

# ONSAGER BEZIEHUNGEN IM MOLLIER'SCHEN $i$ - $x$ -DIAGRAMM

ADOLF BUSEMANN

Hampton, Virginia, U.S.A.

(Received 18 October 1961)

**Zusammenfassung**—Die Onsager'sche Reziprozität ist mit der Mollier'schen Bewertungsfreiheit der Stoffkomponenten bei gleichzeitiger Wärmeleitung und Diffusion verträglich.

## 1. EINLEITUNG

DER altmodische Gedanke, dass man sein Fahrzeug unversehrt zurückbringen muss, hätte eine Wärmeschranke für die Geschwindigkeit beim Austritt und Wiedereintritt durch die Lufthülle auf jeder Weltraumfahrt errichtet. Heute aber erlaubt man gewissen Teilen des Fahrzeuges wegzuschmelzen und sich dabei für den Rest zu opfern. Genaue Kenntnis der Gesetze des Wärme- und Stoffaustausches sind dann aber erforderlich, um das Leben der Insassen trotz äusserst beschränkter Gewichtsreserven völlig sicherzustellen. Der Jubilar Ernst Schmidt gehört zu den wenigen, die schon früh theoretisch und durch Versuche unser Wissen auf dem Gebiet des Wärme- und Stoffaustausches gefördert haben. Bei solchen analytischen Untersuchungen haben die Autoren aus naheliegenden Gründen meist in Mol gerechnet. Richard Mollier hat dagegen zeichnerische Behandlungen bevorzugt und dabei alle Vorteile ausgenutzt, die in der völligen Bewertungsfreiheit der Stoffkomponenten enthalten sind. Dies wird besonders in seinem  $i$ - $x$ -Diagramm deutlich, das bei feuchter Luft nur den Gehalt an trockener Luft in das Diagrammgewicht eingehen lässt, das Wasser also zufügt und abzieht ohne das Diagrammgewicht zu ändern. Diesem Mollier'schen Axiom der Bewertungsfreiheit der Komponenten steht der von den Klassikern der Thermodynamik erwartete Reziprozitätszwang gegenüber, dem Lars Onsager 1931 mit seinem Prinzip der geringsten Dissipation eine genaue Formulierung gegeben hat. Ich weiss nicht, ob es vielen so gegangen ist, aber mir kam das Gefühl, es müsste etwas

passieren, wenn man die Onsager Beziehungen in die Mollier'schen Zustandsdiagramme einträgt. Jedenfalls würde es sonst ein bemerkenswertes Beispiel von freiheitlichem Zwang sein.

## 2. DIE ONSAGER BEZIEHUNGEN

Gleichzeitige Diffusion und Wärmeleitung bei Gemischen, der sogenannte laminare Wärme- und Stoffaustausch, ist im Mollier'schen Zustandsdiagramm dadurch bemerkenswert, dass sich gegenseitig beeinflussende Teilgemische nicht geradlinig auf den Schwerpunkt, dem Zustand nach völligem Ausgleich, zubewegen sondern, diametral zum Schwerpunkt verbleibend, sich linkerherum oder rechterherum drehend auf Umwegen dem Endzustand nähern. An Gesetze zu glauben, die eine Rechtsdrehung gleichwahrscheinlich mit einer Linksdrehung machen könnten, wird dadurch erschwert, dass verschiedene Mollier'sche Zustandsdiagramme für dieselben Gemische aus projektiver Abbildung hervorgehen, die starke perspektivische Verzerