \times \mathbf{T}_\alpha$ und die Zufuhr von außen durch $\mathbf{r} \times (\rho_\alpha \mathbf{g})$. Eine Produktion im eigentlichen Sinne gibt es nicht, dafür wird allerdings ein Austauschterm \mathbf{M}_α zugelassen, der für die einzelne Konstituierende durchaus die Funktion einer Produktion besitzt

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\mathbf{r} \times \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha)}{\partial t} + \operatorname{div}((\mathbf{r} \times \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) \otimes \mathbf{v}_\alpha) = \\ \operatorname{div}(\mathbf{r} \times \mathbf{T}_\alpha) + \mathbf{r} \times \rho_\alpha \mathbf{g} + \mathbf{M}_\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, n) . \end{aligned} \quad (1.14)$$

Unter Beachtung der richtigen Anwendung des Divergenz-Operators (er wirkt auf die Koordinate, über die in der entsprechenden globalen Bilanz (1.1) integriert wird), erkennt man in (1.14) unter anderem das Kreuzprodukt von \mathbf{r} mit der Impulsbilanz (1.13). Es treten aber noch zusätzliche Terme auf, die die folgende Restgleichung liefern

$$\boldsymbol{\omega}_{(\mathbf{T}_\alpha - \mathbf{T}_\alpha^t)}^{\text{axial}} := T_{\alpha ij} \epsilon_{ijk} \hat{\mathbf{e}}_k = \mathbf{M}_\alpha - \mathbf{r} \times \mathbf{m}_\alpha , \quad (1.15)$$

wobei der Ausdruck auf der linken Seite der axiale Vektor zum antisymmetrischen Anteil von \mathbf{T}_α ist, und \mathbf{T}_α^t die transponierte Form von \mathbf{T}_α bezeichnet. Geht man davon aus, daß keine besonderen Mechanismen existieren, die Drehimpuls von einer Konstituenten zur anderen übertragen, ohne daß dies durch den Impuls-Austauschterm \mathbf{m}_α hervorgerufen wird, so gilt $\mathbf{M}_\alpha = \mathbf{r} \times \mathbf{m}_\alpha$, und die linke Seite in (1.15) muß ebenfalls verschwinden. Dies ist genau dann der Fall, wenn der Partial-Spannungstensor \mathbf{T}_α symmetrisch ist. Da hier kein Material betrachtet wird, das über intrinsischen Spin verfügt und nur "trivialer" Austausch von Drehimpuls via $\mathbf{r} \times \mathbf{m}_\alpha$ möglich sein soll, bleibt von der Drehimpulsbilanz (1.14) also nur

$$\mathbf{T}_\alpha = \mathbf{T}_\alpha^t \quad (\alpha = 1, \dots, n) . \quad (1.16)$$

Unter der erklärten Annahme, daß kein intrinsischer Spin vorhanden sei, ist die Drehimpulsbilanz also äquivalent mit der Symmetrie des Spannungstensors.

1.1.4 Die Energiebilanzen

Die Energiebilanzen der Konstituierenden erhält man, indem man in die allgemeine Bilanzgleichung (1.3) die Summe aus innerer Energie $\rho_\alpha \epsilon_\alpha$ und kinetischer Energie $\rho_\alpha \frac{1}{2} \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha$ als physikalische Größe ψ einträgt; des weiteren wird der allgemeine Flußterm Φ durch den Partialwärmestrom \mathbf{q}_α und den Leistungsfluß $-\mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha$ der Partialspannungen ersetzt, Zufuhr ζ und Produktion π sind durch die Leistung der Schwerebeschleunigung $\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{g}$, die Einstrahlung $\rho_\alpha r_\alpha$ sowie einen Austauschterm e_α gegeben. Mit diesen Ersetzungen liest sich die Bilanz (1.3)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_\alpha \left(\epsilon_\alpha + \frac{1}{2} \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha \right) \right\} = & -\operatorname{div} \left\{ \mathbf{q}_\alpha + \rho_\alpha \left(\epsilon_\alpha + \frac{1}{2} \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha \right) \mathbf{v}_\alpha \right. \\ & \left. - \mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha \right\} + \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{g} + \rho_\alpha r_\alpha + e_\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, n). \end{aligned} \quad (1.17)$$

Allerdings werden die einzelnen Bilanzen (1.17) im folgenden nicht benutzt, da die Annahme getroffen wird, daß alle Konstituenten die gleiche Temperatur⁴ besitzen. Dies hat zur Folge, daß die Austauschterme e_α nicht bestimmt werden müssen, da das Ergebnis eines solchen Austausches – lokale Temperatur-Gleichheit der Konstituenten – vorweg genommen wird. Ob diese Annahme gerechtfertigt ist, zeigt im Einzelfall eine Betrachtung der typischen Zeitskalen für den lokalen Wärmeübergang zwischen den verschiedenen Konstituenten einerseits und für die Diffusionsgeschwindigkeiten andererseits. In den meisten Fällen erfolgt der Wärmeübergang hinreichend schnell, so daß es ausreichend ist, eine Bilanz für die Energie der Mischung als Ganzes aufzustellen. Mit der Annahme lokalen Temperatur-Ausgleichs und weiteren gängigen Konstitutiv-Annahmen für ϵ_α und \mathbf{q}_α ist es möglich, aus dem mittels der (später auf Seite 18 formulierten) Mischungsenergie-Bilanz (1.30) bestimmten Temperaturfeld θ auf die Größen ϵ_α und \mathbf{q}_α der Konstituenten zurückzuschließen.

1.2 Die Bilanzen für die Mischung als Ganzes

Es ist eine plausible Forderung, daß die Eigenschaften einer Mischung sich direkt aus den Eigenschaften ihrer Konstituenten ergeben sollten, wobei allerdings eventuell spezifischen Wechselwirkungen Rechnung getragen werden muß (in diesem Sinne ist die Mischung dann mehr als nur die Summe ihrer Teile). Ebenso ist es plausibel, anzunehmen, daß sich eine Mischung auch als nicht zusammengesetzter Körper beschreiben lassen sollte, wenn man quasi etwas ungenau hinschaut, ohne die verschiedenen Konstituenten aufzulösen. Aus diesen Überlegungen resultiert das Vorgehen, die Bilanzgleichungen der Mischung als ganzes aufzustellen, indem man über die Bilanzgleichungen

⁴Hier meint der Begriff *Temperatur* die empirische und nicht die absolute thermodynamische Temperatur der Mischung. Letztere wird eigentlich erst später (siehe Seite 26 oder 40) über die Gibbs-Gleichung der Entropie eingeführt.

der einzelnen Konstituenten summiert. Welche Größen dann sinnvolle Variablen für die Gesamtmischung bilden, läßt sich teilweise erst aus den aufsummierten Konstituenten-Gleichungen ablesen. Da dieses Aufsummieren hier nicht explizit durchgeführt, sondern direkt das Ergebnis angegeben werden soll, stehen die Definitionen der Mischungsvariablen gleichwohl vor den entsprechenden Bilanzgleichungen

$$\mathbf{u}_\alpha = \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v} , \quad (1.18)$$

$$\rho = \sum_\alpha \rho_\alpha , \quad (1.19)$$

$$\rho \mathbf{v} = \sum_\alpha \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha , \quad (1.20)$$

$$\rho \epsilon = \sum_\alpha \rho_\alpha \epsilon_\alpha + \frac{1}{2} \sum_\alpha \rho_\alpha (\mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{u}_\alpha) , \rho r = \sum_\alpha \rho_\alpha r_\alpha , \quad (1.21)$$

$$\mathbf{q} = \sum_\alpha \left\{ \mathbf{q}_\alpha - \mathbf{T}_\alpha^t \cdot \mathbf{u}_\alpha + \rho_\alpha \left(\epsilon_\alpha + \frac{1}{2} \mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{u}_\alpha \right) \mathbf{u}_\alpha \right\} , \quad (1.22)$$

$$\mathbf{T} = \sum_\alpha \{ \mathbf{T}_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \otimes \mathbf{u}_\alpha \} , \mathbf{D} = \frac{1}{2} (\text{grad} \mathbf{v} + (\text{grad} \mathbf{v})^t) . \quad (1.23)$$

Hier stellen die \mathbf{u}_α Diffusionsgeschwindigkeiten dar, ρ ist die Mischungsdichte, \mathbf{v} die Schwerpunktschwindigkeit (baryzentrische Geschwindigkeit), $\rho \epsilon$ die Dichte der inneren Energie, ρr die Gesamteinstrahlung an Energie, \mathbf{q} der Energiestrom, \mathbf{T} der Spannungstensor und \mathbf{D} der Verzerrungsgeschwindigkeits-Tensor der Mischung. Der Energiestrom \mathbf{q} enthält außer den partiellen Wärmeströmen \mathbf{q}_α auch Anteile, die sich aus der diffusiven Bewegung der Konstituenten ergeben (Leistung der Partialspannungen und konvektiver Transport von innerer und kinetischer Energie); daher ist \mathbf{q} kein Wärmestrom im herkömmlichen Sinne. Der Spannungstensor \mathbf{T} der Mischung ist durch seine Definition symmetrisch, auch wenn die \mathbf{T}_α es nicht sein sollten (siehe Abschnitt 1.2.3). Es bietet sich an, jeweils "innere" Anteile der Variablen zu definieren, die sich ausschließlich aus den Summen der jeweiligen partiellen Größen zusammensetzen

$$\rho \epsilon_I := \sum_\alpha \rho_\alpha \epsilon_\alpha , \quad (1.24)$$

$$\mathbf{q}_I := \sum_\alpha \mathbf{q}_\alpha , \quad (1.25)$$

$$\mathbf{T}_I := \sum_\alpha \mathbf{T}_\alpha . \quad (1.26)$$

Von diesen Größen darf man erwarten, daß sie sich ähnlich verhalten wie die korrespondierenden partiellen Variablen, was für die "diffusiven" Anteile mit Sicherheit nicht gilt. Beim Aufstellen der Gleichungen für die Gesamtmischung wird des weiteren die Tatsache benutzt, daß Masse, Impuls, Drehimpuls und Energie globale Erhaltungsgrößen sind; dies spiegelt sich wider im Verschwinden der Summen über die jeweiligen Austauschsterme. Es gilt also $\sum_\alpha \hat{\rho}_\alpha n_\alpha = 0$, $\sum_\alpha \mathbf{m}_\alpha = \mathbf{0}$, $\sum_\alpha \mathbf{M}_\alpha = \mathbf{0}$ und $\sum_\alpha e_\alpha = 0$.

1.2.1 Die Massenbilanz der Mischung

Die Summe der einfachen Massenbilanzen (1.4) liefert

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (1.27)$$

Die Gesamtmasse bleibt also erhalten, da man auch für die möglichen Phasenübergänge jeweils Massenerhaltung fordert. Summiert man stattdessen die Bilanzgleichungen für die Volumenanteile der Konstituenten (1.6) unter der Annahme konstanter wahrer Dichten, so ist die entsprechende Gleichung nur dann homogen, wenn die möglichen Phasenübergänge ausschließlich zwischen Konstituenten gleicher wahrer Dichte stattfinden. In allen anderen Fällen verändert sich das Mischungsvolumen durch Phasenübergänge. Es gilt also $\sum_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha} n_{\alpha} = 0$ (globale Massenerhaltung), aber im Regelfall nicht $\sum_{\alpha} n_{\alpha} = 0$ (globale Volumenerhaltung).

1.2.2 Die Impulsbilanz der Mischung

Summiert man alle einzelnen Impulsbilanzen (1.13) auf und berücksichtigt die Definitionen (1.18)-(1.23) sowie das Newtonsche Gesetz “actio = reactio” $\sum_{\alpha} \mathbf{m}_{\alpha} = \mathbf{0}$ ⁵, so erhält man

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = \operatorname{div} \mathbf{T} + \rho \mathbf{g} \quad (1.28)$$

als Impulsbilanz der Mischung. Diese Gleichung beschreibt die Bewegung eines Ersatzkörpers, der jeweils lokal die Dichte der Mischung sowie deren Schwerpunkts-geschwindigkeit besitzt. “Schwerpunkts-geschwindigkeit” bedeutet hier, daß die einzelnen Geschwindigkeiten der Konstituenten jeweils lokal gewichtet werden mit ihrer Dichte gemäß (1.20). Es wird also an einem Punkt über die Konstituenten gemittelt und nicht über ein Volumen. Allerdings schwimmt diese Differenzierung im Rahmen der Mischungstheorie notgedrungen etwas, da ja auch der Annahme, alle Konstituenten seien an jedem Ort gleichzeitig in einem gewissen Mischungsverhältnis anzutreffen, eine Art Mittelung über ein (wenn auch vielleicht infinitesimales) Volumen zugrundeliegt.

1.2.3 Die Drehimpulsbilanz der Mischung

Wenn man verlangt, daß die Momenten-Austauschterme \mathbf{M}_{α} der Konstituenten-Bilanzen (1.15) in der Summe über α verschwinden, dann folgt aus (1.15), daß die Summe der

⁵Man könnte die Summe der Impulswechselwirkungen auch jeweils in Paare von “Einzelkräften“ aufspalten, die sich gegenseitig wegheben. Allerdings wären die so entstehenden Einzelkräfte dann nicht notwendig mit den \mathbf{m}_{α} identisch, da letztere im allgemeinen mehrere solcher Einzelkräfte enthalten.

Partialspannungstensoren \mathbf{T}_α symmetrisch ist, da auch die Summe der \mathbf{m}_α verschwindet (getreu Newtons Gesetz “actio = reactio” $\mathbf{m}_n = -\sum_{\alpha=1}^{n-1} \mathbf{m}_\alpha$). Mit der Definition (1.23) ergibt sich so auch die Symmetrie des Mischungs-Spannungstensors

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^t . \quad (1.29)$$

Damit ist die Bilanz für den Drehimpuls der Mischung $\sum_{\alpha=1}^n \mathbf{r} \times (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = \mathbf{r} \times \rho \mathbf{v}$ erfüllt, sofern die Impulsgleichungen (1.13) es sind.

1.2.4 Die Energiebilanz der Mischung

Im Falle der Energiebilanzen (1.17) liefert die Summation über die Konstituenten unter Berücksichtigung der Definitionen (1.18)-(1.23) nach einigen Umformungen

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\epsilon\mathbf{v}) = -\operatorname{div}\mathbf{q} + \operatorname{tr}(\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}) + \rho r , \quad (1.30)$$

wobei davon Gebrauch gemacht wurde, daß die Summe der Energieaustauschtermen e_α verschwinden muß. Solange keine der Konstituenten eine Temperatur $\theta_{\text{crit.}}$ erreicht, bei der ein Phasenübergang stattfindet, dient die Bilanz (1.30) dazu, das Feld θ zu bestimmen.

Energiebilanz und Phasenübergänge

Tritt der Fall ein, daß ein Bestandteil der Mischung einen Phasenübergang erster Ordnung (mit latenter Wärme und einem Sprung in der spezifischen Wärme verbunden) erleidet, so ergibt sich der Wert der Temperatur $\theta = \theta_{\text{crit.}}$ aus einer entsprechenden *Clausius-Clapeyron-Gleichung* und muß nicht mittels des in diesem Kapitel beschriebenen Differentialgleichungssystems bestimmt werden⁶. Als freie Variable tritt dann ein Massenaustauschterm bzw. in dem Fall von Konstituenten mit konstanter wahrer Dichte ein Volumenaustauschterm n_α auf; der entsprechende Austauschterm für die zweite betroffene Komponente ergibt sich aus der Forderung der Massenerhaltung beim Übergang zwischen den Phasen *I* und *II* ($n_I \hat{\rho}_I + n_{II} \hat{\rho}_{II} = 0$). Diesen Zusammenhang findet man in der linken Seite der Gleichung (1.30) explizit wieder, wenn man die Definitionen (1.18)-(1.23) berücksichtigt

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\epsilon\mathbf{v}) =$$

⁶Das Aufstellen einer solchen Clausius-Clapeyron-Gleichung ist auch nicht ganz unproblematisch, da hierfür die latenten Wärmen und die Volumenänderungen bei den in Frage kommenden Phasenübergängen bekannt sein müßten. Das soll aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

$$\sum_{\alpha=1}^n \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_{\alpha} \left(\epsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha} \right) \right) + \operatorname{div} \left(\rho_{\alpha} \left(\epsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha} \right) \mathbf{v} \right) \right\} \quad (1.31)$$

und die entstehenden Terme etwas umsortiert. Man erhält für die einzelnen Summanden ($\alpha = 1, \dots, n$) die folgenden Ausdrücke

$$\begin{aligned} & \hat{\rho}_{\alpha} \underbrace{\left(\epsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha} \right)}_{=: E_{\alpha}} \underbrace{\left(\frac{\partial \nu_{\alpha}}{\partial t} + \operatorname{grad} \nu_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha} + \nu_{\alpha} \operatorname{div} \mathbf{v}_{\alpha} \right)}_{= \partial \nu_{\alpha} / \partial t + \operatorname{div}(\nu_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}) = n_{\alpha}} \\ & - \hat{\rho}_{\alpha} E_{\alpha} \operatorname{div}(\nu_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}) + \rho_{\alpha} \left(\frac{\partial E_{\alpha}}{\partial t} + \operatorname{grad} E_{\alpha} \cdot \mathbf{v} \right). \end{aligned} \quad (1.32)$$

Nimmt man vereinfachend an, daß jeweils nur zwei Konstituenten von einem Phasenaustausch betroffen sind, so verschwinden alle Austauschsterme n_{α} bis auf zwei, von denen wiederum nur einer unabhängig ist ($n_I \hat{\rho}_I = -n_{II} \hat{\rho}_{II}$). Verwendet man dies und summiert die Terme in (1.32) wieder auf, so liefert dies für die linke Seite der Energiebilanz

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\rho \epsilon)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \epsilon \mathbf{v}) = \\ & n_I \hat{\rho}_I (E_I - E_{II}) + \sum_{\alpha=1}^n \hat{\rho}_{\alpha} \left\{ \nu_{\alpha} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial t} - E_{\alpha} \operatorname{div}(\nu_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}) + \nu_{\alpha} (\operatorname{grad} E_{\alpha}) \cdot \mathbf{v} \right\}. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Die entstandenen Ausdrücke in der geschweiften Klammer haben eine gewisse Ähnlichkeit mit Termen in der Definition des Mischungs-Wärmestromes \mathbf{q} (1.22) und lassen sich mit diesen zusammenfassen. Man erhält für die gesamte Energiebilanz schließlich

$$\begin{aligned} & n_I \hat{\rho}_I (E_I - E_{II}) + \sum_{\alpha=1}^n \rho_{\alpha} \left\{ \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial t} + \operatorname{grad} E_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha} \right\} \\ & = - \sum_{\alpha=1}^n \operatorname{div}(\mathbf{q}_{\alpha} - \mathbf{T}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha}) + \operatorname{tr}(\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}) + \rho r. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Im allgemeinen ist es durchaus denkbar, daß zum einen mehr als zwei Phasen eines Stoffes miteinander im Gleichgewicht stehen (zum Beispiel Eis, Wasser und Wasserdampf am Tripelpunkt von Wasser) oder daß zum anderen mehrere Stoffe gleichzeitig Phasenübergänge erleiden (konkrete Beispiele hierfür sind mir allerdings nicht bekannt). Prinzipiell hängt dies davon ab, welche Materialien man bei welchen Drücken und Temperaturen betrachtet. Die Mischung, die den Ausgangspunkt dieser Untersuchung darstellt und aus Eis, Wasser (hier besser zusammengefaßt als: "Wasser in fester und flüssiger Form") und Sediment besteht, gehört zu einem Typ, bei dem zwei Stoffe in zwei bzw. einer Phase koexistieren, aber nur bei einem der beiden Materialien unter den gegebenen Umständen ein Phasenübergang möglich ist; die "Hauptkomponente" Eis

kann zwar schmelzen oder das eventuell vorhandene Wasser kann ausfrieren, das Sediment jedoch liegt unter realistischen Umständen nur in der festen Phase vor. Möglich ist allerdings, daß es zum Beispiel im Schmelzwasser mitgetragen wird und auch in Teilgebieten, in denen Wasser den dominanten Anteil der Mischung stellt, in nicht unwesentlichem Maße Sediment beigemischt ist. Sind auch noch Salze in relevantem Ausmaß vorhanden, die zusammen mit dem Wasser eine echte Lösung eingehen, so muß man eine Art verallgemeinerte *Gibbssche Phasenregel* aufstellen, die korrekt die vorhandenen Freiheitsgrade des Systems mit den Bedingungen bei Koexistenz verschiedener Phasen (gleiches chemisches Potential an Phasengrenzlinien, siehe auch [3]) in Beziehung setzt, um zu bestimmen, welche Übergänge möglich sind, und ob eventuell die Temperatur bei einem Übergang zum Beispiel nicht nur vom Druck abhängt, sondern auch mit der jeweiligen Zusammensetzung der Mischung gekoppelt ist. Dies soll hier nicht weiter untersucht werden, es wird angenommen, daß das Phasendiagramm von Wasser in guter Näherung unbeeinflusst bleibt von der Beimischung von Sediment in der festen bzw. der flüssigen Phase.

Sind diese Annahmen erfüllt, so reicht die Betrachtung eines Austauschterms zwischen zwei Phasen *I* und *II* eines Stoffes bei fester Temperatur zur Beschreibung des Zusammenhangs aus. In der Form (1.34) der Energiebilanz (1.30) erkennt man, wie diese dann zur Bestimmung des Volumenaustauschs verwendet werden kann, indem ein Wechsel von der Temperatur θ zum Volumenaustauschterm n_I als freier Variable stattfindet. Der Ausdruck $\partial E_\alpha / \partial t$ vereinfacht sich noch etwas, sofern man für ϵ_α nur die übliche, einfache Temperatur-Abhängigkeit voraussetzt, da sich ϵ_α dann nicht mehr ändert. Da die Energiegleichung (1.30) in der Variablen n_I rein algebraisch ist (siehe die Darstellung (1.34)), kann sie einfach nach dieser aufgelöst und in die rechten Seiten der Volumenbilanzen der betroffenen Konstituenten eingesetzt werden. Dann bilden die anderen Bilanzgleichungen ohne die Energiebilanz ein abgeschlossenes System von Differentialgleichungen. Nach dessen Lösung können die erhaltenen Werte für die ν_α und die \mathbf{v}_α in die Energiebilanz eingesetzt werden, aus der sich dann n_I explizit ergibt. Es ändert sich also weder die Anzahl der zu lösenden Gleichungen noch die Anzahl der zu bestimmenden Felder. Nur die Art und Weise der Lösung ist eine besondere.

1.3 Der verwendete Satz von Gleichungen und Variablen

Von den bisher betrachteten Gleichungen sind für die konkrete Anwendung auf eine gesättigte Mischung von Eis, Wasser und Sediment (mit jeweils konstanten wahren Dichten), von denen lediglich Eis und Wasser untereinander Masse austauschen können, nicht alle vonnöten. Um die freien Felder der Partialgeschwindigkeiten \mathbf{v}_α , der Volumenanteile ν_α und der Temperatur θ (im kalten Eis) bzw. des Massenaustauschtermes n_{ice} zwischen Eis und Wasser (im temperierten Eis) zu bestimmen, reicht es aus, die Bilanzgleichungen für die Volumenanteile (1.6) bzw. (1.11) und die Impulse (1.13) der Konstituenten, sowie die Bilanzgleichung für die Energie der Mischung (1.30) zu

betrachten. Es gilt eine Art “Korrespondenzprinzip”, das Gleichungen und Variablen einander zuordnet, bzw. für jede unbekannt Variable auch je eine Bilanzgleichung erfordert, sofern das Problem wohldefiniert sein soll (genauer wird diese Frage dann in Kapitel 7 behandelt). Die “ursprünglichen” Variablen wären danach hier die Volumenanteile ν_α und die Impulse ($\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha$) der Konstituenten sowie die innere Energie ($\rho\epsilon$) der Mischung, es lassen sich an Stelle der letzteren aber auch die Geschwindigkeiten \mathbf{v}_α und die Temperatur θ betrachten⁷.

Allerdings treten in diesen Bilanzgleichungen neben den genannten Variablen, die als freie Felder numerisch bestimmt werden können und müssen, weitere Größen auf, für die noch keine Bestimmungs-Gleichungen angegeben wurden und die eher algebraisch von den Feldern des ersten Typs und ihren weiteren Ableitungen abhängen und also nicht selbst wiederum Differentialgleichungen gehorchen. Diese Größen müssen also *konstitutiv* bestimmt werden. Zu ihnen gehören die Impulsaustauschterme \mathbf{m}_α , die spezifischen inneren Energien ϵ_α , die Wärmeströme \mathbf{q}_α und die Partialspannungstensoren \mathbf{T}_α . Diese Größen bestimmen im Wechselspiel mit den freien Feldern wesentlich die dissipierte Energie in der Mischung und damit ihr thermodynamisches Verhalten. Es bietet sich demnach an, zu ihrer Bestimmung oder funktionalen Einschränkung den bislang noch nicht betrachteten *zweiten Hauptsatz der Thermodynamik* heranzuziehen. Die Überprüfung der Konsistenz der verwendeten Gleichungen mit seiner Erfüllung gewährleistet, daß thermodynamisch unsinniges Verhalten ausgeschlossen ist, und zeigt auf, wie die zu formulierenden Konstitutiv-Gleichungen eingeschränkt werden müssen, damit dieses Ziel erreicht wird. Von den vielen verschiedenen Formen des zweiten Hauptsatzes wählen wir die einer Ungleichung für die Entropiedichte, da diese sich vergleichsweise leicht als Formel mit dem System von Bilanzgleichungen kombinieren läßt, wie Müller und Liu demonstriert haben.

⁷Der Zusammenhang zwischen Temperatur und innerer Energie ist aber nicht ganz trivial, siehe auch Seite 25 und Seite 55.

Kapitel 2

Die Entropie-Ungleichung

Die Entropie ist im Vergleich mit Masse, Impuls, Drehimpuls und Energie eine eher unanschauliche Größe. Daher soll zuerst geklärt werden, worum es sich bei dem Begriff “Entropie” im allgemeinen bzw. in dieser Arbeit handelt.

2.1 Der Begriff der Entropie

Eingeführt wurde die Entropie in der Physik im Jahr 1865 von Clausius [14], um einen mathematischen Ausdruck für den physikalischen Sachverhalt zu finden, daß viele Vorgänge in der Natur, die nach einer einfachen Energiebetrachtung eigentlich in der Zeit symmetrisch sind (also vorwärts wie rückwärts ablaufen könnten), ganz eindeutig eine *Vorzugsrichtung in der Zeit* besitzen. Ein klassisches Beispiel ist eine Kiste mit zwei verschieden gefärbten Sorten Sand. Liegt als Ausgangskonfiguration ein Zustand vor, in dem die beiden Sorten jeweils eine Hälfte der Kiste einnehmen und sie also völlig unvermischt sind, so gelingt es leicht, durch Schütteln die beiden Sorten miteinander zu vermischen, bis ein homogener Zustand erreicht ist. Der umgekehrte Prozeß dagegen, bei dem in der homogenen Mischung durch Schütteln eine Entmischung stattfindet, bis die verschiedenen Sorten getrennt sind, wird nicht beobachtet, obwohl er durchaus nicht prinzipiell unmöglich, sondern nur beliebig unwahrscheinlich ist. Die Frage, wie unwahrscheinlich die Entmischung nun tatsächlich ist, läßt sich beantworten, wenn man eine konkrete Teilchenzahl und eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für deren Ort bzw. ihre Bewegung vorgibt. Stellt man sich eine Kiste mit nur wenigen Körnern Sand vor, so wird klar, daß diese sich durchaus auch “entmischen” können. Andererseits sieht man leicht ein, daß die Wahrscheinlichkeit dafür sehr schnell sinkt, wenn die Teilchenzahl wächst¹. Handelt es sich um ein System aus hinreichend vielen Teilchen

¹Nach hinreichender Zeit ist die Wahrscheinlichkeit, alle N Teilchen einer Sorte in einer Hälfte der Kiste zu finden ungefähr $(0.5)^N$. Dies gilt nur sehr grob, weil nicht mehr unabhängige Ereignisse betrachtet werden und eigentlich bedingte Wahrscheinlichkeiten betrachtet werden müßten. Zur ersten Abschätzung soll diese Betrachtung hier aber ausreichen. Für nur je Hundert Sandkörner ergibt sich $(0.5)^{100} = 1.6 \times 10^{-30}$. Man erkennt, daß für makroskopische Dimensionen die Wahrscheinlichkeit

(man denke etwa an ein Mol Gasmoleküle), so wird aus der hohen Wahrscheinlichkeit, daß eine Prozeß-Richtung nicht auftritt, eine in der Praxis mit Sicherheit feststehende Tatsache. Dieses Verhalten bleibt in den Bilanzgleichungen für Masse, Impuls, Drehimpuls und Energie unberücksichtigt. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß viele Vorgänge in der Natur auf die beschriebene oder eine ähnliche Weise *irreversibel* sind, führte man die *Entropie* als neue Größe ein. Sie ist ein Maß dafür, wie weit sich ein System auf einen Zustand zubewegt hat, in dem die Unordnung maximal ist. Eine andere Interpretation für den Zustand maximaler Unordnung ist, daß es sich um den Zustand mit dem geringsten Informationsgehalt handelt oder um den, der von einem System mit der größten Wahrscheinlichkeit eingenommen wird. Je nachdem, um welchen Kontext es sich handelt, existieren verschiedene Definitionen für die Entropie. In der Informationstheorie oder der statistischen Physik bzw. Mechanik wird meist ein Ansatz über den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes benutzt, und die Entropie ist eine dimensionslose Größe. In der Thermodynamik dagegen wird die Entropie üblicherweise durch eine *Gibbs-Gleichung* definiert, bei der die Änderung der Entropie gegeben ist durch den Quotienten einer Energie (der Wärme, die an das betrachtete System während eines Prozesses übertragen wird) und der Temperatur. Eine Übereinstimmung beider Definitionen läßt sich in einfachen Fällen zeigen, so zum Beispiel bei der reversiblen, isothermen Expansion eines idealen Gases. Hier entspricht auf der thermodynamischen Seite ein größeres Volumen bei gleichbleibender molekularer Geschwindigkeit einer erhöhten Orts-Unschärfe und damit "wahrscheinlicheren" Verteilung auf der informationstheoretischen Seite.

Um die dimensionslose, informationstheoretische Entropie mit der thermodynamischen vergleichen zu können, wird erstere mit der Boltzmann-Konstanten k multipliziert, so daß sie ebenfalls die Einheit Energie/Temperatur erhält. Von der etwas willkürlichen Wahl der Dimensionierungskonstanten abgesehen, ist es jedoch auch prinzipiell nicht immer möglich, die verschiedenen Ansätze für die Entropie in eine miteinander verträgliche Form zu bringen. Auch dies läßt sich an dem Beispiel der Kiste mit zwei unterscheidbaren Sorten Sand demonstrieren. So gilt zwar, daß beim Schütteln der Inhalt sicher auch geringfügig erwärmt wird, ein Austausch von Wärme mit einem umgebenden Reservoir stattfindet und die thermodynamisch definierte Entropie also eine Änderung erfährt; annähernd die gleiche Änderung wird jedoch erreicht, wenn man zwischen den Sandsorten zu Beginn des Versuchs eine Trennwand einzieht und dann schüttelt. Für die informationstheoretisch definierte Entropie dagegen besteht zwischen beiden Fällen ein fundamentaler Unterschied, denn sie registriert zusätzlich zu der Entropie-Änderung durch die Erwärmung des Sandes² bzw. der Umgebung in dem Fall des Schüttelns ohne Trennwand einen Anstieg aufgrund der Vermischung der verschiedenen Sandsorten, der im Fall mit eingezogener Trennwand fehlt. Die informationstheoretische Definition der Entropie scheint noch in anderer Hinsicht problematisch. So kommt es wesentlich auf den Standpunkt des Beobachters eines Experiments

spontaner, vollständiger Entmischung auf jeden Fall zu vernachlässigen ist.

²Dieser Beitrag kommt über größere Amplituden der Brownschen Bewegung und damit verbundene größere Ortsunsicherheit zustande

an bei der Beantwortung der Frage, ob die Entropie sich ändert oder nicht. Nimmt ein Beobachter eine Eigenschaft von Teilchen nicht wahr, die es ermöglichen würde, verschiedene Sorten zu unterscheiden (so würde es einem Farbenblinden mit dem verschiedenfarbigen Sand in dem Kistenbeispiel ergehen), so ergibt sich seiner Ansicht nach beim Vermischen solcher verschiedener Sorten keine Entropie-Änderung, da er die Vermischung nicht wahrnehmen kann. Für einen “wissenden” Beobachter dagegen ist ein Entropie-Zugewinn offensichtlich. Dieses Dilemma – auch *Gibbssches Paradoxon* genannt – läßt sich nicht ohne weiteres auflösen und ist dafür verantwortlich, daß man vorsichtig sein muß bei dem Versuch, mit verschiedenen Deutungen der Entropie gleichzeitig umzugehen. Für alle Formulierungen der Entropie gilt jedoch, daß sie nur sinnvoll sind, sofern das betrachtete Objekt hinreichend groß ist, so daß man seine Teile statistisch behandeln kann und die so erhaltenen Erwartungswerte physikalischer Größen dann auch mit großer Wahrscheinlichkeit und Genauigkeit angenommen werden. Der Schluß von der Existenz einer globalen Entropie, die das Verhalten eines Systems vernünftig beschreibt, auf eine lokal existierende Entropie-Dichte, die einzelnen Raumpunkten einen Wert zuweist, ist demnach nicht ganz trivial. Man sollte die Entropie-Dichte ausschließlich als Mittelwert betrachten, der nur im Zusammenhang mit einem umgebenden Volumen sinnvoll ist. Andererseits ist diese Betrachtungsweise einer Feldvariablen auch nicht ganz ungewöhnlich, denn für die Temperatur gilt gleiches, ohne daß man sich dies im Einzelfall immer klar macht. Nimmt man es genau, so ist die Temperatur aus diesem Grund nur definiert, wenn zumindest ein lokales Gleichgewicht besteht bzw. “quasistatische Bedingungen” herrschen.

2.2 Formulierung der Entropie-Ungleichung

In dieser Arbeit wird eine thermodynamische Formulierung verwendet, bei der die Entropie s als Volumen-Integral über eine Entropie-Dichte $\rho\eta$ entsteht. Auf diese Art ist die Entropie selbstverständlich *additiv*, daß heißt, ihr Wert wächst oder fällt direkt proportional zu den Dimensionen eines Systems (für diese Eigenschaft wird in anderen Arbeiten auch das Attribut “extensiv” verwendet). Damit ist eine prinzipielle Forderung an die Entropie erfüllt. Die zweite, wichtigere Forderung ist, daß bei sinnvollen thermodynamischen Prozessen der Wert der Entropie zunimmt. Setzt man die klassische thermodynamische Definition der Entropie s über ihr Differential

$$ds = \frac{dq}{T} \quad (2.1)$$

mit dq als der während des Prozesses übertragenen Wärme und T als der absoluten thermodynamischen Temperatur voraus, so ist eine anschauliche Interpretation dieser Forderung, daß ein spontaner Wärmeübergang immer vom heißen zum kalten Medium erfolgt und nicht umgekehrt. Genaugenommen definiert Gleichung (2.1) neben der Entropie gleichzeitig auch die absolute thermodynamische Temperatur; vorher sollte man nur von der *empirischen Temperatur* sprechen. In diesem Sinne ergibt sich die

absolute Temperatur als der verschiedenen Systemen, die miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht sind, gemeinsame integrierende Nenner des Differential der Entropie. Mit diesem Differential ist zwar der Absolutwert der Entropie noch nicht festgelegt, dies ist jedoch zum einen bei praktischen Fragestellungen kein Problem, da man dort ausschließlich Entropie-Differenzen zwischen verschiedenen Zuständen eines Systems betrachtet; zum anderen schafft das *Nernstsche Theorem* Abhilfe, indem es voraussagt, daß die Entropie im Limes verschwindender Temperatur ebenfalls verschwindet. Dies spielt in dieser Arbeit allerdings weiter keine Rolle und wird daher nicht weiter behandelt.

Eine eher schwache Formulierung des zweiten Hauptsatzes bestünde nun darin, für die Entropie eines abgeschlossenen Systems nur global $ds \geq 0$ zu fordern und keine genaueren Annahmen über die Entropie in Teilbereichen des Systems zu machen. Es ist aber gerechtfertigt, auch für die Feldgröße der Entropie-Dichte $\rho\eta$ eine Bilanz mit einem Produktionsterm $\pi^{\rho\eta}$ anzuschreiben, und dann von diesem Produktionsterm zu fordern, daß er in jedem Fall nicht-negativ ist. Eine solche Bilanz erlaubt durchaus, daß die Entropie lokal abnimmt, sofern diese Abnahme korrekt mit der Divergenz des entsprechenden Flusses ($\Phi^{\rho\eta} + \rho\eta\mathbf{v}$) bzw. der Zufuhr $\sigma^{\rho\eta}$ (die durchaus auch negativ sein kann) und der Produktion $\pi^{\rho\eta}$ bilanziert wird. Das einzige, was in jedem Fall zu fordern ist, ist die Nicht-Negativität der Entropie-Produktion

$$\pi^{\rho\eta} \geq 0, \quad (2.2)$$

denn damit wird garantiert, daß innerhalb jeden Volumens, in dem keinerlei Zufuhr und über dessen Rand kein Transport von Entropie stattfindet, diese insgesamt nicht abnehmen kann. Dreht man die Argumentation herum, so folgt aus der Forderung, daß die Entropie in beliebigen, *adiabat*³ abgeschlossenen Teilsystemen nicht abnehmen kann, die Forderung der Nichtnegativität für $\pi^{\rho\eta}$. Im ersten Schritt wird für $\pi^{\rho\eta}$ die oben erwähnte, nach diesem Produktionsterm aufgelöste Bilanzgleichung der Entropie eingesetzt

$$\frac{\partial(\rho\eta)}{\partial t} + \operatorname{div}(\Phi^{\rho\eta} + \rho\eta\mathbf{v}) - \sigma^{\rho\eta} = \pi^{\rho\eta} \geq 0. \quad (2.3)$$

Mit der Entropie-Dichte $\rho\eta$, dem Entropiefluß $\Phi^{\rho\eta}$ und dem Zufuhrterm $\sigma^{\rho\eta}$ haben wir drei weitere Größen eingeführt, die im folgenden bestimmt werden müssen. A priori soll von der Entropie neben Additivität, nicht-negativem Produktionsterm und der Tatsache, daß sie ein thermodynamisches Potential darstellt, im Moment nur die Dimension vorausgesetzt werden. Da in dieser Arbeit klar die thermodynamische Definition

³“adiabat” bedeutet üblicherweise, daß das so qualifizierte System mit seiner Umgebung keine Wärme austauscht, im Gegensatz zu “diathermen” Systemen bzw. Systemgrenzen. Hier sollte man den Begriff so ausdehnen, daß bei adiabaten Systemen auch keine Zu- oder Abfuhr von Entropie stattfindet. Über die Standard-Definition der Entropie (2.1) ist dies zwar selbstverständlich, für komplexere Systeme ist dieser Zusammenhang aber nicht a priori gegeben.

der Entropie der informationstheoretischen vorgezogen wird⁴, gilt, daß die Entropie die Dimension [Energie]/[Temperatur] besitzen soll. Die Ungleichung (2.3) soll nun in Zusammenhang mit den Bilanzgleichungen gebracht werden, um Folgerungen für die gesuchten Konstitutiv-Gleichungen ableiten zu können. Dabei folgen wir der Auswertung des Entropie-Prinzips nach Müller [60] und Liu [55], die im nächsten Kapitel noch genauer betrachtet wird.

2.2.1 Die Bilanzgleichungen als Nebenbedingungen

Wenn wir fordern, daß sowohl die Bilanzgleichungen⁵ (1.6), (1.11), (1.13) und (1.30) als auch die Ungleichung (2.3) für einen zulässigen thermodynamischen Prozeß erfüllt sein müssen, dann muß sicherlich auch die folgende Ungleichung – mit endlichen, aber ansonsten beliebigen Funktionen λ – Gültigkeit besitzen

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial t} + \operatorname{div}(\Phi^{\rho\eta} + \rho\eta\mathbf{v}) - \sigma^{\rho\eta} \\
& - \sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \lambda_{\alpha}^{\nu} \left(\frac{\partial\nu_{\alpha}}{\partial t} + \operatorname{div}(\nu_{\alpha}\mathbf{v}_{\alpha}) - n_{\alpha} \right) \\
& - \lambda_n^{\nu} \left(- \left\{ \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \frac{\partial\nu_{\beta}}{\partial t} \right\} + \left\{ \left(1 - \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \nu_{\beta}\right) \operatorname{div}\mathbf{v}_n - \left\{ \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \operatorname{grad}\nu_{\beta} \right\} \cdot \mathbf{v}_n - n_n \right) \right. \\
& - \sum_{\alpha=1}^n \lambda_{\alpha}^{\mathbf{v}} \cdot \left(\frac{\partial(\rho_{\alpha}\mathbf{v}_{\alpha})}{\partial t} - \operatorname{div}(\mathbf{T}_{\alpha} - \rho_{\alpha}\mathbf{v}_{\alpha} \otimes \mathbf{v}_{\alpha}) - \mathbf{m}_{\alpha} - \rho_{\alpha}\mathbf{g} \right) \\
& - \lambda^{\epsilon} \left(\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{q} + \rho\epsilon\mathbf{v}) - \operatorname{tr}(\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}) - \rho r \right) \\
& \geq 0, \tag{2.4}
\end{aligned}$$

bei der von der Entropie-Ungleichung in der Form (2.3) die Bilanzgleichungen für Volumenanteil (1.6) bzw. (1.11) und Impuls (1.13) der Konstituenten sowie die Energiebilanz der Mischung (1.30) mit jeweils entsprechenden Lagrange-Multiplikatoren subtrahiert wurden. Es sind also die λ_{α}^{ν} die Multiplikatoren der Volumenbilanzen, die $\lambda_{\alpha}^{\mathbf{v}}$ diejenigen der Impulsbilanzen, und λ^{ϵ} ist der Lagrange-Multiplikator der Mischungs-Energiebilanz. Das Vorgehen entspricht weitgehend dem klassischen Verfahren der Lagrange-Multiplikatoren bei der Suche nach Extremwerten unter Nebenbedingungen (siehe etwa Heuser [35]). Die Rolle der Funktion mit zu suchenden Extremwerten

⁴Andererseits bietet es sich gerade bei Mischungen an, auch die informationstheoretische Seite der Entropie nicht aus den Augen zu verlieren, dies wird hier aber vorerst zurückgestellt.

⁵Diese werden im folgenden nicht als Bilanzen für ein abgeschlossenes Kontrollvolumen oder lokale Gleichungen für einen einzelnen Punkt, sondern als Bestimmungsgleichungen eines freien Feldes in seiner Gesamtheit verwendet. Man könnte, um dies deutlich zu machen, auch von *Feldgleichungen* statt von Bilanzgleichungen sprechen.

spielt die Entropie-Produktion $\pi^{\rho\eta}$ bzw. die Entropie-Ungleichung (2.3), wobei allerdings hier nicht notwendig ein Extremum behandelt wird, die Betrachtung ist also von diesem Gesichtspunkt aus auch im Nicht-Gleichgewicht gültig, sofern man davon ausgeht, daß sich in diesem Fall Temperatur und Entropie selbst noch vernünftig definieren lassen. Die Rolle der Nebenbedingungen übernehmen die Bilanzgleichungen für die partiellen Volumenanteile und Impulse sowie die Mischungsenergie. So wie beim klassischen Verfahren die ursprüngliche Funktion durch die um die Nebenbedingungen mit entsprechenden Multiplikatoren erweiterte Funktion ersetzt wird, wird hier die einfache Entropie-Ungleichung (2.3) durch die analog erweiterte (2.4) ersetzt. Die Fragestellung, in welcher Form die verschiedenen Versionen der Entropie-Ungleichung zueinander äquivalent sind, hat Liu untersucht. Da sein Beweis der Äquivalenz von (2.3) und (2.4) bzw. der später entwickelten Form (6.1) instruktiv ist für den Fortgang unserer Betrachtung, wird er weiter unten (siehe Seite 34) skizziert.

Um den Satz von Liu anwenden zu können, muß jedoch die Ungleichung (2.4) zuerst noch weiter umgeformt werden, um die funktionalen Abhängigkeiten deutlicher zu machen. Betrachtet man zum Beispiel die vierte Zeile von (2.4) bzw. die partiellen Impulsbilanzen (1.13), so erkennt man verschiedene Typen von variablen bzw. konstanten Größen: zum einen Variablen, deren Werte letztendlich mit Hilfe des Differentialgleichungssystems bestimmt werden sollen, dies sind hier die Geschwindigkeiten \mathbf{v}_α ; zum anderen Größen, die mittelbar von solchen des ersten Typs abhängen, das sind in diesem Beispiel die Dichten ρ_α , die Spannungstensoren \mathbf{T}_α und die Impuls-Austauschsterme \mathbf{m}_α . Für Variablen des letzten Typs muß man Annahmen (sogenannte *Konstitutiv-Annahmen*) treffen, in welcher Form sie von den eigentlichen freien Feldern abhängen sollen⁶. Ohne weiteres Vorwissen könnte man annehmen, daß der Wert einer abhängigen Variable an einer Stelle im Ortsraum zu einer bestimmten Zeit von den Werten aller freien Felder an allen Stellen im Raum zu allen vorangegangenen Zeiten abhängen kann. Setzt man voraus, daß die freien Felder durch – im Regelfall unendliche – Potenzreihen in Ort und Zeit entwickelt werden können, so könnten also alle Entwicklungskoeffizienten der freien Felder nötig sein, um den Wert der abhängigen Variablen an einem einzigen Punkt zu bestimmen. In diesem Fall läge ein Material mit unbegrenzter Fernwirkung und idealem Gedächtnis vor. Man sieht leicht ein, daß dieser Extremtyp eines Materials nicht existieren kann⁷. In der Realität reicht es meist aus, sich auf einige wenige Glieder der Potenzreihenentwicklung zu beschränken, und so nur zuzulassen, daß die nähere Umgebung eines Punktes auf den Wert eines abhängigen Feldes an diesem Punkt Einfluß hat. Für die partiellen Dichten ρ_α wurde zum Beispiel schon früher die vereinfachende Annahme gemacht, daß sie sich als Produkt der konstanten wahren Dichten $\hat{\rho}_\alpha$ mit den Volumenanteilen ν_α ergeben. Die ν_α zählen wiederum zum Typ der freien Felder, die $\hat{\rho}_\alpha$ dagegen zu einem dritten Typus, der in

⁶In manchen Fällen verfügt man durch anderweitig beschafftes Vorwissen über die funktionalen Abhängigkeiten zwischen verschiedenen Größen und kennt dann etwa sogenannte *Zustandsgleichungen*, die die Dichte oder die innere Energie eines Materials als Funktion von Druck und Temperatur liefern.

⁷Zumindest setzt die Lichtgeschwindigkeit gewisse Grenzen, was die Weiterleitung von Information angeht, man verläßt aber natürlich schon vorher den Gültigkeitsbereich der klassischen Mechanik.

keiner Form von den freien Feldern abhängt⁸. Unter diese letzte Kategorie fällt auch die Schwerebeschleunigung \mathbf{g} . Die möglichen funktionalen Abhängigkeiten der Lagrange-Multiplikatoren (hier $\boldsymbol{\lambda}_\alpha^v$) dagegen werden sich bei der genaueren Betrachtung mit Hilfe des Satzes von Liu und der Theorie der Differentialformen ergeben, nachdem prinzipiell eine Materialklasse für die abhängigen physikalischen Felder ausgewählt wurde.

2.2.2 Wahl der Materialklasse

A priori soll auf spezielle einschränkende Annahmen für die konstitutiven Abhängigkeiten verzichtet werden. Im Idealfall ergeben sich diese später an der entsprechenden Stelle, so daß dabei klar wird, warum diese Einschränkungen gelten müssen. Es wird daher vorerst angenommen, daß die noch nicht bestimmten materiellen Größen

$$\Psi = \{\mathbf{m}_\alpha, \mathbf{T}_\alpha, \epsilon_\alpha, \eta, \mathbf{q}_\alpha, \Phi^{\rho\eta}\} \quad (2.5)$$

nach dem *Äquipräsenz-Prinzip* alle von dem kompletten Satz von Konstitutiv-Variablen

$$\begin{aligned} \mathcal{X} = \{ & \nu_1, \dots, \nu_{n-1}, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_n, \theta, \\ & \text{grad}\nu_1, \dots, \text{grad}\nu_{n-1}, \text{grad}\mathbf{v}_1, \dots, \text{grad}\mathbf{v}_n, \text{grad}\theta \} \end{aligned} \quad (2.6)$$

abhängen können.⁹ Die gewählte Materialklasse ist also die von wärmeleitenden, viskosen Fluiden ohne Gedächtnis. Die Berücksichtigung der $\text{grad}\nu_\alpha$ trägt der Tatsache Rechnung, daß insbesondere die Impulsaustauschsterme \mathbf{m}_α in einer Mischung auch von der Verteilung der Konstituenten abhängen können¹⁰. Allerdings werden die \mathbf{m}_α später durch entsprechende objektive Größen ersetzt (siehe (6.49)). Neben den materiellen Größen (2.5) gibt es noch Variablen, die im wesentlichen nicht von den lokalen Feldern, sondern von der globalen Umgebung des betrachteten Gebietes abhängen. Dies sind die Zufuhrsterme $\sigma^{\rho\eta}$, r und \mathbf{g} , von ihnen sollten die Konstitutiv-Gleichungen für (2.5) nicht abhängen. Es liegt daher nahe, für die unbekannte Entropiezufuhr $\sigma^{\rho\eta}$ folgendes anzusetzen

⁸Läßt man eine Variation der $\hat{\rho}_\alpha$ zu, so muß man entweder jeweils eine Zustandsgleichung für $\hat{\rho}_\alpha$ angeben, oder aber eine weitere Bilanzgleichung und dann mit getrennten Bilanzen für die Masse und die Volumenanteile arbeiten.

⁹Da in dieser Arbeit bei der Notation nicht zwischen Funktionswerten und Funktionen unterschieden wird, soll noch einmal darauf hingewiesen werden, wie (2.6) zu verstehen ist. Wenn im Satz der Konstitutiv-Variablen der Ausdruck ν_1 auftaucht, so bedeutet dies nicht, daß die abhängigen Variablen Funktionale des freien Feldes ν_1 sind – in diesem Fall wäre es völlig überflüssig, auch noch $\text{grad}\nu_1$ als Variable in (2.6) aufzuführen –, sondern dies bedeutet eine Abhängigkeit allein von dem Wert, den ν_1 an der betrachteten Stelle besitzt; es handelt sich also um eine einfache Zahl, nicht um eine Funktion.

¹⁰Oft wird eine Theorie, die einen zu (2.6) analogen Variablensatz berücksichtigt, auch *Gradiententheorie* genannt.

$$\sigma^{\rho\eta} = \lambda^\epsilon \rho r + \sum_{\alpha=1}^n (\rho_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{g}) , \quad (2.7)$$

so daß sich die genannten Zufuhrterme in (2.4) gegenseitig auslöschen. Dies scheint auch deshalb plausibel, weil schwer vorstellbar ist, daß zum Beispiel unter experimentellen Bedingungen die Entropiezufuhr $\sigma^{\rho\eta}$ unabhängig von der Strahlungszufuhr r und der äußeren Kraft \mathbf{g} kontrolliert werden könnte. Eine andere Motivation für die Vernachlässigung der Zufuhrterme in (2.4) ist ein Gedanken-Experiment, bei dem die Mischung in einem schwerelosen, gegen Wärmestrahlung, Wärmeleitung und jede Art von äußeren Feldern ideal isolierten Aufbau betrachtet wird. Die Konstitutiveigenschaften der beteiligten Materialien, auf die diese Betrachtung abzielt, sollten von dieser völligen Isolation nicht betroffen sein, und die Entropie-Ungleichung (2.2) sollte samt der noch abzuleitenden Folgerungen weiterhin gelten. Damit ist durchaus nicht bewiesen, daß (2.7) in jedem Fall gilt, denn die Zufuhrterme, die hier bilanziert werden, speisen sich nicht allein aus Quellen, die außerhalb des betrachteten Körpers liegen; so ziehen sich die Teilgebiete des Körpers natürlich aufgrund der Gravitation gegenseitig an, und auch Energieaustausch durch elektromagnetische Strahlung ist innerhalb des Körpers möglich. Andererseits sind die genannten Effekte bei den hier zu betrachtenden Mischungen im Normalfall in guter Näherung zu vernachlässigen. Die obige Betrachtung soll also in dieser Arbeit ausreichen, um (2.7) plausibel zu machen. Nachdem die Materialklasse bestimmt ist und die "äußeren" Felder $\sigma^{\rho\eta}$, r und \mathbf{g} eliminiert sind, läßt sich die in dieser Arbeit verwendete Form der erweiterten Entropie-Ungleichung explizit anschreiben.

2.2.3 Explizite Form der Ungleichung

Zur weiteren Auswertung der Ungleichung (2.4) werden alle partiellen Zeitableitungen und Gradienten nach der Kettenregel (siehe (1.10)) umgeschrieben unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von den eigentlichen Konstitutiv-Variablen (2.6). Die entstehenden Terme werden sortiert nach diesen Variablen und ihren höheren Ableitungen. Danach bietet sich das folgende Bild

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\theta} - \lambda^\epsilon \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\theta} \right\} \frac{\partial\theta}{\partial t} \\ & - \left\{ -\frac{\partial\Phi^{\rho\eta}}{\partial\theta} - \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\theta} \mathbf{v} - \sum_{\beta=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\beta^v \cdot \frac{\partial\mathbf{T}_\beta}{\partial\theta} + \lambda^\epsilon \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\theta} \mathbf{v} + \lambda^\epsilon \frac{\partial\mathbf{q}}{\partial\theta} \right\} \cdot \text{grad}\theta \\ & + \left\{ \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\text{grad}\theta} - \lambda^\epsilon \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\theta} \right\} \cdot \frac{\partial(\text{grad}\theta)}{\partial t} \\ & + \left\{ \frac{\partial\Phi^{\rho\eta}}{\partial\text{grad}\theta} + \mathbf{v} \otimes \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\text{grad}\theta} + \sum_{\beta=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\beta^v \cdot \frac{\partial\mathbf{T}_\beta}{\partial\text{grad}\theta} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left. -\lambda^\epsilon \mathbf{v} \otimes \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad}\theta} - \lambda^\epsilon \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad}\theta} \right\} \cdot \text{grad}(\text{grad}\theta) \\
& + \sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \left\{ \left(\frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nu_n} \right) - \lambda^\epsilon \left(\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \nu_n} \right) - \right. \\
& \quad \left. (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) - (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \right\} \frac{\partial \nu_\alpha}{\partial t} \\
& + \sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \left\{ \left(\frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \text{grad}\nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \text{grad}\nu_n} \right) - \lambda^\epsilon \left(\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad}\nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad}\nu_n} \right) \right\} \cdot \frac{\partial(\text{grad}\nu_\alpha)}{\partial t} \\
& + \sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \left\{ \left(\frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nu_n} \right) \mathbf{v} - \lambda^\epsilon \left[\left(\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \nu_n} \right) \mathbf{v} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \left(\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \nu_n} \right) \right] + \left(\frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \nu_n} \right) \right. \\
& \quad \left. - (\lambda_\alpha^\nu \mathbf{v}_\alpha - \lambda_n^\nu \mathbf{v}_n) - (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha \otimes \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n \otimes \mathbf{v}_n) \right. \\
& \quad \left. + \sum_{\beta=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\beta^v \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \nu_n} \right) + \lambda^\epsilon \frac{\mathbf{T}}{\rho} \cdot (\hat{\rho}_\alpha \mathbf{u}_\alpha - \hat{\rho}_n \mathbf{u}_n) \right. \\
& \quad \left. + (\eta - \lambda^\epsilon \epsilon) (\hat{\rho}_\alpha \mathbf{u}_\alpha - \hat{\rho}_n \mathbf{u}_n) \right\} \cdot \text{grad}\nu_\alpha \\
& + \sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \left\{ \left(\frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \text{grad}\nu_\alpha} - \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \text{grad}\nu_n} \right) + \mathbf{v} \otimes \left(\frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \text{grad}\nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \text{grad}\nu_n} \right) \right. \\
& \quad \left. + \sum_{\beta=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\beta^v \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \text{grad}\nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \text{grad}\nu_n} \right) \right. \\
& \quad \left. - \lambda^\epsilon \mathbf{v} \otimes \left(\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad}\nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad}\nu_n} \right) - \lambda^\epsilon \left(\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad}\nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad}\nu_n} \right) \right\} \cdot \text{grad}(\text{grad}\nu_\alpha) \\
& \quad + \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \mathbf{v}_\alpha} - \lambda^\epsilon \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \mathbf{v}_\alpha} - \rho_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \right\} \cdot \frac{\partial \mathbf{v}_\alpha}{\partial t} \\
& \quad + \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_\alpha} - \lambda^\epsilon \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \right\} \cdot \frac{\partial(\text{grad}\mathbf{v}_\alpha)}{\partial t} \\
& \quad + \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} + \mathbf{v} \otimes \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \mathbf{v}_\alpha} - \lambda^\epsilon \left(\mathbf{v} \otimes \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \mathbf{v}_\alpha} + \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right) + \sum_{\beta=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\beta^v \cdot \frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right. \\
& \quad \left. + \rho_\alpha (\eta - \lambda^\epsilon \epsilon) \mathbf{1} + \lambda^\epsilon \mathbf{T} \frac{\rho_\alpha}{\rho} - (\lambda_\alpha^\nu \nu_\alpha + \rho_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha) \mathbf{1} - \rho_\alpha (\boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \otimes \mathbf{v}_\alpha) \right\} \cdot \text{grad}\mathbf{v}_\alpha \\
& \quad + \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_\alpha} + \mathbf{v} \otimes \left(\frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_\alpha} - \lambda^\epsilon \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \right) \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\beta=1}^n \lambda_{\beta}^{\mathbf{v}} \cdot \frac{\partial \mathbf{T}_{\beta}}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_{\alpha}} - \lambda^{\epsilon} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_{\alpha}} \Big\} \cdot \text{grad}(\text{grad} \mathbf{v}_{\alpha}) \\
& + \sum_{\alpha=1}^n \{ \lambda_{\alpha}^{\nu} n_{\alpha} + \lambda_{\alpha}^{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{m}_{\alpha} \} \geq 0 . \tag{2.8}
\end{aligned}$$

Bevor wir (2.8) reduzieren, soll noch einmal das Vorgehen klargestellt werden. Unmittelbar einsichtig ist, daß die Ungleichung (2.8) mit der einfachen Entropie-Ungleichung (2.3) äquivalent ist, wenn man jeweils zusätzlich zu beiden Ungleichungen fordert, daß der Satz von Bilanzgleichungen (1.6), (1.11), (1.13) und (1.30) erfüllt ist, und annimmt, daß die Lagrange-Multiplikatoren sinnvolle Werte annehmen.¹¹ Allerdings ist mit der Betrachtung soweit noch kein Informationsgewinn verbunden und kein Vorteil von (2.8) gegenüber (2.3) erkennbar. Einen Fortschritt erzielt man erst, wenn man beachtet, daß (2.8) aufgrund der gemachten Konstitutiv-Annahme (2.6) in gewissen höheren Ableitungen der freien Felder linear ist und die Vorfaktoren dieser Ausdrücke verschwinden müssen. Wie dies gemeint ist, wird im folgenden Abschnitt erklärt.

¹¹“sinnvoll” bedeutet, daß es unter diesen Voraussetzungen unwichtig ist, wie die Lagrange-Multiplikatoren im einzelnen aussehen, solange sie nur nicht singulär werden, wenn die Bilanzgleichungen erfüllt sind. Diese Bedingung kann man zum Beispiel formulieren über einen Störungsparameter ϵ , der gerade den Fehlbetrag einer Bilanzgleichung bezeichnet. Dann sollte für den entsprechenden Lagrange-Multiplikator λ gelten, daß er in jedem Fall schwächer singulär ist als $\epsilon^{(-1)}$.

Kapitel 3

Auswertung der Ungleichung nach Müller und Liu

Die Idee, die Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie als Nebenbedingungen der Entropie-Ungleichung aufzufassen und sie mit noch zu bestimmenden Multiplikatoren versehen von dieser Ungleichung zu subtrahieren, stammt von Müller, der auch die Art der Auswertung initiiert hat. Die saubere Formulierung des Zusammenhangs in einem mathematischen Satz führte dann Liu [55] zuerst durch. Kern der Betrachtung ist die Erkenntnis, daß die Ungleichung (2.8) in allen Ableitungen

$$\mathbf{x} := \text{grad}(\text{grad}\varsigma), \partial(\text{grad}\varsigma)/\partial t, \partial\varsigma/\partial t \quad \text{mit } \varsigma \text{ beliebig aus } (\theta, \nu_\alpha, \mathbf{v}_\alpha) \quad (3.1)$$

linear ist, da nach der Konstitutiv-Annahme die Variablen selbst nur von dem Satz (2.6) abhängen. Wenn der Vektor \mathbf{x} also alle Variablen aus (3.1) bezeichnet, so läßt sich das System von partiellen Differentialgleichungen, das die Bilanzgleichungen bilden, auch punktweise an festgehaltenen Stellen in Raum und Zeit als lineares Gleichungssystem der Form $\mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{b} = \mathbf{0}$ betrachten. Die Matrix \mathbf{A} der Dimension $(4n + 1) \times (40n)$ und der Vektor \mathbf{b} der Dimension $(4n + 1)$ enthalten dabei die Koeffizienten der genannten höheren Ableitungen in den Bilanzgleichungen (1.6), (1.11), (1.13) und (1.30) bzw. den Rest der Bilanzgleichungen, der nicht von ihnen abhängt (explizite Darstellung auf Seite (37)). Wie die Bilanzgleichungen ist auch die einfache Entropie-Ungleichung (2.3) linear in \mathbf{x} und kann analog zu den Bilanzgleichungen in der Form $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{x} + \beta \geq 0$ geschrieben werden. Die Variablen in \mathbf{x} , die im Satz der Konstitutiv-Variablen (2.6) nicht enthalten sind, ergeben sich offensichtlich aus der Tatsache, daß die Ableitungs-Operatoren jeder nichttrivialen Differentialgleichung (hier also die Zeitableitung “ $\partial/\partial t$ ” und der Divergenz-Operator “div” der allgemeinen physikalischen Bilanz (1.3), siehe hierzu auch Seite (42)) dafür sorgen, daß in Ort und Zeit jeweils höhere Ableitungs-Ordnungen in den Gleichungen entstehen, als es der Konstitutiv-Ansatz der beteiligten Größen vorsieht. Betrachtet man nun eine Lösung der Bilanzgleichungen an einer Stelle in Raum und Zeit in der Form $\mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{b} = \mathbf{0}$, so ist aus den Dimensionen von \mathbf{A} ersichtlich, daß diese Gleichung eine ganze Mannigfaltigkeit höherer Dimension zuläßt, aus der \mathbf{x} stammen kann, wenn man \mathbf{A} und \mathbf{b} festhält, denn \mathbf{A} besitzt in jedem Fall mehr

Spalten als Zeilen¹. Damit ist jedoch noch nicht klar, daß zu all diesen Werten von \mathbf{x} bei festgehaltenem \mathbf{A} und \mathbf{b} auch tatsächlich wiederum global sinnvolle Felder als Lösungen der Bilanzgleichungen gehören. Die Existenz solcher Lösungen muß garantiert sein, damit der Satz von Liu sinnvoll angewendet werden kann. In vielen Fällen läßt sich der gewünschte Existenzbeweis mit dem Satz von Cauchy & Kovalevskaya führen, im hier betrachteten Fall ist er jedoch nicht anwendbar (siehe zur Frage einer entsprechenden Erweiterung des Satzes von Cauchy & Kovalevskaya Kapitel 7). Die Existenz von Lösungen der Bilanzgleichungen bei vorgegebenen Werten der höheren Ableitungen (3.1) wird hier also ohne Beweis vorausgesetzt. Auf diesem Stand der Formulierung läßt sich der Satz von Liu [55] anwenden.

3.1 Der Satz von Liu

Gegeben seien die folgenden, reellen Größen: eine Matrix \mathbf{A} , Vektoren \mathbf{x} , \mathbf{b} und $\boldsymbol{\alpha}$ sowie ein Skalar β . Die Dimensionen der Matrix und der Vektoren seien wie im obenstehenden Text erklärt bzw. wie auf den Seiten 37 und 44 explizit ausgeführt. Des weiteren habe das entsprechende lineare Gleichungssystem $\mathbf{Ax} + \mathbf{b} = \mathbf{0}$ eine nichtleere Lösungsmenge \mathcal{S} . Dann sind die beiden folgenden Aussagen äquivalent:

(a) Für alle \mathbf{x} aus \mathcal{S} gilt: $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{x} + \beta \geq 0$.

(b) Es gibt einen Vektor $\boldsymbol{\lambda} \neq \mathbf{0}$, so daß gilt: $\boldsymbol{\alpha}^t - \boldsymbol{\lambda}^t \mathbf{A} = \mathbf{0}$ und $\beta - \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{b} \geq 0$.

Da der Beweis dieses Satzes nicht zu umfangreich ist, soll er hier wiedergegeben werden: Daß sich aus der Aussage (b) die Aussage (a) folgern läßt, sieht man ein, wenn man sich klarmacht, daß (b) damit äquivalent ist, daß die Ungleichung $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{x} + \beta - \boldsymbol{\lambda} \cdot (\mathbf{Ax} + \mathbf{b}) \geq 0$ für alle (!) \mathbf{x} gilt. Die andere Beweisrichtung – “aus (a) folgt (b)” – zeigt man durch die Widerlegung einer gegenteiligen Annahme: Sei also angenommen, es gelte (a), aber es gebe kein geeignetes $\boldsymbol{\lambda}$ mit $\boldsymbol{\alpha}^t - \boldsymbol{\lambda}^t \mathbf{A} = \mathbf{0}$. Dann ist der Vektor $\boldsymbol{\alpha}^t$ linear unabhängig von den Zeilen der Matrix \mathbf{A} . In der Folge läßt sich ein Vektor \mathbf{x}_0 finden, für den gilt: $\mathbf{Ax}_0 = \mathbf{0}$ aber zugleich $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{x}_0 \neq 0$. Addiert man nun ein geeignetes Vielfaches $\delta \mathbf{x}_0$ dieses Vektors zu einem Lösungsvektor von $\mathbf{Ax} + \mathbf{b} = \mathbf{0}$ hinzu, so erhält man wiederum einen Lösungsvektor, denn es gilt ja $\mathbf{A}(\mathbf{x} + \delta \mathbf{x}_0) = \mathbf{Ax}$. Andererseits ist man aber imstande, die Ungleichung $\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{x} + \delta \mathbf{x}_0) + \beta \geq 0$ nach Belieben zu verletzen. Damit liegt ein Widerspruch zu der Annahme vor, daß die Aussage (a) gilt. Also existiert tatsächlich ein $\boldsymbol{\lambda}$ mit $\boldsymbol{\alpha}^t - \boldsymbol{\lambda}^t \mathbf{A} = \mathbf{0}$ und es gilt dann auch zwingend $\beta - \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{b} \geq 0$.

Die Bedeutung dieses Satzes ist im gegebenen Kontext die folgende: Um zu garantieren, daß für thermodynamische Prozesse, deren freie Variable konstitutiv von den Größen aus (2.6) abhängen und welche die Bilanzgleichungen für Masse (bzw. hier Vo-

¹Sofern das Gleichungssystem also überhaupt lösbar ist, ist die Lösung nicht eindeutig, sondern es existiert ein ganzer Lösungsraum. Zur Frage der Dimension von \mathbf{A} siehe auch Seite 44.

lumen) und Impuls der Konstituenten und Energie der Mischung einhalten, auch die Entropie-Ungleichung erfüllt ist, ist es notwendig und hinreichend, daß zum einen die dem Ausdruck $\boldsymbol{\alpha}^t - \boldsymbol{\lambda}^t \mathbf{A} = \mathbf{0}$ entsprechenden Gleichungen (diese haben die Gestalt (3.2)-(3.10)) erfüllt werden, und daß zum anderen die *Restungleichung* $\beta - \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{b} \geq 0$ (zum Beispiel in der weiter unten entwickelten Form (6.1)) Gültigkeit hat.

Der Zusammenhang läßt sich auch etwas unpräzise aber dafür eingängiger so formulieren: Sofern das Lemma von Cauchy & Kovalevskaya bzw. eine erweiterte Form desselben eine Lösung der Bilanzgleichungen garantiert für beliebig vorgegebene Werte der Ableitungen (3.1), so müssen die Vorfaktoren dieser Ableitungen in der erweiterten Form der Entropie-Ungleichung verschwinden, da die nach dem Lagrange-Prinzip erweiterte Entropie-Ungleichung (2.8) in diesen Ableitungen linear ist. Ansonsten wäre es möglich, thermodynamische Prozesse zu konstruieren, welche die Bilanzgleichungen erfüllen, die Entropie-Ungleichung aber verletzen. Die genannten Vorfaktoren der erweiterten Ungleichung (2.8) sind dann genau die Zeilen des vektoriellen Ausdrucks $\boldsymbol{\alpha}^t - \boldsymbol{\lambda}^t \mathbf{A}$, deren Verschwinden Liuss Satz fordert. Man sollte in jedem Fall betonen, daß auch das Verschwinden dieser Ausdrücke nicht von der Notwendigkeit befreit, gleichzeitig mit den Bilanzgleichungen auch noch die Restungleichung $\beta - \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{b} \geq 0$ zu erfüllen, um thermodynamisch sinnvolles Verhalten zu gewährleisten.

3.1.1 Explizite Form der erhaltenen Gleichungen

Die symbolische Schreibweise $\boldsymbol{\alpha}^t - \boldsymbol{\lambda}^t \mathbf{A} = \mathbf{0}$ faßt die folgenden Gleichungen zusammen

$$\left\{ \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\theta} - \lambda^\epsilon \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\theta} \right\} = 0, \quad (3.2)$$

$$\left\{ \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\text{grad}\theta} - \lambda^\epsilon \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\theta} \right\} = 0, \quad (3.3)$$

$$\left\{ \left(\frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\nu_n} \right) - \lambda^\epsilon \left(\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\nu_n} \right) - (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) - (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \right\} = 0, \quad (3.4)$$

$$\left\{ \left(\frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\text{grad}\nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\text{grad}\nu_n} \right) - \lambda^\epsilon \left(\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\nu_n} \right) \right\} = 0, \quad (3.5)$$

$$\left\{ \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\mathbf{v}_\alpha} - \lambda^\epsilon \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\mathbf{v}_\alpha} - \rho_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \right\} = 0, \quad (3.6)$$

$$\left\{ \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\text{grad}\mathbf{v}_\alpha} - \lambda^\epsilon \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \right\} = 0, \quad (3.7)$$

$$\left\{ \frac{\partial\Phi^{\rho\eta}}{\partial\text{grad}\theta} + \sum_{\beta=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\beta^v \cdot \frac{\partial\mathbf{T}_\beta}{\partial\text{grad}\theta} - \lambda^\epsilon \frac{\partial\mathbf{q}}{\partial\text{grad}\theta} \right\}_{\text{symm.}} = 0, \quad (3.8)$$

$$\left\{ \left(\frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} - \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \text{grad} \nu_n} \right) + \sum_{\beta=1}^n \lambda_\beta^v \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \text{grad} \nu_n} \right) - \lambda^\epsilon \left(\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad} \nu_n} \right) \right\}_{\text{symm.}} = 0, \quad (3.9)$$

$$\left\{ \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\alpha} + \sum_{\beta=1}^n \lambda_\beta^v \cdot \frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\alpha} - \lambda^\epsilon \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\alpha} \right\}_{\text{symm.}(1,3)} = 0, \quad (3.10)$$

wobei der Index α von 1 bis n (in (3.6),(3.7),(3.10)) bzw. von 1 bis $(1-n)$ läuft (in (3.4),(3.5),(3.9)). Der Tatsache, daß die Ableitungen in (3.1) aufgrund der Symmetrie der zweiten Ableitungen von θ , ν_α und \mathbf{v}_α nicht ganz beliebig gewählt werden können, wird Rechnung getragen durch die Beschränkung der letzten drei Gleichungen (3.8)-(3.10) auf den symmetrischen Anteil der entsprechenden Vorfaktoren. Die Gleichungen (3.2)-(3.10) sind der zentrale Punkt der Auswertung des zweiten Hauptsatzes nach Liu und Müller. Um die weitere Auswertung zu erleichtern, wird auch ihre Matrix-Schreibweise explizit angegeben. Wenn der Vektor α^t durch die Zeile

$$\alpha^t = \left(\frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \theta}, \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nabla \theta}, \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \nabla \theta} + \mathbf{v} \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nabla \theta} \right), \right. \\ \left. \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nu_\alpha}, \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nabla \nu_\alpha}, \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \nabla \nu_\alpha} + \mathbf{v} \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nabla \nu_\alpha} \right), \right. \\ \left. \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \mathbf{v}_\beta}, \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nabla \mathbf{v}_\beta}, \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \nabla \mathbf{v}_\beta} + \mathbf{v} \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial \nabla \mathbf{v}_\beta} \right) \right), \quad (3.11)$$

(mit $\alpha = 1, \dots, n-1$, $\beta = 1, \dots, n$) und der Vektor λ^t durch

$$\lambda^t = (\lambda_1^\nu, \dots, \lambda_n^\nu, \lambda_1^v, \dots, \lambda_n^v, \lambda^\epsilon) \quad (3.12)$$

gegeben ist, dann lautet die Matrix \mathbf{A} , welche die Gleichungen $\alpha^t - \lambda^t \mathbf{A} = \mathbf{0}$ und $\mathbf{A} \mathbf{x} + \mathbf{b} = \mathbf{0}$ bestimmt,

$$\left(\frac{\partial \mathbf{v}_\beta}{\partial t}, \frac{\partial(\text{grad} \mathbf{v}_\beta)}{\partial t}, \text{grad}(\text{grad} \mathbf{v}_\beta) \right) \quad (3.14)$$

gegeben. Für die explizite Darstellung von \mathbf{b} ist es günstig, neue Symbole “dv” und “grd” für eine “verkürzte” Divergenz bzw. einen “verkürzten” Gradienten einzuführen, um die Terme der Divergenz bzw. des Gradienten zu bezeichnen, die beim Bilden der Divergenz in den Bilanzgleichungen durch das Ableiten der Flußterme nach den Variablen $\theta, \nu_\alpha, \mathbf{v}_\beta$ zustande kommen (die Ableitungen nach $\text{grad}\theta, \text{grad}\nu_\alpha, \text{grad}\mathbf{v}_\beta$ liefern Ausdrücke, die in \mathbf{Ax} enthalten sind). Mit diesen Abkürzungen schreibt sich \mathbf{b} wie folgt

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} \text{div}(\nu_1 \mathbf{v}_1) - n_1 \\ \vdots \\ \text{div}(\nu_{n-1} \mathbf{v}_{n-1}) - n_{n-1} \\ \left(1 - \sum_{\beta=1}^{n-1} \nu_\beta\right) \text{div} \mathbf{v}_n - \sum_{\beta=1}^{n-1} \text{grad} \nu_\beta \cdot \mathbf{v}_n - n_n \\ \text{dv} \mathbf{T}_1 + (\mathbf{v}_1 \otimes \mathbf{v}_1) \hat{\rho}_1 \text{grad} \nu_1 + \rho_1 (\text{grad} \mathbf{v}_1 \mathbf{v}_1) + \rho_1 \mathbf{v}_1 \text{div} \mathbf{v}_1 - \rho_1 \mathbf{g} - \mathbf{m}_1 \\ \vdots \\ \left(\text{dv} \mathbf{T}_{n-1} + (\mathbf{v}_{n-1} \otimes \mathbf{v}_{n-1}) \hat{\rho}_{n-1} \text{grad} \nu_{n-1} + \rho_{n-1} (\text{grad} \mathbf{v}_{n-1} \mathbf{v}_{n-1}) \right. \\ \left. + \rho_{n-1} \mathbf{v}_{n-1} \text{div} \mathbf{v}_{n-1} - \rho_{n-1} \mathbf{g} - \mathbf{m}_{n-1} \right) \\ \left(\text{dv} \mathbf{T}_n - \hat{\rho}_n (\mathbf{v}_n \otimes \mathbf{v}_n) \sum_{\beta=1}^{n-1} \text{grad} \nu_\beta + \rho_n (\text{grad} \mathbf{v}_n \mathbf{v}_n) \right. \\ \left. + \rho_n \mathbf{v}_n \text{div} \mathbf{v}_n - \rho_n \mathbf{g} - \mathbf{m}_n \right) \\ \text{dv} \mathbf{q} + \text{grd}(\rho \epsilon) \cdot \mathbf{v} + \rho \epsilon \text{div} \mathbf{v} - \text{Sp}(\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}) - \rho r \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Man sieht der Darstellung (3.13) der Matrix \mathbf{A} genau wie der Gleichung (3.4) an, daß im Gleichungssystem $\boldsymbol{\alpha}^t - \boldsymbol{\lambda}^t \mathbf{A} = \mathbf{0}$ nicht alle λ_α^ν unabhängig voneinander auftauchen, sondern hier nur die Kombinationen $(\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu)$ als Variablen von Bedeutung sind. Das Gleichungssystem ist also nicht geeignet, um alle Lagrange-Multiplikatoren λ_α^ν der Volumen-Bilanzen zu bestimmen. So ist die n -te Zeile in (3.13) offensichtlich von den ersten $(n-1)$ Zeilen abhängig und kann aus dem Gleichungssystem eliminiert werden durch den Übergang von den λ_α^ν auf die Differenzen $(\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu)$ als Variablen. Diese direkte Folgerung der Sättigungsbedingung (1.7) bedeutet aber nicht, daß etwa die gesamte n -te Volumenbilanz eine abhängige Gleichung darstellt, denn im Gleichungssystem $\mathbf{Ax} + \mathbf{b} = \mathbf{0}$ bedeutet die Tatsache, daß eine Zeile von \mathbf{A} linear abhängig von den anderen Zeilen ist, lediglich, daß die gleiche Abhängigkeit auch für die entsprechenden Komponenten des Vektors \mathbf{b} gelten muß. Dies heißt konkret, daß zu fordern ist

$$\operatorname{div} \mathbf{v}_n + \sum_{\beta=1}^{n-1} \left(\operatorname{div} \{ \nu_\beta (\mathbf{v}_\beta - \mathbf{v}_n) \} - n_\beta \right) - n_n = 0 . \quad (3.16)$$

Diese Gleichung läßt sich wesentlich einfacher schreiben, wenn man für den Moment wieder auf die Schreibweise $1 - \sum_{\alpha=1}^{n-1} \nu_\alpha = \nu_n$ zurückgreift, also die Sättigungsbedingung rückerneuert

$$\sum_{\alpha=1}^n \left\{ \operatorname{div} (\nu_\alpha \mathbf{v}_\alpha) - n_\alpha \right\} = 0 . \quad (3.17)$$

Ersetzt man hier mittels der Volumenbilanzen (1.6) jeweils für jedes α (also auch für $\alpha = n$) die geschweift geklammerten Ausdrücke durch die Zeitableitung des jeweiligen Volumenanteils, so erhält man

$$\sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \nu_\alpha}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{\alpha=1}^n \nu_\alpha \right) = 0 . \quad (3.18)$$

Dies gilt offensichtlich, wenn die Mischung wiederum gesättigt ist. Man erkennt die direkte Äquivalenz der Gleichung (3.16) (oder auch (1.12) auf Seite 13) mit der Sättigungsbedingung $\sum_{\alpha=1}^n \nu_\alpha = 1$. Allerdings soll noch einmal betont werden, daß diese "Äquivalenz" nur unter Zuhilfenahme aller n Volumenbilanzen zustande kam. Erst dann läßt sich (3.16) auf die Gleichung (3.18) zurückführen, die trivial erfüllt ist, wenn man die Sättigungsbedingung (1.7) voraussetzt. Dies macht noch einmal deutlich, daß das reine Ersetzen eines Volumenanteils ν_β durch den Ausdruck $(1 - \sum_{\alpha \neq \beta} \nu_\alpha)$ einen nicht von der Notwendigkeit befreit, alle Volumenbilanzen zu erfüllen.

Durch Abzählen der Zeilen und Spalten der Matrix \mathbf{A} unter Berücksichtigung der laufenden Unter-Indizes und der Symmetrie-Eigenschaften der doppelten Gradienten erhält man die schon genannten Zahlen $(4n + 1)$ und $40n$ für die Zahl der Gleichungen bzw. die Zahl der Unbekannten des Gleichungssystems $\mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{b} = \mathbf{0}$ (die Frage der Dimension des entstehenden Gleichungssystems wird später auf Seite 44 noch genauer betrachtet).

Der Vollständigkeit halber bleibt noch die explizite Darstellung des Skalars β aus der in die Gestalt $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{x} + \beta \geq 0$ gebrachten Entropie-Ungleichung (2.3) bzw. der nach dem Satz von Liu entstehenden Restungleichung $\beta - \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{b} \geq 0$ anzugeben. Sie lautet

$$\beta = \operatorname{dv} \Phi^{\rho\eta} + \operatorname{grd}(\rho\eta) \cdot \mathbf{v} + \rho\eta \operatorname{div} \mathbf{v} , \quad (3.19)$$

wobei die Symbole "dv" und "grd" die gleiche Bedeutung besitzen wie bei der Darstellung des Vektors \mathbf{b} (siehe Seite 38). Damit sind die Gleichungen, die der Satz von Liu liefert, prinzipiell angegeben. Allerdings ist noch nicht sichtbar, was sich mit ihrer Hilfe folgern läßt.

3.2 Folgerungen für die Entropie

Faßt man die Gleichung $\alpha^t - \lambda^t \mathbf{A} = \mathbf{0}$ bzw. $\alpha - \mathbf{A}^t \lambda = \mathbf{0}$ als reine Bestimmungsgleichung für die Lagrange-Multiplikatoren auf, nimmt also an, alle anderen Größen seien schon bestimmt, so erkennt man, daß dieses Gleichungssystem für $(\lambda^\epsilon, \lambda_\alpha^\nu, \lambda_\alpha^v)$ deutlich überbestimmt ist, denn es handelt sich um $40n$ Gleichungen für nur $(4n + 1)$ Unbekannte (bzw. $4n$ Unbekannte nach Elimination einer Spalte von \mathbf{A}^t und Übergang auf die Differenzen $(\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu)$ als Variablen). Andererseits sind in der Realität auch die Entropie-Dichte $(\rho\eta)$, die Dichte der inneren Energie $(\rho\epsilon)$ sowie der Entropiefluß $\Phi^{\rho\eta}$ noch weitestgehend unbestimmt. Der Gleichungssatz kann also auch dazu dienen, hier Restriktionen für die funktionalen Abhängigkeiten zu finden. Die ersten Gleichungen von $\alpha - \mathbf{A}^t \lambda = \mathbf{0}$ ((3.2)-(3.7)) lassen sich auch in der Form

$$\begin{aligned} d(\rho\eta) &= \lambda^\epsilon d(\rho\epsilon) \\ &+ \sum_{\alpha=1}^{n-1} \{(\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \lambda_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \lambda_n^v \cdot \mathbf{v}_n)\} d\nu_\alpha \\ &+ \sum_{\alpha=1}^n \rho_\alpha \lambda_\alpha^v \cdot d\mathbf{v}_\alpha \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \text{oder auch} &= \lambda^\epsilon \left[d(\rho\epsilon) \right. \\ &+ \sum_{\alpha=1}^{n-1} \{(\tilde{\lambda}_\alpha^\nu - \tilde{\lambda}_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \tilde{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \tilde{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n)\} d\nu_\alpha \\ &\left. + \sum_{\alpha=1}^n \rho_\alpha \tilde{\lambda}_\alpha^v \cdot d\mathbf{v}_\alpha \right] \end{aligned} \quad (3.21)$$

wiedergeben, wobei die Multiplikatoren mit Tilde $\tilde{}$ aus denen ohne durch Division mit λ^ϵ hervorgehen². Das gerade “d” steht hier für die Änderung der nachfolgenden Größe während eines infinitesimalen Zeitschrittes Δt , meint also das Differential der Größe. Im Fall der einzelnen Summanden auf den rechten Seiten der Gleichungen (3.20) und (3.21) sind diese Differentiale total, da es sich bei den Variablen, auf die “d” angewendet wird, entweder um ein thermodynamisches Potential, oder aber um verallgemeinerte Koordinaten handelt. Ob die Änderung betrachtet wird, welche die Variablen erfahren, wenn man den Ort festhält und nur das Zeitinkrement Δt verstreichen läßt, oder aber diejenige, wenn man während Δt dem “Massenschwerpunkt” der Mischung folgt oder

²Für diese Umformung wird angenommen, daß λ^ϵ nicht verschwindet. Daß dieser Multiplikator zumindest nicht prinzipiell Null ist, erkennt man an einem Beispielprozeß, bei dem einem Probekörper, der aus einer Mischung mit homogen verteilten Konstituenten besteht, Wärme zugeführt wird, ohne daß es zu makroskopischer Bewegung kommt. Dabei ändern sich $(\rho\epsilon)$ und sicher auch $(\rho\eta)$, dagegen gilt $d\nu_\alpha = 0$ und $d\mathbf{v}_\alpha = \mathbf{0}$. Damit ist noch nicht geklärt, ob λ^ϵ nicht eventuell für spezielle Bedingungen doch verschwindet, dieser Fall wäre jedoch auch nicht problematisch, da man automatisch wieder auf die λ_α^ν und λ_α^v zurückgeführt wird, falls im Einzelfall gelten sollte $\lambda^\epsilon = 0$.

sich mit einer anderen Geschwindigkeit bewegt, ist hier unerheblich, solange die Differentiale auf beiden Seiten der Gleichung auf dieselbe Art und Weise gebildet werden. Die obige Schreibweise macht deutlich, daß der Satz von Liu eine Form der *Gibbs-Gleichung* geliefert hat, die das Inkrement der Entropie mit dem der inneren Energie, der Volumenanteile und dem der Geschwindigkeiten verknüpft.

3.3 Folgerungen für den Entropiefluß

Die restlichen Gleichungen ((3.8)-(3.10)) beschreiben eine enge Verwandtschaft zwischen dem Entropiefluß $\Phi^{\rho\eta}$ und den Ausdrücken $\sum_{\beta=1}^n \lambda_{\beta}^v \cdot \mathbf{T}_{\beta}$ sowie dem Wärmefluß \mathbf{q} . Allerdings läßt sich dieser Zusammenhang nicht so übersichtlich schreiben wie die Gleichung für Entropie und innere Energie, da eine mögliche (und sehr wahrscheinliche) Abhängigkeit von $\Phi^{\rho\eta}$ von den Partialgeschwindigkeiten \mathbf{v}_{α} , den Volumenanteilen ν_{α} und der Temperatur θ ausgeklammert bleibt und nur die symmetrischen Anteile der Ableitungen enthalten sind. Diese Tatsache ist auf die spezielle Wahl der Materialklasse (2.6) zurückzuführen, der genaue Zusammenhang wird im nächsten Abschnitt betrachtet. Um $\Phi^{\rho\eta}$ näher zu bestimmen, muß man also auch auf andere Argumente zurückgreifen, die Entropie-Ungleichung allein reicht dazu nicht aus. Immerhin liefert sie die Aussage, daß die symmetrischen Anteile der Ableitungen von $\Phi^{\rho\eta}$ nach den Gradienten im Satz (2.6) mit denen des Wärmestroms \mathbf{q} und der Spannungstensoren \mathbf{T}_{β} verknüpft sind

$$\left\{ \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \text{grad} \theta} \right\}_{\text{symm.}} = \left\{ \lambda^{\epsilon} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad} \theta} - \sum_{\alpha=1}^n \lambda_{\alpha}^v \cdot \frac{\partial \mathbf{T}_{\alpha}}{\partial \text{grad} \theta} \right\}_{\text{symm.}}, \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \text{grad} \nu_{\alpha}} - \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \text{grad} \nu_n} \right\}_{\text{symm.}} &= \left\{ \lambda^{\epsilon} \left(\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad} \nu_{\alpha}} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad} \nu_n} \right) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\alpha=1}^n \lambda_{\alpha}^v \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{T}_{\alpha}}{\partial \text{grad} \nu_{\alpha}} - \frac{\partial \mathbf{T}_{\alpha}}{\partial \text{grad} \nu_n} \right) \right\}_{\text{symm.}}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\left\{ \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_{\alpha}} \right\}_{\text{symm.}(1,3)} = \left\{ \lambda^{\epsilon} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_{\alpha}} - \sum_{\alpha=1}^n \lambda_{\alpha}^v \cdot \frac{\partial \mathbf{T}_{\alpha}}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_{\alpha}} \right\}_{\text{symm.}(1,3)}. \quad (3.24)$$

Doch ohne weitere Annahmen oder auch Einschränkungen der Aussagen auf das Gleichgewicht oder ähnliches läßt sich hier vorerst nicht weiter schließen. Für die Komponenten des Entropiefluß-Vektors müssen allerdings ähnliche Bedingungen gelten wie für die Entropie selbst, so sollten die Komponenten "vernünftig definierte" skalare Funktionen sein. Das heißt, der Fluß $\Phi^{\rho\eta}$ soll an einer Stelle im Zustandsraum einen eindeutigen Wert besitzen, gleich aus welcher Richtung man sich dieser Stelle bei einer bestimmten Prozeßführung nähert. Es erscheint sinnvoll, zuerst genauer zu untersuchen, wie solche

Forderungen an Potentialfunktionen im allgemeinen beschaffen sind und was sie nach sich ziehen, und erst nachher wieder auf den Entropiefluß zurückzukommen.

Da die Frage, welche Aussagen sich für die Entropie $\rho\eta$ und ihren Fluß $\Phi^{\rho\eta}$ aus der Formulierung von Liu und Müller ableiten lassen, ganz wesentlich von der verwendeten Konstitutiv-Annahme (also dem verwendeten Satz (2.6) von Konstitutiv-Variablen) abhängt, soll die Gelegenheit genutzt werden, diesen Einfluß genauer zu untersuchen (zum Verhältnis von $\Phi^{\rho\eta}$ und \mathbf{q} siehe auch Liu [56]).

3.4 Der Einfluß der Materialklasse

Das Zusammenspiel der Bilanzgleichungen (nach dem Vorbild (1.3)) mit der Wahl der Materialklasse (2.6) bestimmt, welche Ergebnisse die Auswertung des zweiten Hauptsatzes nach Müller und Liu im einzelnen liefert. So hat die Tatsache, daß die Bilanzgleichungen jeweils die erste Zeitableitung der bilanzierten Größe enthalten, im hier verwendeten Satz der unabhängigen Konstitutiv-Variablen jedoch keine Variable zusammen mit ihrer Zeitableitung auftaucht, zur Folge, daß bei der Entwicklung der um die Bilanzen erweiterten Entropie-Ungleichung (2.4) alle Ableitungen der Entropie nach ihren möglichen Argumenten mit entsprechenden Ableitungen der Größen ν_α , $(\rho_\beta \mathbf{v}_\beta)$ sowie $(\rho\epsilon)$ verknüpft sind. Bei einer solchen Konstellation liefert also der Müller-Liusche Formalismus notwendigerweise das Differential der Entropie in einer zu (3.20) analogen Form, bei der auf der rechten Seite genau die Differentiale der bilanzierten Grundgrößen mit noch unbestimmten Vorfaktoren (im wesentlichen den Lagrange-Multiplikatoren) auftauchen. Betrachtet man dagegen ein Material mit begrenztem Gedächtnis, bei dem also zumindest die ersten Zeitableitungen einiger Variablen im Satz der Konstitutiv-Variablen (2.6) enthalten sind, so erhält man nach Müller und Liu nur noch Gleichungen für einen Teil der möglichen Ableitungen von $(\rho\eta)$ (nämlich für diejenigen nach den jeweils höchsten Zeitableitungen im zu (2.6) analogen Variablensatz). Eben dies ist – auf den Ort übertragen – der Fall für den Entropiefluß $\Phi^{\rho\eta}$. Da der Satz von Konstitutiv-Variablen selbst jeweils Paare von Variablen und deren Gradienten enthält, liefert die Expansion des Divergenzoperators in (2.4) bzw. die Auswertung nach Müller und Liu nur Gleichungen für die Ableitungen nach den höchsten in (2.6) auftretenden Ortsableitungen, den Gradienten $\text{grad}\theta$, $\text{grad}\nu_\alpha$ und $\text{grad}\mathbf{v}_\beta$. Hätte man diese in (2.6) vernachlässigt, so wäre eine vollständige Bestimmung der ersten Ableitungen von $\Phi^{\rho\eta}$ die Folge gewesen. Dieser Zusammenhang soll noch etwas verallgemeinert dargestellt werden.

Die Auswertung des Entropie-Prinzips nach Müller und Liu besteht abstrahiert darin, daß die folgende Ungleichung betrachtet wird

$$\frac{\partial(\rho\eta)}{\partial t} + \text{div}(\Phi^{\rho\eta} + \rho\eta\mathbf{v}) - \sum_i \lambda_i \left\{ \frac{\partial\psi_i}{\partial t} + \text{div}(\Phi^{\psi_i} + \psi_i\mathbf{v}_i) + n^{\psi_i} \right\} \geq 0. \quad (3.25)$$

Die Zeitableitung jeder Größe wird in Beziehung gesetzt zur Divergenz von diffusivem und konvektivem Fluß, wobei der letztere hier je nach betrachteter Größe ψ_i auch mit eigener materieller Geschwindigkeit \mathbf{v}_i betrachtet wird, da in einer Mischung die Konstituenten im allgemeinen verschiedene materielle Geschwindigkeiten besitzen (die Entropie dagegen wurde für die Gesamtmischung definiert, für ihren konvektiven Fluß zählt daher die Mischungsgeschwindigkeit \mathbf{v}). Alle Terme, die eine äußere Zufuhr darstellen, wurden vernachlässigt. Neben der ersten Zeitableitung jeder Größe und der Divergenz ihres Flusses tauchen nur noch Austauschsterme n auf, die in rein algebraischer Weise von den Konstitutiv-Variablen abhängen und so in die Auswertung nach Liu und Müller nicht eingehen. Der Satz \mathcal{X} der Konstitutiv-Variablen bestehe aus den Größen ϕ_1, \dots, ϕ_k und einem Teil ihrer höheren Ableitungen

$$\mathcal{X} = \left(\dots, \phi_i, \dots, \frac{\partial \phi_i}{\partial t}, \dots, \nabla \phi_i, \dots, \nabla^{k_x} \frac{\partial^{k_t}}{\partial t^{k_t}} \phi_i, \dots \right) \quad (3.26)$$

bis einschließlich einer Ordnung \hat{k}_t in der Zeit und \hat{k}_x im Ort³. Dann liefert das Entwickeln der Ableitungen in (3.25) nach der Kettenregel und das anschließende Nullsetzen der Vorfaktoren vor Zeitableitungen einer Ordnung, die nicht mehr in \mathcal{X} enthalten ist, jeweils einen Satz Gleichungen der Art

$$\frac{\partial \rho \eta}{\partial \left(\frac{\partial^{\hat{k}_t}}{\partial t^{\hat{k}_t}} \nabla^j \phi_i \right)} - \sum_l \lambda_l \frac{\partial \psi_l}{\partial \left(\frac{\partial^{\hat{k}_t}}{\partial t^{\hat{k}_t}} \nabla^j \phi_i \right)} = 0 \quad (3.27)$$

$$(i = 1, \dots, k \quad , \quad j = 0, \dots, \hat{k}_x) .$$

Bei den Ortsableitungen ist das Verfahren zwar prinzipiell das gleiche, jedoch sieht das Ergebnis im allgemeinen etwas komplizierter aus, da neben den diffusiven auch wieder die konvektiven Flußsterme auftreten

$$\left\{ \frac{\partial \Phi^{\rho \eta}}{\partial \left(\frac{\partial^j}{\partial t^j} \nabla^{\hat{k}_x} \phi_i \right)} - \sum_l \lambda_l \frac{\partial \Phi^{\psi_l}}{\partial \left(\frac{\partial^j}{\partial t^j} \nabla^{\hat{k}_x} \phi_i \right)} \right. \\ \left. + \frac{\partial (\rho \eta \mathbf{v})}{\partial \left(\frac{\partial^j}{\partial t^j} \nabla^{\hat{k}_x} \phi_i \right)} - \sum_l \lambda_l \frac{\partial (\psi_l \mathbf{v}_l)}{\partial \left(\frac{\partial^j}{\partial t^j} \nabla^{\hat{k}_x} \phi_i \right)} \right\}_{\text{symm.}} = 0 \quad (3.28)$$

$$(i = 1, \dots, k \quad , \quad j = 0, \dots, \hat{k}_t) .$$

Diese Gleichungen gelten nur für einen “symmetrischen” Anteil der enthaltenen Ausdrücke; in welchen Indizes symmetrisiert wird, ist davon abhängig, welchen Wert \hat{k}_x besitzt. Die Terme mit den Geschwindigkeiten \mathbf{v} und \mathbf{v}_i lassen sich durch Einsetzen der

³Es ist zwar ein gängiger Ansatz, bei der Entwicklung von Konstitutiv-Gleichungen für Ort und Zeit je eine eigene “Höchstordnung” der berücksichtigten Ableitungen einzuführen, zwingend ist dies aber nicht. Auch ist es natürlich möglich, je nach Variable andere Ordnungen zu betrachten.

Massenbilanzen oder Kombination mit dem Ergebnis (3.27) noch etwa vereinfachen. Dies führt jedoch zu weit, die Darstellung (3.28) soll hier ausreichen. Man erkennt zum Beispiel unschwer, daß die Auswertung nach Liu und Müller eine um so genauere Bestimmung der Entropie und des Entropieflußvektors erlaubt, je einfacher das Materialgesetz gewählt wird. Zwar steigt mit der Gesamtanzahl der in der Konstitutiv-Annahme berücksichtigten Ableitungen auch die Zahl der zu erhaltenden Gleichungen, das Verhältnis zwischen der Zahl der unbekannt konstitutiven Abhängigkeiten und derjenigen der ableitbaren Gleichungen wird jedoch zunehmend schlechter.

Im konkreten Fall des Konstitutiv-Ansatzes (2.6) gilt $\hat{k}_t = 0$ und $\hat{k}_x = 1$ mit den aufgeführten Resultaten, die für (3.27) in der Summe die Gibbs-Gleichung (3.20) liefern und für (3.28) die Gestalt (3.22)-(3.24) annehmen.

Die Dimension der Matrix \mathbf{A}

Mit der Frage, für welche Ableitungen das Verfahren von Müller und Liu Gleichungen liefert, ist auch die Frage nach der Dimension der Matrix \mathbf{A} des entstehenden Gleichungssystems verknüpft. Im konkreten Fall von (2.6) ist es so, daß für jede Variable der (symmetrische) zweite Gradient (6 unabhängige Größen), sowie die Zeitableitungen der Variable und ihres ersten Gradienten (1 bzw. 3 Größen) beim Entwickeln von der Entropie-Ungleichung (2.4) als Größen auftreten, die selbst nicht in (2.6) enthalten sind. So erklärt sich die Zahl von $n \cdot (6 + 3 + 1) \cdot 4 = 40n$ Spalten von \mathbf{A} . Hierbei steht 4 für die Anzahl Variable pro Phase (die Komponenten der Geschwindigkeit \mathbf{v}_α und der Volumenanteil ν_α), dazu wären noch entsprechende Werte für die allen gemeinsame Temperatur θ zu addieren, diese heben sich jedoch mit jenen auf, die abzuziehen sind, da ein Volumenanteil durch die Sättigung als freie Variable ausfällt. Dagegen bestimmt man die Zeilenzahl von \mathbf{A} zu $4n + 1$, indem man die Anzahl skalarer Gleichungen, die bilanziert werden, zählt (unter Berücksichtigung der Sättigung ist zwar nicht etwa eine Gleichung vollständig zu vernachlässigen, jedoch in \mathbf{A} eine Zeile linear abhängig von den anderen, wie auf Seite 38 festgestellt wurde. So erhält man den korrigierten Wert $4n$ für die Zeilenzahl von \mathbf{A}). Prinzipiell ist die Spaltenzahl von \mathbf{A} also in jedem Fall größer als die Zeilenzahl, sofern das Gebiet, auf dem die gesuchten Felder definiert sind, von höherer Dimension als 1 ist und die zugrundeliegenden Bilanzgleichungen Ableitungen nach mehr als einer dieser Dimensionen enthalten. Im allgemeinen besteht das Grundgebiet aus dem Produktraum von einer Zeit- und drei Ortskoordinaten, was in dieser Arbeit wie oben beschrieben in Verbindung mit der gewählten Materialklasse zu einem Faktor 10 zwischen Spalten- und Zeilenanzahl von \mathbf{A} führt.

Da die Gibbs-Gleichung als Folge des in dieser Arbeit verwendeten Satzes von Konstitutiv-Variablen deutlich genauer bestimmt ist als es die Gleichungen für den Entropiefluß sind, beschäftigt sich die weitere Auswertung hier zunächst mit der Gibbs-Gleichung und der Entropie.

Kapitel 4

Integrabilitätsbedingungen thermodynamischer Potentiale

Aus den Gleichungen ((3.2)-(3.7)) bzw. ((3.20)-(3.21)) lassen sich noch weitere Einschränkungen zur Bestimmung der beteiligten Größen gewinnen, wenn man die Tatsache verwendet, daß es sich bei der inneren Energie ($\rho\epsilon$) und bei der Entropie ($\rho\eta$) um thermodynamische Potentiale handelt, sie also eindeutige Funktionen ihrer Variablen sein müssen. Dies bedeutet, daß ihre Änderung während eines Prozesses nicht vom gewählten Weg, sondern ausschließlich vom Anfangs- und Endzustand abhängt. Damit ist äquivalent, daß Integrale über ihre Differentiale längs eines geschlossenen Weges im Phasenraum¹ verschwinden. Da die Frage, wann die Gleichung (3.20) auf korrekte Art und Weise das thermodynamische Potential der Entropie beschreibt, ein zentraler Punkt bei der Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren ist, soll diese Betrachtung hier weiter vertieft werden.

4.1 Was bedeutet “Integrabilität” ?

Abstrahiert man Gleichung (3.20) oder (3.21) etwas, so ist die Fragestellung die folgende. Gegeben sei ein Differential der Form

$$dF = \sum_{i=1}^n X_i dx_i , \quad (4.1)$$

wobei die X_i vom Satz der x_j abhängen. Wann ist die Bezeichnung dF auf der linken Seite der Gleichung in dem Sinn gerechtfertigt, daß es sich um ein totales Differential handelt ? Das heißt, wann liefert eine Integration über die rechte Seite unabhängig vom Integrationsweg im “Konfigurationsraum” der x_i einen Wert, der nur vom Anfangs- und Endpunkt der Integration abhängt ? Sollte dies nicht der Fall sein und $\sum_i X_i dx_i$

¹Mit “Phasenraum” ist der Raum aller Variablen gemeint, von denen die betreffende Funktion abhängt bzw. abhängen kann.

also kein totales Differential darstellen, bleibt die Frage: kann man Abhilfe schaffen, indem man die rechte Seite von (4.1) mit einer geeigneten Funktion, einem *integrierenden Faktor* durchmultipliziert? Um sich die Funktion der Größen in Gleichung (4.1) klarzumachen, ist es günstig, die Gleichung in einer vektoriellen Form zu schreiben

$$dF = \mathbf{X}^t \cdot d\mathbf{x} , \quad (4.2)$$

wobei sich die Vektoren $\mathbf{X} \in \mathbb{R}^n$ und $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ einfach aus den entsprechend indizierten Komponenten X_i und x_i aus Gleichung (4.1) zusammensetzen und das Skalarprodukt eine andere Schreibweise für die Summation in (4.1) darstellt. Schreibt man nun Gleichung (4.2) in der homogenen Form $dF = 0$ an, so erkennt man, daß die Funktionen X_i ein Normalenfeld definieren, das senkrecht auf den Hyperflächen steht, auf denen der Wert von F sich nicht ändert. Lösungen der Gleichung $dF = \mathbf{X}^t \cdot d\mathbf{x} = 0$ sind Flächen (oder je nach Dimension einfache Kurven) $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\sigma, \tau \dots)$ auf denen $F = \text{constant}$ gilt. Lokal läßt sich solch eine Lösung zwar immer angeben, diese hat jedoch eventuell nicht die maximal mögliche Dimension $(n - 1)$. Besitzen die lokalen Lösungsgebilde die maximal mögliche Dimension, so spricht man auch davon, daß die Gleichung *vollständig integrabel* ist (siehe auch Heil [34]). In diesem Fall ist es möglich, an einem Punkt beginnend eine Hyperfläche (eben eine Mannigfaltigkeit der Dimension $(n - 1)$) zu konstruieren, in der jede beliebige Integration über die rechte Seite von (4.1) das Ergebnis Null liefert. Auf diese Weise gelingt es, den gesamten Phasenraum mit "Zwiebelschalen" zu durchziehen, auf denen $dF = 0$ gilt und die sich nicht gegenseitig berühren oder durchdringen. Stellt man sich den Raum auf diese Art und Weise unterteilt vor, so bleibt das Problem, den Zwiebelschalen jeweils einen Potentialwert zuzuschreiben und dafür zu sorgen, daß eine Integration des Differentials zwischen verschiedenen Schalen immer die Differenz dieser Werte liefert, unabhängig davon, an welcher Stelle sie ausgeführt wird. Denn auch wenn die Konstruktion der Flächen konstanter F -Werte eventuell gelingen mag, so ist damit noch nicht sichergestellt, daß der "Abstand" zwischen den Flächen nicht von der genauen Position auf der Fläche abhängt. Hat man die "Zwiebelschalen" aber einmal konstruiert und ihnen geeignete Potentialwerte zugeordnet, so definieren diese dann auf eindeutige Weise eine skalare Funktion, eben den oben genannten *integrierenden Faktor*, mit dem man die rechte Seite von (4.1) multiplizieren muß, um überall den richtigen "Abstand" zwischen Äquipotentialflächen zu schaffen bzw. die gewünschte Verbindung zwischen Differential und Potential zu schaffen, sofern sie nicht von vorneherein gegeben ist.

Wie man sich vorstellen kann (und wie auf Seite 50 explizit ausgeführt wird), bleibt eine gewisse Beliebigkeit beziehungsweise Wahlmöglichkeit bestehen, da das "Etikettieren" der "Zwiebelschalen" mit Potentialwerten nicht eindeutig ist. Von dieser Freiheit abgesehen ist es jedoch auf die beschriebene Weise möglich, für ein Vektorfeld bzw. Differential, das im kleinen an jedem Punkt des Phasenraumes die Konstruktion einer "Äquipotentialfläche" erlaubt, eine integrierende Funktion zu konstruieren, mit deren Hilfe sich das Vektorfeld global aus einem skalaren Potential ableiten läßt bzw. das Differential zu einem totalen wird und also Integrale über beliebige Wege zwischen zwei festgehaltenen Punkten immer das gleiche Ergebnis liefern. In diesem Sinne ist

die obige Qualifizierung eines solchen Differentials als "vollständig integrabel" zu verstehen. Im folgenden wird untersucht, welche formalen Bedingungen gelten müssen, damit ein Differential, das selbst noch nicht total ist, sich durch die Multiplikation mit einer skalaren Funktion zu einem solchen machen läßt bzw. wann ein Differential schon von sich aus total ist. Ganz allgemein ist der Vorteil einer solchen Reduktion einer vektorwertigen Funktion auf eine einzige skalare darin zu sehen, daß die Darstellung und Behandlung wesentlich vereinfacht wird.

In dem hier zu untersuchenden Fall ist es so, daß das Differential dF die Entropie definieren soll und es sich also bei F in jedem Fall um ein Potential handeln muß. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Koeffizienten des Differentials (die X_i), die verträglich mit den geforderten Potentialeigenschaften sein müssen.

4.2 Forderungen an das "Normalenfeld"

Im oft verwendeten Beispielraum \mathbb{R}^3 gilt, daß sich ein Vektorfeld $\mathbf{v}(x, y, z)$ genau dann als Gradient eines skalaren Potentials $\mathcal{P}(x, y, z)$ schreiben läßt ($\mathbf{v} = \text{grad}\mathcal{P}$), wenn die Rotation von \mathbf{v} verschwindet

$$\nabla \times \mathbf{v} = \mathbf{0} . \quad (4.3)$$

Ist diese Eigenschaft für \mathbf{v} nicht von vorneherein erfüllt, kann man versuchen, sie durch Multiplikation des Vektorfeldes mit einer skalaren Funktion $f(x, y, z)$, einem integrierenden Faktor, herbeizuführen. Statt des Verschwindens der Rotation von \mathbf{v} selbst wird dann also gefordert

$$\nabla \times (f\mathbf{v}) = f(\nabla \times \mathbf{v}) + (\nabla f) \times \mathbf{v} = \mathbf{0} . \quad (4.4)$$

Multipliziert man diese Gleichung skalar mit \mathbf{v} und berücksichtigt, daß sinnvolle Funktionen f nicht verschwinden können, so erkennt man, daß auch gelten muß

$$(\nabla \times \mathbf{v}) \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (4.5)$$

als notwendige Bedingung dafür, daß es eine nichttriviale Funktion f geben kann, mit der (4.4) erfüllt ist. Daß umgekehrt die Gleichung (4.5) auch hinreichend für die Existenz einer solchen nichttrivialen Funktion f ist, erkennt man allerdings nicht ohne weiteres. Anschaulich gesprochen ist es so, daß sich das Problem lokal auf ein zweidimensionales reduzieren läßt, wenn Gleichung (4.5) erfüllt ist. Man kann mit dem Wissen um die Gültigkeit von (4.5) und der Forderung, daß auch f wiederum eine eindeutige Funktion der räumlichen Koordinaten sein muß, von einem Punkt des Raumes beginnend eine geeignete Funktion f in einer Umgebung dieses Punktes konstruieren. Dies jedoch zu einem konstruktiven Beweis dafür auszubauen, daß (4.5) hinreichend für die globale Existenz einer nichttrivialen Funktion f für Gleichung (4.4) ist, ist hier nicht lohnend angesichts der Tatsache, daß eine Verallgemeinerung des entsprechenden Satzes für beliebige Dimensionen in der mathematischen Theorie der Differentialformen unter dem Namen *Bedingung von Frobenius* ([13] Abschnitt I 6.6) hinlänglich bekannt

ist. Da der Beweis dieses Sachverhaltes mathematisch etwas aufwendiger ist (siehe zum Beispiel [13], Abschnitt I 6.3 ff.) soll hier auf die explizite Wiedergabe verzichtet werden. So wie die Bedingung von Frobenius die Gleichung (4.5) verallgemeinert, so ist auch (4.3) als Bedingung dafür, daß ein Vektorfeld im \mathbb{R}^3 ohne weitere Kunstgriffe aus einem skalaren Potential abzuleiten ist, nur der Spezialfall eines allgemeineren Satzes, des *Satzes von Poincaré* (siehe zum Beispiel [34] Seite 36). Wegen ihrer zentralen Bedeutung sollen diese beiden Ergebnisse aus der Theorie der Differentialformen hier wiedergegeben werden.

4.2.1 Der Satz von Poincaré

Zu einer Differentialform ω gegebener Ordnung p existiert genau dann eine weitere Differentialform Ω der Ordnung $(p - 1)$, aus der ω durch eine äußere Differentiation² hervorgeht ($d\Omega = \omega$), wenn ω geschlossen ist (das heißt $d\omega = 0$ gilt).

Übersetzt in den Sprachgebrauch dieser Arbeit bedeutet dies: ein Differential $dF = \sum_i X_i dx_i$ ist genau dann total und somit aus einem Potential abzuleiten, wenn die Koeffizienten nach einer weiteren Differentiation kreuzweise gleich sind

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i}, \quad (4.6)$$

es also beim Differenzieren von F nicht auf die Reihenfolge ankommt. Im Spezialfall des \mathbb{R}^3 heißt das, ein Vektorfeld muß rotationsfrei sein, um sich aus einem skalaren Potential ableiten zu lassen. Sind die Voraussetzungen des Satzes von Poincaré nicht erfüllt, so stellt sich die Frage, ob das Ansetzen eines integrierenden Faktors Erfolg verspricht. Hierzu liefert die Theorie der Differentialformen die folgende Aussage.

4.2.2 Bedingung von Frobenius

Die Differentialform ω sei nicht geschlossen, es gelte also $d\omega \neq 0$. Dann ist die Differentialform genau dann in obigem Sinne vollständig integabel, wenn mit dem äußeren oder alternierenden Produkt \wedge gilt $\omega \wedge d\omega = 0$.

Übersetzt in die hier verwendete Notation bedeutet dies: Es sei für ein Differential $dF = \sum_i X_i dx_i$ nicht die Bedingung erfüllt, daß die gemischten Ableitungen der Koeffizienten gleich sind (es gelte also zumindest für ein Index-Paar (i, j) $(\partial X_i)/(\partial x_j) \neq (\partial X_j)/(\partial x_i)$). Dann läßt sich dieses Differential genau dann mittels eines integrierenden Faktors zu einem totalen Differential machen, wenn gilt

$$\sum_{ijk} \epsilon_{ijk} \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) X_k = 0, \quad (4.7)$$

²Für diese Operation wird in der Mathematik ebenfalls das Symbol “d” verwendet, sie ist verwandt mit dem Bilden eines Differentials und bei Anwendung auf eine noch undifferenzierte Funktion damit gleichbedeutend, im allgemeinen aber etwas abweichend vom in dieser Arbeit sonst üblichen Gebrauch des Operators “d” definiert.

wobei die Summe sich über alle möglichen Kombinationen der Indizes i, j und k erstreckt, und der total antisymmetrische ϵ -Tensor hier zwar gleichlautend mit dem üblichen Gebrauch wie folgt definiert ist

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{für } ijk \text{ zyklisch} \\ -1 & \text{für } ijk \text{ antizyklisch} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (4.8)$$

die Index-Tripel (i, j, k) jedoch beliebig aus dem Satz der verfügbaren Indizes ausgewählt werden können und sich die Bezeichnung *zyklisch* bzw. *antizyklisch* darauf bezieht, wie ein einmal in einer prinzipiell beliebigen Reihenfolge ausgewähltes Tripel dann in sich permutiert wird³. Im \mathbb{R}^3 ist die Bedingung von Frobenius gleichbedeutend mit der oben gefundenen Aussage (4.5), daß die Rotation eines Vektorfeldes senkrecht auf dem Feld selbst stehen muß, damit ein integrierender Faktor gefunden werden kann. In niedrigeren Dimensionen (\mathbb{R}^1 oder \mathbb{R}^2) ist sie trivial erfüllt; dies kann man allerdings nicht an der Schreibweise (4.7) erkennen. In höheren Dimensionen als dem \mathbb{R}^3 läßt sich die Bedingung von Frobenius wie folgt interpretieren. Wenn etwa die gemischten Ableitungen eines Differential nach x_i und x_j von der Reihenfolge des Differenzierens abhängen (und dies nur für dieses eine Paar von Variablen gilt), so müssen in den Punkten, an denen also gilt

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \neq \frac{\partial X_j}{\partial x_i}, \quad (4.9)$$

dann alle anderen Koeffizienten X_k des Differential dF mit $k \notin (i, j)$ verschwinden. In der vektoriellen Sprachweise heißt das, wenn zwei gemischte Ableitungen nicht gleich sind, so muß der aus den Komponenten X_i gebildete Normalenvektor \mathbf{X} in der Ebene liegen, welche die zu diesen Ableitungen gehörigen Koordinaten aufspannen, damit sich dort lokal auf konsistente Weise eine Hyperfläche definieren läßt, die senkrecht zu den Normalenvektoren ist und in der Folge ein geeigneter integrierender Faktor existiert. Das Problem muß also im wesentlichen "lokal zweidimensional" sein. Je höher die Gesamtdimension ist, desto restriktiver werden die Anforderungen, die der Bedingung von Frobenius entsprechen. Bevor nun die Gleichungen (4.6) oder (4.7) für den betrachteten Fall ausgewertet werden, soll kurz zusammengefaßt werden, was der Satz von Poincaré und die Bedingung von Frobenius für verschiedene Dimensionen n bedeuten.

- $n = 1$ In einer Dimension ist jedes Differential total. Es gibt keine Wahl zwischen verschiedenen Integrationswegen, um vom Punkt a zum Punkt b zu gelangen, jedes Integral über "geschlossene Wege" verschwindet sicher.
- $n = 2$ In zwei Dimensionen gibt es nicht-triviale Möglichkeiten, den Integrationsweg zwischen zwei gegebenen Punkten zu variieren. Nicht jedes Vektorfeld erfüllt von sich aus die Bedingung, daß das Ergebnis einer solchen Integration nicht von der Wahl des Weges abhängt. Wo dies a priori nicht der Fall ist, läßt

³Es kommt nur auf die Permutationen der Indizes relativ zu einer beliebigen Anfangsreihenfolge an. Letztere selbst ist irrelevant, wie man es auch erwarten sollte, da ja die Numerierung der Variablen nicht eindeutig ist.

sich aber immer ein integrierender Faktor finden, der diese Eigenschaft herstellt und das dem Vektorfeld entsprechende Differential zu einem totalen macht.

- $n \geq 3$ Nicht jedes Vektorfeld ist so beschaffen, daß es sich aus einem skalaren Potential ableiten läßt. Es läßt sich auch nicht garantieren, daß sich für ein in diesem Sinne “unschönes” Vektorfeld in jedem Fall ein integrierender Faktor finden ließe. Es gibt also “pathologische” Differentiale, die weder total sind, noch sich durch einen integrierenden Faktor zu totalen Differentialen machen lassen. Die Frage, wann ein Differential gutartig ist, ist die Frage danach, ob die Bedingung von Frobenius erfüllt ist. Im \mathbb{R}^3 entspricht ihr die Bedingung, daß das dem Differential entsprechende Vektorfeld senkrecht zu seiner Rotation steht. In höheren Dimensionen läßt sich keine gute anschauliche Interpretation für die Bedingung von Frobenius geben, und man ist auf die formale Überprüfung der Gültigkeit von (4.7) angewiesen.

In dieser Arbeit ist das Differential, auf das die aufgeführten Sätze angewendet werden sollen, das Differential der Entropie, wie es etwa in Gleichung (3.20) angeschrieben wurde. Da es sich um die Entropie einer Mischung mehrerer nicht-einfacher Materialien handelt, ist die Anzahl der freien Felder jedenfalls größer als 3 und die Forderung, daß die Entropie zum Beispiel mittels eines integrierenden Faktors λ^ϵ sinnvoll als thermodynamisches Potential definiert ist, zieht Forderungen an die anderen am Differential beteiligten Größen nach sich, die nicht trivial erfüllt sind. Bevor konkret diese Forderungen an die Koeffizienten des Differentials der Entropie angeschrieben werden, soll noch die Frage der Eindeutigkeit von integrierenden Funktionen im allgemeinen untersucht werden.

4.3 Die Unbestimmtheit integrierender Faktoren

Wie schon oben (Seite 46) erwähnt wurde und aus anschaulichen Gründen klar ist, kann allein die Forderung, daß ein Differential zu einem totalen werden soll, nicht zu einer eindeutigen Bestimmung eines integrierenden Faktors führen. Stellt man sich vor, eine wie auch immer erfolgreich bestimmte integrierende Funktion werde global mit einem beliebigen, jedoch von Null verschiedenen Faktor versehen, so ist klar, daß man wiederum eine integrierende Funktion erhält, wenn auch eine, welche die Skala der angenommenen Potentialwerte gegenüber der ersten Funktion mit eben dem eingeführten Faktor streckt, staucht oder spiegelt. Eine Spiegelung wird man im allgemeinen vermeiden, da damit in jedem Fall auch eine grundlegend andere Interpretation der betroffenen Größe verbunden wäre; eine Stauchung oder Streckung dagegen ist vergleichsweise harmlos und entspricht nur einer Änderung der verwendeten Einheit für das Potential. Es stellt sich heraus, daß nicht nur eine solche globale Skalenänderung möglich ist, sondern daß auch “lokal” eine “Verzerrung” des Potentials in bestimmten Bereichen nichts an den Potentialeigenschaften ändert. Genauer betrachtet gilt, daß man ganz allgemein den integrierenden Faktor g (hier als integrierender Nenner $1/g$

angeschrieben) eines beliebigen, unvollständigen Differentials df

$$dF = \frac{df}{g} \quad (4.10)$$

immer mit einer beliebigen Funktion $G(F)$ der Größe selbst, deren totales Differential durch $(1/g) df$ dargestellt wird, multiplizieren kann, ohne daß die Integrabilitätseigenschaften verloren gehen. Denn man erhält durch die Multiplikation mit G ein neues Differential

$$dH = \frac{G(F)}{g} df = \frac{G(F)}{g} \left\{ \dots + \frac{\partial f}{\partial x} dx + \dots + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \dots \right\} \quad (4.11)$$

einer Funktion H , für welches man nach dem Satz von Poincaré überprüfen kann, ob es sich wiederum um ein totales Differential handelt. Der Bedingung (4.6) entspricht die Unabhängigkeit der gemischten zweiten Ableitungen von dH von der Reihenfolge des Differenzierens. Bildet man beispielsweise die Ableitungen nach x und y , so erhält man die Ausdrücke

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{G}{g} df \right) = \left\{ \frac{\partial G}{\partial F} \frac{\partial F}{\partial y} \frac{1}{g} \frac{\partial f}{\partial x} + G \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{g} \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right\}, \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y \partial x} \left(\frac{G}{g} df \right) = \left\{ \frac{\partial G}{\partial F} \frac{\partial F}{\partial x} \frac{1}{g} \frac{\partial f}{\partial y} + G \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{g} \frac{\partial f}{\partial y} \right) \right\}. \quad (4.13)$$

Die jeweils letzten Terme sind offensichtlich gleich, da g laut Annahme ein integrierender Faktor für df ist; die ersten Terme sind identisch, da F nach (4.10) die "Stammfunktion" zu $(1/g) df$ ist, denn somit gilt

$$\frac{\partial G}{\partial F} \frac{\partial F}{\partial y} \frac{1}{g} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial G}{\partial F} \frac{\partial F}{\partial x} \frac{1}{g} \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial G}{\partial F} \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial y}.$$

Also ist sichergestellt, daß

$$dH = G(F) \frac{df}{g} \quad (4.14)$$

ein totales Differential einer Funktion H darstellt, die allerdings nicht mit F identisch ist. Vielmehr gilt, wenn $\Delta_{a \rightarrow b} F$ den Wert eines bestimmten Integrals $\int_a^b dF$ zwischen den Zuständen a und b im Phasenraum des betrachteten Systems bezeichnet, nach einer partiellen Integration für $\Delta_{a \rightarrow b} H$ die folgende Gleichung

$$\Delta_{a \rightarrow b} H = \Delta_{a \rightarrow b}(GF) - \int_a^b F \left(\frac{\partial G}{\partial F} \right) dF. \quad (4.15)$$

Je nach den Eigenschaften von G lassen sich also unterschiedliche totale Differentiale bzw. "Stammfunktionen" H aus dem ursprünglichen df bilden. Diese Beliebigkeit gilt

ganz allgemein für jeden integrierenden Faktor eines Differential und ist nach den obigen Ausführungen zur Rolle eines integrierenden Faktors (Seite 46) auch nicht sonderlich überraschend. Allerdings ist eine solche Operation, wie sie hier von dem Potential F auf ein anderes Potential H führt, auch in einem gewissen Sinne irrelevant. Die Werteskala des Potentials verzerrt und verschiebt sich zwar, doch die Äquipotentialflächen im Phasenraum bleiben davon unbeeindruckt, nur ihre "Hausnummern" ändern sich. Dies sieht man leicht ein, wenn man sich Gleichung (4.2) bzw. ihre homogene Variante

$$dF = \mathbf{X} \cdot d\mathbf{x} = 0 \quad (4.16)$$

vor Augen hält, welche die Hyperflächen konstanten Potentials definiert. Wird der "Normalenvektor" \mathbf{X} um einen bestimmten Faktor gestreckt, so ändert das nicht das Geringste an der Fläche, die durch die Gleichung (4.16) festgelegt wird. Da der Vektor \mathbf{X} nicht verschwinden darf, wenn die Konstruktion einer Hyperfläche mit konstanten Potentialwerten gelingen soll⁴, und andererseits eine integrierende Funktion auch stetig sein muß, sofern man von dem entstehenden Potential wiederum entsprechende Stetigkeit der Ableitungen verlangt, so muß der Wertebereich der Funktion G ganz im positiven oder ganz im negativen Bereich der reellen Achse liegen. Da man auch das Vorzeichen von Entropie-Änderungen nicht ohne zwingenden Grund entgegen dem allgemeinen Gebrauch ändern sollte, wird man in diesem Fall nur solche Transformationen zulassen, deren Wertebereich im \mathbb{R}^+ liegt. Damit ist gleichzeitig garantiert, daß alle auf diese Art zu definierenden "Entropien" die gleiche "Ordnung" der Zustände untereinander induzieren, was ihre Entropie-Werte angeht. Denn wenn man die Gleichung (4.15) für einen infinitesimalen Prozeß-Schritt betrachtet (der Zustand b also im Phasenraum dicht bei a liegt), erhält man – wie man auch direkt aus (4.14) abliest – als Differenz der "Entropie" H

$$\Delta_{a \rightarrow b} H \approx \Delta_{a \rightarrow b}(GF) - F\Delta_{a \rightarrow b} G = G\Delta_{a \rightarrow b} F . \quad (4.17)$$

Eine positive Entropie-Differenz bleibt also bei einer solchen Umformung in jedem Fall positiv, solange G in der genannten Weise gewählt wird. Wenn dies für jeden infinitesimalen Teilschritt gilt, so auch für einen endlichen Gesamtprozeß. Insbesondere ist somit auch garantiert, daß eine Konfiguration, die in einer Formulierung minimale Entropie besitzt und also dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, unabhängig von der genauen Wahl dieser Formulierung auch in jeder anderen minimale Entropie besitzt. Es bleibt die Frage, ob andererseits mit den Funktionen G des einmal gefundenen Potentials F auch schon alle möglichen Transformationen gefunden sind. Daß dies so ist, erkennt man, wenn man bedenkt, daß für die Potentialeigenschaft wesentlich ist,

⁴Eine Ausnahme von dieser Regel sind Gleichgewichtskonfigurationen, denen Äquipotentialflächen entsprechen, auf denen das Potential extremale Werte annimmt. Dort müssen dann auch die ersten Ableitungen des Potentials, also gerade die Koeffizienten des Differential bzw. die Komponenten des Vektors \mathbf{X} verschwinden. Allerdings wird es sich bei den entsprechenden Äquipotential-"Flächen" meist um Gebilde niedriger Dimension handeln, bei denen also \mathbf{X} auch keinen Normalenvektor auf eine Hyperfläche darstellen könnte. Je höher die Dimension einer solchen Gleichgewichtsfläche im Phasenraum ist, umso höher entartet ist der Zustand bzw. umso indifferenter ist das Gleichgewicht.

daß benachbarte Äquipotentialflächen “überall den gleichen Abstand” besitzen. Dies heißt aber nichts anderes, als daß die Normalenvektoren \mathbf{X} auf einer solchen Fläche überall mit dem gleichen Wert gestreckt oder gestaucht werden müssen. Damit darf der “Transformationsfaktor” G aber noch bestenfalls eine Funktion des Potentials F selbst sein, denn dies ist die einzige Größe, die sich auf den Äquipotentialflächen sicher nicht ändert; andere funktionale Abhängigkeiten kommen nicht in Frage.

Eine weitere Fragestellung im Kontext der funktionalen Abhängigkeiten von integrierenden Funktionen und Koeffizienten in Differentialen ergibt sich, wenn ein gegebenes totales Differential nur eine Teilmenge der möglichen Variablen berücksichtigt, wenn also gilt

$$dF = \sum_{i=1}^n X_i dx_i \quad \text{mit } X_k = 0 \quad \forall k \in (k_1, k_2, \dots, k_m), \quad m < n. \quad (4.18)$$

In diesem Fall können auch die nichtverschwindenden X_i nur von jenen x_i abhängen, für die gilt $i \notin (k_1, k_2, \dots, k_m)$. Dies läßt sich auch formulieren als

Satz über die Abhängigkeit von Differentialkoeffizienten

Besitzt ein totales Differential von der Form (4.18) identisch verschwindende Koeffizienten, so hängen die nichtverschwindenden Koeffizienten funktional auch nur von dem Satz der zu ihnen gehörigen Variablen ab.

Der Beweis erfolgt durch Widerlegung einer gegenteiligen Annahme. Sei also ein Koeffizient X_l mit $l \neq k$ abhängig von x_k , wobei X_k identisch verschwinde. Dann läßt sich auf folgende Weise ein geschlossener Weg im Phasenraum finden, für den das Integral über dF nicht verschwindet: Man legt ein “Rechteck” um den Punkt im Phasenraum, an dem vorgeblich gilt $\partial X_l / \partial x_k \neq 0$, bei dem auf zwei gegenüberliegenden Abschnitten jeweils x_l gegensinnig um den gleichen Betrag variiert wird und auf den beiden anderen Teilstücken nur die Variable x_k . Dieses Rechteck zieht man auf infinitesimale Ausmaße um den Punkt, an dem im Widerspruch zur Aussage des Satzes eine “verbotene” Abhängigkeit für X_l vorausgesetzt wird, zusammen und erhält einen geschlossenen Integrationsweg, auf dem sicher gilt $\oint dF \neq 0$. Dies kann nicht sein, also existiert in (4.18) tatsächlich nur eine Abhängigkeit der X_i von solchen x_i , deren korrespondierende Koeffizienten im Differential nicht verschwinden.

Diese Aussage gilt punktweise oder auch global je nachdem, ob die entsprechenden Koeffizienten des Differentials punktweise oder global verschwinden. Sie ist zwar mathematisch trivial, hat später jedoch nichttriviale Konsequenzen für das Differential der Entropie, da hier ein großer Teil der Variablen nur implizit über die innere Energie aber nicht als selbständige Größe eingeht. Damit sind die wichtigsten theoretischen Grundlagen geklärt, mit deren Hilfe sich nun das Differential der Entropie (die Gibbs-Gleichung) und das des Entropieflusses untersuchen läßt.

4.4 Das Differential der Entropie

Das eigentliche Ziel der Betrachtungen des letzten Abschnittes über Differentialformen war das Differential der Entropie, wie es mit der Gibbs-Gleichung (3.20) oder (3.21) angeschrieben wurde. Berücksichtigt man, daß hier die Sättigungsbedingung (1.7), nach der $d\nu_n = -\sum_{\alpha=1}^{n-1} d\nu_\alpha$ gilt, eingesetzt wurde, um einen Volumenanteil (hier ν_n) zu eliminieren, und macht diese Ersetzung für den Moment rückgängig⁵, so erhält man die folgende, vergleichsweise einfache Form der Gibbs-Gleichung

$$d(\rho\eta) = \lambda^\epsilon d(\rho\epsilon) + \sum_{\alpha=1}^n \left((\lambda_\alpha^\nu + \hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu \cdot \mathbf{v}_\alpha) d\nu_\alpha + \rho_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu \cdot d\mathbf{v}_\alpha \right), \quad (4.19)$$

die sich noch kompakter schreiben läßt

$$d(\rho\eta) = \lambda^\epsilon d(\rho\epsilon) + \sum_{\alpha=1}^n \left(\lambda_\alpha^\nu d\nu_\alpha + \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu \cdot d(\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) \right), \quad (4.20)$$

wobei in (4.20) ein Wechsel der freien Variablen impliziert wird. So wie hier ein Übergang von den Geschwindigkeiten \mathbf{v}_α auf die Impulse $(\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha)$ stattfindet, könnte man auch in (4.19) von λ_α^ν auf $(\lambda_\alpha^\nu + \hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu \cdot \mathbf{v}_\alpha)$ als neue unabhängige Multiplikatoren übergehen, um klarzustellen, daß tatsächlich mit jeder Variable ein eigener Multiplikator verbunden ist. Wie auf Seite 42 beschrieben führt die Wahl der Materialklasse (2.6) dazu, daß die Gestalt der rechten Seite von (4.20) direkt mit dem Satz der verwendeten Bilanzgleichungen korrespondiert. Zugrundegelegt wurden die Gleichungen für die Volumenanteile ν_α und die Impulse $\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha$ der Konstituenten sowie die Energie $\rho\epsilon$ der Mischung. Wie in (4.20) ersichtlich sind dies dann auch die Variablen, die das Differential der Entropie bestimmen. Darüberhinaus tauchen nur noch bislang unbestimmte Multiplikatoren des Lagrange-Formalismus auf. Solange die ausgewählte Material-Klasse (2.6) nicht Variablen zusammen mit deren Zeitableitungen enthält, ergibt sich in jedem Fall eine Gibbs-Gleichung der Form (4.20). Da andererseits die Form des Differentials einer Größe eindeutig die funktionalen Abhängigkeiten kenntlich macht, wie weiter oben gezeigt wurde (siehe Seite (53)), ist also klar, daß die Entropie und ebenso auch die Lagrange-Multiplikatoren explizit genau von dem Satz

$$\nu_\alpha, (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha), (\rho\epsilon) \quad (4.21)$$

abhängen und von keiner anderen Variable. Alle anderen Variablen, die in (2.6) noch auftauchen, gehen in die Entropie nur implizit über den Variablensatz (4.21) ein. Sowohl für die Entropie als auch für die Lagrange-Multiplikatoren ist die Material-Klasse also nach Auswertung der Gibbs-Gleichung automatisch genau gleich der Material-Klasse,

⁵Es ist auch möglich, die Sättigungsbedingung erst zu einem späteren Zeitpunkt einzuführen und solange alle ν_α (und in der Folge auch alle $\partial\nu_\alpha/\partial t, \text{grad}\nu_\alpha, \dots$) als unabhängig zu betrachten. Dies ist in dieser Arbeit nicht geschehen, da schon beim Aufstellen der Grundgleichungen (auf Seite 12) bzw. bei der Auswertung der Entropie-Ungleichung (Seite 37) einige Folgen der Sättigung gut demonstriert werden konnten.

die für die bilanzierten Grund-Variablen angesetzt wird. Für die Entropie läßt sich diese Aussage noch insoweit präzisieren, daß sie in jedem Fall tatsächlich von allen Variablen in (4.21) abhängt, deren Koeffizienten nicht in (4.20) aus anderen Gründen identisch verschwinden (insbesondere hängt sie auch nicht von weniger Variablen ab).

Hingegen läßt sich von den Multiplikatoren, den verschiedenen λ 's, nur feststellen, daß sich für sie unter Verwendung der Gibbs-Gleichung keine weitergehenden Einschränkungen zeigen lassen, da sie danach in jedem Fall nur bis auf eine, in einem gewissen Rahmen beliebige Funktion der Entropie selbst bestimmbar sind (siehe Seite 51). Es existieren also sicher Multiplikatoren, die vom gleichen Variablensatz abhängen wie die Entropie. Mit der Forderung der Integrabilität kann andererseits auch nicht ausgeschlossen werden, daß eventuell auch einfachere Multiplikatoren mit eingeschränkteren funktionalen Abhängigkeiten möglich sind (siehe Seite 56).

Mit dem Werkzeug der Integrabilitätsbedingungen ist es nicht möglich, die Lagrange-Multiplikatoren unabhängig von der Entropie und der inneren Energie konstitutiv einzuschränken.

Konsequenterweise sollte man also versuchen, bei der Auswertung der Gibbs-Gleichung (4.20) vorerst beim Satz (4.21) der Variablen zu bleiben und erst später die Konstitutiv-Annahme (2.6) einzusetzen. Im augenblicklichen Stadium der Auswertung wird die Darstellung ansonsten unnötig unübersichtlich und verschleiert die eigentlichen Zusammenhänge. Es gibt verschiedene Wege, Gleichung (4.20) zu interpretieren, die jeweils mit verschiedenen Annahmen verknüpft sind. So kann man zum Beispiel fürs erste nur verlangen, daß die rechte Seite mit den λ^ϵ , λ_α^ν und λ_α^v die Frobenius-Bedingung erfüllt, also selbst noch kein totales Differential ist, sich aber mit einem globalen integrierenden Faktor λ^T zu einem solchen machen läßt. Der dazugehörige integrierende Nenner $1/\lambda^T = T$ wird dann mit der *thermodynamischen Temperatur* der Mischung identifiziert⁶. Diesem Vorgehen entspricht ein Übergang $\lambda^\epsilon \iff \lambda^T \lambda^\epsilon$, $\lambda_\alpha^\nu \iff \lambda^T \lambda_\alpha^\nu$ bzw. $\lambda_\beta^v \iff \lambda^T \lambda_\beta^v$. Gleichung (4.20) liest sich dann

$$d(\rho\eta) = \lambda^T \left\{ \lambda^\epsilon d(\rho\epsilon) + \sum_{\alpha=1}^n \left(\lambda_\alpha^\nu d\nu_\alpha + \lambda_\alpha^v \cdot d(\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) \right) \right\}. \quad (4.22)$$

Diese Interpretation stellt vergleichsweise schwache Anforderungen an die neudefinierten λ^ϵ , λ_α^ν , λ_β^v . So muß nach der **Bedingung von Frobenius** (4.7) beispielsweise gelten

$$\left(\frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \lambda_\alpha^\nu}{\partial (\rho\epsilon)} \right) \lambda_{\beta_i}^v + \left(\frac{\partial \lambda_\alpha^\nu}{\partial (\rho_\beta \mathbf{v}_{\beta_i})} - \frac{\partial \lambda_{\beta_i}^v}{\partial \nu_\alpha} \right) \lambda^\epsilon + \left(\frac{\partial \lambda_{\beta_i}^v}{\partial (\rho\epsilon)} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial (\rho_\beta \mathbf{v}_{\beta_i})} \right) \lambda_\alpha^\nu = 0, \quad (4.23)$$

wobei der Index i bei den Termen $\lambda_{\beta_i}^v$ und \mathbf{v}_{β_i} jeweils eine Komponente dieser vektorwertigen Ausdrücke herausgreift ($i = 1, 2, 3$). Analog zu (4.23) lassen sich alle anderen Variablentripel aus dem Satz der $((\rho\epsilon), \nu_\alpha, (\rho_\beta \mathbf{v}_{\beta_j}))$ mit dazugehörigen Multiplikatoren

⁶Der Vorteil dieses Vorgehens ist, daß die Rolle der Temperatur deutlicher herausgearbeitet wird als es der Fall ist, wenn der **Satz von Poincaré** direkt auf die Gesamtheit der Multiplikatoren angewendet wird.

$(\lambda^\epsilon, \lambda_\alpha^\nu, \lambda_{\beta_j}^\nu)$ betrachten. Es soll hier allerdings nicht versucht werden, die Fülle dieser Gleichungen weiter auszuwerten, sondern nur das prinzipielle Vorgehen skizziert werden.

Nimmt man an, die λ^ϵ , λ_α^ν und λ_β^ν seien in Übereinstimmung mit all den Gleichungen nach dem Vorbild (4.23) bestimmt, so bleibt die Forderung an λ^T , daß dieser globale Multiplikator in Kombination mit den anderen die Bedingungen des **Satzes von Poincaré** (4.6) erfüllen muß, die nach dem Muster

$$\frac{\partial(\lambda^T \lambda^\epsilon)}{\partial \nu_\alpha} = \frac{\partial(\lambda^T \lambda_\alpha^\nu)}{\partial(\rho\epsilon)} \quad \text{oder} \quad (4.24)$$

$$\lambda^T \left(\frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \lambda_\alpha^\nu}{\partial(\rho\epsilon)} \right) = \lambda_\alpha^\nu \frac{\partial \lambda^T}{\partial(\rho\epsilon)} - \lambda^\epsilon \frac{\partial \lambda^T}{\partial \nu_\alpha} \quad (4.25)$$

zu bilden sind. Diese Vorgehensweise setzt keine weiteren Annahmen bezüglich der physikalischen Natur der auftretenden Größen voraus, man könnte sie daher als “vurteilsfrei” vom mathematischen Standpunkt aus bezeichnen. Andererseits ist klar, daß sich auf diese Art noch keine wirklich relevanten Folgerungen ableiten lassen, denn wie man leicht einsieht, sind die Gleichungen (4.23) und (4.25) samt aller anderen anzuschreibenden Gleichungen dieses Typs auf das einfachste zu erfüllen durch die Wahl konstanter λ 's. Dies ist aber bei näherem Hinschauen auch nicht verwunderlich, denn wie man an der Form (4.20) der Gibbs-Gleichung gut erkennt, erhält man in diesem Fall als Differential der Entropie eine einfache Summe von “totalen Differentialen” von verallgemeinerten Koordinaten des Systems bzw. von Produkten ebensolcher. Daß diese Summe nun ohne weitere Mühe ein totales Differential darstellt, ist leider eine so triviale wie nutzlose Erkenntnis. Wenn man bei einer “Wanderung im Phasenraum” nur die jeweilige Änderung der Koordinaten aufintegriert, so verschwindet selbstverständlich jedes geschlossene Wegintegral. Allerdings ist mehr als fragwürdig, ob die durch die Wahl von konstanten λ 's entstehende Entropie eine sinnvolle physikalische Interpretation erlaubt (zu konstanten Multiplikatoren siehe auch Seite 59). Eine solchermaßen triviale Bestimmung der Multiplikatoren führt denn auch zu einer “trivialen Entropie”, die einfach aus einer gewichteten Summe von innerer Energie ($\rho\epsilon$), Volumenanteilen ν_α und Impulsen ($\rho_\beta \mathbf{v}_\beta$) besteht, wobei die Gewichte konstant sind. Diese Summe wäre zwar eine Funktion mit Potentialeigenschaften, ansonsten aber reichlich unsinnig. Denn aufgrund des Terms $\lambda_\beta^\nu \cdot d(\rho_\beta \mathbf{v}_\beta)$ wäre es zum Beispiel bei der Frage nach der Größe einer Entropie-Änderung von Bedeutung, in welche Richtung die Geschwindigkeiten zeigen, da die konstanten λ_β^ν willkürlich bestimmte Richtungen auszeichneten.

Résumé zu den Integrabilitätsbedingungen

Das Beispiel am Ende des letzten Abschnitts macht klar, daß allein die Untersuchung der Potentialeigenschaften der Entropie keinesfalls ausreichend ist für eine sinnvolle Bestimmung der Entropie. Zu diesem Schluß führt auch direkt die Betrachtung der Gleichung (4.20). Allgemeiner kann ein Differential mit dem dort auftretenden Variablensatz gar nicht aussehen. Daß die rechte Seite nun den Bedingungen des **Satzes**

von Poincaré (4.6) Genüge tun muß, bzw. daß die Lagrange-Multiplikatoren die **Bedingung von Frobenius** (4.7) erfüllen müssen, wie im vorigen Abschnitt erläutert wurde, ist klar und keine Folge der Auswertung des Entropie-Prinzips nach Liu und Müller. Die Erkenntnis, die man dagegen diesem speziellen Verfahren und der mit seiner Hilfe abgeleiteten Form (4.20) des Differentials der Entropie verdankt, ist diejenige, daß $(\rho\epsilon)$ die anderen Variablen aus dem Satz (2.6) quasi verbirgt. Die weiteren Folgerungen können nur mittels der Untersuchung der physikalischen Plausibilität der Terme gezogen werden und lassen sich nicht mathematisch aus der Integrabilität der Entropie ableiten. Das bedeutet auch, daß man bei der weiteren Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren notwendigerweise auf Annahmen und physikalische Prinzipien angewiesen ist. Die Frage ist dann nur, welche plausibel sind, nicht aber, ob man ohne auskommen kann. Solche Prinzipien, die hier in Frage kommen, sind die materielle Objektivität, Symmetrie-Überlegungen oder auch die Dimensionsanalyse. Letztere kann zum Beispiel auch verwendet werden, um die Möglichkeit zu überprüfen, ob etwa einzelne Multiplikatoren konstant sein könnten. Im folgenden wird also untersucht, wie man die Lagrange-Multiplikatoren über die Integrabilität hinaus bestimmen oder einschränken kann.

Kapitel 5

Weitere Bestimmung der Multiplikatoren

Im Kapitel 4 stellte sich heraus, daß es zur Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren, die sich bei der Auswertung des Entropie-Prinzips nach Liu und Müller ergeben, nicht ausreichend ist, zu fordern, daß die gefundene Gibbs-Gleichung (4.20) für die Entropie ein totales Differential bildet. Die sich dabei ergebenden Integrabilitätsbedingungen liefern für sich alleine kaum konkrete Einschränkungen, vielmehr vermitteln sie eine Fülle von Zusammenhängen zwischen den Konstitutiv-Gleichungen für die innere Energie $\rho\epsilon$ und denen für die Multiplikatoren. Zusammen mit entsprechenden Annahmen bezüglich der inneren Energie läßt sich mit ihrer Hilfe also auch etwas über die Multiplikatoren sagen, diese Aussagen folgen dann aber direkt aus den für $\rho\epsilon$ gemachten Annahmen und nicht etwa aus dem Entropie-Prinzip selbst. Dieser Ansatz wird später (Seite 64) in diesem Kapitel weiter verfolgt.

Neben der Integrabilität gibt es noch andere Prinzipien, die erfüllt sein müssen für eine vernünftige Definition der Entropie oder des Entropieflusses, und die sich also zur Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren eignen könnten. Hierzu zählen die Dimensionshomogenität (die von jeder Gleichung zu fordern ist), die Additivität der Entropie oder auch das Prinzip, daß keine “Fernwirkungen” möglich sein sollten, bei denen Werte von Feldern an einer bestimmten Position in direkter Weise Felder an ganz anderen Stellen des Raums beeinflussen¹. Zuerst soll in diesem Rahmen noch einmal die Möglichkeit konstanter Multiplikatoren untersucht werden.

5.1 Betrachtung konstanter Multiplikatoren

Oben (Seite 56) wurde zwar am Beispiel der λ_α^v schon die Möglichkeit ausgeschlossen, daß etwa alle Lagrange-Multiplikatoren konstant sein könnten. Damit ist jedoch

¹Auf mittelbare Weise ist ein solcher Einfluß natürlich vorhanden bzw. denkbar, jedoch ist der unmittelbare Abhängigkeitsbereich durch (2.6) als infinitesimal klein vorgegeben.

noch nicht klar, ob nicht einzelne immerhin noch durch einfache Konstanten gegeben sein könnten. Dabei stellt sich dann die Frage nach typischen oder charakteristischen Werten, welche die richtige Dimension besitzen und als Koeffizienten im Differential der Entropie nicht zu widersprüchlichen Ergebnissen führen. Die Frage nach typischen Größen soll zuerst untersucht werden.

5.1.1 Charakteristische Konstanten

Gesucht sind Konstanten mit den physikalischen Einheiten $1/[\text{Temperatur}]$, $[\text{Energie}/(\text{Volumen}\cdot\text{Temperatur})]$ und $[\text{Geschwindigkeit}/\text{Temperatur}]$, denn dies sind die Einheiten der λ^ϵ , λ_α^ν und λ_α^v . Potentielle Kandidaten für solche Konstanten sind die Entwicklungskoeffizienten der an den Gleichungen (3.2)-(3.10) beteiligten Funktionen. Diese Funktionen hängen nach der getroffenen Konstitutiv-Annahme von den Variablen in (2.6) ab, und da eine Funktion so jeweils aus Argumenten verschiedener physikalischer Einheiten einen Wert in einer anderen Einheit liefert, tauchen bei der mathematischen Formulierung dieses Sachverhalts zur Ent- bzw. Redimensionierung eben solche Konstanten auf, wie sie hier gesucht sind. Diese Konstanten sind dann genau die Entwicklungskoeffizienten $C_{\{\dots\}}^f$ einer solchen hier stellvertretend f genannten Funktion²

$$f = \sum C_{\{n_\theta, n_{(\text{grad}\theta)}, n_{\nu_\alpha}, \dots\}}^f \cdot \theta^{n_\theta} (\text{grad}\theta)^{n_{\text{grad}\theta}} \nu_\alpha^{n_{\nu_\alpha}} \dots \quad (5.1)$$

Wie auch immer man die Koeffizienten definiert, ob man für jede Potenz je einen eigenen ansetzt, oder aber die Koeffizienten wiederum aus Potenzen von charakteristischen Konstanten zusammensetzt, in jedem Fall steht ein reichhaltiger "Fundus" an geeignet erscheinenden Konstanten beliebiger physikalischer Dimension bereit. Konstanten als Bausteine für die Lagrange-Multiplikatoren zu finden, scheint nicht weiter schwierig zu sein. Es ergibt sich jedoch ein anderes Problem.

Wie auch immer man potentielle Kandidaten für konstante Lagrange-Multiplikatoren auswählt, es gilt, daß ihr absoluter Wert entweder vergleichsweise beliebig ist³, oder aber er ist originär materialabhängig. Damit ergibt sich gerade im Kontext der Mischung das folgende Problem: Wie soll es möglich sein, daß eine allgemeine Konstante wie λ^ϵ ohne weitere Umstände direkt von Eigenschaften einer Konstituenten abhängt, die eventuell nur einen kleinen Teil der Gesamtmischung ausmacht, oder in Teilbereichen überhaupt nicht auftritt?

Eine solche Abhängigkeit scheint nicht denkbar, ohne daß nicht der Einfluß der entsprechenden Konstanten etwa durch Multiplikation mit dem Volumenanteil der sie liefernden Konstituenten begrenzt wird. Damit jedoch handelt es sich bei dem gebildeten

²Daß diese Funktionen hier als in Potenzreihen entwickelbar angenommen sind, stellt eine zu vernachlässigende Einschränkung der Allgemeinheit dar.

³Dies wäre zum Beispiel für die Boltzmann-Konstante k_B der Fall. Es wäre erst noch nachzuweisen, daß ihr spezieller Wert in diesem Kontext eine besondere Rechtfertigung hat. Das gleiche müßte man dann auch beispielsweise für die Lichtgeschwindigkeit etc. nachholen. Dies erscheint – vorsichtig formuliert – doch etwas weit hergeholt.

Lagrange-Multiplikator nicht mehr um eine Konstante. Für λ^ϵ könnte man eventuell noch hinnehmen, daß statt einer nicht aufzufindenden, sinnvoll bestimmten Konstanten eine “beliebige” wie die Boltzmann-Konstante k_B gewählt wird, da die Entropie als ganzes ja einer gewissen Skalierungsfreiheit unterliegt (siehe Seite 50). Jedoch erscheint es unmöglich, das gleiche mit einer gerichteten Geschwindigkeit und einer Energiedichte zu vollführen.

Auch die Kombination eines konstanten λ^ϵ mit nichttrivialen λ_α^ν und λ_β^v ist nicht erfolgversprechend. Denn da der Ausdruck $\lambda^\epsilon d(\rho\epsilon)$ in (4.20) mit konstantem λ^ϵ laut Annahme (bezüglich der inneren Energie $(\rho\epsilon)$) für sich allein schon das Differential eines Potentials darstellt, müßte dann der Rest der rechten Seite ebenfalls für sich allein ein totales Differential bilden, und zwar (siehe den Satz auf Seite 53) ausschließlich in den Variablen ν_α und \mathbf{v}_β . Ohne jeden Bezug zur inneren Energie bzw. zur Temperatur kann dies aber keine sinnvolle Definition der Entropie werden.

Das Konzept, konstante λ 's zu finden, muß also aufgegeben werden, da ansonsten eine Form der Gibbs-Gleichung entstünde, die der physikalischen Anschauung zuwider läuft.

5.2 Betrachtung der Additivität

Ein anderes Prinzip, das in diesem Zusammenhang oft verwendet wird, um nähere Aussagen über λ^ϵ bzw. entsprechende Größen zu machen, ist das der Additivität von Energie und Entropie. Für diskrete Systeme findet man eine solche Behandlung beispielsweise bei Buchdahl [10], für einfache Kontinua bei Hutter [41]. Auch für eine Mischung bietet sich der Versuch an, die Additivität, also die Tatsache, daß Größen wie innere Energie und Entropie als extensive Größen mit der Ausdehnung des betrachteten Körpers wachsen, auszunutzen. Allerdings muß die Formulierung für die kontinuumsmechanische Betrachtung einer Mischung angepaßt werden. Um “globale” λ^ϵ zu finden, betrachtet man einen Körper, der aus einer Mischung besteht, die sich soweit im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, daß der Körper eine homogen verteilte Temperatur besitzt. Dabei seien jedoch Prozesse möglich, die lokal zu einer Entropie-Änderung führen. Sollten diese Prozesse mit einer Änderung der inneren Energie und der Temperatur verbunden sein, so müssen diese also so langsam vonstatten gehen, daß der Temperatur-Ausgleich wesentlich schneller erfolgt und zu jedem Zeitpunkt eine homogene Temperatur-Verteilung herrscht. Wenn unter diesen Annahmen noch relevante Prozesse stattfinden, so läßt sich ein Gebiet \mathcal{A} in dem betrachteten Körper finden, in dem mit den Definitionen

$$\begin{aligned} dQ &:= d(\rho\epsilon) \\ &+ \sum_{\alpha=1}^{n-1} \left\{ (\tilde{\lambda}_\alpha^\nu - \tilde{\lambda}_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \tilde{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \tilde{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \right\} d\nu_\alpha \\ &+ \sum_{\alpha=1}^n \rho_\alpha \tilde{\lambda}_\alpha^v \cdot d\mathbf{v}_\alpha, \end{aligned} \tag{5.2}$$

$$D_{\mathcal{A}}(\rho\eta) := \int_{\mathcal{A}} \{d(\rho\eta)\} dv = \int_{\mathcal{A}} \{\lambda^\epsilon dQ\} dv , \quad (5.3)$$

$$D_{\mathcal{A}}Q := \int_{\mathcal{A}} \{dQ\} dv \quad (5.4)$$

das folgende gilt

$$D_{\mathcal{A}}(\rho\eta) \neq 0 \quad \text{und} \quad D_{\mathcal{A}}Q \neq 0 . \quad (5.5)$$

Die Größe dQ ist hier ausdrücklich kein totales Differential einer Größe Q , wie man versucht sein könnte, aus der Schreibweise zu schließen. Es ist also nicht die Anwendung eines Operators “d” auf ein etwaiges Potential “ Q ” gemeint, sondern es wird das Differential “ dQ ” insgesamt als eigenständige Größe via (5.2) eingeführt. Die Differentiale in den Integralkernen der Gleichungen (5.3) und (5.4) sind so zu verstehen, daß die Änderung der jeweiligen Größe während eines infinitesimalen Zeit-Intervalles Δt betrachtet wird. Die Integrale (5.3) und (5.4) fassen also die Änderung der Entropie bzw. des der Wärme analogen Ausdruckes dQ im Gebiet \mathcal{A} während eines infinitesimalen Teilschrittes des betrachteten Prozesses zusammen. Mit ihrer Hilfe läßt sich nun ein “integrales” $\lambda_{\mathcal{A}}^\epsilon$ definieren

$$\lambda_{\mathcal{A}}^\epsilon := \frac{D_{\mathcal{A}}(\rho\eta)}{D_{\mathcal{A}}Q} , \quad (5.6)$$

das für das Gebiet \mathcal{A} den Zusammenhang zwischen $d(\rho\eta)$ und dQ beschreibt und im Limes mit dem Feld λ^ϵ identisch ist, wenn das Gebiet \mathcal{A} sich auf einen Punkt zusammenschnürt. Bei endlichem Gebiet \mathcal{A} ist $\lambda_{\mathcal{A}}^\epsilon$ funktional abhängig vom Verlauf der Funktionen $d(\rho\eta)$ und dQ im gesamten Gebiet. Diese Abhängigkeit ist nur schwach in dem Sinn, daß einzelne isolierte Funktionswerte als solche nicht eingehen. Unter der Annahme, daß man \mathcal{A} nun weiter zerlegen kann in zwei Teilgebiete \mathcal{B} und \mathcal{C} , für die gilt $D_{\mathcal{B}}Q \neq 0$ und $D_{\mathcal{C}}Q \neq 0$, lassen sich für diese Gebiete zu (5.6) analoge Definitionen machen, die $\lambda_{\mathcal{B}}^\epsilon$ und $\lambda_{\mathcal{C}}^\epsilon$ erklären. Damit läßt sich schreiben

$$D_{\mathcal{A}}(\rho\eta) = \lambda_{\mathcal{A}}^\epsilon D_{\mathcal{A}}Q , \quad D_{\mathcal{B}}(\rho\eta) = \lambda_{\mathcal{B}}^\epsilon D_{\mathcal{B}}Q , \quad D_{\mathcal{C}}(\rho\eta) = \lambda_{\mathcal{C}}^\epsilon D_{\mathcal{C}}Q . \quad (5.7)$$

Nun gilt des weiteren, daß sowohl $D(\rho\eta)$ als auch DQ nach ihren Definitionen additiv sind, damit ist zu fordern

$$D_{\mathcal{A}}Q = D_{\mathcal{B}}Q + D_{\mathcal{C}}Q , \quad (5.8)$$

$$D_{\mathcal{A}}(\rho\eta) = D_{\mathcal{B}}(\rho\eta) + D_{\mathcal{C}}(\rho\eta) \quad (5.9)$$

$$= \lambda_{\mathcal{A}}^\epsilon (D_{\mathcal{A}}Q) = \lambda_{\mathcal{A}}^\epsilon (D_{\mathcal{B}}Q + D_{\mathcal{C}}Q) \quad (5.10)$$

$$= \lambda_{\mathcal{A}}^\epsilon \left(\frac{D_{\mathcal{B}}(\rho\eta)}{\lambda_{\mathcal{B}}^\epsilon} + \frac{D_{\mathcal{C}}(\rho\eta)}{\lambda_{\mathcal{C}}^\epsilon} \right) . \quad (5.11)$$

Läßt man die Änderungen, die mit “D...” zusammengefaßt sind, infinitesimal klein werden und schreibt vereinfachend s für die Entropie im Gesamtgebiet \mathcal{A} und $s_{\mathcal{B}}$ bzw. $s_{\mathcal{C}}$ für diejenige in den Teilgebieten \mathcal{B} bzw. \mathcal{C} , so lautet die Gleichung (5.11)

$$ds = g_{\mathcal{B}} ds_{\mathcal{B}} + g_{\mathcal{C}} ds_{\mathcal{C}} , \quad (5.12)$$

wobei die Funktionen $g_{\mathcal{I}}$ für die Quotienten der Lagrange-Multiplikatoren $\lambda_{\mathcal{A}}^{\epsilon}/\lambda_{\mathcal{I}}^{\epsilon}$ stehen. Mit dem Satz über die funktionalen Abhängigkeiten von Differentialkoeffizienten (Seite 53) folgert man, daß die Funktionen $g_{\mathcal{B}}$ und $g_{\mathcal{C}}$ nur von den Variablen $s_{\mathcal{B}}$ und $s_{\mathcal{C}}$ abhängen können

$$g_{\mathcal{B}} = \hat{g}_{\mathcal{B}}(s_{\mathcal{B}}, s_{\mathcal{C}}) , \quad g_{\mathcal{C}} = \hat{g}_{\mathcal{C}}(s_{\mathcal{B}}, s_{\mathcal{C}}) . \quad (5.13)$$

Eine solche Abhängigkeit wirft aber mehrere Probleme auf. So ist die Entropie $s_{\mathcal{B}}$ oder $s_{\mathcal{C}}$ eine additive (extensive) Größe, deren Wert mit der Größe des entsprechenden Teilsystems wächst oder fällt, der Lagrange-Multiplikator λ^{ϵ} und auch sein durch (5.6) definiertes “integrales Analogon” $\lambda_{\mathcal{A}}^{\epsilon}$ sind dagegen von Natur aus intensive Größen – und diese Eigenschaft vererbt sich auch beim Bilden eines Quotienten aus solchen Größen. Auch erscheint es seltsam, daß in den “Gewichtungsfaktor” $g_{\mathcal{B}}$ Werte von Variablen des Gebietes \mathcal{C} eingehen sollten, wie es hier die Entstehung von $g_{\mathcal{B}}$ nahelegt. In der Konsequenz müssen die Funktionen $g_{\mathcal{I}}$ einfache Konstanten sein. Noch drastischer schränkt die folgende Überlegung die $g_{\mathcal{I}}$ ein. Da man ja die Funktion s als Funktion der beiden Variablen $s_{\mathcal{B}}$ und $s_{\mathcal{C}}$ in der Form $s = s_{\mathcal{B}} + s_{\mathcal{C}}$ kennt, kann man auch direkt schreiben

$$g_{\mathcal{I}} = \frac{\partial s}{\partial s_{\mathcal{I}}} = 1 , \quad (5.14)$$

die $g_{\mathcal{I}}$ sind also nicht nur konstant, auch der Wert der Konstanten steht fest. Damit müssen die $\lambda_{\mathcal{A}}^{\epsilon}$, $\lambda_{\mathcal{B}}^{\epsilon}$ und $\lambda_{\mathcal{C}}^{\epsilon}$ aber allesamt den gleichen Wert annehmen und können nur von den Variablen abhängen, die ihnen gemeinsam sind. Die einzige Variable, von der dies nach Voraussetzung klar ist, ist aber die empirische Temperatur θ . Diese Schlußweise legt also nahe, daß die Funktion $\lambda_{\mathcal{A}}^{\epsilon}$ und damit dann auch λ^{ϵ} eine universale Funktion der empirischen Temperatur allein sei.

Dazu ist allerdings zu bemerken, daß der Gedankengang einige Schwächen besitzt. So sind die Annahmen, die eingangs getroffen wurden, sehr einschränkend. Das betrachtete Gebiet soll sich stets im – wenigstens lokalen – Gleichgewicht befinden, trotzdem sollen aber noch Prozesse möglich sein, die die Entropie in einem Teilgebiet ändern, ein direkt benachbartes Gebiet aber nicht beeinflussen (und dies ohne Störung des thermodynamischen Gleichgewichtes). Es ist nicht klar, inwieweit solche Beispielprozesse überhaupt existieren. Gibt es solche Prozesse aber nicht, dann machen Definitionen wie (5.6) keinen Sinn, oder die aufzustellenden Gleichungen erschöpfen sich in “ $0 = 0$ ”, woraus schlechterdings nichts mehr zu schließen ist. Die formale Auswertung der Gleichungen (5.11)/(5.12) setzt eine Unabhängigkeit der beteiligten Größen voraus, von der man noch nicht weiß, ob sie gegeben ist. Man läuft prinzipiell Gefahr, mit den für die Beispielprozesse getroffenen Annahmen bestimmte Abhängigkeiten für die Entropie zu unterstellen oder auszuschließen, obwohl man doch eben diese erst untersuchen wollte.

Dieser Versuch, die Additivität von Energie und Entropie zur Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren auszunutzen, liefert also zwar einen Hinweis darauf, daß λ^{ϵ} als universelle Funktion der Temperatur θ vorstellbar ist und dann mit der thermodynamischen Temperatur bzw. ihrem Kehrwert identifiziert werden könnte. Ein Beweis für diese Vermutung ist aber so nicht zu erbringen. Die Additivität von Energie und

Entropie ist durch die Definitionen über jeweils eine korrespondierende Dichte schon vollständig gewährleistet und liefert keine zwingenden Einschränkungen für die konstitutiven Abhängigkeiten der Lagrange-Multiplikatoren. Nachdem die Versuche, die Entropie bzw. die Lagrange-Multiplikatoren mittels der Forderungen der Dimensionshomogenität oder der Additivität der Entropie konstitutiv einzuschränken, weitgehend gescheitert sind, wird nun zur Konkretisierung der Multiplikatoren von dem nicht ganz befriedigenden Mittel der konstitutiven Einschränkung der inneren Energie $\rho\epsilon$ Gebrauch gemacht, wie es eingangs dieses Kapitels angekündigt wurde. Somit wird der Punkt, an dem Konstitutiv-Annahmen gemacht werden, von den Multiplikatoren zur inneren Energie verschoben.

5.3 Notwendige weitere Annahmen

Man kommt nicht umhin, Annahmen für die funktionale Abhängigkeit zum Beispiel der inneren Energie ($\rho\epsilon$) zu machen, um die Lagrange-Multiplikatoren näher zu bestimmen. Daher erfolgt in diesem Abschnitt wieder eine Konkretisierung der Formulierung, bei der dann auch der Satz an Konstitutiv-Variablen (2.6) explizit verwendet wird. Die in der Gibbs-Gleichung (4.20) zusammengefaßten Gleichungen ((3.2)-(3.7)) beinhalten im wesentlichen die ersten Ableitungen von $(\rho\eta)$ und $(\rho\epsilon)$ nach θ , $\text{grad}\theta$, ν_α , $\text{grad}\nu_\alpha$, \mathbf{v}_α und $\text{grad}\mathbf{v}_\alpha$. Differenziert man diese Gleichungen kreuzweise ein weiteres Mal nach jeweils einer anderen Variable, so kann man also die gemischten zweiten Ableitungen von $(\rho\eta)$ und $(\rho\epsilon)$ vergleichen und die Forderungen, die sich aus dem **Satz von Poincaré** (4.6) ergeben, explizit in diesen Variablen ausdrücken. Im folgenden ist in jeder angeschriebenen Gleichung jeweils eine ganze Gruppe von Gleichungen zusammengefaßt, die sich nur durch einen laufenden Index unterscheiden. Der Übersichtlichkeit halber soll vereinbart werden, daß die in den Gleichungen (5.15) bis (5.33) auftretenden Indizes α und γ jeweils von 1 bis $(n-1)$ laufen und die Indizes β und δ – so vorhanden – von 1 bis n . Als erstes Beispiel folgt die Gleichung, die sich aus der Forderung ergibt, daß es beim Ableiten von $(\rho\eta)$ oder $(\rho\epsilon)$ nach θ und ν_α nicht auf die Reihenfolge ankommen darf

$$0 = \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\theta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\nu_\alpha} - \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\theta} + \frac{\partial}{\partial\theta} \left\{ (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \right\}. \quad (5.15)$$

Eine größere Gruppe von Gleichungen erhält man, wenn man die gemischten Ableitungen nach der Temperatur θ und den Gradienten $\text{grad}\theta$, $\text{grad}\nu_\alpha$ und $\text{grad}\mathbf{v}_\beta$ betrachtet

$$0 = \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\theta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\theta} - \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\text{grad}\theta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\theta}, \quad (5.16)$$

$$0 = \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\theta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\nu_\alpha} - \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\text{grad}\nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\theta}, \quad (5.17)$$

$$0 = \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\theta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\mathbf{v}_\beta} - \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\text{grad}\mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\theta}, \quad (5.18)$$

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \theta} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \theta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \nu_\alpha}, \quad (5.19)$$

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \theta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \theta}, \quad (5.20)$$

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \nu_\alpha}, \quad (5.21)$$

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \nu_\gamma} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \nu_\gamma} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \nu_\alpha}, \quad (5.22)$$

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\delta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\delta}. \quad (5.23)$$

Beim Betrachten der gemischten Ableitungen nach ν_α und den Gradienten erhält man

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \theta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \theta} + \frac{\partial}{\partial \text{grad} \theta} \left\{ (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \right\}, \quad (5.24)$$

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \nu_\gamma} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \nu_\gamma} + \frac{\partial}{\partial \text{grad} \nu_\gamma} \left\{ (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \right\}, \quad (5.25)$$

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} + \frac{\partial}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} \left\{ (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \right\}. \quad (5.26)$$

Die Untersuchung der zweiten Ableitungen nach \mathbf{v}_β und den Gradienten liefert

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\delta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \mathbf{v}_\beta} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\delta} + \frac{\partial}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\delta} (\rho_\beta \boldsymbol{\lambda}_\beta^v), \quad (5.27)$$

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \mathbf{v}_\beta} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} + \frac{\partial}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} (\rho_\beta \boldsymbol{\lambda}_\beta^v), \quad (5.28)$$

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad} \theta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \mathbf{v}_\beta} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad} \theta} + \frac{\partial}{\partial \text{grad} \theta} (\rho_\beta \boldsymbol{\lambda}_\beta^v). \quad (5.29)$$

Die letzten Gleichungen, die sich aus den Integrabilitätsbedingungen ergeben, erhält man, wenn man die gemischten Ableitungen von $(\rho\epsilon)$ und $(\rho\eta)$ nach den Variablenpaaren $(\theta, \mathbf{v}_\beta)$ und $(\nu_\alpha, \mathbf{v}_\beta)$ betrachtet

$$0 = \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \theta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \mathbf{v}_\beta} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \theta} + \rho_\beta \frac{\partial \boldsymbol{\lambda}_\beta^v}{\partial \theta}, \quad (5.30)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \mathbf{v}_\beta} \\ &+ \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_\beta} \left\{ (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \right\} \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial \nu_\alpha} (\rho_\beta \boldsymbol{\lambda}_\beta^v) \end{aligned} \quad (5.31)$$

sowie die Ableitungen nach den gemischten Paaren (ν_α, ν_γ) und $(\mathbf{v}_\beta, \mathbf{v}_\delta)$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \nu_\gamma} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \nu_\alpha} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \nu_\gamma} \\ &+ \frac{\partial}{\partial \nu_\gamma} \left\{ (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \right\} \\ &- \frac{\partial}{\partial \nu_\alpha} \left\{ (\lambda_\gamma^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\gamma \boldsymbol{\lambda}_\gamma^v \cdot \mathbf{v}_\gamma - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \right\}, \end{aligned} \quad (5.32)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \mathbf{v}_\beta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \mathbf{v}_\delta} - \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \mathbf{v}_\delta} \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \mathbf{v}_\beta} \\ &+ \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_\beta} (\rho_\delta \boldsymbol{\lambda}_\delta^v) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_\delta} (\rho_\beta \boldsymbol{\lambda}_\beta^v). \end{aligned} \quad (5.33)$$

Man erkennt, daß die Gleichungen (5.15) bis (5.33) wie erwähnt im wesentlichen Verknüpfungen der Ableitungen der Lagrange-Multiplikatoren und der inneren Energie $(\rho\epsilon)$ beinhalten. Wenn letztere als prinzipiell bekannt bzw. für gegebene Materialien theoretisch verfügbar vorausgesetzt wird, können die Gleichungen daher als Bestimmungsgleichungen für die Multiplikatoren gelten. Ist dagegen $(\rho\epsilon)$ selbst weitgehend unbekannt, so liefern die Gleichungen zwar eine Fülle an Beziehungen zwischen der inneren Energie und den Lagrange-Multiplikatoren, bestimmen jedoch letztendlich keine Größe definitiv.

Um die Auswertung hier weiter treiben zu können, wird nun angenommen, daß – unter ausdrücklicher Abweichung vom auf Seite 29 formulierten Äquipräsenz-Prinzip – die innere Energie $(\rho\epsilon)$ nicht von den Variablen $\text{grad}\theta$, $\text{grad}\nu_\alpha$ oder $\text{grad}\mathbf{v}_\beta$ abhängt

$$\rho\epsilon = \rho\epsilon(\theta, \nu_\alpha, \mathbf{v}_\beta). \quad (5.34)$$

Diese Eigenschaft überträgt sich mittels der Gleichungen (5.16)-(5.18) auf λ^ϵ , da sowohl die innere Energie $(\rho\epsilon)$ als auch λ^ϵ als integrierender Nenner der Entropie mit Sicherheit von der Temperatur θ abhängig sind. Es gelten die folgenden Äquivalenzen

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial \text{grad}\theta} = 0 \iff \frac{\partial \lambda^\epsilon}{\partial \text{grad}\theta} = 0, \quad (5.35)$$

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\nu_\alpha} = 0 \iff \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\text{grad}\nu_\alpha} = 0, \quad (5.36)$$

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\mathbf{v}_\alpha} = 0 \iff \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\text{grad}\mathbf{v}_\alpha} = 0. \quad (5.37)$$

Zu betonen ist aber, daß auch umgekehrt tatsächlich auftretende Abhängigkeiten von den Gradienten sich paarweise entsprechen müssen⁴

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\theta} \neq 0 \iff \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\text{grad}\theta} \neq 0, \quad (5.38)$$

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\nu_\alpha} \neq 0 \iff \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\text{grad}\nu_\alpha} \neq 0, \quad (5.39)$$

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial\text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \neq 0 \iff \frac{\partial\lambda^\epsilon}{\partial\text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \neq 0. \quad (5.40)$$

Sollten sich also Materialien finden lassen, die zum Beispiel über eine Abhängigkeit der inneren Energie ($\rho\epsilon$) von $\text{grad}\theta$ oder $\text{grad}\nu_\alpha$ verfügen, so schreiben die Gleichungen (5.16)-(5.18) offensichtlich vor, daß auch λ^ϵ diese Abhängigkeit übernimmt.

In dieser Arbeit wird nach (5.34) die Gültigkeit der linken Seiten der Gleichungen (5.35)-(5.37) vorausgesetzt. Dies scheint zumindest als Arbeitshypothese vertretbar, da die innere Energie der Mischung nach (1.21) aus einem diffusiven Anteil besteht, der offensichtlich nicht von den genannten Gradienten abhängt, und einem inneren Anteil der Konstituenten, für den eine solche, hier ausgeschlossene Abhängigkeit zumindest ungewöhnlich wäre⁵.

Unter einfacheren Konstitutiv-Annahmen als sie (2.6) entsprechen, lassen sich auch die rechten Seiten von (5.35)-(5.37) zeigen. So führt dies Müller mehrfach (siehe [57] oder auch [60]) für nicht-viskose Flüssigkeiten durch bzw. setzt die zur linken Seite von (5.35)-(5.37) äquivalenten Annahmen von vorneherein ohne weitere Motivation voraus. Das Gedankenexperiment, das er verwendet, arbeitet mit den Sprungbedingungen an einer idealen Wand zwischen einer Mischung und einem einfachen Fluid oder einem idealen Gas. Doch um diese auswerten zu können, muß vorher klar sein, wie sich etwa Φ^{pn} darstellen läßt. Dazu sind wiederum Annahmen vonnöten, so daß also kein echter Vorteil gegenüber obigem Vorgehen erzielt wird (es wird sogar im Gegenteil schwieriger, zu verfolgen, welche Annahmen den abgeleiteten Aussagen zugrunde liegen).

⁴Dieser enge konstitutive Zusammenhang zwischen ($\rho\epsilon$) und λ^ϵ ist nach den Bemerkungen auf Seite 54 über den Variablensatz der Entropie und der Lagrange-Multiplikatoren auch nicht erstaunlich.

⁵Eine Folge der Einschränkung der inneren Energie durch (5.34) ist zum Beispiel bei der Auswertung für das thermodynamische Gleichgewicht im nächsten Kapitel, daß die Restgleichung der Entropie (6.1) in die vergleichsweise übersichtliche Form (6.17) gebracht werden kann, und daß dann auch die Ausdrücke für die Gleichgewichtswerte des Wärmestroms \mathbf{q} (6.25), der Impulswechselwirkungsterme \mathbf{m}_α (6.27) und der Spannungstensoren \mathbf{T}_α (6.28) konkret bestimmbar werden. Ohne (5.34) ergäbe sich etwa für \mathbf{T}_α im Gleichgewicht nicht die einfache Form (6.31), sondern es wären in dieser Gleichung noch Terme der Art ($\text{grad}\nu_\alpha \otimes \text{grad}\nu_\alpha$) vertreten. Ob eben solche Terme dort nicht eventuell auftauchen sollten, ist eine nicht unberechtigte Frage. Dies soll hier aber nicht diskutiert werden.

Hier soll es vorerst bei der erklärten Annahme bleiben, daß bei den betrachteten Materialien die innere Energie nicht von den Gradienten unter den freien Variablen abhängt. Mit dieser Annahme jedoch sind die in der ersten Gruppe verbliebenen Gleichungen (5.19)-(5.23) trivial erfüllt und liefern keine Information mehr. Auch die Gleichungen (5.24)-(5.26) der nächsten Gruppe vereinfachen sich in der Folge deutlich, sie reduzieren sich auf das Verschwinden der jeweils zweiten Zeile

$$0 = \frac{\partial}{\partial \text{grad} \theta} \left\{ (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^\nu \cdot \mathbf{v}_n) \right\}, \quad (5.41)$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial \text{grad} \nu_\beta} \left\{ (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^\nu \cdot \mathbf{v}_n) \right\}, \quad (5.42)$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} \left\{ (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu) + (\hat{\rho}_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n \boldsymbol{\lambda}_n^\nu \cdot \mathbf{v}_n) \right\}. \quad (5.43)$$

Diese Gleichungen verknüpfen die Ableitungen der $(\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu)$ und der $\boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu$ nach den Gradienten im Variablensatz (2.6). Auch die nächsten drei Gleichungstypen (5.27)-(5.29) vereinfachen sich wesentlich

$$\frac{\partial \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu}{\partial \text{grad} \theta} = 0, \quad \frac{\partial \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu}{\partial \text{grad} \nu_\beta} = 0, \quad \frac{\partial \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\beta} = 0. \quad (5.44)$$

Die Lagrange-Multiplikatoren $\boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu$ für die Impulsbilanzen hängen also aufgrund der entsprechenden Annahme für die innere Energie ebenfalls nicht von den Gradienten in (2.6) ab, das gleiche gilt nach den Gleichungen (5.41)-(5.43) für die Lagrange-Multiplikatoren λ_α^ν der Volumenbilanzen bzw. für die Differenzen $\hat{\lambda}_\alpha^\nu := (\lambda_\alpha^\nu - \lambda_n^\nu)$ ⁶. Damit kann also aufgrund der diesbezüglichen Annahme für die innere Energie ($\rho\epsilon$) der gesamte Satz der Lagrange-Multiplikatoren nur von der Temperatur θ , den Volumenanteilen ν_α und den Geschwindigkeiten \mathbf{v}_α abhängen

$$\lambda^\epsilon = \lambda^\epsilon(\theta, \nu_\alpha, \mathbf{v}_\alpha), \quad \hat{\lambda}_\alpha^\nu = \hat{\lambda}_\alpha^\nu(\theta, \nu_\beta, \mathbf{v}_\beta), \quad \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu = \boldsymbol{\lambda}_\alpha^\nu(\theta, \nu_\beta, \mathbf{v}_\beta). \quad (5.45)$$

Résumé zu den Lagrange-Multiplikatoren

Allein durch die Integrierbarkeitsbedingungen – hier durch den **Satz von Poincaré** (4.6) bzw. die Gleichungen (5.15)-(5.33) repräsentiert, die **Bedingungen von Frobenius** (4.7) sind dann automatisch erfüllt – lassen sich die Multiplikatoren ebensowenig eindeutig bestimmen wie durch Überlegungen zur Dimensionshomogenität der Gleichungen oder zur Additivität der beteiligten Größen. Es ist vielmehr klar, daß das

⁶Wie schon früher (siehe Seite 38) festgestellt wurde, sind diese Differenzen auch die eigentlichen Variablen und nicht die λ_α^ν selbst. Man sollte eigentlich mit dem Satz $\hat{\lambda}_1^\nu, \dots, \hat{\lambda}_{n-1}^\nu, \lambda_n^\nu$ arbeiten. Diese Neubezeichnung wurde nicht allgemein durchgeführt, um das Zurückverfolgen der Größen nicht unnötig zu erschweren.

konstitutive Verhalten der Lagrange-Multiplikatoren notwendigerweise eng mit dem der inneren Energie gekoppelt ist (die Feststellung dieses Zusammenhangs ist allerdings wiederum der Integrierbarkeits-Untersuchung zu danken). Wie auch immer man also eine konstitutive Einschränkung der Multiplikatoren im einzelnen motiviert, die Folge ist eine gleichgeartete Einschränkung der inneren Energie. Es liegt nahe, diesen Sachverhalt in umgekehrter Weise zu verwenden und durch eine bewußt getroffene Konstitutiv-Annahme für die innere Energie auch die Lagrange-Multiplikatoren einzuschränken, wie es hier mit der Vereinbarung (5.34) geschehen ist. Die diesbezügliche Betrachtung hat eher exemplarischen Charakter, es lassen sich sicher auch andere Konstitutiv-Annahmen motivieren als die hier getroffenen. Doch zum einen kann die konstitutive Einschränkung der inneren Energie nach dem Muster (5.34) als plausibel gelten und wird daher als der Normalfall angesehen. Und zum anderen lassen sich mit den durch diese Annahme implizierten Folgerungen die Betrachtungen des nächsten Kapitels wesentlich vereinfachen.

Kapitel 6

Untersuchung der anderen unbestimmten Größen

Die Aufmerksamkeit des letzten Kapitels galt allein den Lagrange-Multiplikatoren, die konkret bestimmt sein müssen, sofern man die mit ihrer Hilfe erhaltene Formulierung anwenden möchte. Doch sind diese Multiplikatoren nicht die einzigen Größen in den Bilanz- oder Feldgleichungen für die Volumenanteile ((1.6) bzw. (1.11)), die Impulse (1.13) und die Energie (1.30), die noch unbestimmt sind. Nach wie vor sind auch die konstitutiven Abhängigkeiten für die Impulsaustauschterme \mathbf{m}_α , die spezifischen inneren Energien ϵ_α , die Wärmeströme \mathbf{q}_α und die Partialspannungstensoren \mathbf{T}_α nicht so weit geklärt, daß man mit Hilfe der Gleichungen explizite Ergebnisse erhalten könnte. Diese Klärung voranzutreiben war das eigentliche Ziel bei der Einführung und bisherigen Auswertung des Entropie-Prinzips. Der Nutzen der Integrierbarkeitsbeziehungen für die aus dem Entropie-Prinzip abgeleitete Differentialform der Entropie erschöpft sich zu einem guten Teil leider durch die im Gegenzug notwendig gewordene Bestimmung der neu eingeführten Lagrange-Multiplikatoren. Doch der zweite Teil des Entropie-Prinzips, die zu erfüllende Restungleichung, ist bisher noch nicht ausgewertet worden und kann nun dazu dienen, sich zumindest über die \mathbf{m}_α , \mathbf{q}_α und \mathbf{T}_α eine gewisse Klarheit zu verschaffen (zu ϵ_α wurde im letzten Kapitel schon einiges gesagt). Auch lohnt es sich, die zur Differentialform der Entropie (4.20) gehörenden Einzelgleichungen (3.2)-(3.7) noch einmal anzuschauen, nachdem entsprechende Annahmen für die Lagrange-Multiplikatoren gemacht sind und ihre Aussagekraft so gewissermaßen einerseits eingeschränkt (durch die Beschneidung der Allgemeinheit) andererseits aber gestärkt wurde (die "willkürliche" Konkretisierung der Multiplikatoren erlaubt dann entsprechend auch konkretere Aussagen für den Rest der Formulierung).

6.1 Die Restungleichung der Entropie

Streicht man in der Ungleichung (2.8) die Terme, die nach dem Satz von Liu bzw. den Gleichungen ((3.2)-(3.10)) verschwinden, so erhält man eine wesentlich reduzierte

Entropie-Ungleichung (die in der symbolischen Schreibweise von Seite (34) die Form $\beta - \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{b} \geq 0$ besitzt)

$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \theta} + \sum_{\beta=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\beta^v \cdot \frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \theta} - \lambda^\epsilon \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \theta} \right\} \cdot \text{grad} \theta \\
& + \sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \left\{ (\lambda_n^\nu \mathbf{u}_n - \lambda_\alpha^\nu \mathbf{u}_\alpha) + (\hat{\rho}_n (\boldsymbol{\lambda}_n^v \cdot \mathbf{v}_n) \mathbf{u}_n - \hat{\rho}_\alpha (\boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha) \mathbf{u}_\alpha) \right. \\
& - \lambda^\epsilon \left(\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \nu_n} \right) + \left(\frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \nu_n} \right) + \sum_{\beta=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\beta^v \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \nu_n} \right) \\
& \quad \left. + \left(\lambda^\epsilon \frac{\mathbf{T}}{\rho} + (\eta - \lambda^\epsilon \epsilon) \mathbf{1} \right) (\hat{\rho}_\alpha \mathbf{u}_\alpha - \hat{\rho}_n \mathbf{u}_n) \right\} \cdot \text{grad} \nu_\alpha \\
& + \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \frac{\partial \Phi^{\rho\eta}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} + \rho_\alpha \mathbf{v} \otimes \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v - \lambda^\epsilon \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} + \sum_{\beta=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\beta^v \cdot \frac{\partial \mathbf{T}_\beta}{\partial \mathbf{v}_\alpha} - \rho_\alpha (\boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \otimes \mathbf{v}_\alpha) \right. \\
& \quad \left. + (\rho_\alpha (\eta - \lambda^\epsilon \epsilon) - \lambda_\alpha^\nu \nu_\alpha - \rho_\alpha \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{v}_\alpha) \mathbf{1} + \lambda^\epsilon \frac{\rho_\alpha}{\rho} \mathbf{T} \right\} \cdot \text{grad} \mathbf{v}_\alpha \\
& + \sum_{\alpha=1}^n \{ \lambda_\alpha^\nu n_\alpha + \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{m}_\alpha \} \geq 0 . \tag{6.1}
\end{aligned}$$

Es bietet sich an, häufig auftretende Variablen-Kombinationen unter neuem Namen zusammenzufassen, um die Gleichungen etwas überschaubarer zu machen. So führt man einen *Extra-Entropiefluß* \mathbf{k} ein

$$\mathbf{k} := \lambda^\epsilon \mathbf{q} - \sum_{\alpha=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{T}_\alpha - \Phi^{\rho\eta} , \tag{6.2}$$

der die Differenz zwischen $(\lambda^\epsilon \mathbf{q} - \sum_{\alpha=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{T}_\alpha)$ und dem Entropiefluß $\Phi^{\rho\eta}$ mißt. Folgt man früheren thermodynamischen Formulierungen oder vergleicht den hier gegebenen Fall mit Arbeiten, in denen etwas einfachere Materialien untersucht werden (siehe z.B. wiederum Müller [57, 60]), so ist man versucht, diese Differenz Null zu setzen. Diese Identifikation von $\Phi^{\rho\eta}$ mit $(\lambda^\epsilon \mathbf{q} - \sum_{\alpha=1}^n \boldsymbol{\lambda}_\alpha^v \cdot \mathbf{T}_\alpha)$ ist jedoch eine Annahme, die hier nicht zwingend ist und zumindest vorerst vermieden werden soll. Eine weitere Variablen-Kombination, die in den Gleichungen (3.2) bis (3.7) auftritt, legt die Definition einer *freien Energie* ψ nahe

$$\psi := \theta (\lambda^\epsilon \epsilon - \eta) . \tag{6.3}$$

Allerdings stimmen die Definitionen (6.2) und (6.3) erst dann mit den sonst üblichen überein, wenn der Lagrange-Multiplikator der Mischungs-Energiebilanz λ^ϵ mit der “absoluten Kältefunktion” $1/\theta$ identifiziert wird

$$\lambda^\epsilon = \frac{1}{\theta} . \quad (6.4)$$

Die Gleichung (6.4) wurde von Liu und Müller abgeleitet für ein einzelnes Fluid, das durch eine ideale dünne Wand von einem realen Gas getrennt ist. In dem komplexeren Kontext dieser Arbeit ist sie eine – wenn auch sehr plausible – Annahme, zu der noch einige Bemerkungen gemacht werden sollten. Klar ist, daß λ^ϵ als integrierender Nenner des Differential der Entropie, der Gibbs-Gleichung (etwa in der Gestalt (3.21)), angesehen werden kann. Damit ist der Begriff “absolute” oder “thermodynamische” Temperatur nur ein anderer Name für den Ausdruck $1/\lambda^\epsilon$, wobei diese Temperatur dann mit dem Symbol T bedacht werden sollte, um sie von der “empirischen” Temperatur θ zu unterscheiden (siehe auch Seite 25). Nicht trivial ist dagegen die in (6.4) vorgenommene Identifikation von T mit θ . Für einfache Systeme, bei denen man etwa über Zustandsgleichungen für die innere Energie und den Druck als Funktion der empirischen Temperatur und der Dichte verfügt, kann man eine konkrete Beziehung zwischen T und θ ableiten, die zum Beispiel für ein ideales Gas besagt, daß die beiden bis auf einen belanglosen konstanten Faktor gleich sind (siehe wiederum Hutter [41]). Für die in dieser Arbeit betrachtete Mischung konnte zwar plausibel gemacht werden, daß λ^ϵ und damit T eine universelle Funktion der empirischen Temperatur θ sein könnte (siehe Seite 63), bewiesen werden konnte dies aber nicht. Eine Vorgehensweise ist es nun, mit der empirischen Temperatur zu starten und dann anzunehmen, daß die Identifikation $T = \theta$ gerechtfertigt ist, so geschah es hier. Eine andere Interpretation wäre es, solange wie möglich nicht von der Temperatur zu sprechen, sondern nur die innere Energie ($\rho\epsilon$) als Variable zu verwenden (siehe hierzu Seite 54) und die Temperatur – dann gleich als absolute oder thermodynamische Temperatur – erst über den integrierenden Nenner $1/\lambda^\epsilon$ der Gibbs-Gleichung einzuführen. Welche Sichtweise man auch bevorzugt, in jedem Fall wird ab jetzt das Symbol θ gleichbedeutend mit der thermodynamischen Temperatur verwendet.

Die Definition von $\rho\epsilon$ (1.21) läßt es sinnvoll erscheinen, einen inneren Anteil ψ_I der freien Energie ψ zu definieren

$$\rho\psi_I := \left\{ \rho\psi - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \rho_\alpha (\mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{u}_\alpha) \right\} , \quad (6.5)$$

über dessen Ableitung nach \mathbf{v}_α sich mittels der Gleichung (3.6) die folgende Aussage machen läßt

$$\frac{\partial(\rho\psi_I)}{\partial\mathbf{v}_\alpha} = - \rho_\alpha (\theta\boldsymbol{\lambda}_\alpha^v + \mathbf{u}_\alpha) . \quad (6.6)$$

Es ist nun wiederum plausibel, anzunehmen, daß außer der expliziten Abhängigkeit von \mathbf{u}_α über die Definition (1.21) von ϵ keine weiteren impliziten in ψ verborgen sind.

Diese Argumentation

$$\frac{\partial(\rho\psi_I)}{\partial\mathbf{v}_\alpha} = \mathbf{0} \quad (6.7)$$

führt zu folgender Gleichung

$$\boldsymbol{\lambda}_\alpha^v = -\frac{1}{\theta}\mathbf{u}_\alpha, \quad (6.8)$$

womit ein weiterer Satz von Lagrange-Multiplikatoren bestimmt ist (und dies ist wiederum direkt mit einer entsprechenden Annahme (6.7) für ein thermodynamisches Potential, in diesem Fall ψ verbunden). Mit den erhaltenen Werten für λ^ϵ und $\boldsymbol{\lambda}_\alpha^v$ liefern die Gleichungen (3.4) Bestimmungsgleichungen für die ersten $(n-1)$ Lagrange-Multiplikatoren λ_α^v bzw. deren Differenzen zu λ_n^v

$$\hat{\lambda}_\alpha^v := (\lambda_\alpha^v - \lambda_n^v) = -\frac{1}{\theta} \left\{ \left(\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial\nu_\alpha} - \frac{\partial(\rho\psi)}{\partial\nu_n} \right) + (\hat{\rho}_\alpha\mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha - \hat{\rho}_n\mathbf{u}_n \cdot \mathbf{v}_n) \right\}. \quad (6.9)$$

Der letzte Multiplikator λ_n^v dagegen bleibt unbestimmt und spielt die Rolle einer unabhängigen Variable, die mit der Zwangsbedingung der Sättigung korrespondiert. Damit kommen wir auf das früher (Seite 13) erwähnte Schließproblem zurück. Durch die Annahme der Sättigung der Mischung entfiel ein Volumenanteil (ν_n) als freie Variable, wohingegen die entsprechende Volumenbilanz (1.11) als unabhängige Gleichung bestehen blieb. Andererseits führt die Sättigung dazu, daß die Gleichungen (3.4) nur die ersten $(n-1)$ Lagrange-Multiplikatoren λ_α^v bestimmen und λ_n^v frei bleibt. Die weitere Untersuchung zeigt, daß die Größe $\theta\lambda_n^v$ von der Dimension und dem Auftreten in den Gleichungen (siehe etwa Seite 81) die Rolle eines *Sättigungsdruckes* spielt. Aus Gleichung (3.2) dagegen liest man ab, wie sich die Entropie η aus der freien Mischungsenergie ψ bestimmen läßt und in der Folge auch die innere Energie der Mischung ϵ

$$\eta = -\frac{\partial\psi}{\partial\theta} = -\frac{\partial\psi_I}{\partial\theta}, \quad \epsilon = \psi + \theta\eta. \quad (6.10)$$

Zusammen mit der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen von $(\rho\psi)$ und der Gleichung (6.10) liefern die Gleichungen (3.3), (3.5), sowie (3.7) nicht nur Informationen über die freie Energie $\rho\psi$ sondern auch über die Entropie $\rho\eta$

$$\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial\text{grad}\theta} = \mathbf{0} = \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\text{grad}\theta} \quad (6.11)$$

$$\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial\text{grad}\nu_\alpha} = \mathbf{0} = \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\text{grad}\nu_\alpha} \quad (6.12)$$

$$\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial\text{grad}\mathbf{v}_\alpha} = \mathbf{0} = \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial\text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \quad (6.13)$$

Damit wurden bis auf die letzten drei alle Restriktionen aus dem Satz (3.2)-(3.10) im Licht der neu definierten Größe der "freien Energie" ψ und der Annahmen bezüglich der Multiplikatoren λ_α^ν und λ_β^v betrachtet. Die Gleichungen ((3.8)-(3.10)) stellen Einschränkungen der möglichen konstitutiven Abhängigkeiten für den oben definierten Extra-Entropiefluß \mathbf{k} dar

$$\left\{ \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \text{grad} \theta} \right\}_{\text{symm.}} = \mathbf{0}, \quad (6.14)$$

$$\left\{ \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \text{grad} \nu_n} \right\}_{\text{symm.}} = \mathbf{0}, \quad (6.15)$$

$$\left\{ \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\alpha} \right\}_{\text{symm.}(1,3)} = \mathbf{0}. \quad (6.16)$$

Es ist leider nicht allgemein zu folgern, daß auch die schiefsymmetrischen Anteile der Ableitungen (6.14) bis (6.16) verschwinden. Auch sollen weitere Annahmen wie etwa eine strikt lineare Abhängigkeit des Entropieflusses $\Phi^{\rho\eta}$ von \mathbf{v}_β , $\text{grad} \theta$ und $\text{grad} \nu_\alpha$ (die beispielsweise Müller in [60] voraussetzt) vermieden werden. Daher muß sich die Auswertung für $\Phi^{\rho\eta}$ bzw. \mathbf{k} hier mit dem Ergebnis (6.14)-(6.16) bescheiden.

Verwendet man die bisher in diesem Kapitel gemachten Definitionen sowie die mit Hilfe zusätzlicher Annahmen abgeleiteten Restriktionen, so ergibt sich die folgende Form für die Entropie-Ungleichung

$$\begin{aligned} & - \left\{ \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \theta} + \frac{1}{\theta^2} \left(\mathbf{q} + \sum_{\alpha=1}^n \mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{T}_\alpha \right) \right\} \cdot \text{grad} \theta \\ & + \sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \left\{ (\lambda_n^\nu \mathbf{u}_n - \lambda_\alpha^\nu \mathbf{u}_\alpha) + \frac{1}{\theta} (\hat{\rho}_\alpha (\mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha) \mathbf{u}_\alpha - \hat{\rho}_n (\mathbf{u}_n \cdot \mathbf{v}_n) \mathbf{u}_n) \right. \\ & - \left. \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_n} \right) + \frac{1}{\rho \theta} (\hat{\rho}_n \mathbf{u}_n - \hat{\rho}_\alpha \mathbf{u}_\alpha) \left(\sum_{\beta=1}^n \rho_\beta (\mathbf{u}_\beta \otimes \mathbf{u}_\beta) + \rho \psi \mathbf{1} \right) \right\} \cdot \text{grad} \nu_\alpha \\ & + \sum_{\alpha=1}^n \left\{ - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} + \frac{1}{\theta} \mathbf{T}_\alpha + \frac{\rho_\alpha}{\theta} (\mathbf{u}_\alpha \otimes \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v} \otimes \mathbf{u}_\alpha) \right. \\ & - \left. \left(\frac{\rho_\alpha}{\theta} \psi + \lambda_\alpha^\nu \nu_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\theta} (\mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha) \right) \mathbf{1} - \frac{\rho_\alpha}{\theta} \sum_{\beta=1}^n \rho_\beta (\mathbf{u}_\beta \otimes \mathbf{u}_\beta) \right\} \cdot \text{grad} \mathbf{v}_\alpha \\ & + \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \lambda_\alpha^\nu n_\alpha - \frac{1}{\theta} \mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{m}_\alpha \right\} \geq 0. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Nicht nur für die konstitutiven Abhängigkeiten von \mathbf{k} , sondern auch für jene von \mathbf{q} , \mathbf{m}_α und \mathbf{T}_α ist es notwendig, die Allgemeinheit der Betrachtung einzuschränken, um

zu verwertbaren Aussagen zu gelangen. Nun sollen aber nicht weiter konstitutive Zusammenhänge direkt via vergleichsweise willkürlicher Annahmen beschnitten werden, sondern es soll stattdessen der betrachtete Prozeß genauer spezifiziert werden. Hierbei bietet es sich insbesondere an, das *thermodynamische Gleichgewicht* zu untersuchen, da zu einem solchen Gleichgewicht immer auch entsprechende Gleichgewichtsbedingungen gehören, die sich auswerten lassen.

6.2 Das thermodynamische Gleichgewicht

“Thermodynamisches Gleichgewicht” bedeutet, daß die Entropie-Produktion minimal, das heißt Null ist. Wie man an der Ungleichung (6.17) erkennt, ist das der Fall, wenn die Partialgeschwindigkeiten \mathbf{v}_α , deren Gradienten $\text{grad}\mathbf{v}_\alpha$ und der Temperatur-Gradient $\text{grad}\theta$ verschwinden und man darüberhinaus noch fordert, daß auch die Volumenaustauschterme n_α unter diesen Bedingungen verschwinden. Unter diesen Voraussetzungen verbleiben in der Ungleichung (6.17) für die Entropie-Produktion π^m nur noch Ableitungen von \mathbf{k} nach ν_α im Vorfaktor von $\text{grad}\nu_\alpha$. Um sicher zu stellen, daß auch diese Terme verschwinden, müssen wir \mathbf{k} näher betrachten.

6.2.1 Der Extra-Entropiefluß \mathbf{k}

Bislang ist von \mathbf{k} bekannt, daß es sich um eine objektive¹, vektorwertige Funktion der Argumente (2.6) handelt, die den Restriktionen (6.14)-(6.16) unterliegt. Um diese Restriktionen auszuschöpfen, stellen wir eine Betrachtung an, die auf Gurtin [33] zurückgeht. Die Diagonalelemente der Ableitungen von \mathbf{k} nach $\text{grad}\theta$, $\text{grad}\nu_\alpha$ und $\text{grad}\mathbf{v}_\alpha$ verschwinden laut (6.14)-(6.16). Statt der Ableitung nach dem Tensor $\text{grad}\mathbf{v}_\alpha$ werden im folgenden jeweils drei Ableitungen nach den Gradienten der skalaren Komponenten von \mathbf{v}_α betrachtet ($\partial\mathbf{k}/\partial(\text{grad}(v_1^\alpha))$, $\partial\mathbf{k}/\partial(\text{grad}(v_2^\alpha))$ und $\partial\mathbf{k}/\partial(\text{grad}(v_3^\alpha))$), die dann Tensoren zweiter Stufe darstellen. Numeriert man die einfach vektoriellen Variablen $\text{grad}\theta =: w^1$, $\text{grad}\nu_\alpha =: w^{(1+\alpha)}$ und $\text{grad}(v_i^\alpha) =: w^{(n+(\alpha-1)3+i)}$ und schreibt sie als Komponenten eines Vektors \mathbf{w} , dessen Komponenten griechisch indiziert werden, so gilt

$$\frac{\partial^3 k_i}{\partial w_j^\alpha \partial w_k^\beta \partial w_l^\gamma} = 0, \quad (6.18)$$

da entweder einer der drei Indizes j, k, l mit i übereinstimmt (und $\partial k_i/\partial w_i^\alpha = 0$ gilt nach (6.14)-(6.16)), oder aber einer der Indizes j, k, l mindestens doppelt auftritt, woraufhin man einen davon “vom Nenner in den Zähler tauschen” kann (denn es gilt $\partial k_i/\partial w_j^\alpha = -\partial k_j/\partial w_i^\alpha$, ebenfalls nach (6.14)-(6.16)) und wiederum den ersten Fall erhält. Damit sind also die Tensoren $\partial k_i/\partial w_j^\alpha$ schiefsymmetrisch und **linear in \mathbf{w}** .

¹Zum Begriff der Objektivität siehe zum Beispiel Müller [61].

Wenn zusätzlich die \mathbf{v}_α als einzige nicht in \mathbf{w} enthaltenen vektoriellen Variablen verschwinden (wie es im thermodynamischen Gleichgewicht der Fall ist), dann müssen auch alle $\partial k_i / \partial w_j^\alpha$ verschwinden, denn um \mathbf{k} zu einer objektiven, vektorwertigen Funktion zu machen, können sie nur entweder Produkte von Skalaren mit dem Einheitstensor sein (diese Möglichkeit scheidet aus, da sie dann symmetrisch wären) oder mindestens quadratisch von dem Satz der $(\mathbf{w}^\alpha, \mathbf{v}_\alpha)$ abhängen, was nach (6.18) ausgeschlossen ist, sofern die \mathbf{v}_α nicht einbezogen sind bzw. in diesem Fall Terme zur Folge hat, die im thermodynamischen Gleichgewicht laut Annahme verschwinden. Bei dieser Betrachtung spielt es an dieser Stelle keine Rolle, daß die vektoriellen Variablen in \mathbf{w} sich nicht alle wie objektive Vektoren transformieren. Damit gelten im thermodynamischen Gleichgewicht statt ((6.14) - (6.16)) die schärferen Bedingungen

$$\left\{ \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \text{grad} \theta} \right\}^{\text{Equilibr.}} = \mathbf{0} , \quad (6.19)$$

$$\left\{ \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \text{grad} \nu_\alpha} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \text{grad} \nu_n} \right\}^{\text{Equilibr.}} = \mathbf{0} , \quad (6.20)$$

$$\left\{ \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\alpha} \right\}^{\text{Equilibr.}} = \mathbf{0} . \quad (6.21)$$

Für die Ableitungen $(\partial \mathbf{k} / \partial \nu_\alpha)^3$, deren Verschwinden im thermodynamischen Gleichgewicht noch zu zeigen ist, gilt nun, daß sie multiplikativ von vektoriellen Variablen aus dem Satz (2.6) abhängen, da \mathbf{k} eine isotrope Vektorfunktion ist. Da die vektoriellen Variablen \mathbf{v}_α und $\text{grad} \theta$ jedoch laut Annahme verschwinden, bleibt nur eine mögliche Abhängigkeit von $\text{grad} \nu_\alpha$. Diese ist aber nach (6.20) nicht vorhanden², so daß also auch $\partial \mathbf{k} / \partial \nu_\alpha$ unter obigen Annahmen verschwindet und die Entropie-Produktion tatsächlich wie gefordert unter den gemachten Annahmen Null ist. Analog läßt sich auch für die Ableitung von \mathbf{k} nach θ und schließlich den Extra-Entropiefluß \mathbf{k} selbst schließen.

$$\left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_\alpha} \right)^{\text{Equilibr.}} = \mathbf{0} , \quad \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \theta} \right)^{\text{Equilibr.}} = \mathbf{0} , \quad (6.22)$$

$$\mathbf{k}^{\text{Equilibr.}} = \mathbf{k}(\theta, \nu_\alpha, \mathbf{v}_\alpha = \mathbf{0}, \text{grad} \theta = \mathbf{0}, \text{grad} \nu_\alpha, \text{grad} \mathbf{v}_\alpha = \mathbf{0}) = \mathbf{0} . \quad (6.23)$$

Das bedeutet, daß der Extra-Entropieflußvektor \mathbf{k} sich in unmittelbarer Umgebung des thermodynamischen Gleichgewichtes wie folgt darstellen läßt

$$\mathbf{k} = \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right)^{\text{Equilibr.}} \mathbf{v}_\alpha . \quad (6.24)$$

³Um den Einfluß der Sättigungsbedingung (1.7) sichtbar zu machen, sollte man auch hier eventuell $(\partial \mathbf{k} / \partial \nu_\alpha) - (\partial \mathbf{k} / \partial \nu_n)$ schreiben analog zu (6.15) oder (6.20)

²Man beachte, daß die beiden Ableitungen in (6.20) der einfachen Ableitung nach $\text{grad} \nu_\alpha$ von \mathbf{k} bei eingesetzter Sättigung entsprechen. Siehe auch das Beispiel auf Seite 12.

Da \mathbf{k} ein objektiver Vektor sein soll, läßt sich die Abhängigkeit von den Geschwindigkeiten noch konkretisieren, indem man in (6.24) die Diffusionsgeschwindigkeiten \mathbf{u}_α als objektive Größen an Stelle der einfachen materiellen Geschwindigkeiten \mathbf{v}_α der Konstituenten verwendet.

6.2.2 Die Gleichgewichtsbedingungen

Im folgenden wird nun ausgenutzt, daß mit $\pi^{\rho\eta} = 0$ ein Gleichgewichtszustand gefunden wurde (da $\pi^{\rho\eta}$ nicht negativ werden kann, ist der Wert Null auch gleich ein Extremwert), ohne daß untersucht werden mußte, wo die Ableitungen von $\pi^{\rho\eta}$ verschwinden. Da das Verschwinden der ersten Ableitungen andererseits eine notwendige Bedingung für einen Extremalwert von $\pi^{\rho\eta}$ ist, liefert diese Tatsache zusätzliche Gleichungen. So erhält man, wenn man die Ableitung von $\pi^{\rho\eta}$ in der Form (6.17) nach $\text{grad}\theta$ bildet und zu Null setzt, eine Bestimmungsgleichung für den Wärmestrom im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\mathbf{q}^{\text{Equilibr.}} = \theta^2 \sum_{\alpha=1}^n \lambda_\alpha^\nu \underbrace{\left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial \text{grad}\theta} \right)^{\text{Equilibr.}}}_{=0}, \quad (6.25)$$

wobei noch (6.19) und die speziellen Eigenschaften von \mathbf{k} als isotroper Vektorfunktion berücksichtigt worden sind. Wie in (6.25) schon angedeutet, verschwinden auch die verbleibenden Terme der rechten Seite. Um dies einzusehen, betrachten wir die Volumenaustauschterme n_α näher. Hierbei muß man zwei verschiedene Fälle unterscheiden. Im ersten befindet sich die Mischung in einem Zustand, in dem kein Übergang zwischen verschiedenen Phasen möglich ist. Konkret heißt das, die Temperatur θ unterscheidet sich um eine endliche Differenz von der nächstliegenden kritischen Übergangstemperatur ($\theta - \theta_{\text{krit.}} > 0$). Liegt ein solcher Zustand vor, so müssen notwendig alle Ableitungen von n_α zusammen mit n_α selbst verschwinden in dem betreffenden Gebiet, denn wenn eine Funktion in einem Bereich des Phasenraums, der ein endliches Maß besitzt, identisch verschwindet, so gilt dies auch für alle Ableitungen der Funktion (und zwar unabhängig davon, ob in diesem Teil des Phasenraums einige "Koordinaten" – dies sind hier die Variablen (2.6) – verschwinden oder nicht). Im zweiten Fall befindet sich die Mischung genau auf einer kritischen Temperatur $\theta_{\text{krit.}}$, ein Phasenübergang ist möglich. Aufschluß darüber, ob und wie er stattfindet, gibt einem die Energiegleichung (siehe Abschnitt 1.2.4). Die Größe n_α wird also nicht konstitutiv bestimmt, sondern folgt aus der Energiebilanz (1.30), welche sich nach n_α auflösen läßt (siehe Gleichung (1.34)). Berücksichtigt man nun noch die Definition des Mischungs-Wärmestromes (1.22) und legt die Annahme zugrunde, daß die Partialwärmeströme \mathbf{q}_α nicht von Termen der Form $\theta \text{grad}\nu_\alpha$ abhängen (siehe zum Beispiel die unten gewählte Version (6.48)), so erkennt man wiederum, daß im Gleichgewicht gilt

$$\left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial \text{grad}\theta} \right)^{\text{Eq.}} = \mathbf{0} . \quad (6.26)$$

Der Mischungs-Wärmestrom verschwindet also erwartungsgemäß im thermodynamischen Gleichgewicht. Zur Funktion n_α ist zu bemerken, daß sie also in einem Typ Teilbereich des Phasenraumes identisch verschwindet, in einem anderen dagegen von Null verschieden sein kann und dort nichttrivial durch (1.30) bzw. (1.34) gegeben ist. Dies überträgt sich entsprechend auf den Raum der physikalischen Anschauung, n_α ist hier also in Bereichen beider Typs entwickelbar in Potenzreihen nach Ort und Zeit (wobei in einem Fall diese Entwicklung trivialerweise durch Verschwinden aller Koeffizienten gegeben ist). Doch an der Grenze zwischen verschiedenen Bereichen ist der Übergang zumindest in den Ableitungen notwendigerweise unstetig bzw. die Funktion ist dort nicht als konvergente Potenzreihe darstellbar. Dies bedeutet dann, daß Sätze wie beispielsweise derjenige von Cauchy & Kovalevskaya zwar in jedem Bereich für sich angewendet werden können, aber nicht global über die Grenze hinweg (siehe Kapitel 7).

Die Forderung, daß die Ableitung von $\pi^{\rho n}$ in der Gestalt (6.17) nach \mathbf{v}_α verschwinden muß, liefert die folgende Gleichung für die ersten $(n-1)$ Impulswechselwirkungsterme \mathbf{m}_α

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_\alpha^{\text{Equilibr.}} = & \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \left\{ \theta \lambda_n^\nu \left(\delta_{n\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) - \theta \lambda_\beta^\nu \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \right. \\ & \left. - \theta \left(\frac{\partial}{\partial \nu_\beta} - \frac{\partial}{\partial \nu_n} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right)^{\text{Equilibr.}} \right. \\ & \left. - \psi \mathbf{1} \left(\hat{\rho}_\beta \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) - \hat{\rho}_n \left(\delta_{n\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \right) \right\} \text{grad}\nu_\beta \\ & + \theta \sum_{\beta} \lambda_\beta^\nu \left(\frac{\partial n_\beta}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right)^{\text{Equilibr.}} , \quad (6.27) \end{aligned}$$

wobei der Term $(\partial n_\beta / \partial \mathbf{v}_\alpha)$ hier im allgemeinen nicht verschwindet (dazu betrachte man ein weiteres Mal die Gleichung (1.30) bzw. (1.34)). Ein anderer Fall liegt vor, wenn die Mischung sich prinzipiell in einem Zustand befindet, in dem keinerlei Phasenübergänge möglich sind. Dann verschwinden auch alle Ableitungen von n_β und die letzte Summe in (6.27) entfällt. Der letzte Wechselwirkungsterm \mathbf{m}_n bestimmt sich aus Newtons Gesetz "actio=reactio" zu $\mathbf{m}_n = -\sum_{\alpha=1}^{n-1} \mathbf{m}_\alpha$.

Setzt man die Ableitung von $\pi^{\rho n}$ nach $\text{grad}\mathbf{v}_\alpha$ Null, so findet man für die Spannungstensoren der Konstituenten

$$\mathbf{T}_\alpha^{\text{Equilibr.}} = \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \left\{ \theta \left(\frac{\partial}{\partial \nu_\beta} - \frac{\partial}{\partial \nu_n} \right) \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \right\} \text{grad}\nu_\beta$$

$$\begin{aligned}
& +\theta \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right)^{\text{Equilibr.}} + (\rho_\alpha \psi + \theta \lambda_\alpha^\nu \nu_\alpha) \mathbf{1} \\
& - \theta \sum_{\beta=1}^n \lambda_\beta^\nu \left(\frac{\partial n_\beta}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_\alpha} \right)^{\text{Equilibr.}} .
\end{aligned} \tag{6.28}$$

Hier (wie auch in Gleichung (6.31)) ist noch nicht die Tatsache ausgenutzt worden, daß die Spannungstensoren bei der betrachteten Mischung symmetrisch sein sollen. Dies schränkt die Abhängigkeiten auf der rechten Seite weiter ein; auch sollten die Spannungstensoren sich tatsächlich wie Tensoren transformieren, daher ist beispielsweise nur eine Abhängigkeit vom symmetrischen Anteil der Geschwindigkeitsgradienten denkbar. Die entsprechenden Modifikationen von (6.28) und (6.31) ändern allerdings wenig an der prinzipiellen Gestalt der Gleichungen.

Auch in (6.28) gilt für die letzte Summe, daß sie verschwindet, wenn die betrachtete Mischung sich in einem Zustand befindet, in dem keinerlei Phasenübergänge möglich sind. Liegen (eventuell auch nur lokal) Bedingungen vor, die $n_\beta \neq 0$ erlauben, so zeigt die Betrachtung von (1.34), daß hier $\partial n_\beta / \partial (\text{grad} \mathbf{v}_\alpha)$ im wesentlichen vom symmetrischen Anteil des Spannungstensors \mathbf{T} abhängt. Dieser setzt sich jedoch hauptsächlich aus den \mathbf{T}_α zusammen (siehe (1.23)), so daß (1.34) also zwar den Zusammenhang des Spannungstensors mit dem Volumenaustauschterm über die Dissipationsleistung bestätigt, in (6.28) aber nicht zur vollständigen Bestimmung von $\partial n_\beta / \partial \text{grad} \mathbf{v}_\alpha$ eingesetzt werden kann.

Die Gleichungen (6.25) bis (6.28) lassen sich etwas kompakter wiedergeben, wenn man die bisher erhaltenen Eigenschaften von \mathbf{k} konsequent ausnutzt. So kann man in (6.28) die Ableitung $\partial^2 \mathbf{k} / \partial \text{grad} \mathbf{v}_\alpha \partial \nu_\beta$ streichen, da die Ableitung nach dem Skalar ν_β an der Argumentation auf Seite 77 nichts ändert, nach der das Verschwinden von $\partial \mathbf{k} / \partial \text{grad} \mathbf{v}_\alpha$ im Gleichgewicht gefolgert wurde. Auch die anderen von \mathbf{k} abhängigen Terme in (6.27) und (6.28) bleiben im Gleichgewicht ohne jede Auswirkung auf die Bilanzgleichungen, da in den Impulsbilanzen (1.13) nur die Kombination $\text{div} \mathbf{T}_\alpha + \mathbf{m}_\alpha$ auftaucht (und die Divergenz von \mathbf{T}_α im Gleichgewicht nur einen Term ungleich Null enthält, der sich mit dem \mathbf{k} -abhängigen Term in \mathbf{m}_α weghebt), und da in der Energiebilanz (1.30) die \mathbf{T}_α nur in der Summe über alle Konstituenten vorkommen, in der dann wiederum die Ableitungen nach den \mathbf{v}_α verschwinden (siehe (6.53) und (6.54)). Streicht man dementsprechend die verbliebenen \mathbf{k} -Terme in (6.27)-(6.28) aufgrund der mangelnden physikalischen Relevanz und verwendet das Ergebnis (6.26) für den Wärmestrom, so erhält man

$$\begin{aligned}
& \mathbf{q}^{\text{Equilibr.}} = \mathbf{0} , \\
& \mathbf{m}_\alpha^{\text{Equilibr.}} = \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \left\{ \theta \lambda_n^\nu \left(\delta_{n\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) - \theta \lambda_\beta^\nu \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \right. \\
& \quad \left. - \psi \mathbf{1} \left(\hat{\rho}_\beta \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) - \hat{\rho}_n \left(\delta_{n\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \right) \right\} \text{grad} \nu_\beta
\end{aligned} \tag{6.29}$$

$$+ \theta \sum_{\beta} \lambda_{\beta}^{\nu} \left(\frac{\partial n_{\beta}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}} \right)^{\text{Equilibr.}}, \quad (6.30)$$

$$\mathbf{T}_{\alpha}^{\text{Equilibr.}} = (\rho_{\alpha} \psi + \theta \lambda_{\alpha}^{\nu} \nu_{\alpha}) \mathbf{1} - \theta \sum_{\beta=1}^n \lambda_{\beta}^{\nu} \left(\frac{\partial n_{\beta}}{\partial \text{grad} \mathbf{v}_{\alpha}} \right)^{\text{Equilibr.}}. \quad (6.31)$$

Mit diesen drei Gleichungen sind die Extremal-Bedingungen ausgeschöpft, was das Verschwinden der ersten Ableitungen angeht. Zwar müssen auch die Ableitungen von $\pi^{\rho\eta}$ nach θ , ν_{α} und $\text{grad} \nu_{\alpha}$ verschwinden. Doch reduzieren sich die entstehenden zusätzlichen Gleichungen auf Anforderungen an die Volumenaustauschterme n_{α}

$$\left\{ \sum_{\alpha=1}^n \left(\lambda_{\alpha}^{\nu} \frac{\partial n_{\alpha}}{\partial \theta} \right) \right\}^{\text{Equilibr.}} = 0, \quad (6.32)$$

$$\left\{ \sum_{\beta=1}^n \left(\lambda_{\beta}^{\nu} \frac{\partial n_{\beta}}{\partial \nu_{\alpha}} \right) \right\}^{\text{Equilibr.}} = 0 \quad \text{für } \alpha = 1, \dots, (n-1), \quad (6.33)$$

$$\left\{ \sum_{\beta=1}^n \left(\lambda_{\beta}^{\nu} \frac{\partial n_{\beta}}{\partial \text{grad} \nu_{\alpha}} \right) \right\}^{\text{Equilibr.}} = \mathbf{0} \quad \text{für } \alpha = 1, \dots, (n-1), \quad (6.34)$$

was nicht weiter verwunderlich ist, da die Variablen θ , ν_{α} und $\text{grad} \nu_{\alpha}$ ja nicht eingeschränkt werden mußten, um thermodynamisches Gleichgewicht zu erhalten. So sollten die Gleichungen (6.32)-(6.34) eigentlich trivial erfüllt sein. Dies ist auch der Fall, wie man einsieht, wenn man die Annahme berücksichtigt, daß im Gleichgewicht (für verschwindende Werte von \mathbf{v}_{α} , $\text{grad} \mathbf{v}_{\alpha}$ und $\text{grad} \theta$) $n_{\alpha} = 0$ gilt unabhängig vom Wert der anderen Variablen (θ , ν_{α} und $\text{grad} \nu_{\alpha}$).

Eine weitere noch nicht betrachtete Bedingung für das Vorliegen eines Minimums ist die positive Semidefinitheit der Matrix der zweiten Ableitungen. Für eine quadratische Form $\mathbf{A} = \mathbf{A}^t$ der Dimension $n \times n$ gilt, daß sie genau dann positiv semidefinit ($\mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \mathbf{x} \geq 0$ für alle \mathbf{x}) ist, wenn alle Hauptminoren größer oder gleich Null sind (siehe zum Beispiel [24]). Diese Hauptminoren sind die Determinanten der Matrizen, die sich aus \mathbf{A} bilden lassen, indem man aus dem Satz $(1, \dots, n)$ willkürlich (i_1, i_2, \dots, i_p) herausgreift ($i_k < i_{k+1}$) und bis auf die Zeilen und Spalten mit den Indizes (i_1, i_2, \dots, i_p) alle anderen Elemente in \mathbf{A} streicht. Der Hauptminor $A(i_1, i_2, \dots, i_p)$ ergibt sich also als

$$A(i_1, i_2, \dots, i_p) = \det \left\{ \begin{array}{cccc} a_{i_1 i_1} & a_{i_1 i_2} & \dots & a_{i_1 i_p} \\ a_{i_2 i_1} & \dots & & \dots \\ \dots & & & \\ a_{i_p i_1} & \dots & a_{i_p i_{p-1}} & a_{i_p i_p} \end{array} \right\}. \quad (6.35)$$

Wenn nun notwendig gilt $A(i_1, i_2, \dots, i_p) \geq 0$ für alle p von 1 bis n und beliebige Index-Untermengen mit $i_k < i_{k+1}$, so sind insbesondere die Diagonalelemente von \mathbf{A} größer oder gleich Null. Daß letzteres gelten muß, sieht man auch direkt ein, wenn man einen Testvektor $\mathbf{x} = (0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)$ betrachtet, der bei der Operation $\mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \mathbf{x}$ genau ein

Diagonalelement von \mathbf{A} herausgreift. In unserem Fall sind die Diagonalelemente von \mathbf{A} die zweiten partiellen Ableitungen (nicht gemischt) nach θ , ν_α , \mathbf{v}_α , $\text{grad}\theta$, $\text{grad}\nu_\alpha$ und $\text{grad}\mathbf{v}_\alpha$. Die Auswertung liefert

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \pi^{\rho\eta}}{\partial(\text{grad}\theta)^2} \Big|_{\text{Eq.}} &= -2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \text{grad}\theta} \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \theta} + \frac{1}{\theta^2} \mathbf{q} \right) \right\}_{\text{symm.}} \\ &+ \sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \frac{\partial^2}{\partial(\text{grad}\theta)^2} \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_n} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_\alpha} \right) \text{grad}\nu_\alpha \right\} \end{aligned} \quad (6.36)$$

$$+ \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \frac{\partial^2 n_\alpha}{\partial(\text{grad}\theta)^2} \lambda_\alpha^\nu + 2 \left(\frac{\partial \lambda_\alpha^\nu}{\partial \text{grad}\theta} \otimes \frac{\partial n_\alpha}{\partial \text{grad}\theta} \right)_{\text{symm.}} \right\} \geq 0,$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \pi^{\rho\eta}}{\partial(\text{grad}\nu_\alpha)^2} \Big|_{\text{Eq.}} &= \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \frac{\partial^2}{\partial(\text{grad}\nu_\alpha)^2} \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_n} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_\beta} \right) \text{grad}\nu_\beta \right\} \\ &+ 2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \text{grad}\nu_\alpha} \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_n} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_\alpha} \right) \right\}_{\text{symm.}} \end{aligned} \quad (6.37)$$

$$+ \sum_{\beta=1}^n \left\{ \frac{\partial^2 n_\beta}{\partial(\text{grad}\nu_\alpha)^2} \lambda_\beta^\nu + 2 \left(\frac{\partial \lambda_\beta^\nu}{\partial \text{grad}\nu_\alpha} \otimes \frac{\partial n_\beta}{\partial \text{grad}\nu_\alpha} \right)_{\text{symm.}} \right\} \geq 0,$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \pi^{\rho\eta}}{\partial(\text{grad}\mathbf{v}_\alpha)^2} \Big|_{\text{Eq.}} &= \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \frac{\partial^2}{\partial(\text{grad}\mathbf{v}_\alpha)^2} \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_n} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_\beta} \right) \text{grad}\nu_\beta \right\} \\ &+ \left\{ \frac{\partial}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \left(-\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} + \frac{1}{\theta} \mathbf{T}_\alpha - \left(\frac{\rho_\alpha}{\theta} \psi + \lambda_\alpha^\nu \nu_\alpha \right) \mathbf{1} \right) \right\}_{\text{symm. (12)(34)}} \end{aligned} \quad (6.38)$$

$$+ \sum_{\beta=1}^n \left\{ \lambda_\beta^\nu \frac{\partial^2 n_\beta}{\partial(\text{grad}\mathbf{v}_\alpha)^2} + 2 \left(\frac{\partial \lambda_\beta^\nu}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \otimes \frac{\partial n_\beta}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \right)_{\text{symm. (12)(34)}} \right\} \geq 0,$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \pi^{\rho\eta}}{\partial \theta^2} \Big|_{\text{Eq.}} &= \sum_{\alpha=1}^{(n-1)} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_n} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_\alpha} \right) \right\} \cdot \text{grad}\nu_\alpha \\ &+ \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \lambda_\alpha^\nu \frac{\partial^2 n_\alpha}{\partial \theta^2} + 2 \frac{\partial \lambda_\alpha^\nu}{\partial \theta} \frac{\partial n_\alpha}{\partial \theta} \right\} \geq 0, \end{aligned} \quad (6.39)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \pi^{\rho\eta}}{\partial \nu_\alpha^2} \Big|_{\text{Eq.}} &= \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial \nu_n} - \frac{\partial}{\partial \nu_\alpha} \right)^2 \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_n} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_\beta} \right) \right\} \cdot \text{grad}\nu_\beta \\ &+ \sum_{\beta=1}^n \left\{ \lambda_\beta^\nu \left(\frac{\partial}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \nu_n} \right)^2 n_\beta \right. \\ &\left. + 2 \left(\frac{\partial}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \nu_n} \right) \lambda_\beta^\nu \left(\frac{\partial}{\partial \nu_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \nu_n} \right) n_\beta \right\} \geq 0, \end{aligned} \quad (6.40)$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial^2 \pi^{\rho\eta}}{\partial \mathbf{v}_\alpha^2} \right|_{\text{Eq.}} &= \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \left\{ \left\{ 2 \left[\frac{\partial \lambda_n^\nu}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \left(\delta_{n\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) - \frac{\partial \lambda_\beta^\nu}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \right] \right. \right. \\
&+ \left. \left. \frac{2}{\rho\theta} \left[\hat{\rho}_n \left(\delta_{n\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) - \hat{\rho}_\beta \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \right] \left(\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right) \right\} \otimes \text{grad}\nu_\beta \right\}_{\text{symm.}} \\
&+ \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{v}_\alpha^2} \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_n} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_\beta} \right) \cdot \text{grad}\nu_\beta \right\} \\
&+ \sum_{\beta=1}^n \left\{ 2 \left(\frac{\partial \lambda_\beta^\nu}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \otimes \frac{\partial n_\beta}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right)_{\text{symm.}} + \lambda_\beta^\nu \frac{\partial^2 n_\beta}{\partial \mathbf{v}_\alpha^2} \right. \\
&\left. - \frac{2}{\theta} \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{m}_\beta}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right)_{\text{symm.}} \right\} \geq 0 . \tag{6.41}
\end{aligned}$$

Hierbei hat das Zeichen “ \geq ” bei den zweiten Ableitungen nach $\text{grad}\theta$, $\text{grad}\nu_\alpha$ und $\text{grad}\mathbf{v}_\alpha$ die Bedeutung “positiv semidefinit”, da es sich bei den entsprechenden Ausdrücken wiederum um Tensoren höherer Stufe handelt. Die Indizierung mit $\text{symm.}_{(12)(34)}$ bedeutet, daß der entsprechende Tensor vierter Stufe zu symmetrisieren ist laut der Vorschrift

$$(\mathbf{A}_{\text{symm.}_{(12)(34)}})_{ijkl} := \frac{1}{2} (A_{ijkl} + A_{klij}) .$$

Verwendet man die früher erhaltenen Ergebnisse für den Entropiefluß \mathbf{k} konsequent, so folgt, daß im Gleichgewicht analog zu den ersten Ableitungen von \mathbf{k} (6.19)-(6.21) auch die höheren Ableitungen nach Variablen aus dem Satz ($\text{grad}\theta$, $\text{grad}\nu$, $\text{grad}\mathbf{v}_\alpha$) verschwinden (ungeachtet der Frage, ob daneben auch noch nach skalaren Größen wie θ oder ν abgeleitet wird). Berücksichtigt man weiter, daß die Ableitungen von n_α unter den gemachten Annahmen zum Teil verschwinden, auch wenn n_α nicht trivialerweise Null ist, so erkennt man, daß die zweiten Ableitungen von $\pi^{\rho\eta}$ nach $\text{grad}\nu_\alpha$, θ und ν_α identisch verschwinden (und die Ungleichungen (6.37), (6.39) und (6.40) mit dem Gleichzeichen erfüllt sind), wie man es erwarten sollte, da es auf diese Variablen ja bei den Annahmen für das thermodynamische Gleichgewicht nicht ankam. Auch die übrigen Ungleichungen vereinfachen sich zum Teil ganz erheblich

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial^2 \pi^{\rho\eta}}{\partial (\text{grad}\theta)^2} \right|_{\text{Eq.}} &= -\frac{2}{\theta^2} \left(\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad}\theta} \right) \\
&+ \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \frac{\partial^2 n_\alpha}{\partial (\text{grad}\theta)^2} \lambda_\alpha^\nu + 2 \left(\frac{\partial \lambda_\alpha^\nu}{\partial \text{grad}\theta} \otimes \frac{\partial n_\alpha}{\partial \text{grad}\theta} \right)_{\text{symm.}} \right\} \geq 0 , \tag{6.42}
\end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial^2 \pi^{\rho\eta}}{\partial (\text{grad}\mathbf{v}_\alpha)^2} \right|_{\text{Eq.}} = \left\{ \frac{\partial}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_\alpha} \left(-\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} + \frac{1}{\theta} \mathbf{T}_\alpha - \left(\frac{\rho_\alpha}{\theta} \psi + \lambda_\alpha^\nu \nu_\alpha \right) \mathbf{1} \right) \right\}_{\text{symm.}_{(12)(34)}} \tag{6.43}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\beta=1}^n \left\{ \lambda_{\beta}^{\nu} \frac{\partial^2 n_{\beta}}{\partial(\text{grad}\mathbf{v}_{\alpha})^2} + 2 \left(\frac{\partial \lambda_{\beta}^{\nu}}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_{\alpha}} \otimes \frac{\partial n_{\beta}}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_{\alpha}} \right)_{\text{symm.}(12)(34)} \right\} \geq 0, \\
& \frac{\partial^2 \pi^{\rho\eta}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}^2} \Big|_{\text{Eq.}} = \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \left\{ \left\{ 2 \left[\frac{\partial \lambda_{\beta}^{\nu}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}} \left(\delta_{n\alpha} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \right) - \frac{\partial \lambda_{\beta}^{\nu}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}} \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \right) \right] \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{2}{\rho\theta} \left[\hat{\rho}_n \left(\delta_{n\alpha} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \right) - \hat{\rho}_{\beta} \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \right) \right] \left(\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}} \right) \right\} \otimes \text{grad}\nu_{\beta} \right\}_{\text{symm.}} \\
& + \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}^2} \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_n} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_{\beta}} \right) \cdot \text{grad}\nu_{\beta} \right\} \\
& + \sum_{\beta=1}^n \left\{ 2 \left(\frac{\partial \lambda_{\beta}^{\nu}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}} \otimes \frac{\partial n_{\beta}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}} \right)_{\text{symm.}} + \lambda_{\beta}^{\nu} \frac{\partial^2 n_{\beta}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}^2} \right. \\
& \left. - \frac{2}{\theta} \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{m}_{\beta}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}} \right)_{\text{symm.}} \right\} \geq 0. \tag{6.44}
\end{aligned}$$

Befindet man sich in einem Raumbereich, in dem Phasenübergänge unmöglich sind, so kann man alle Ableitungen von n_{α} in den Gleichungen (6.42)-(6.44) streichen. Dann schreibt sich die Anforderung an die zweite Ableitung der Entropie-Produktion nach dem Temperatur-Gradienten (6.42) einfach als

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad}\theta} \leq 0. \tag{6.45}$$

Setzt man zum Beispiel einen linearen Zusammenhang zwischen dem Wärmestrom \mathbf{q} und dem Temperaturgradienten $\text{grad}\theta$ voraus mit einem Leitfähigkeitstensor $\boldsymbol{\kappa}$ nach dem Gesetz $\mathbf{q} = -\boldsymbol{\kappa} \cdot \text{grad}\theta$, so müßte $\boldsymbol{\kappa}$ also positiv semidefinit sein. Diese Eigenschaft läßt sich geometrisch so interpretieren, daß das Skalarprodukt aus Wärmefluß und Temperaturgradient immer kleiner oder gleich Null ist, daß also der Wärmefluß \mathbf{q} nie in denselben Halbraum zeigt wie der für ihn verantwortliche Temperaturgradient $\text{grad}\theta$. Dieses Ergebnis scheint zwar vergleichsweise trivial, es ist jedoch eine willkommene Bestätigung für das methodische Vorgehen. Allerdings setzt diese Interpretation voraus, daß die Aussagen, die im thermodynamischen Gleichgewicht gewonnen wurden, auch im Nichtgleichgewicht noch eine gewissen Geltung haben, was aber wohl zumindest für quasistatische Prozesse gerechtfertigt ist.

Dagegen erlaubt die zweite Ableitung von $\pi^{\rho\eta}$ nach $\text{grad}\mathbf{v}_{\alpha}$ (6.38)

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \text{grad}\mathbf{v}_{\alpha}} \left(-\theta \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}} + \mathbf{T}_{\alpha} - (\rho_{\alpha}\psi + \theta \lambda_{\alpha}^{\nu} \nu_{\alpha}) \mathbf{1} \right) \right\}_{\text{symm.}(12)(34)} \geq 0. \tag{6.46}$$

auch in Gebieten mit identisch verschwindendem n_{α} keine zwingende Interpretation. Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitsgradient und

Spannungstensor an $\mathbf{T} = \mathbf{f} \text{grad} \mathbf{v}$ wie bei einem Newtonschen Fluid, so ist die Gleichung (6.46) zwar konsistent mit der Erwartung, daß die Dissipationsleistung $\text{Sp}(\mathbf{T} \text{grad} \mathbf{v})$ (quasi die Norm von $\text{grad} \mathbf{v}$ mit \mathbf{f} als Metrik-Tensor) stets positiv sein muß, folgern läßt sich dies aber hier nicht. Auch die dritte Gleichung liefert selbst in Gebieten ohne Volumenaustausch keine besonders gut handhabbare Aussage

$$\begin{aligned}
& \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \left\{ \left\{ 2 \left[\frac{\partial \lambda_n^\nu}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \left(\delta_{n\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) - \frac{\partial \lambda_\beta^\nu}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \right] \right. \right. \\
& + \left. \frac{2}{\rho \theta} \left[\hat{\rho}_n \left(\delta_{n\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) - \hat{\rho}_\beta \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \right] \left(\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right) \right\} \otimes \text{grad} \nu_\beta \Bigg\}_{\text{symm.}} \\
& + \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{v}_\alpha^2} \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_n} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \nu_\beta} \right) \cdot \text{grad} \nu_\beta \right\} \\
& \left. - \frac{2}{\theta} \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{m}_\beta}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right)_{\text{symm.}} \right\} \geq 0 . \tag{6.47}
\end{aligned}$$

Hier ist – ebenfalls nur noch mit sehr viel Mühe – das physikalische Grundprinzip erkennbar, daß eine “Reibungskraft” der sie verursachenden Bewegung entgegen wirkt (das bedeutet hier $\partial \mathbf{m}_\beta / \partial \mathbf{v}_\alpha \geq 0$). Noch unübersichtlicher gestaltet sich die Auswertung der Nichtdiagonalelemente der Matrix der zweiten Ableitungen von $\pi^{\rho\eta}$. Da ein Nutzen nicht abzusehen ist, wurde hier darauf verzichtet.

6.3 Erweiterung für Nichtgleichgewichtszustände

Da das Ziel dieser Arbeit letztendlich die Berechnung auch von Nichtgleichgewichtszuständen ist, wird im folgenden zumindest eine erste Möglichkeit angegeben, die bislang nur für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts bestimmten Ausdrücke (6.29) bis (6.31) für das Nichtgleichgewicht zu erweitern. Eine solche Erweiterung läßt sich nicht in jeder Einzelheit zwingend begründen und sollte wohl nur als “erste Näherung” angesehen werden, die dann bei einer konkreten Anwendung nachgebessert werden muß. Die hier aufgeführten Ansätze sind weit verbreitet und lassen sich rechtfertigen, da mit ihrer Hilfe in anderem Kontext sinnvolle Ergebnisse erzielt werden. Ihre Eignung für die hier formulierte Mischungstheorie ließe sich allerdings erst anhand von konkreten Beispielrechnungen genauer untersuchen.

Für den Wärmestrom \mathbf{q} bzw. die Partialwärmeströme \mathbf{q}_α , aus denen sich ersterer via (1.22) unter anderem zusammensetzt, wird *Fouriersche Wärmeleitung* angenommen

$$\mathbf{q}_\alpha = - c_\alpha^q \text{grad} \theta . \tag{6.48}$$

Die Impulswechselwirkungen \mathbf{m}_α werden erweitert um Terme, die linear von den Differenzgeschwindigkeiten zu den anderen Konstituenten der Mischung abhängen

$$\mathbf{m}_\alpha^{\text{obj}} = (\mathbf{m}_\alpha - \rho_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = \mathbf{m}_\alpha^{\text{Equilibr.}} + \sum_{\beta \neq \alpha} c_{\alpha\beta}^{\mathbf{v}} (\mathbf{v}_\beta - \mathbf{v}_\alpha), \quad (6.49)$$

wobei auf der linken Seite statt \mathbf{m}_α , das eine nicht objektive Größe darstellt, der korrespondierende objektive Ausdruck $\mathbf{m}_\alpha^{\text{obj}}$ angesetzt wurde³. Diese lineare Abhängigkeit von den Differenzgeschwindigkeiten ist vom sogenannten *Darcyschen Typ* (siehe zum Beispiel Wu [75]). Für die Spannungstensoren \mathbf{T}_α wird eine Abhängigkeit vom jeweiligen Geschwindigkeitsgradienten (bzw. dessen symmetrischem Anteil) angenommen, die ein verallgemeinertes *Glensches* oder *Nortonsches Fließgesetz* darstellt

$$\mathbf{T}_\alpha = \mathbf{T}_\alpha^{\text{Equilibr.}} + c_\alpha^{\mathbf{T}} (\mathbb{I}_{D_\alpha}) \mathbf{D}_\alpha. \quad (6.50)$$

Der Vorfaktor $c_\alpha^{\mathbf{T}}$ wird für die Konstituente Wasser später auf Null gesetzt werden. Von diesen Entwicklungen abgesehen, benötigt man noch eine Bestimmungsgleichung für die ϵ_α , um den Wärmefluß \mathbf{q} mittels (1.22) vollständig aus den Konstituenten-Größen ableiten zu können. Hier wird für den betrachteten Temperaturbereich ein einfacher, linearer Zusammenhang angesetzt

$$\epsilon_\alpha = \epsilon_\alpha^0 + c_\alpha^\epsilon (\theta - \theta_0). \quad (6.51)$$

Die latenten Wärmen bei Phasenübergängen tauchen hier nicht auf, da jede Phase eines Stoffes als eigene Komponente der Mischung betrachtet wird, sie sind aber wie die c_α^ϵ experimentell zugänglich. Die spezifische Wärme c_α^ϵ kann ohne Probleme auch als Funktion der Temperatur θ vorgegeben werden, dann erscheint auf der rechten Seite von (6.51) ein Integral über die Temperatur

$$\epsilon_\alpha = \epsilon_\alpha^0 + \int_{\theta_0}^{\theta} c_\alpha^\epsilon(\tilde{\theta}) d\tilde{\theta}, \quad (6.52)$$

wobei der Wert von ϵ_α^0 hier – wie auch in (6.51) – keine Rolle spielt. Wie c_α^ϵ können auch die Koeffizienten c_α^q , $c_{\alpha\beta}^{\mathbf{v}}$ und $c_\alpha^{\mathbf{T}}$ als von der Temperatur abhängig betrachtet werden, ohne daß sich größere Komplikationen ergeben.

Die in (6.30) und (6.31) verbliebene Abhängigkeit von \mathbf{k} spielt bei der Auswertung der Bilanzgleichungen im Gleichgewicht keine Rolle, da die entsprechenden Terme sich sowohl in den Impulsbilanzen der Konstituenten (1.13) als auch in der Mischungsbilanz der Energie (1.30) jeweils gegenseitig auslöschen. Um dies einzusehen, muß man zum einen berücksichtigen, daß im Gleichgewicht gilt

³Im thermodynamischen Gleichgewicht fallen $\mathbf{m}_\alpha^{\text{obj}}$ und \mathbf{m}_α zusammen, daher war dort keine Unterscheidung notwendig. Der nicht objektive Anteil von \mathbf{m}_α (siehe (1.13)) wird zur Bildung von $\mathbf{m}_\alpha^{\text{obj}}$ explizit von \mathbf{m}_α abgezogen.

$$\operatorname{div} \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right) = \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \left(\frac{\partial}{\partial \nu_\beta} - \frac{\partial}{\partial \nu_n} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right)^{\text{Eq.}} \operatorname{grad} \nu_\beta, \quad (6.53)$$

damit verschwindet der \mathbf{k} -Einfluß in den Impulsbilanzen, da sich im Ausdruck $\operatorname{div} \mathbf{T}_\alpha + \mathbf{m}_\alpha$ die entsprechenden Terme wechselseitig wegheben. Zum anderen muß man beachten, daß bei der Bildung von \mathbf{T} nach (1.23) gilt

$$\mathbf{T} = \sum_{\alpha=1}^n \mathbf{T}_\alpha + \dots = \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right) + \dots \quad \text{mit} \quad \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right) = \mathbf{0}, \quad (6.54)$$

da die Ableitung einer beliebigen Größe nach den Partialgeschwindigkeiten \mathbf{v}_α in der Summe verschwinden muß, ansonsten hinge der Wert der Größe von der Wahl des Bezugssystems bzw. dessen Relativgeschwindigkeit ab.

Vom Extra-Entropieflußvektor \mathbf{k} ist also bekannt, daß er im Gleichgewicht zusammen mit den meisten seiner ersten Ableitungen verschwindet (siehe die Darstellung (6.24)). Der hiernach noch verbliebene Einfluß auf die Bilanzgleichungen über die Konstitutivgleichungen für die Spannungstensoren (6.31) und Impulswechselwirkungsterme (6.30) verschwindet ebenfalls im Gleichgewicht. Es wäre zwar verfrüht, hieraus den Schluß zu ziehen, daß \mathbf{k} etwa identisch verschwände, jedoch scheint die Vernachlässigung von \mathbf{k} zumindest für Prozesse nahe des thermodynamischen Gleichgewichts gerechtfertigt.

Sofern sich die freie Energie der Mischung ψ bestimmen läßt, liegt mit den Bilanzgleichungen für die Volumenanteile (1.6) bzw. (1.11), denen für die Impulse der Konstituenten (1.13) und die Energie der Mischung (1.30) ein System partieller Differentialgleichungen vor, das zur Bestimmung der Volumenanteile ν_α ($\alpha = 1, \dots, (n-1)$), des Sättigungsdruckes $\theta \lambda_n^\nu$, der Geschwindigkeiten \mathbf{v}_α ($\alpha = 1, \dots, n$) und der Temperatur θ (im kalten Eis) bzw. des Volumenaustauschtermes n_{ice} (im temperierten Eis, wo die Temperatur durch die *Clausius-Clapeyron-Gleichung* gegeben ist) herangezogen werden kann. Nach Maßgabe der Anzahl von Gleichungen und Variablen ist das Problem damit bestimmt (im Sinne von "weder über- noch unterbestimmt"). Ob es sich auch ansonsten um ein korrekt gestelltes Problem handelt, soll im folgenden Kapitel untersucht werden.

Kapitel 7

Betrachtung der zu lösenden Feldgleichungen

Abschließend soll das Gleichungssystem, das in den ersten Kapiteln aufgestellt wurde, auf seinen Charakter untersucht werden. Betrachtet werden soll vor allem die Frage, inwiefern sich eindeutig bestimmte Lösungen garantieren lassen, das Problem also korrekt gestellt ist¹. Dazu wird angenommen, daß die Bestimmung aller Größen, die sich aus Konstitutiv-Gleichungen ableiten lassen, bereits erfolgt, beziehungsweise prinzipiell möglich sei. Wie in den letzten Kapiteln dargelegt, ist das Aufstellen der hierfür benötigten Konstitutiv-Gleichungen nicht unkritisch und entscheidet wesentlich über den physikalischen Gehalt der Gleichungen. In diesem Kapitel wird jedoch weitgehend von dem Problem der physikalischen Interpretation der Größen abgesehen und das Augenmerk allein auf die mathematische Konsistenz der Formulierung gerichtet – obwohl insgesamt erst die Kombination der beiden Blickweisen zum Erfolg führt. Verwendet wird im Zusammenhang mit den Konstitutiv-Gleichungen nur die Tatsache, daß eine bestimmte Materialklasse ausgewählt wurde (siehe (2.6) auf Seite 29), die genauen konstitutiven Abhängigkeiten bleiben hingegen offen. Vorausgesetzt wird allerdings, daß eine Darstellung der konstitutiven Zusammenhänge durch Potenzreihen möglich ist, insbesondere können die Konstitutiv-Gleichungen also nichtlinear von beliebiger Ordnung sein. Wichtig im Hinblick auf die mathematische Konsistenz der Gleichungen ist auch die Frage, ob die Bedingung der Sättigung in angemessener Weise eingearbeitet wurde, die entsprechende Zwangsbedingung (1.7) also in den Formeln so repräsentiert ist, daß das Gleichungssystem weiterhin eindeutig lösbar bleibt, obwohl von den unbekannt Funktionen neben den Differentialgleichungen noch eine algebraische Gleichung erfüllt werden muß; die Sättigung ist damit ein Beispiel dafür, daß sich physikalische und mathematische Betrachtung notwendigerweise unmittelbar gegenseitig beeinflussen. Einleitend soll das System der zu lösenden Bilanz- oder Feldgleichungen im Überblick dargestellt werden.

¹Die Frage, ob die Lösung stetig von den Anfangs- bzw. Randbedingungen und den Koeffizientenfunktionen abhängt, wird hier nicht gesondert untersucht. In den meisten Fällen ergibt sich eine Antwort direkt aus der Betrachtung der Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen.

7.1 Zusammenfassung der Gleichungen

Wie in Kapitel 1 hergeleitet, ergeben sich die folgenden Gleichungen beim Versuch, die freien Felder der Volumenanteile ν_α , Geschwindigkeiten \mathbf{v}_α , der Temperatur θ (die in der inneren Energie $\rho\epsilon$ verborgen ist) bzw. eines Volumen-Austauschtermes n_β und eines freien Druckes (des "Sättigungsdruckes" ($\theta\lambda_n^\nu$) – in den Spannungstensoren \mathbf{T}_α und \mathbf{T} enthalten) einer gesättigten Mischung von n Konstituenten mit konstanten wahren Partialdichten $\hat{\rho}_\alpha = \rho_\alpha/\nu_\alpha$ zu bestimmen

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \nu_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div}(\nu_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = n_\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, (n-1)), \\ & - \left\{ \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \frac{\partial \nu_\beta}{\partial t} \right\} + \left\{ \left(1 - \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \nu_\beta \right) \right\} \operatorname{div} \mathbf{v}_n - \left\{ \sum_{\beta=1}^{(n-1)} \operatorname{grad} \nu_\beta \right\} \cdot \mathbf{v}_n = n_n, \\ & \frac{\partial(\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \otimes \mathbf{v}_\alpha) = \operatorname{div} \mathbf{T}_\alpha + \rho_\alpha \mathbf{g} + \mathbf{m}_\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, n), \\ & \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\epsilon \mathbf{v}) = -\operatorname{div} \mathbf{q} + \operatorname{tr}(\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}) + \rho r. \end{aligned} \tag{7.1}$$

Die nicht indizierten Größen in der letzten Gleichung (7.1d), der Energiebilanz der Mischung, setzen sich nach Maßgabe der Gleichungen (1.18)-(1.23) aus den Größen der Konstituenten zusammen. Um die Abhängigkeit der Spannungstensoren \mathbf{T}_α von den freien Feldern zu beschreiben, könnte beispielsweise je eine Gleichung des Typs (6.31) bzw. (6.50) verwendet werden, wobei man an (6.31) und den Bestimmungsgleichungen für die Lagrange-Multiplikatoren λ_α^ν (6.9) erkennt, daß ein isotroper Druckanteil der Spannungstensoren \mathbf{T}_α konstitutiv unbestimmt bleibt. Für die Impulswechselwirkungsterme \mathbf{m}_α wäre ein konstitutiver Zusammenhang nach Gleichung (6.30) bzw. (6.49) denkbar und für den Wärmestrom \mathbf{q} bzw. die Wärmeströme der Konstituenten \mathbf{q}_α könnte man nach (6.29) bzw. (6.48) Fouriersche Wärmeleitung annehmen. In ähnlicher Weise ist eine einfache Abhängigkeit der inneren Energie ($\rho\epsilon$) bzw. der spezifischen inneren Energien der Konstituenten ϵ_α von der Temperatur θ nach (6.51) vorstellbar, um die Energie-Gleichung (7.1d) konstitutiv zu "schließen". Die Gravitation \mathbf{g} und die Energie-Einstrahlung r können als bekannt vorausgesetzt werden. Die oben genannten Konstitutiv-Gleichungen (6.29)/(6.31) bzw. (6.48)/(6.50) und (6.51) sind in dieser Arbeit sicher noch nicht erschöpfend behandelt und also noch nicht eindeutig bestimmt. Dies ist bei der hier eher allgemein gehaltenen Betrachtung aber auch kaum möglich. Wichtig ist im Moment nur, daß man sich geeignete Gleichungen denken kann, die dafür sorgen, daß (7.1) ein System von partiellen Differentialgleichungen in den freien Feldern ν_α , \mathbf{v}_α und θ (bzw. n_β) und λ_n^ν darstellt.

Auf den ersten Blick sieht es so aus, als ob die vorauszusetzende Gleichung für die innere Energie wesentlich über das weitere Vorgehen entscheidet, da von ihr die Auflösbarkeit der Gleichung (7.1d) nach der Zeitableitung der Temperatur abhängt. Dies ist

jedoch unkritisch, da jede solche Konstitutiv-Gleichung, die physikalisch plausibel ist, die innere Energie und die Temperatur in streng monotoner Weise verbindet².

Im folgenden soll vereinfachend angenommen werden, daß sich die betrachtete Mischung in einem Zustand befindet, in dem keine Phasenübergänge möglich sind. Damit entfallen alle Terme n_α (und auch deren Ableitungen in den oben erwähnten Konstitutiv-Gleichungen). Soll die Betrachtung auf Phasenübergänge ausgedehnt werden, so ist weiter oben (Seite 18) ein mögliches Vorgehen für diesen Fall skizziert, allerdings ist dann das Auflösen des Gleichungssystems nach den Zeitableitungen der zu bestimmenden Felder problematischer, da es nicht möglich ist, eine vom Satz der ν_α und \mathbf{v}_α unabhängige Variable zu finden, deren Zeitableitung in (7.1d) vorläge. Die Temperatur θ wird durch einen Volumenaustauschterm n_β als freies Feld ersetzt, der in den Gleichungen dann rein algebraisch auftritt. Für diesen Fall ist die im folgenden gewählte Beweistechnik nicht geeignet, daher wird er hier ausgeschlossen.

Zu dem Satz der Gleichungen (7.1) gehören nun in jedem Fall Anfangs- bzw. Randbedingungen, wenn eine konkrete Lösung gesucht ist. In der Realität wird es sich so gut wie immer um ein gemischtes Problem handeln, bei dem man einerseits über die Werte der gesuchten Funktionen innerhalb eines beschränkten Gebietes im Raum zu einem festen Anfangs-Zeitpunkt $t = t_0$ verfügt und andererseits die Werte der Funktionen (oder deren Ableitungen, oder eine Mischung von beidem) auf dem Rand des Gebietes für alle betrachteten Zeiten $t > t_0$ kennt. Da die Gleichungen erster Ordnung in der Zeit sind, ist es bei den Anfangsbedingungen ausreichend, die Funktionswerte selbst zu kennen, Zeitableitungen werden nicht benötigt. Bei den Randbedingungen hat man die Wahl, entweder die Funktionswerte (erstes oder *Dirichletsches* Randwertproblem) oder aber deren Normalenableitung (zweites oder *Neumannsches* Randwertproblem) am Rand vorzugeben. Letzteres kann beispielsweise bei der Temperatur sinnvoll sein, das Vorschreiben der normalen Komponente des Temperaturgradienten entspricht dann einem vorgegebenen Wärmestrom über den Rand³.

Da es bei der Betrachtung hier primär um die Formulierung der Gleichungen selbst geht, soll im folgenden ein reines Anfangswertproblem angenommen werden, das handlicher zu beschreiben ist als ein gemischtes Problem⁴. Es soll also untersucht werden, ob das System (7.1) zusammen mit vorgegebenen Werten aller unbekanntenen Funktionen für

²Die Bedeutung von "streng monoton" ist hier die folgende: die Ableitung $\partial(\rho\epsilon)/\partial\theta$ existiert, ist stetig und von Null verschieden. Der Ausdruck $\partial\theta/\partial(\rho\epsilon)$ dagegen kann durchaus verschwinden, etwa wenn sich die Volumenanteile in einer Mischung von Konstituenten mit verschiedenen spezifischen Wärmen ändern, ohne daß die absolute Temperatur der Mischung sich ändert. Siehe zu dem Zusammenhang der inneren Energie mit der Temperatur auch die Bemerkungen zum Differential der Entropie und zum Satz der Variablen auf Seite 54.

³In einem gewissen Sinne entspricht das Wissen um die zukünftigen Werte am Rand dem real nicht verfügbaren Wissen um die Werte im gesamten Raum. Wäre etwa die Temperatur-Verteilung im gesamten Raum für $t = t_0$ bekannt, so ergäben sich daraus zwangsläufig auch die zukünftigen Werte für die Temperatur und den Wärmestrom am Rand des eigentlich interessierenden Gebietes.

⁴Die Tatsache, daß es sich in der Realität dann um ein gemischtes Problem handeln wird, darf man aber nicht vergessen. Der Einfluß der Randwerte wird im Einzelfall entscheidender als der der Anfangswerte sein.

$t = t_0$ eine eindeutig bestimmte Lösung (bzw. ein eindeutig bestimmtes System von Lösungsfunktionen) besitzt.

Vorgegeben durch die Form der allgemeinen Bilanz (1.3) und den Materialansatz (2.6) ergibt sich die linke Seite des Systems von partiellen Differentialgleichungen (7.1) als linear in den ersten Zeitableitungen der freien Felder, wohingegen der Rest des Gleichungssystems eine nichtlineare Funktion der Felder, sowie ihrer ersten und zweiten Ortsableitungen darstellt. Diese Funktion wird hier zwar prinzipiell als verfügbar betrachtet (beispielsweise durch die in Abschnitt (6.3) angegebenen Konstitutiv-Zusammenhänge), allerdings sollen für sie a priori keine besonderen Eigenschaften unterstellt werden, da die Untersuchung der Lösbarkeit bei dem gewählten Vorgehen (siehe den Satz von Liu (3.1) auf Seite 34) erfolgen muß, bevor die Konstitutiv-Gleichungen abgeleitet sind. Am Beginn des Versuchs, die gegebene Struktur von Gleichungen auf ihre Lösbarkeit hin zu untersuchen, steht die Bestimmung des allgemeinen Typs des Systems von partiellen Differentialgleichungen, das vorliegt; denn von Fall zu Fall sind jeweils andere analytische Instrumente brauchbar.

7.2 Charakter des Problems – Normalform

Die Bezeichnungen für die verschiedenen Typen von partiellen Differentialgleichungen sind in den unterschiedlichen Quellen nicht ganz einheitlich bezüglich der Ausdrücke “quasilinear” und “linear”. Da die Betrachtung an dieser Stelle wesentlich an die Vorgehensweise des Werkes von Courant und Hilbert [16] angelehnt ist, folgt auch die Terminologie hier im Zweifelsfall der dort verwendeten.

Grundsätzlich gilt, daß die Typeinteilung für Systeme von nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen höherer Ordnung gewisse Schwierigkeiten bietet. So ist es im allgemeinen nicht mehr möglich, dem System unabhängig vom Ort innerhalb des betrachteten Grundgebietes und unabhängig vom Wert der gesuchten Funktion selbst einen Typ zuzuordnen. Auch mit dieser Einschränkung braucht es einen gewissen Kunstgriff, um die bei linearen Systemen erster oder Einzelgleichungen zweiter Ordnung mögliche Typeinteilung in elliptisch, hyperbolisch und parabolisch für nichtlineare Systeme aufrecht zu erhalten. Üblicherweise dient als “Normalform” einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung für eine gesuchte skalare Funktion $f = f(x, y)$ zweier unabhängiger Variablen der folgende, in den zweiten Ableitungen lineare Ausdruck

$$a(x, y) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2b(x, y) \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + c(x, y) \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + G(x, y, f, p, q) = 0, \quad (7.2)$$

wobei die Buchstaben p und q für die ersten Ableitungen $\partial f / \partial x$ bzw. $\partial f / \partial y$ stehen.

Läßt man nun eine lineare Transformation⁵ der unabhängigen Variablen x und y

$$\xi = \xi(x, y), \quad \eta = \eta(x, y) \quad (7.3)$$

zu, so ergibt sich eine neue Version der Gleichung (7.2)

$$\alpha(\xi, \eta) \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \xi^2} + 2\beta(\xi, \eta) \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \xi \partial \eta} + \gamma(\xi, \eta) \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \eta^2} + \tilde{G}(\xi, \eta, \tilde{f}, \tilde{p}, \tilde{q}) = 0 \quad (7.4)$$

für die Funktion $\tilde{f} = \tilde{f}(\xi, \eta) = f(x(\xi, \eta), y(\xi, \eta))$, deren Koeffizienten α, β, γ sich gegenüber den a, b, c transformieren wie die Komponenten einer quadratischen Form unter der Koordinatentransformation (7.3)

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial \xi / \partial x & \partial \xi / \partial y \\ \partial \eta / \partial x & \partial \eta / \partial y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial \xi / \partial x & \partial \eta / \partial x \\ \partial \xi / \partial y & \partial \eta / \partial y \end{pmatrix}. \quad (7.5)$$

Nach den Eigenwerten dieser quadratischen Form lassen sich nun die verschiedenen Typen von Gleichungen unterscheiden. Die *elliptischen* besitzen nur Eigenwerte eines Vorzeichens, die *hyperbolischen* besitzen solche mit wechselnden Vorzeichen und die *parabolischen* Gleichungen besitzen mindestens einen verschwindenden Eigenwert. Typische Beispiele für elliptische Gleichungen sind Laplace oder Poisson-Gleichungen aus der Potential-Theorie; hyperbolische Gleichungen beschreiben Phänomene der Wellenausbreitung und parabolische solche der Wärmeleitung oder Diffusion von Stoffen. Je nach Typ lassen sich Gleichungen der Art (7.2) durch eine lineare Koordinatentransformation auf eine Normalform bringen, in der von den α, β, γ entweder (im elliptischen Fall) β , oder (im hyperbolischen Fall) α und γ oder aber (im parabolischen Fall) β und γ verschwinden⁶. Die Bezeichnung “charakteristische Grundlinien” für die Koordinatenlinien, die sich aus $\xi = \text{const.}$ und $\eta = \text{const.}$ im Ortsraum (x, y) ergeben, ist nicht ganz eindeutig (auch die Transformationen selbst sind es nicht); es ist auch üblich, das algebraische Gebilde in den Variablen ξ und η , das der Gleichung

$$(\xi, \eta) \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} = 0 \quad (7.6)$$

entspricht, “charakteristisch” zu nennen und die Gleichungen danach zu klassifizieren, ob dieses charakteristische Gebilde komplex oder reell ist und ob es möglich ist, durch eine Transformation die Variablenanzahl zu reduzieren (diese Entscheidungskriterien entsprechen aber den vorigen). Diese Vorgehensweise läßt sich zunächst leicht auf eine größere Anzahl freier Variable übertragen. Die entsprechende Quadrik hat dann

⁵Man kann auch allgemeinere Transformationen zulassen, dann ergeben sich beim Bilden der höheren Ableitungen auch solche der Koordinaten selbst, die dann in Gleichung (7.4) im Ausdruck \tilde{G} enthalten wären.

⁶Siehe zu diesen Transformationen z.B. Kneschke [51]. Eine andere Möglichkeit ist es, in jedem Fall die Nebendiagonal-Elemente zum Verschwinden zu bringen und dann die Eigenwerte auf der Diagonalen abzulesen.

eine höhere Dimension, die Zuordnung zwischen dem Typ der Gleichung und den Eigenschaften der Eigenwerte der dazugehörigen Quadrik bleibt dieselbe⁷. Auch für ein System partieller Differentialgleichungen erster Ordnung oder eine einzelne Gleichung höherer als zweiter Ordnung kann eine entsprechende Methode der Typ-Unterscheidung verwendet werden (siehe z.B. Courant & Hilbert [16] 3.4). Bei einem nichtlinearen System zweiter Ordnung dagegen ist es im allgemeinen nicht möglich, insgesamt von einem bestimmten Typ zu sprechen. Davon abgesehen, daß im nichtlinearen Fall der Charakter noch von der a priori unbekanntem Lösung selbst abhängt, ist es bei einem System zweiter Ordnung fraglich, ob es überhaupt möglich ist, eine zweidimensionale Matrix von Koeffizienten (bzw. wiederum Matrizen aus solchen) auszuzeichnen, deren Eigenwerte dann für die Lösungen des Gesamtsystems entscheidend sind. Es ist meist sinnvoller, den einzelnen Gleichungen je einen Typ zuzuweisen, da diese ja durchaus sehr unterschiedliche Phänomene beschreiben können.

Ein standardisiertes Verfahren, um einem allgemeinen nichtlinearen System partieller Differentialgleichungen höherer Ordnung einen Typ zuzuweisen, gibt es also nicht. Trotzdem ist man versucht, das System (7.1) parabolisch zu nennen, da die zweiten Ableitungen ausschließlich in den Ortskoordinaten auftauchen und es auch keine gemischten Ableitungen Ort/Zeit gibt. Betrachtet man den "Hauptteil" der Gleichungen, der von den zweiten Ableitungen abhängt, so beinhaltet dieser also keinerlei Zeitableitungen, dies entspräche dann einem "verschwindenden Eigenwert" der zu den Einzelgleichungen gehörenden quadratischen Form. Der parabolische Charakter wird noch deutlicher, wenn man das System so weit als möglich durch die Neudefinition von Ableitungen als zu suchenden Funktionen vereinfacht. Ziel solcher Definitionen ist es, zum einen die Ordnung der Gleichungen herabzusetzen, und zum anderen den nichtlinearen Charakter abzuschwächen bzw. von den Ableitungen auf Funktionen selbst abzuwälzen, da eine Form, die linear in den höchsten oder gar allen Ableitungen ist, schon leichter zu untersuchen ist als eine beliebige nichtlineare Variante. Dieses Vorgehen der formalen "Linearisierung" wird hier zwar nicht das erwähnte, prinzipielle Problem bei der Typbestimmung lösen, macht die Gleichungen aber in jedem Fall überschaubarer und entspricht der Methode, bei nichtlinearen Differentialgleichungen die Ableitung der Differentialgleichung nach wiederum einer Ableitung der gesuchten Funktion zu betrachten (der so gefundene Ausdruck bildet dann im nichtlinearen Fall den "Vorfaktor" der entsprechenden Ableitung der gesuchten Funktion).

Bei der folgenden Untersuchung wird zunächst die Sättigungsbedingung (1.7) nicht eingesetzt. Das bedeutet, im System (7.1) wird statt der Gleichung (7.1b) eine Gleichung vom Typ (7.1a) verwendet zur Bestimmung des letzten Volumenanteils ν_n (der Index α läuft in (7.1a) also bis n). Damit unterliegen die Volumenanteile neben den Bilanzgleichungen vorerst keiner weiteren Zwangsbedingung⁸. Die Sättigung wird dann

⁷Allerdings wird man bei Problemen in mehr als zwei Dimensionen dann wohl auch im hyperbolischen Fall solche Koordinaten-Transformationen wählen, die die Quadrik diagonalisieren, und die Diagonalgestalten als Normalformen bezeichnen.

⁸Insbesondere wäre so formal auch nicht zu garantieren, daß die Summe der Volumenanteile stets kleiner/gleich Eins ist. Auch für den Fall einer "ungesättigten" Mischung müßte man sich also fragen,

rückwirkend betrachtet, nachdem die Untersuchung für den nicht eingeschränkten Fall abgeschlossen ist. Es zeigt sich, daß diese Reihenfolge das Vorgehen wesentlich erleichtert.

Zur einfacheren Schreibweise seien zunächst alle im System (7.1) unbekannt Funktionen im Vektor \mathbf{f} zusammengefaßt. Um hier langwierigen Umformungen aus dem Weg zu gehen, werden genau die Ausdrücke als freie Variable betrachtet, deren Zeitableitungen in (7.1) vorliegen, also die Impulse $(\rho_1 \mathbf{v}_1), \dots, (\rho_n \mathbf{v}_n)$ statt der Geschwindigkeiten $\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_n$ und die innere Energie $(\rho \epsilon)$ statt der Temperatur θ . Komplettiert wird der Satz an freien Variablen durch die Volumenanteile ν_1, \dots, ν_n . Somit lassen sich die Gleichungen wie folgt darstellen

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \mathcal{F} \left(\mathbf{f}, \frac{\partial}{\partial x_i} \mathbf{f}, \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \mathbf{f} \right), \quad (7.7)$$

da die entsprechenden Zeitableitungen in (7.1) bzw. der einfacheren Variante ohne Sättigung bereits explizit und linear auf der linken Seite der Gleichungen stehen. Auf der rechten Seite von (7.7) wurden mögliche explizite Abhängigkeiten vom Ort \mathbf{x} und der Zeit t unterschlagen, die in (7.1) etwa im Term (ρr) , also bei der Einstrahlung von Energie, auftreten könnten. Dies läßt sich formal rechtfertigen, indem man statt der Orts- und Zeit-Koordinaten die unbekannt Funktionen $\boldsymbol{\xi}$ und τ einführt, die wiederum den folgenden Differentialgleichungen

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = \frac{\partial \xi_k}{\partial x_k} \quad k \text{ beliebig (aber fest)}, \quad (7.8)$$

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = 0 \quad (i = 1, 2, 3)$$

mit den Anfangsbedingungen (zur Zeit $t = t_0$)

$$\tau(t_0, \mathbf{x}) = t_0 \quad , \quad \xi_i(t_0, \mathbf{x}) = x_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (7.9)$$

gehören müssen, denn dies erlaubt nur die Lösungen $\boldsymbol{\xi} = \mathbf{x}$ und $\tau = t$. Somit fügen sich die Gleichungen (7.8) problemlos in das System (7.7) ein⁹. Die linke Seite von (7.7) besitzt schon die denkbar einfachste Form, die rechte dagegen ist in beliebiger Weise von den ersten und zweiten Ortsableitungen der gesuchten Funktionen abhängig. Ein

ob man diese Bedingung dem System hinzufügen sollte – eventuell durch Einführen einer zusätzlichen Komponente und Verwenden einer “Sättigungsbedingung”.

⁹Ein weiterer positiver Aspekt der Ersetzung von (\mathbf{x}, t) durch $(\boldsymbol{\xi}, \tau)$ ist, daß später auch Terme, die keinerlei Ableitungen enthalten, mit $\partial \xi_i / \partial x_i = 1$ multipliziert werden können, um sie formal einfacher mit anderen Termen, die linear in den Ableitungen sind, zusammenfassen zu können. Dies wird bei der Betrachtung des Satzes von Cauchy & Kovalevskaya benötigt.

Versuch, die Ordnung der Gleichung (7.7) zu reduzieren, beginnt nun damit, den Gradienten $\nabla \mathbf{f} =: \mathbf{q}$ ebenfalls als unbekannte Funktion (bzw. als Vektor aus ebensolchen Funktionen) zu definieren. Damit hat man das System (7.7) durch

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \mathcal{F}(\mathbf{f}, \mathbf{q}, \nabla \mathbf{q}) , \quad (7.10)$$

$$\nabla \mathbf{f} = \mathbf{q}$$

ersetzt. Dieses System ist zwar erster Ordnung, aber nach wie vor nichtlinear und leider auch kein Anfangswertproblem mehr wie (7.7). Statt (7.10b) sollte man also eine Gleichung für die Zeitableitung von \mathbf{q} anschreiben, deren rechte Seite dann ihrerseits nach Möglichkeit keine weiteren Zeitableitungen enthalten sollte. Dies läßt sich erreichen durch die Definition $\partial \mathbf{f} / \partial t =: \mathbf{p}$, denn damit schreibt man statt der Gleichung (7.10b) zwei Gleichungen in der gewünschten Form an

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \mathbf{p} , \quad (7.11)$$

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \nabla \mathbf{f} = \nabla \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{f} = \nabla \mathbf{p} ,$$

wobei allerdings die Definition $\nabla \mathbf{f} = \mathbf{q}$ im Ergebnis verborgen bleibt. Es ergibt sich nun das Problem, daß man mit (7.11a) und (7.10a) zwei Gleichungen für $\partial \mathbf{f} / \partial t$ hat, aber keine für die Zeitableitung von \mathbf{p} . Um eine solche Gleichung zu erhalten, ersetzt man nun (7.10a) durch die eigene Zeitableitung und führt bei dieser Gelegenheit auch den Gradienten $\nabla \mathbf{q} =: \mathbf{l}$ als weitere unbekannte Funktion ein, um die Nichtlinearität der Gleichung (7.10a) in der Ableitung $\nabla \mathbf{q}$ formal zu umgehen. Zusammen mit den bisherigen Definitionen erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} &= \mathbf{p} , \\ \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} &= \nabla \mathbf{p} , \end{aligned} \quad (7.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \nabla \mathbf{q} = \nabla \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q} = \nabla(\nabla \mathbf{p}) , \\ \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} &= \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathbf{f}} \cdot \underbrace{\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t}}_{\mathbf{p}} + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathbf{q}} \cdot \underbrace{\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t}}_{\nabla \mathbf{p}} + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathbf{l}} \cdot \underbrace{\frac{\partial \mathbf{l}}{\partial t}}_{\nabla(\nabla \mathbf{p})} . \end{aligned}$$

Hier ist die rechte Seite vollständig als Funktion von \mathbf{f} , \mathbf{q} , \mathbf{l} , \mathbf{p} und den Ortsableitungen von \mathbf{p} zu sehen, die Zwischenschritte sind nur zum besseren Verständnis eingetragen. Auch die zu den Gleichungen (7.12) gehörigen Anfangsbedingungen sind bekannt, sofern diejenigen für das Ausgangssystem (7.7) bekannt waren. Denn mit den Werten für \mathbf{f} zur Zeit $t = t_0$ sind auch die ersten und zweiten Ortsableitungen (also $\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}(t_0)$ und $\mathbf{l}_0 = \mathbf{l}(t_0)$) und via (7.10a) die ersten Zeitableitungen (also $\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}(t_0)$) von \mathbf{f} bekannt. Das System (7.12) mit den entsprechenden Anfangsbedingungen ist mit dem Ausgangssystem (7.7) und dessen Anfangsbedingungen äquivalent. Die eine Richtung dieser Behauptung folgt direkt aus der Ableitung des Systems (7.12) aus (7.7). Die andere sieht man ein, indem man annimmt, das System (7.12) sei gelöst und zeigt, daß die Lösungen dann auch (7.7) erfüllen. Hierzu werden die Zeitableitungen von \mathbf{q} und \mathbf{l} einmal nach der Zeit integriert

$$\nabla \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \implies \mathbf{q} = \nabla \mathbf{f} + \mathcal{G}(\mathbf{x}), \quad (7.13)$$

$$\nabla \left(\nabla \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} \right) = \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial t} \implies \mathbf{l} = \nabla(\nabla \mathbf{f}) + \tilde{\mathcal{G}}(\mathbf{x}) \quad (7.14)$$

und ihre Anfangsbedingungen $\mathbf{q}_0 = \nabla \mathbf{f}_0$ sowie $\mathbf{l}_0 = \nabla(\nabla \mathbf{f}_0)$ berücksichtigt. Damit gilt notwendig

$$\mathcal{G} = \tilde{\mathcal{G}} = 0, \quad \mathbf{q} = \nabla \mathbf{f}, \quad \mathbf{l} = \nabla(\nabla \mathbf{f}). \quad (7.15)$$

Die beiden ‘‘Hilfsfunktionen’’ \mathbf{q} und \mathbf{l} , deren ursprüngliche Definitionen ja in (7.12) nicht mehr auftauchen, nehmen also nach Lösung von (7.12) mit den dazugehörigen Anfangsbedingungen die richtigen Werte an. Durch einmalige Integration von (7.12d) nach der Zeit erhält man unter der Berücksichtigung der Anfangsbedingung für \mathbf{p} die Gültigkeit der Gleichung

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \mathcal{F}(\mathbf{f}, \nabla \mathbf{f}, \nabla(\nabla \mathbf{f})),$$

womit die Äquivalenz von (7.12) mit (7.7) – jeweils unter Hinzunahme der entsprechenden Anfangsbedingungen – vollständig gezeigt ist. Das Umformulieren des Problems mit Hilfe der neu definierten Funktionen \mathbf{q} , \mathbf{l} und \mathbf{p} entspricht im übrigen dem früher (Seite 94) erwähnten Betrachten der Ableitungen der Gleichung (7.7) nach den dort nichtlinear auftauchenden Ableitungen $\nabla \mathbf{f}$ und $\nabla(\nabla \mathbf{f})$.

Mit (7.12) liegt nun ein System von partiellen Differentialgleichungen vor, das nach wie vor erster Ordnung in der Zeit und zweiter im Ort ist; aber die rechte Seite des Gleichungssystems ist nun linear in allen Ableitungen, wenn auch die Vorfaktoren der Ableitungen nichtlinear in den gesuchten Funktionen sind. Diese Form heißt bei Courant & Hilbert [16] *quasilinear*¹⁰. Für entsprechende Systeme von Gleichungen erster Ordnung haben Courant & Hilbert den Beweis der Existenz und Eindeutigkeit von

¹⁰Wären die Gleichungen strikt linear, besäßen die Koeffizienten also keinerlei Abhängigkeit von den gesuchten Funktionen, und hätte man ein gemischtes Problem mit kombinierten Anfangs- und

Lösungen nach Cauchy & Kovalevskaya durchgeführt bzw. wiedergegeben (siehe auch [15]). Der Versuch, (7.12) durch Neudefinition von abhängigen Funktionen weiter umzuformen, um ein äquivalentes System von Gleichungen erster Ordnung zu erhalten, ist allerdings zum Scheitern verurteilt. Dies kann man schon der Form (7.7) des Gleichungssystems ansehen, denn diese ist nicht “normal” (im Sinne von z. B. Bronstein [9], Abschnitt 3.3.2.1, siehe auch weiter unten Seite 100) bezüglich der Variablen t . Das heißt, die Ordnung der Gleichungen in der Zeit ist niedriger als die Ordnung im Ort, und es ist nicht möglich, die Gleichungen nach der *zweiten* Zeitableitung der unbekannt Funktionen aufzulösen, wie es vorausgesetzt wird beim Beweis des Satzes von Cauchy & Kovalevskaya für ein Anfangswertproblem zweiter Ordnung¹¹.

Die Gestalt (7.12) des Gleichungssystems, die nach den ersten Zeitableitungen aufgelöst und deren rechte Seite linear in den ersten und zweiten Ortsableitungen ist, ist also als *Normalform* dieses Typs anzusehen. Eine weitere Vereinfachung ist nicht möglich. Anhand der Form (7.12) erkennt man auch deutlicher als bei den Gleichungen (7.1) den parabolischen Typ des Problems, der leider die Anwendung von Charakteristiken-Methoden, wie sie zum Beispiel bei hyperbolischen Gleichungen manchmal eingesetzt werden können, verhindert. Man ist daher bei der Untersuchung der eindeutigen Bestimmtheit und der Existenz von Lösungen dieser Gleichungen trotz des erwähnten Problems der “Nichtnormalität” auf das Theorem von Cauchy & Kovalevskaya angewiesen, das wesentlich stärkere Voraussetzungen bezüglich der Stetigkeit der beteiligten Funktionen macht, als es bei Charakteristiken-Methoden notwendig wäre.

Zu den Charakteristiken ist zu sagen, daß sich zwar auch für parabolische Gleichungen charakteristische Mannigfaltigkeiten finden lassen, diese jedoch im wesentlichen einfach den Hyperebenen ($\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, t = \text{const.}$) entsprechen; sie bestehen also aus den “Flächen gleicher Zeit” und erlauben keine Transformation des Problems in eine einfachere Form (die mit ihrer Hilfe einzuführende, transformierte Koordinate wäre im interessantesten Falle eine anders parametrisierte Zeit). Damit ist die Anfangsmannigfaltigkeit ($t = t_0$) also ebenfalls charakteristisch, dies ist aber für ein solches parabolisches Problem die angemessene Form und wirft weiter keine Schwierigkeiten auf.

Es sollte noch hervorgehoben werden, daß die Normalform (7.12) des Problems wiederum eine direkte Folge der Gestalt der allgemeinen Bilanzgleichung (1.3) und des Materialansatzes (2.6) ist. Daß sie – soweit man das überhaupt sagen kann bei einem nichtlinearen System von Gleichungen – von parabolischem Charakter ist, liegt an der Tatsache, daß die Feldgleichung (1.3) zwar sowohl die erste Zeitableitung der bilanzierten Größe als auch deren erste Ortsableitungen (und keine höheren) enthält, über den Ansatz (2.6) für die konstitutiven Abhängigkeiten jedoch die Ordnung in den Ortsableitungen um eins erhöht wird. Obwohl die Form (7.12) dementsprechend in obigem

Randwerten vorliegen, so könnte man das Problem auch mit einer *Fourierschen* Methode angehen, also ein orthogonales Funktionensystem suchen, das die Differentialgleichungen und die Anfangsbedingungen erfüllt und dessen Koeffizienten sich dann aus den vorgeschriebenen Randwerten für $t > t_0$ ergeben.

¹¹Dieser Sachverhalt wurde bisher in einigen Arbeiten (etwa Svendsen & Hutter [72] oder Müller [60]) übersehen. Siehe zur “Normalität” des Systems auch die Fußnote auf Seite 100.

Sinne nicht “normal” ist, ist sie geeignet für die folgende Betrachtung der Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen des Problems.

7.3 Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen

In einigen Fällen rechtfertigen sich mathematische Formulierungen in der Anwendung im Bereich der Physik oder der Mechanik ausschließlich durch die Tatsache, daß sich auf numerischem Weg mit ihrer Hilfe Lösungen konstruieren lassen, die eine sinnvolle Interpretation erlauben und das tatsächliche Verhalten eines Systems korrekt reproduzieren. In manchen von diesen Fällen existieren vielleicht auch keine Werkzeuge, um formal zu garantieren, daß das Problem gutartig gestellt ist. Für die in dieser Arbeit untersuchte Formulierung der Feldgleichungen einer gesättigten Mischung von Konstituenten mit jeweils konstanter wahrer Dichte soll aus mehreren Gründen der Versuch unternommen werden, analytisch zu zeigen, daß die Formulierung sinnvoll ist, also eine eindeutige Lösung existiert. Zum einen erleichtert das auf analytischem Wege gewonnene Wissen mit einiger Wahrscheinlichkeit auch die spätere Anwendung bzw. numerische Umsetzung und sichert diese ab. Zum anderen ist es kurzfristig noch nicht möglich, die Theorie numerisch umzusetzen, da noch einige wesentliche Fragen offen sind, die geklärt werden müssen, bevor ein Test an einem konkreten Problem erfolgen könnte. Unter dem zweiten Gesichtspunkt ist die Frage der Sättigung zu sehen, also die Kombination des Systems von Differentialgleichungen mit einer algebraischen Gleichung, die die beteiligten Funktionen verknüpft. Die Art und Weise, wie diese Kombination geschehen soll, ist nicht unumstritten.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist die Form (7.12) der Gleichungen, die sich noch kürzer auf die folgende Weise schreiben lassen

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^k \{ \mathcal{G}_{ij} \cdot \nabla f_j + \mathcal{H}_{ij} \cdot \nabla(\nabla f_j) \} \quad (i = 1, \dots, k), \quad (7.16)$$

wobei die f_i nun alle unbekannt Funktionen aus (7.12) bezeichnen, also die Komponenten der dort auftretenden Vektoren \mathbf{f} , \mathbf{q} , \mathbf{l} und \mathbf{p} . Die obere Summationsgrenze k ergibt sich entsprechend aus der Anzahl dieser Funktionen, und die \mathcal{G}_{ij} und \mathcal{H}_{ij} sind tensorielle Größen der jeweils zu den einfachen bzw. doppelten Gradienten passenden Dimension, die wiederum von den f_i und nichts sonst abhängen, also weder von Ableitungen noch von Orts- oder Zeitkoordinaten. Zu den Termen in \mathbf{p} auf der rechten Seite von (7.12a) und (7.12d) ist zu sagen, daß sie durch eine Multiplikation mit $\nabla \xi$ in eine zu (7.16) passende Form gebracht worden sind, wie es auf Seite 95 angedeutet wurde. Auf die Form (7.16) des Gleichungssystems soll nun nach Möglichkeit der Satz von Cauchy & Kovalevskaya angewendet werden.

7.3.1 Der Satz von Cauchy und Kovalevskaya

In seiner ursprünglichen Formulierung ([52], siehe auch Bronstein [9] 3.3.2.1, oder ausführlicher bei Cooke [15]) besagt der Satz das folgende:

Liegt ein System partieller Differentialgleichungen der Form

$$\frac{\partial^{k_i}}{\partial t^{k_i}} f_i = \mathcal{F}_i \left\{ t, \mathbf{x}, \dots, f_j, \dots, \frac{\partial^s f_l}{\partial t^{s_0} \partial x_1^{s_1} \partial x_2^{s_2} \partial x_3^{s_3}}, \dots \right\} \quad (i = 1, \dots, m), \quad (7.17)$$

für die unbekannt Funktionen f_1, \dots, f_m vor, bei dem die höchste auf der rechten Seite auftretende Ableitungs-Ordnung $s = s_0 + s_1 + s_2 + s_3$ jeweils nicht größer als k_i ist¹², und bei dem sowohl die Funktionen \mathcal{F}_i als auch die reinen Orts-Funktionen, die die Anfangsbedingungen für die ersten $(k_i - 1)$ Ableitungen der Funktionen f_i darstellen, in reelle Potenzreihen entwickelbar sind, so existiert innerhalb der Klasse der in Potenzreihen entwickelbaren Funktionen genau eine Lösung des Systems in einer geeigneten Umgebung der gewählten Startwerte.

Wie erwähnt besitzt das System (7.12) nicht genau die Form (7.17) und ist auch durch weitere Neudefinition von unbekannt Funktionen nicht in diese Form zu bringen¹³. Trotzdem läßt sich aber der Beweis des Satzes von Cauchy & Kovalevskaya zumindest in einer ähnlichen Weise angehen, wie es in Courant & Hilbert [16] für bezüglich der Zeit “normale” Gleichungssysteme der Form (7.17) geschieht. Kern der Betrachtung ist dort wie hier die Beobachtung, daß sich über die zu lösende Differentialgleichung der Form (7.17) wie auch über eine solche der Form (7.16) bei einem gegebenen Anfangswertproblem sukzessive alle Zeitableitungen der unbekannt Funktionen zum Zeitpunkt t_0 ermitteln lassen (um dies wiederum (7.17) anzusehen, sollte man es in eine zu (7.16) analoge Form eines Systems erster Ordnung bringen, bei der dann die \mathcal{H}_{ij} identisch verschwinden). Das Bestimmen der Ableitungen geschieht auf die folgende Weise.

Da für $t = t_0$ alle Funktionen in ihrer Ortsabhängigkeit bekannt sind, verfügt man entsprechend auch über alle Ortsableitungen zu diesem Zeitpunkt. Damit ist die rechte Seite von (7.16) vollständig bekannt und liefert so die ersten Zeitableitungen $(\partial f_i / \partial t)$ zum Zeitpunkt t_0 . Durch einmaliges Ableiten des gesamten Systems (7.16) nach der Zeit erhält man eine Form der Gleichungen, bei der linkerhand die zweiten Zeitableitungen stehen und sich rechts ausschließlich Ableitungen finden, die höchstens von erster Ordnung in der Zeit sind. Da aus dem ersten Iterations-Schritt aber die ersten Zeitableitungen für alle betrachteten Punkte im Ort vorliegen, kann die rechte Seite samt den gemischten Ableitungen in Ort und Zeit wiederum als bekannt gelten. Durch Wiederholung dieses Schrittes gewinnt man die höheren Ableitungen (nach der Zeit oder

¹²Eben dies ist die Bedingung dafür, daß das System (7.17) “normal” ist bezüglich der Zeit t .

¹³Theoretisch wäre es allerdings möglich, anzunehmen, daß die Gleichungen in (7.12) “normal” bezüglich einer Ortskoordinate sind, und ein “Anfangswertproblem” zu betrachten, bei dem eine Ortskoordinate die Rolle der Zeit übernimmt. Davon abgesehen, daß dies aus physikalischer Sicht nicht sinnvoll erscheint, ist aber auch nicht zu garantieren, daß die Gleichungen tatsächlich jeweils nach den zweiten Ortsableitungen aufgelöst werden können. Ein Wechsel der unabhängigen Variablen je nach den Gegebenheiten an der betrachteten Stelle wird hier also bewußt nicht vorgenommen und ist im allgemeinen bei einem System von Gleichungen auch nicht möglich.

nach Zeit und Ort gemischt) der f_i bis zu beliebiger Ordnung (siehe hierzu auch Seite 106). Unter der Annahme, daß die Funktionen f_i überhaupt als Potenzreihen darstellbar sind, liefern diese Ableitungen dann eine Darstellung der f_i , die eindeutig durch die gegebenen Anfangswerte und die Koeffizienten des Systems (7.16) bestimmt ist. Wesentlich für diese Eigenschaft ist nicht die “Normalität” des Gleichungssystems in dem Sinne, daß die Zeitableitungen mindestens von der Ordnung der Ortsableitungen sein müßten, sondern wesentlich ist vielmehr die Tatsache, daß sich die Gleichungen überhaupt in eine Form bringen lassen, bei der sie nach den höchsten Zeitableitungen aufgelöst sind – gleich welcher Ordnung diese sind. Ist diese Auflösbarkeit gegeben, so erhält man nach dem beschriebenen Schema auf eindeutige Weise eine Reihe von Werten, die – sofern sie als Koeffizienten einer Potenzreihe aufgefaßt eine konvergente Reihe beschreiben – den Ableitungen der unbekanntenen Funktionen entsprechen. So gilt also auch für das “nicht normale” System (7.16) sofort das folgende Teilergebnis:

Existiert eine in Potenzreihen entwickelbare Lösung des Gleichungssystems (7.16), so ist diese durch die Anfangswerte eindeutig bestimmt.

Die Technik, um neben der Eindeutigkeit auch die Existenz einer solchen Lösung zu zeigen, ist allerdings abhängig von der Eigenschaft der Normalität, so daß hier nur grob dem Vorgehen in Courant & Hilbert gefolgt werden kann. Die Grundidee, ein “majorantes” Problem zu definieren und für dieses dann die Existenz einer solchen Lösung zu zeigen, wird allerdings übernommen. Mit dem Begriff “majorantes Problem” ist das folgende gemeint. Sind die Koeffizientenfunktionen von (7.16) und die Anfangsfunktionen analytisch, so ist das formale Bilden aller höheren Ableitungen der f_i nach der oben geschilderten Vorgehensweise unproblematisch. Unklar ist aber, ob die mit den so ermittelten Ableitungen gebildeten hypothetischen Potenzreihen überhaupt konvergieren. Gelingt es nun eine Reihe zu finden, die im Zweifelsfall betragsmäßig größere Koeffizienten besitzt und die absolut konvergent ist, so ist auch die Konvergenz für die ursprünglichen Potenzreihen gesichert und diese stellen dann die eindeutige Lösung von (7.16) dar. Hier soll also eine solchermaßen “majorante” Reihe gefunden werden, die dann die Lösung eines “majoranten” Systems von Gleichungen ist.

Der einfacheren Schreibweise zuliebe soll vorerst ein eindimensionaler Ortsraum angenommen werden. Für die meisten der folgenden Schritte spielt die genaue Dimension des Ortes keine Rolle, wo sie wesentlich ist, muß eine gesonderte Betrachtung erfolgen (dies ist spätestens dann der Fall, wenn das majorante Problem konkret gelöst werden soll). Mit dieser Vereinfachung schreibt sich das System (7.16) in skalaren Größen

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^k \left\{ \mathcal{G}_{ij} \frac{\partial f_j}{\partial x} + \mathcal{H}_{ij} \frac{\partial^2 f_j}{\partial x^2} \right\} \quad (i = 1, \dots, k). \quad (7.18)$$

Beim sukzessiven Bestimmen der Ableitungen setzt man nun auf der rechten Seite die Anfangsfunktionen $f_i(t_0, x) = \phi_i(x)$ ein, die als Potenzreihen in x angenommen wurden, und führt im weiteren dann wiederholt die Prozeduren Ableiten und Einsetzen aus. Das fortwährende Ableiten bedeutet die Multiplikation der Koeffizienten der als Potenzreihen gedachten Funktionen \mathcal{G}_{ij} , \mathcal{H}_{ij} und ϕ_i mit positiven, ganzen Zahlen. Ersetzt man

die Koeffizienten selbst nun durch positive Werte, die mindestens so groß sind wie der jeweilige Betrag des entsprechenden Koeffizienten, so ergibt sich ein modifiziertes System von Gleichungen (repräsentiert durch veränderte Koeffizientenfunktionen $\tilde{\mathcal{G}}_{ij}$ und $\tilde{\mathcal{H}}_{ij}$) mit Anfangsbedingungen (repräsentiert durch analog modifiziert gedachte $\tilde{\phi}_i$ statt der ϕ_i , siehe Seite 103), das bei einer Auswertung nach obigem Schema Ableitungen für die neu definierten unbekanntenen Funktionen f_i liefert, die allesamt mindestens so groß sind wie die entsprechenden Ableitungen der f_i . Dies rechtfertigt die Bezeichnung "majorantes Problem". Hat dieses nun eine Lösung, die tatsächlich durch Potenzreihen darstellbar ist, so sind deren Koeffizienten notwendigerweise identisch mit denen, die man durch den beschriebenen Iterationsprozeß ermittelt. Andererseits sind die Ableitungen, also die Entwicklungskoeffizienten der f_i aus dem eigentlichen Problem (7.18) von kleinerem Betrag als die des majoranten Problems. Wenn also die Potenzreihen des letzteren absolut konvergent sind, dann sind mit Sicherheit auch die ersteren, die Reihen des Ausgangs-Problems konvergent. Für das majorante Problem ist also nur wichtig, daß es durch reell analytische Funktionen gelöst wird; ob diese dann eine anderweitige, sinnvolle Interpretation zulassen, ist nicht von Bedeutung. Ist ein solches majorantes Problem samt analytischer Lösung gefunden, so ist auch die Existenz einer Lösung des Ausgangs-Problems garantiert, und der Beweis des Satzes von Cauchy & Kovalevskaya ist für (7.18) und – mit der Einschränkung auf eine Ortskoordinate und hier noch ohne Sättigung – auch für (7.1) durchgeführt.

Um eine konkrete Form für das majorante Problem zu finden, wird angenommen, daß die Potenzreihen der Koeffizientenfunktionen \mathcal{G}_{ij} und \mathcal{H}_{ij} in (7.18) den Konvergenzradius ρ besitzen (im Zweifelsfall wird der kleinste der verschiedenen Konvergenzradien ausgewählt). Dann gilt, wenn

$$\mathcal{G}_{ij} = \sum_{l_1 \dots l_k} G_{l_1 \dots l_k}^{ij} f_1^{l_1} \dots f_k^{l_k} \quad (7.19)$$

eine Darstellung von \mathcal{G}_{ij} ist, daß die Koeffizienten in jedem Fall die folgende Bedingung erfüllen müssen

$$|G_{l_1 \dots l_k}^{ij}| \leq \frac{\hat{G}^{ij}}{\rho^{l_1 + \dots + l_k}} \quad (7.20)$$

mit einer geeigneten positiven Konstante \hat{G}^{ij} . Entsprechendes gilt mit analogen Bezeichnungen für die Koeffizienten der \mathcal{H}_{ij}

$$|H_{l_1 \dots l_k}^{ij}| \leq \frac{\hat{H}^{ij}}{\rho^{l_1 + \dots + l_k}}. \quad (7.21)$$

Aus den endlich vielen \hat{G}^{ij} und \hat{H}^{ij} wird der größte Wert ausgewählt und mit M bezeichnet. Nun werden neue Koeffizienten der Form

$$A_{l_1 \dots l_k}^{ij} = B_{l_1 \dots l_k}^{ij} = \frac{M}{\rho^{l_1 + \dots + l_k}} \frac{(l_1 + \dots + l_k)!}{l_1! \dots l_k!} \quad (7.22)$$

definiert, die sicher größer als die $G_{l_1 \dots l_k}^{ij}$ oder die $H_{l_1 \dots l_k}^{ij}$ sind und diese im majoranten Problem ersetzen. Zum einen sind diese Koeffizienten nicht vom Index ij abhängig, zum anderen läßt sich eine mit ihrer Hilfe gebildete Potenzreihe in Potenzen der f_i innerhalb eines Kreises mit $|f_1| + \dots + |f_k| < \rho$ wie folgt zusammenfassen

$$\mathcal{A}^{ij} = \sum_{l_1 \dots l_k} A_{l_1 \dots l_k}^{ij} f_1^{l_1} \cdots f_k^{l_k} = \frac{M}{1 - \frac{f_1 + \dots + f_k}{\rho}}. \quad (7.23)$$

Die \mathcal{B}^{ij} sind mit den \mathcal{A}^{ij} identisch. Eine mit diesen neuen Koeffizienten gebildete, zum System (7.18) majorante Formulierung lautet

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \left(\frac{M}{1 - \frac{f_1 + \dots + f_k}{\rho}} \right) \sum_j \frac{\partial f_j}{\partial x} + \left(\frac{M}{1 - \frac{f_1 + \dots + f_k}{\rho}} \right) \sum_j \frac{\partial^2 f_j}{\partial x^2}. \quad (7.24)$$

In ähnlicher Weise werden die Anfangsfunktionen $\phi_i(x)$ für das System (7.18) durch majorante Versionen ersetzt. Haben die ϕ_i innerhalb eines Konvergenzradius r_i die Darstellung

$$\phi_i = \sum_j \gamma_j^i x^j, \quad (7.25)$$

so gilt mit einem geeigneten festen Wert N_i für die Koeffizienten

$$|\gamma_j^i| \leq \frac{N_i}{r_i^j}. \quad (7.26)$$

Von den N_i wird wiederum der größte Wert ausgewählt und N genannt, analog wird unter den Konvergenzradien r_i der kleinste ausgewählt und r getauft. Mit Hilfe von N und r formuliert man die folgenden majoranten Anfangsbedingungen

$$\phi_i = \sum_j \frac{N}{r^j} x^j = \frac{N}{1 - \frac{x}{r}}. \quad (7.27)$$

Damit ist das zum ursprünglichen Anfangswertproblem – bestehend aus dem Gleichungssystem (7.18) mit entsprechenden Anfangsbedingungen – majorante Problem vollständig formuliert. Gelingt es, für die Kombination der Gleichungen (7.24) mit den Anfangsbedingungen (7.27) in Potenzreihen entwickelbare Lösungen zu finden, so ist die Konvergenz der nach dem oben erklärten Schema zu konstruierenden Potenzreihen für die ursprünglich gesuchten Lösungen des Systems (7.18) gesichert.

Beim Betrachten der Gleichungen (7.24) und der Anfangsbedingungen (7.27) fällt auf, daß sie durch die jeweiligen, großzügigen Abschätzungen der beteiligten Koeffizienten nach oben die Abhängigkeit vom Index der Funktionen f_i vollständig verloren haben. Alle Differentialgleichungen sind untereinander gleich und auch die Anfangsbedingungen sind für alle Funktionen identisch. Damit liegt es nahe, für einen Lösungsversuch

auch die gleiche Funktion \tilde{f} für alle f_i anzusetzen und so eine einzelne partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} = \frac{kM}{1 - \frac{k\tilde{f}}{\rho}} \left\{ \frac{\partial \tilde{f}}{\partial x} + \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial x^2} \right\} \quad (7.28)$$

mit der dazugehörigen Anfangsbedingung

$$\tilde{f}(t_0, x) = \frac{rN}{r - x} \quad (7.29)$$

zu betrachten. Faßt man die beteiligten Konstanten neu zusammen, so schreibt sich das Problem wie folgt

$$(\tilde{a} - \tilde{b}\tilde{f}) \frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial x} + \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial x^2} \quad (7.30)$$

mit der Anfangsbedingung

$$\tilde{f}(t_0, x) = \frac{1}{\tilde{c} - \tilde{d}x} \quad (7.31)$$

und den Konstanten

$$\tilde{a} = \frac{1}{kM}, \quad \tilde{b} = \frac{1}{\rho M}, \quad \tilde{c} = \frac{1}{N}, \quad \tilde{d} = \frac{1}{rN} \quad . \quad (7.32)$$

Um die Differentialgleichung noch etwas einfacher darstellen zu können, transformiert man \tilde{f} linear im Wertebereich durch die Definition $(\tilde{a} - \tilde{b}\tilde{f}) = f$ und erhält

$$f \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad \text{mit} \quad f(t_0, x) = \frac{a - bx}{c - dx} \quad (7.33)$$

als Normalform des majoranten Problems mit den Konstanten

$$a = \tilde{a}\tilde{c} - \tilde{b} = \frac{1}{kNM} - \frac{1}{M\rho}, \quad b = \tilde{a}\tilde{d} = \frac{1}{kMrN}, \quad (7.34)$$

$$c = \tilde{c} = \frac{1}{N}, \quad d = \tilde{d} = \frac{1}{rN} .$$

Diese Konstanten beinhalten noch gewisse Wahlmöglichkeiten, da sie von den M, N, ρ und r abstammen, die als obere bzw. untere Schranken auch größer (im Falle von M und N) bzw. kleiner (im Falle von ρ und r) angenommen werden können (k dagegen, die Anzahl der unbekanntenen Funktionen ist nicht verfügbar).

Die Form der Differentialgleichung in (7.33) scheint auf den ersten Blick einen Separations-Ansatz $f(t, x) = g(t)h(x)$ zur Lösung der Differentialgleichung nahelegen, denn mit diesem Ansatz ergibt sich

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \lambda = \frac{1}{h^2} \left(\frac{\partial h}{\partial x} + \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \quad (7.35)$$

mit einer Separations-Konstanten λ . Die linke Seite, die gewöhnliche Differentialgleichung für $g(t)$ liefert sofort $g(t) = g(t_0) + \lambda t$. Die rechte Seite, die Gleichung für $h(x)$ ist zwar nicht trivial, jedoch unter der Annahme $\partial h/\partial x \neq 0$ durch die Definition $p(h) = \partial h/\partial x = h'$ in eine nichtlineare Gleichung erster Ordnung umzuformen

$$p + \frac{\partial p}{\partial h} p - \lambda h^2 = 0, \quad (7.36)$$

aus deren Lösung sich dann durch eine Integration $h(x)$ ergäbe ($\int dx = \int (1/p) dh$). Doch dies durchzuführen wäre vergebliche Mühe, da die Lösung für h keinesfalls mit der Anfangsbedingung aus (7.33) konsistent ist. Denn diese Anfangsbedingung schreibt die Ortsabhängigkeit der Lösung ja bereits vor, müßte also die rechte Gleichung in (7.35) erfüllen, wenn der Separationsansatz erfolgreich sein soll. Doch versuchsweises Ersetzen von $h(x)$ durch $(a - bx)/(c - dx)$ in der Gleichung $h'' + h' = \lambda h^2$ führt, nachdem die entstehenden Brüche auf den gleichen Nenner gebracht worden sind, mittels Koeffizientenvergleich (in Potenzen von x) auf die folgenden vier Gleichungen

$$(\text{ad} - \text{bc})(2\text{d} + \text{c}) = \lambda \text{a}^2 \text{c}, (\text{ad} - \text{bc})\text{d} = \lambda(\text{a}^2 \text{d} + 2\text{abc}), \quad (7.37)$$

$$0 = \lambda(\text{b}^2 \text{c} + 2\text{abd}), 0 = \lambda \text{b}^2 \text{d}.$$

Da nach (7.34) weder b noch d verschwinden kann, muß nach der Gleichung (7.37d) λ Null sein, doch dies hat nach (7.37b) wiederum zur Folge, daß entweder nach wie vor d verschwinden müßte (im Widerspruch zum gerade gesagten) oder daß gelten muß $\text{ad} = \text{bc}$. Letzteres bedeutet

$$\frac{1}{kN^2Mr} - \frac{1}{NM\rho r} = \frac{1}{kN^2Mr} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{NM\rho r} = 0. \quad (7.38)$$

Dies ist ganz offensichtlich nicht zu erfüllen. Die Herkunft der Konstanten macht klar, daß sich auch nicht annehmen läßt, der "störende" Term $1/(NM\rho r)$ sei klein im Vergleich mit den anderen auftretenden. Der Separationsansatz $f(t, x) = g(t)h(x)$ muß also prinzipiell verworfen werden, ein Produkt einer reinen Zeitfunktion mit einer reinen Ortsfunktion kann das Problem (7.33) nicht lösen.

Ein anderer Lösungsansatz für die Differentialgleichung in (7.33) könnte darin bestehen, eine wandernde Welle anzunehmen, also eine Abhängigkeit der Lösung von Ort und Zeit der Kombination $f(x, t) = \hat{f}(x - vt)$ vorauszusetzen. Mit einer neuen Koordinate $\xi := (x - vt)$ erhält man das transformierte Problem

$$-v \hat{f} \hat{f}' = \hat{f}' + \hat{f}'' , \quad (7.39)$$

wobei der Strich ' nun Ableitungen nach ξ bezeichnet, und die nach (7.33) zu erfüllende Anfangsbedingung wiederum nur eine Möglichkeit für die Funktion \hat{f} zuläßt

$$\hat{f}(\xi) = \frac{a - b\xi}{c - d\xi}. \quad (7.40)$$

Setzt man dies in (7.39) ein, so erkennt man durch einen erneuten Koeffizientenvergleich (in Potenzen von ξ), daß ein einfacher “travelling wave” Ansatz nicht mit der Anfangsbedingung vereinbar ist. Anzumerken ist jedoch, daß die Differentialgleichung für sich durchaus solche Lösungen zuläßt. So kann man (7.39) einmal nach ξ integrieren und erhält

$$-\frac{v}{2}\hat{f}^2 = \hat{f} + \hat{f}' + \text{const.} \quad (7.41)$$

Nach Trennung der Variablen integriert man dies zu

$$\hat{f} = \frac{1}{C \exp(\xi) - v/2}. \quad (7.42)$$

Die Differentialgleichung in (7.33) für sich allein genommen ist also noch nicht besonders problematisch. Doch die Kombination mit der zu erfüllenden Anfangsbedingung wirft massive Schwierigkeiten auf.

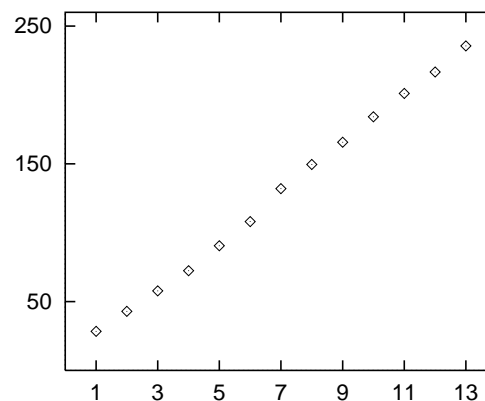
Ein gänzlich anderer Ansatz, den in diesem Kapitel begonnenen Beweis zu schließen, besteht darin, nicht den “Umweg” über eine – wie auch immer gefundene – geschlossen gegebene Lösung des majoranten Problems zu gehen, die sich dann mit etwa Glück als reell analytisch erweist, sondern nach dem oben skizzierten Iterationsverfahren (siehe Seite 100) die Lösung der majoranten Gleichung mit Hilfe der richtigen Anfangsbedingung als Potenzreihe in der Zeit zu konstruieren und die Konvergenz dieser Reihe direkt zu untersuchen. Dies wird allerdings aufwendig, da die Anzahl der entstehenden Terme sehr schnell wächst und diese sich daher schwer genau genug abschätzen lassen. Auch um den Iterationsprozeß deutlich zu machen, der prinzipiell alle Zeitableitungen verfügbar macht, werden die ersten Schritte des Verfahrens trotzdem hier angegeben. Man erhält mit $f' := \partial f / \partial x$ und $\dot{f} := \partial f / \partial t$ aus der Differentialgleichung in (7.33)

$$\begin{aligned} \dot{f} &= \frac{f'}{f} + \frac{f''}{f}, \\ \ddot{f} &= \frac{1}{f}(\dot{f}' + \dot{f}'') - \frac{\dot{f}}{f^2}(f' + f'') \\ &= -2\frac{f'^2}{f^3} - 6\frac{f'f''}{f^3} + \frac{f''}{f^2} + 2\frac{f'''}{f^2} - 2\frac{f''^2}{f^3} + 2\frac{f'^3}{f^4} + 2\frac{f'^2f''}{f^4} + 2\frac{f'f'''}{f^3} + \frac{f''''}{f^2}, \dots \end{aligned}$$

Die dritte Zeitableitung beinhaltet dann schon 29 Summanden, und die Anzahl der Terme wächst so schnell, daß der Versuch, das Wachstumsverhalten der Zeitableitungen abzuschätzen, um etwa einen Konvergenzradius in der Zeit t angeben zu können, bislang gescheitert ist. Auch Software, die Ausdrücke symbolisch bearbeiten kann, wird schnell überfordert bzw. die Rechenzeit steigt in einem nicht mehr handhabbarem Maß. So wurden mit einem selbstgeschriebenen C-Programm die ersten 12 Zeitableitungen symbolisch bestimmt und die Ausdrücke dann für vorgegebene Konstanten in der Anfangsfunktion $f = (a - bx)/(c - dx)$, also für konkrete Werte von f, f', f'', f''', \dots an der Stelle $x = 0$ ausgewertet. Die Ergebnisse deuten zwar vage daraufhin, daß der Ausdruck

$\{\ln|\partial^n f/\partial t^n| - \ln|n!|\}$ linear mit der Ordnung n geht, wie man es für Konvergenz fordern sollte. Aber selbst die Berechnung nur der ersten Ableitungs-Ordnungen erforderte auf einem Pentium-Pro PC eine Rechenzeit von einigen Stunden. Die untenstehenden Ergebnisse dienen also leider nur dazu, die Schwierigkeiten beim Umgang mit den entstehenden Zeitableitungen zu illustrieren.

Ordnung	Termanzahl	$\ln \partial^n f/\partial t^n - \ln n! $
1	2	28.3
2	9	42.8
3	29	57.7
4	77	72.3
5	178	90.5
6	378	108.1
7	752	132.0
8	1428	149.5
9	2606	165.6
10	4606	184.1
11	7924	201.0
12	13317	216.7



Wenn auch das Problem (7.33) hier nicht gelöst werden kann, so wird im folgenden immerhin für eine vereinfachte Version eine Lösung konstruiert, mit deren Hilfe man etwas besser abschätzen kann, wie gutartig bzw. pathologisch (7.33) ist. Das vereinfachte Problem besteht in

$$f \frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad \text{mit} \quad f(t_0, x) = \frac{a - bx}{c - dx}, \quad (7.43)$$

wobei also der Term zweiter Ordnung in der Differentialgleichung (7.33) gestrichen wurde. Die quasilineare Gleichung erster Ordnung (7.43) kann man mit dem herkömmlichen Charakteristikenverfahren behandeln. Die charakteristischen Gleichungen lauten

$$\frac{\partial t}{\partial \sigma} = f, \quad \frac{\partial x}{\partial \sigma} = -1, \quad \frac{\partial f}{\partial \sigma} = 0 \quad (7.44)$$

mit dem neu eingeführten Parameter σ als "Bogenlänge" auf den charakteristischen Linien. Die Lösung von (7.44) lautet für eine Linie durch den Punkt $(t = 0, x = \tau)$

$$f(\sigma) = f_0, \quad t(\sigma) = f_0 \sigma, \quad x(\sigma) = \tau - \sigma. \quad (7.45)$$

Es handelt sich also bei den Charakteristiken um Geraden, die im (x, t, f) Raum in der Ebene $f = f_0$ liegen. Die Projektionen dieser Geraden in die Ebene $(x, t, f = 0)$, die charakteristischen Grundkurven, besitzen die Steigung $\partial t/\partial x = -f_0$. Die Anfangsbedingung $f_0 = f_0(\tau)$ entscheidet also über die nähere Gestalt der Lösungsfläche. Bei einer konstanten Anfangsfunktion $f_0(\tau) = c$ erhält man die Ebene $(x, t, f = c)$ als Integralfläche. Variiert jedoch f_0 , so sind die charakteristischen Grundkurven gegeneinander

geneigt und schneiden sich in der (x, t) Ebene im Endlichen. Alle Punkte, in denen sich verschiedene Grundkurven treffen, müssen aus dem Gebiet herausgenommen werden, für das eine Lösung gefunden werden soll, da dort ansonsten mehrere verschiedene Funktionswerte von f für ein Argument (x, t) gefordert würden. Jede nichttriviale Anfangsbedingung sorgt also dafür, daß auch für das vereinfachte Problem erster Ordnung (7.43) die Lösung nicht für beliebige Zeiten t konstruiert werden kann. Andererseits ist zumindest für kleine Zeiten eine Lösung zu finden in allen Bereichen, in denen die Anfangsbedingung nicht singulär ist (siehe auch die explizite Lösung für ein ähnliches Problem erster Ordnung bei Courant & Hilbert [16]). Welche Auswirkungen nun ein zusätzlicher Term zweiter Ordnung auf die Lösbarkeit hat, hängt bei der nichtlinearen Gleichung (7.33) auch noch vom Vorzeichen von f bzw. dem lokalen Verlauf der ersten und zweiten Ortsableitung ab. Bei der vorliegenden Anfangsbedingung (7.33) ergibt eine Untersuchung der beteiligten Konstanten (siehe (7.34)), daß in der Umgebung von $x = 0$ grob angenähert gilt (mit $0 < \epsilon \ll 1$)

$$\begin{aligned} f &\approx -\frac{1}{(\epsilon - x)}, \\ \frac{\partial f}{\partial x} &\approx -\frac{1}{(\epsilon - x)^2}, \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} &\approx -\frac{2}{(\epsilon - x)^3}, \\ &\dots \end{aligned}$$

Damit sollte der Term zweiter Ordnung in (7.33) eher stabilisierend auf das Lösungsverhalten wirken. Viel mehr als ein Hinweis ist dies aber nicht, auch von der Lösung des vereinfachten Problems (7.43) kann man nicht streng auf eine eventuelle Gutartigkeit von (7.33) schließen.

Der Versuch, den Satz von Cauchy & Kovalevskaya auf ein System von Gleichungen anzuwenden, das von parabolischem Charakter und nicht “normal” im Sinn dieses Satzes ist, konnte hier nicht erfolgreich abgeschlossen werden. Dies bedeutet nicht etwa, daß das betrachtete System keine eindeutig bestimmte Lösung besäße. Vorerst ist nur sicher, daß der Satz von Cauchy & Kovalevskaya bzw. die für diesen verwendete Beweismethode nicht das geeignete Werkzeug für eine solche Untersuchung darstellt. Ein Grund könnte darin liegen, daß man die Sachlage durch die verwendeten groben Abschätzungen beim Finden eines “majoranten” Problems wesentlich verschäuft. Durch diese Abschätzungen wird beispielsweise auch aus der harmlosesten Anfangsbedingung eine singuläre. Ein möglicher Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen des Problems könnte also darin bestehen, zwar bei der Differentialgleichung aus (7.33) zu bleiben, aber die dortige Anfangsfunktion durch eine andere zu ersetzen, die ebenfalls majorant, aber – physikalisch sinnvoll eingeschränkt – gutartiger ist. Eventuell sollte man auch versuchen, grundsätzlich andere Beweistechniken zu verwenden, so läßt sich nach neueren Arbeiten etwa das Maximum-Prinzip auf ein weites Feld von parabolischen Gleichungen anwenden (siehe zum Beispiel Crandall et al. [17]). Allerdings scheint die Gleichung (7.33) auf Anhieb auch für die Anwendung des Maximum-Prinzips nicht besonders gut geeignet zu sein.

7.4 Die Rolle der Sättigung

Der Aufwand, im vorigen Abschnitt den Charakter und die prinzipielle Lösbarkeit des Differentialgleichungssystems (7.1) zu untersuchen, wurde nicht zuletzt deswegen getrieben, weil damit Vorarbeiten erledigt wurden, die die Beantwortung der Frage erlauben, ob die Sättigung in dieser Arbeit in konsistenter Weise in die Gleichungen eingearbeitet wurde (siehe Kapitel 1, Seite 12 und folgende). Die Grundidee bei der Kombination der algebraischen Gleichung (die hier einfach $\sum_i \nu_i = 1$ lautet und sich auch als $\mathcal{E}(f_i) = 0$ schreiben läßt) ist es, diese Gleichung nach einer Funktion aufzulösen und letztere dann im Differentialgleichungssystem durch den erhaltenen Ausdruck zu ersetzen. Dies trifft dann nicht nur die Funktion selbst, sondern auch alle ihre Ableitungen (wie auf Seite 12 angedeutet). Als Folge ergab sich im Verlauf dieser Arbeit, daß statt des Volumenanteils ν_n , der durch den Ausdruck $(1 - \sum_{\alpha \neq n} \nu_\alpha)$ ersetzt wurde, eine andere Größe (der Ausdruck $\theta \lambda'_n$, der die Dimension eines Druckes besitzt und auch wie ein solcher in den Impulsbilanzen und der Energiebilanz der Mischung auftaucht) konstitutiv nicht zu bestimmen war und als freies Feld verblieb.

Die Argumentation zur Rechtfertigung der Form (7.1) der Gleichungen, bei der ein Volumenanteil ν_n konsequent durch $(1 - \sum_{\alpha \neq n} \nu_\alpha)$ ersetzt wurde, ist die folgende: Nimmt man das ursprüngliche Gleichungssystem (ohne Sättigung, aber mit der Variablen $(\theta \lambda'_n)$) und betrachtet wie im vorigen Abschnitt die Art und Weise, wie sich die Zeitableitungen aller freien Felder aus den Gleichungen und den Anfangsbedingungen bestimmen lassen, so ist klar, daß sich durch eine geeignete (und eindeutig bestimmte) Wahl des funktionalen Verlaufs von $(\theta \lambda'_n)$ – gegeben durch die Koeffizienten in einer entsprechenden Potenzreihenentwicklung – erreichen läßt, daß für alle Zeiten gilt $\sum \nu_\alpha = 1$ bzw. daß alle Ableitungen dieses Ausdruckes verschwinden (sofern die Anfangsbedingungen dem nicht direkt widersprechen – siehe unten). Wenn dies aber so ist, dann kann man auch ohne Schaden einen Volumenanteil auf die bewußte Art und Weise eliminieren und erhält so ein Gleichungssystem, das $(\theta \lambda'_n)$ eindeutig bestimmt. Auch ohne für das durch die Sättigung modifizierte Gleichungssystem Existenz und Eindeutigkeit nach Cauchy & Kovalevskaya zu zeigen, lassen sich einige Aussagen zu der Fragestellung machen. Im folgenden wird die Darstellung (7.1) der Gleichungen, bei der die Sättigungsbedingung eingearbeitet wurde, auch verwendet, um Zusammenhänge am Ursprungssystem klarzumachen, bei dem statt der Gleichung (7.1b) eine weitere des Typs (7.1a) mit dem Index $\alpha = n$ auftritt.

- Die Anfangsbedingungen müssen selbstverständlich auch die algebraische Gleichung $\mathcal{E} = 0$, die der Sättigung entspricht, erfüllen.
- Ist garantiert, daß zum Zeitpunkt $t = t_0$ auch alle höheren Ableitungen der Gleichung $\mathcal{E} = 0$ verschwinden (und wird der Ansatz, reell analytische Funktionen zu betrachten, prinzipiell für vertretbar gehalten), so ist ihre Gültigkeit auch für die folgenden Zeiten gesichert.
- Betrachtet man die Gleichungen (7.1a), so ist einsichtig, daß für die ersten Zeit-

ableitungen der Gleichung $\mathcal{E} = 0$ beim unmodifizierten System für die Sättigung auch eine Bedingung an die Anfangsgeschwindigkeiten des Systems zu stellen ist. Dies ist auch anschaulich klar. Liegt zwar für $t = t_0$ eine Momentankonfiguration vor, in der die Sättigung erfüllt ist, bei der aber Geschwindigkeiten herrschen, die völlig frei sind, so wird im allgemeinen im nächsten Zeitpunkt durch das Strömen der verschiedenen Komponenten der Mischung gegeneinander die Sättigungsbedingung nicht mehr erfüllt sein. Die Geschwindigkeitsverteilung muß daher mit der folgenden Gleichung konsistent sein

$$0 = \sum_{\alpha=1}^n (\text{grad}\nu_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha} + \nu_{\alpha} \text{div}\mathbf{v}_{\alpha}) ,$$

wobei ein möglicher Phasenübergang zwischen den Konstituenten wiederum vernachlässigt wurde.

- Da die zusätzliche freie Variable $(\theta\lambda'_n)$ über die Impulsbilanzen (7.1c) und die Geschwindigkeiten \mathbf{v}_{α} in die Gleichungen (7.1a) eingeht, aus denen beim obigen Iterationsprozeß (siehe Seite 100 oder 106) die höheren Ableitungen der ν_i bestimmt werden, kann sie dazu dienen, die Forderungen $\partial^n \mathcal{E} / \partial t^n = 0$ zu erfüllen. Umgekehrt bleibt also nach dem anfänglichen Ersetzen von ν_n durch $1 - \sum_i \nu_i$ die eindeutige Lösbarkeit des Systems bestehen, wobei dann die zeitliche Entwicklung von $(\theta\lambda'_n)$ eindeutig festgelegt ist.
- Wenn das Ursprungs-System ohne Sättigungsbedingung eindeutig lösbar ist, dann ist es auch das System (7.1), bei dem ein Volumenanteil durch die Gleichung $\nu_n = (1 - \sum_{\alpha \neq n} \nu_{\alpha})$ ersetzt wurde und statt der Variablen ν_n ein freier Druck in Gestalt der Variablen $(\theta\lambda'_n)$ auftritt.

7.5 Allgemeine Bemerkungen zur Lösbarkeit

In diesem Kapitel wurde vornehmlich der Fall betrachtet, daß sowohl die Koeffizientenfunktionen als auch die Anfangsdaten des Problems reell analytisch, das heißt in reelle, mehrdimensionale Potenzreihen entwickelbar sind. Diese Voraussetzungen sind sicher im konkreten Einzelfall nicht immer erfüllt. So sind sie zum Beispiel immer dann nicht gegeben, wenn eine Konstituente der Mischung in einem Teilgebiet nicht vorhanden ist. Denn wenn eine Funktion wie etwa der Volumenanteil einer Konstituente ν_{α} auf einem Gebiet von endlichem Maß identisch verschwindet, so bedeutet das, daß alle Koeffizienten ihrer Ableitung verschwinden, so daß die Funktion in anderen Teilgebieten nur dann von Null verschieden sein kann, wenn sie in gewissen Ableitungen unstetig oder aber nicht an allen Stellen analytisch ist. Auch von solchen Fällen abgesehen ist die Forderung, daß eine Funktion beliebig oft stetig differenzierbar sei, sehr stark und es ist nicht klar, daß diese Forderung vom Objekt der Betrachtung, dem physikalischen Sachverhalt her gerechtfertigt wäre. Auch die Tatsache, daß eine stetige Funktion beliebig gut durch eine analytische angenähert werden kann, schafft keine

grundsätzliche Abhilfe. Zum einen können nicht nur die Ableitungen, sondern auch die in Frage kommenden Funktionen selbst in der Realität unstetig sein. Zum anderen hilft eine beliebig gute Annäherung nur, wenn man weiß, daß auch die letzte Anforderung an ein "gut gestelltes" Problem erfüllt wird, daß nämlich die Lösung stetig von den Koeffizientenfunktionen und Anfangs- bzw. Randwerten abhängt.

Von der Betrachtung ausgeschlossen bleibt hier ebenso der Fall, daß ein Phasenübergang stattfindet, die Temperatur θ somit stationär bzw. durch eine Clausius-Clapeyron-Gleichung bestimmt ist und statt θ ein Volumenaustauschterm n_α freie Variable wird. Dieser Fall kann allerdings ähnlich zum hier behandelten betrachtet werden, wenn man dem Vorgehen in Kapitel 1 folgt und die Temperatur-Gleichung als partielle Differentialgleichung im Ort nach dem Austauschterm auflöst und den Ausdruck in die entsprechende Volumenbilanz einsetzt (siehe Seite 20).

Trotz der genannten Schwierigkeiten konnte zumindest plausibel gemacht werden, daß die Formulierung (7.1) der Gleichungen in Verbindung mit vernünftigen Anfangsbedingungen ein korrekt gestelltes Problem bildet. Insbesondere gilt das auch für die in dieser Arbeit verwendete Methode, die Bedingung der Sättigung in die Gleichungen einzuarbeiten.

Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von den klassischen Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie sowie einer Ungleichung für die Entropie wurde ein System partieller Differentialgleichungen angegeben, das geeignet sein sollte, das Verhalten einer gesättigten Mischung von Konstituenten mit jeweils konstanter wahrer Dichte zu beschreiben. Beim Aufstellen der benötigten Konstitutiv-Gleichungen zur Bestimmung der Größen, die nicht als freie Felder mit Hilfe der Differentialgleichungen berechnet werden können, wurde die Methode von Liu und Müller [55, 57] verwendet. Es wurde gezeigt, daß die Stärke der Aussagen, die sich mit dieser Formulierung des zweiten Hauptsatzes ableiten lassen, sehr von der Wahl der Materialklasse abhängt. Im allgemeinen ist es nicht möglich, allein durch Anwendung des Entropie-Prinzips nach Müller und Liu etwa die Entropie und ihren Fluß eindeutig zu bestimmen, ohne Annahmen bezüglich anderer beteiligter Größen, wie der inneren Energie, zu treffen. Andererseits konnte mit Hilfe der Kombination des Entropie-Prinzips und der Theorie der Differentialformen gezeigt werden, daß die konstitutiven Abhängigkeiten für die nach Müller und Liu eingeführten Lagrange-Multiplikatoren und damit auch für die Entropie eine bestimmte Form besitzen. So ist bei der betrachteten Beispiel-Mischung eine explizite Abhängigkeit der genannten Größen nur von der spezifischen inneren Energie der Mischung, den spezifischen Impulsen und den Volumenanteilen der Konstituenten möglich; alle anderen Konstitutiv-Variablen gehen nur implizit ein. Zur genaueren Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren, der Entropie und der weiteren konstitutiv zu ermittelnden Größen in Gestalt des Wärmeflusses, der Partialspannungstensoren und der Impulswechselwirkungsterme wurde angenommen, daß die innere Energie des Beispielsystems nicht von den Gradienten der ursprünglich angegebenen Konstitutiv-Variablen abhängt. Dieses Verhalten überträgt sich sofort auf die Lagrange-Multiplikatoren und die Entropie und vereinfacht auch die Ausdrücke, die sich bei der Gleichgewichtsauswertung für die anderen Konstitutiv-Größen ergeben. Die innere Energie nimmt eine Schlüsselrolle ein bei der Frage der Konstitutiv-Abhängigkeiten. Nur mit weiteren – wenn auch plausiblen – Annahmen bezüglich der Lagrange-Multiplikatoren für die Energiebilanz und die Impulsbilanzen war es möglich, noch benötigte Bestimmungsgleichungen für die übrigen Lagrange-Multiplikatoren anzugeben. Infolge der Sättigungsbedingung, die durch die Elimination eines Volumenanteils repräsentiert wurde, blieb jedoch ein solcher Multiplikator – der einer Volumenbilanz – konstitutiv unbestimmt. Dieser Multiplikator tritt von seiner Dimension und der Position in den Differentialgleichungen her als “Sättigungsdruck” auf. Es konnte zwar gezeigt werden, daß auf diese

Weise die “Kondition” des Gleichungssystems nicht leidet, also die Existenz bzw. Eindeutigkeit von Lösungen der Gleichungen ebensogut für das zugunsten der Sättigung modifizierte System zu garantieren ist wie für ein Ausgangssystem ohne Sättigung. Jedoch ist es nicht ohne weiteres möglich, mit dem Satz von Cauchy & Kovalevskaya bzw. einer entsprechenden Erweiterung desselben für das erhaltene “nicht-normale” Gleichungssystem grundsätzlich die Existenz und Eindeutigkeit von reell analytischen Lösungen zu zeigen. Ein Versuch in dieser Richtung wurde zwar unternommen, er führte aber auf eine einzelne nichtlineare, partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung von parabolischem Typ, die sich in Verbindung mit der zu erfüllenden Anfangsbedingung als so problematisch erwies, daß hier bislang keine Lösung gefunden werden konnte. Durch die – in der vorhandenen Literatur zum Teil übersehenen – Schwierigkeiten beim Bilden des theoretischen Fundaments der Modell-Gleichungen, deren Behandlung einige Zeit in Anspruch nahm, konnten nicht alle Probleme aus dem Weg geräumt werden, die einer etwaigen Umsetzung der Gleichungen in ein numerisches Modell noch entgegenstehen oder allgemein von Interesse sind.

- So wird noch eine Gleichung für die freie Energie ψ der Mischung benötigt, die eine wichtige Rolle bei der konstitutiven Bestimmung spielt. Bislang existieren hierfür noch keine überzeugenden Ansätze, auch wenn versuchsweise Modelle der “finite strain theory” aus der Geophysik (siehe Stacey et al. [69]) für die Konstituenten der Mischung verwendet wurden (so bei Wu [75]).
- Der “Sättigungsdruck” ($\theta\lambda_n^\nu$) sollte noch weiter untersucht werden. Es ist noch nicht klar, welchen Einfluß er beispielsweise in der Energiebilanz ausübt.
- Wie oben erwähnt konnte nicht in letzter Konsequenz gezeigt werden, daß das Problem formal korrekt gestellt ist.
- Bei der theoretischen Betrachtung der Gleichungen wurde die Tatsache nicht berücksichtigt, daß bei realen Problemen singuläre Flächen auftreten, an denen einzelne Größen oder deren Ableitungen unstetig sind. Hierzu existieren zwar eine ganze Reihe Arbeiten (etwa Hutter [39], Epstein & Cheung [18], Fried [22], Svendsen & Gray [71], Niethammer [63]), doch besteht gerade bei Mischungen noch ein gewisser Klärungsbedarf.
- Mit den singulären Flächen verknüpft ist das Problem des Phasenübergangs zwischen den Konstituenten der Mischung. Außer an singulären Flächen (siehe Rubinstein [67]) kann ein Phasenübergang aber auch im Volumen erfolgen (siehe auch Landau [53], Chan et al. [11] oder Gray & Svendsen [26]). Eine Durchführung der hier verwendeten Theorie für diese Fälle wurde nur vorbereitet.
- Nicht erwähnt wurde in dieser Arbeit das grundsätzliche Problem im Zusammenhang mit parabolischen Gleichungen zur Beschreibung der Wärmeleitung, das in einer unendlich schnellen Ausbreitung von Signalen besteht. Es ist eng verknüpft mit den Konstitutiv-Ansätzen bzw. mit der Wahl der Materialklasse. Um unter

anderem hier Abhilfe zu schaffen, wurde das Konzept einer “erweiterten Thermodynamik” in Angriff genommen (siehe Jou et al. [48] oder Müller & Ruggeri [62]). Diese wurde hier jedoch nicht behandelt.

Literaturverzeichnis

- [1] Ames, W.F., *Nonlinear Partial Differential Equations in Engineering*, Academic Press, New York/London, 1965.
- [2] Ames, W.F., *Nonlinear Partial Differential Equations*, Academic Press, New York/London, 1967.
- [3] Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.
- [4] Baehr, H.D., *Thermodynamik*, Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1988.
- [5] Ball, J.M., *Systems of Nonlinear Partial Differential Equations*, NATO-ASI-Series, Series C. Mathematical and Physical Sciences No. 111, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster, 1983.
- [6] Becker, E. & Bürger, W., *Kontinuumsmechanik*, Teubner Studienbücher Mechanik, 1975.
- [7] Blatter, H., Effect of climate on the cryosphere, *Zürcher Geographische Schriften*, Geographisches Institut, ETH Zürich, Heft 41.
- [8] Blatter, H. & Hutter, K., Polythermal conditions in arctic glaciers. *Journal of Glaciology*, No. 126, Vol. **37** (1991): 261-269.
- [9] Bronstein, I.N. & Semendjajew, K.A., *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1987.
- [10] Buchdahl, H.A., *The Concepts of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1966.
- [11] Chan, S.H., Cho, D.H. & Kocamustafaogullari, G., Melting and solidification with internal radiative transfer - a generalized phase change model, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **26** (1983): 621-633.
- [12] Calov, R., *Das thermomechanische Verhalten des grönländischen Eisschildes unter der Wirkung verschiedener Klimaszenarien - Antworten eines theoretisch-numerischen Modells*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1994.

- [13] Cartan, H., *Differentialformen*,
BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim/Wien/Zürich, 1974.
- [14] Clausius, R., Über verschiedene für die Anwendungen bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie, *Pogg. Ann.*, **125** (1865): 353-400.
- [15] Cooke, R., *The Mathematics of Sonya Kovalevskaya*,
Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1984.
- [16] Courant, R. & Hilbert, D., *Methoden der mathematischen Physik*,
Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1937.
- [17] Crandall, M.G., Ishii, H. & Lions, P.-L., Users guide to viscosity solutions of second order partial differential equations,
Bull. of the AMS, Vol. 27, No. 1 (1992): 1-67.
- [18] Epstein, M. & Cheung, F.B., Complex freezing-melting interfaces in fluid flow,
Ann. Rev. Fluid Mech., **15** (1983): 293-319.
- [19] Feynman, R.P., Leighton, R.B. & Sands, M., *Vorlesung über Physik Band 1*,
Oldenbourg Verlag, München Wien, 1987.
- [20] Fowler, A.C., On the transport of moisture in polythermal glaciers,
Geophys. Astrophys. Fluid Dyn., **28** (1984): 99-140.
- [21] Fowler, A. C. & Larson, D. A. , On the flow of polythermal glaciers. I: Model and preliminary analysis. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **363**, 217-242, 1978.
- [22] Fried, E., Energy release, friction, and supplemental relations at phase interfaces,
Continuum Mechanics and Thermodynamics, **7.1** (1995): 111-121.
- [23] Funk, M., Echelmeyer, K. & Iken, A., Mechanisms of fast flow in Jacobshavns Isbrae, West Greenland: Part II. Modeling of englacial temperatures. *J. of Glac.*, **40**, 136 (1994): 569-585.
- [24] Gantmacher, F.R., *Matrizenrechnung 1/2*,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1959.
- [25] Gerthsen, C., Kneser, H.O. & Vogel, H., *Physik*,
Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1986.
- [26] Gray, J.M.N.T. & Svendsen, B., *Interaction models for mixtures with application to phase transitions*, *Int. J. Engng. Sci.* , **35** (1997): 55-74.
- [27] Greiner, W., Neise, L. & Stöcker, H., *Theoretische Physik, Band 9, Thermodynamik und Statistische Mechanik*,
Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1993.

- [28] Greve, R., *Thermomechanisches Verhalten polythermer Eisschilde*, Dissertation T.H.Darmstadt, Shaker-Verlag, Aachen, 1995.
- [29] Greve, R., A continuum-mechanical formulation for shallow polythermal ice sheets, *Phil. Trans. of the Roy. Soc.*, **A355** (1997): 921-974.
- [30] Greve, R. & Hutter, K., Polythermal three-dimensional modelling of the Greenland ice sheet with varied geothermal heat flux, *Annals of Glac.*, **21** (1995): 8-12.
- [31] Greve, R. & MacAyeal, D.R., Dynamic/thermodynamic simulations of Laurentide ice-sheet instability, *Annals of Glac.*, **23** (1996): 328-335.
- [32] Gudmundsson, G.H., Glacier sliding over sinusoidal bed and the characteristics of creeping flow over bedrock undulations, *Mitteilungen der VAW, ETH Zürich*, **130** (1994).
- [33] Gurtin, M.E., On the thermodynamics of chemically reacting fluid mixtures, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **43** (1971): 198-212.
- [34] Heil, E., *Differentialformen* (und Anwendungen auf Vektoranalysis, Differentialgleichungen, Geometrie), BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim/Wien/Zürich, 1974.
- [35] Heuser, H., *Lehrbuch der Analysis*, Vol **2**, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1983.
- [36] Hutter, K., *Dynamik umweltrelevanter Systeme*, Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1991.
- [37] Hutter, K., A mathematical model of polythermal glaciers and ice sheets, *Geophys. Astrophys. Fluid Dyn.*, **21** (1982): 201-224.
- [38] Hutter, K., Dynamics of glaciers and large ice masses, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **14** (1982): 87-130.
- [39] Hutter, K., *Theoretical glaciology; material science of ice and the mechanics of glaciers and ice sheets*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Holland, 1983.
- [40] Hutter, K., Thermo-mechanically coupled ice-sheet response – cold, polythermal, temperate, *J. of Glac.*, **39**, No. 131 (1993): 65-86.
- [41] Hutter, K., *Fluid- und Thermodynamik*, Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1995.
- [42] Hutter, K., Blatter H. & Funk, M., A model computation of moisture content in polythermal glaciers, *J. of Geophys. Res.*, Vol. **93**, No. B10 (1988): 12205-12214.
- [43] Hutter, K. & Engelhardt, H., The use of continuum thermodynamics in the formulation of ice sheets dynamics, *Annals of Glac.*, **11** (1988): 46-51.

- [44] Hutter, K., Jöhnk, Kl. & Svendsen, B., On interfacial transition conditions in two phase gravity flow, *Z. angew. Math. Phys.*, **45** (1994): 746-762.
- [45] Hutter, K. & Vulliet, L., Gravity-driven slow creeping flow of a thermoviscous body at elevated temperatures, *J. Thermal Stresses*, Vol. **8** (1985): 99-138.
- [46] Huybrechts, Ph., *The Antarctic ice sheet and environmental change: a three-dimensional modelling study*, Berichte zur Polarforschung 99, AWI Bremerhaven, 1992.
- [47] John, F., *Partial Differential Equations*, Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1982.
- [48] Jou, D., Casas-Vázquez, J. & Lebon, G., *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1996.
- [49] Kamke, E., *Differentialgleichungen – Lösungsmethoden und Lösungen*, Band I und II, Akademische Verlagsges., Leipzig, 1961.
- [50] King, A.L., *Thermophysics*, W.H. Freeman and Company, San Francisco-London, 1962.
- [51] Kneschke, A., *Differentialgleichungen und Randwertprobleme*, Band **2**, Partielle Differentialgleichungen, Teubner Verlagsges., Leipzig, 1961.
- [52] Kovalevskaya, S.V., Zur Theorie der partiellen Differentialgleichungen, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, **80** (1875): 1-32.
- [53] Landau, H.G., Heat conduction in a melting solid, *Quart. Appl. Math.*, **8** (1950): 81-94.
- [54] Landau, L.D. & Lifschitz, E.M., *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Vol. **5** (Statistische Physik) und Vol. **10** (Physikalische Kinetik), Akademie-Verlag, Berlin, 1984.
- [55] Liu, I-Shih, Method of lagrange multipliers for exploitation of the entropy principle, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **46** (1972): 131-148.
- [56] Liu, I-Shih, On entropy flux-heat flux relation in thermodynamics with Lagrange multipliers, *Continuum Mech. Thermodyn.*, (1996), **8**: 247-256.
- [57] Liu, I-Shih & Müller, I., Thermodynamics of mixtures of fluids, in *Rational Thermodynamics* by C. Truesdell, Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1984.
- [58] Matsuda, Michihiko, *First Order Algebraic Differential Equations*, Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1980.

- [59] Meister, E., *Partielle Differentialgleichungen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1996.
- [60] Müller, I., Thermodynamics and statistical mechanics of fluids and mixtures, *Lecture notes of a course given at the Scuola Estiva di Fisica Matematica*, Bari (Cassano), 1977.
- [61] Müller, I., *Thermodynamics*, Pitman Advanced Publishing Program, Boston/London/Melbourne, 1985.
- [62] Müller, I. & Ruggeri, T., *Extended Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1993.
- [63] Niethammer, B., *Approximation of Coarsening Models by Homogenization of a Stefan Problem*, Universität Bonn (Fachbereich Mathematik), Dissertation, 1996.
- [64] Paterson, W.S.B., *The Physics of Glaciers*, Pergamon Press, 1994.
- [65] Planck, M., *Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*, Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, Phys.-Math. Klasse, Berlin, **1926**, Seite 453-463.
- [66] Robin, G. de Q., Is the basal ice of a temperate glacier at the pressure melting point ?, *J. of Glac.*, Vol. **16** (1976): 227-241.
- [67] Rubinstein, L.I., *The Stefan Problem*, Translations of mathematical monographs (AMS), **27** (1971).
- [68] Schrödinger, E., *Statistische Thermodynamik*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 1952.
- [69] Stacey, F.D., Brennan, B.J. & Irvine, R.D., Finite strain theories and comparisons with seismological data, *Geophys. Surv.*, **4** (1981): 189-232.
- [70] Stephan, K. & Mayinger, F., *Thermodynamik*, Band **1** und **2**, Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1990.
- [71] Svendsen, B. & Gray, J.M.N.T., On the balance relations for a classical mixture containing a moving non-material surface, *Cont. Mech. and Thermodyn.*, **8** (3), (1996): 171-187.
- [72] Svendsen, B. & Hutter, K., On the thermodynamics of a mixture of isotropic materials with constraints, *Int. J. Eng. Sci.*, Vol. **33**, No. 14, pp 2021-2054.
- [73] Svendsen, B., Wu, T., Jöhnk, Kl. & Hutter, K., On the role of mechanical interactions in the steady-state gravity flow of a two-constituent mixture down an inclined plane, *Proc. Roy. Soc. London*, **A452** (1996): 1189-1205.

- [74] Truesdell, C., *Rational Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin/New-York/Tokyo, 1984.
- [75] Wu, T., *Schwerkraftgetriebene Scherströmungen in gesättigten Binärmischungen nicht-Newtonscher Fluide mit Anwendungen auf das Fließen von sedimentverschmutztem Eis*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, Shaker-Verlag, Aachen, 1996.
- [76] Wu, T., Jöhnk, Kl., Svendsen, B. & Hutter, K., On the gravity-driven shear flow of an ice-till mixture, *Annals of Glac.*, **23** (1996): 124-128.

Index

A

Actio gleich Reactio, 17
Additivität, 25, 61
Adiabatizität, 26
Anfangs-Randwert-Problem, 91
Anfangsbedingungen, 96, 109
Äquipotentialfläche, 46
Äquipräsenz-Prinzip, 29, 66

B

Bedingung von Frobenius, 48, 55
Bilanzgleichung, 9
– integrale Form, 10
– lokale Form, 10

C

Cauchyscher Spannungstensor, 13
Charakteristiken, 98
Charakteristische Gleichungen, 107
Charakteristische Grundlinien, 93
Clausius-Clapeyron-Gleichung, 18, 87

D

Darcysche Wechselwirkung, 86
Dichte, wahre konstante, 11
Diffusionsgeschwindigkeiten, 16
Dimension des Gleichungssystems, 44
Dirichletsches Randwertproblem, 91
Drallgröße, intrinsische, 14
Drehimpulsbilanz, 14
– der Mischung, 18

E

Eindeutigkeit von Lösungen, 101
Elliptische DGL, 93
Energiebilanz, 15
Energiebilanz der Mischung, 18
Entropie, 23

Entropie

– funktionale Abhängigkeit, 54
– triviale, 56
– Dichte, 25
– Prinzip, abstrakte Form, 42
– Produktion, 26
– Restungleichung, 35, 71, 75
– Ungleichung, 26, 30

Entropiefluß, 26, 41

Entropiezufuhr, 30

Epsilon-Tensor,

– total antisymmetrischer, 49

Erhaltungssatz, 10

Erwartungswert, 25

Extensivität, 25

Extra-Entropiefluß, 75, 76, 86

– Definition, 72

F

Faktor, integrierender, 46

Feldgleichungen, 27

Fouriersche Wärmeleitung, 85

Freie Energie

– Definition, 72

– innerer Anteil, 73

G

Gausscher Integralsatz, 10

Gedankenexperiment von Müller, 67

Geschwindigkeit, baryzentrische, 16

Gibbs-Gleichung, 24, 40, 54

– klassische Form, 25

Gibbssche Phasenregel, 20

Gibbssches Paradoxon, 25

Gleichgewicht, thermodynamisches, 76

Gleichgewichtsbedingungen, 78

Glensches Fließgesetz, 86

Gradienten-Theorie, 29
Größe, partielle, 11

H

Hauptminor, 81
Hauptsatz der Thermodynamik,
– zweiter, 21
– dritter, 26
Hyperbolische DGL, 93

I

Impulsbilanz, 13
– der Mischung, 17
Impulswechselwirkungsterme
– im Gleichgewicht, 79
Informationsgehalt, 24
Innere Energie,
– konstitutive Einschränkung, 66
Integrabilität, vollständige, 46
Integrabilitätsbedingungen, 45, 55, 56
– in n Dimensionen, 49
Integrierender Faktor,
– Unbestimmtheit, 50
Irreversibilität, 24

K

Kältefunktion, 72
Konstitutiv-Variablen, 29
Konstante, charakteristische, 60
Konstitutiv-Annahmen, 28, 64
– Gleichungen, 21, 71, 90
– Größe, 21
– Variablen, 42
Konvergenz einer Reihe, 106
Konvergenzradius, 102

L

Lagrange-Multiplikator
– der Energiebilanz, 67
Lagrange-Multiplikatoren, 27, 68
– funktionale Abhängigkeit, 54
– integrale Form, 62

M

Majorantes Problem, 101, 104
Massenbilanz der Mischung, 17

Materialklasse, 29
– Einfluß der, 42
Metrik-Tensor, 85
Mischungsdichte, 16
Mischungsvariablen, 16
– innere Anteile, 16

N

Nenner, integrierender, 26, 73
Nernstsches Theorem, 26
Neumannsches Randwertproblem, 91
Newtonsches Fluid, 84
Normale DGL, 100
Nortonsches Fließgesetz, 86

O

Objektivität, 77
Ordnung von Zuständen, 52

P

Parabolische DGL, 93, 98
Phasenraum, 45
Phasenübergang, 18, 78
Problemstellung, korrekte, 89
Produktion, 9

Q

Quadrik, 93
Quasilineare DGL, 97

R

Reibungskraft, 85
Restungleichung, 35, 71, 75
Reynoldssches Transporttheorem, 10
Rotation eines Vektorfeldes, 47

S

Salz, 20
Sandkiste, 23
Sättigung, 12, 108
Sättigungsbedingung, 38, 54, 94
Sättigungsdruck, 74
Satz über Differentialkoeffizienten, 53
Satz von Cauchy & Kovalevskaya, 34, 99
– Erweiterungsversuch, 108
Satz von Liu, 34

Satz von Poincaré, 48, 56, 64
Schließproblem, 13, 74
Schwerpunktsgeschwindigkeit, 16
Sediment, 20
Semidefinitheit einer Matrix, 81
Separations-Ansatz, 104
Spannungstensor
– Cauchyscher, 13
– Symmetrie des, 14
Spannungstensoren im Gleichgewicht, 79
Spin, intrinsischer, 14
Stammfunktion, 51

T

Temperatur, 15, 25, 63
– absolute/thermodynamische, 73
– empirische, 25
– lokaler Ausgleich der, 15
– thermodynamische, 25, 55, 64
Travelling-wave-Ansatz, 105
Typeinteilung von PDGLn, 92

V

Variable, innere, 9
Vektor, axialer, 14
Verzerrungsgeschwindigkeits-Tensor, 16
Volumenaustausch, 20
Volumenaustauschterm, 78
Volumenbilanz, 12
Vorzugsrichtung, 23

W

Wand, diatherme, 26
Wärme
– latente, 18
– spezifische, 18
Wärmestrom der Mischung, 16
– im Gleichgewicht, 78

Z

Zufuhr, 9
Zustandsgleichung, 28
Zwiebelschale, 46

Lebenslauf und persönliche Daten

Name: Georg Friedrich Bauer
Geburtsdatum: 20.12.1967
Geburtsort: Brühl (NRW)
Familienstand: ledig
Adresse: Wenckstraße 10, 64289 Darmstadt

Juni 69	Umzug von 53919 Weilerswist nach 37194 Bodenfelde
August 73 - Juni 74	Besuch der Grundschule in 34399 Gieselwerder
Juli 1974	Umzug nach 37170 Uslar
August 74 - Juni 77	Besuch der Grundschule in Uslar
Juli 1977	Umzug nach 65817 Eppstein im Taunus
August 77 - Juni 78	Besuch der Förderstufe der Gesamtschule in Eppstein
August 78 - Juni 87	Besuch des Bischof-Neumann-Gymnasiums in 61462 Königstein im Taunus Abschluß mit dem Abitur am 22.5.1987
Januar 87 - September 88	Ableistung des Wehrdienstes beim FmBtl.2 in 34233 Kassel-Fuldataal
Oktober 88	Beginn des Physik-Studiums an der T.H. Darmstadt Umzug nach 64285 Darmstadt
März/April 89	Maschinenbaupraktikum bei UHDE in 58119 Hagen
August/September 91	Teilnahme am Studentenprogramm der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI)
September 93	Abschluß des Physikstudiums mit dem Diplom am 9.9.1993
Oktober 93 - Juni 95	Promotionsstipendiat am Institut für Mechanik der T.H. Darmstadt bei Prof. K. Hutter
November 93	Umzug nach 64347 Griesheim
Februar 94	Verleihung des Studien-Förderpreises der Dr. Wilhelm Heinrich und Else Heraeus-Stiftung
Juli 95	Umzug nach 64289 Darmstadt
Seit Juli 95	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanik bei Prof. K. Hutter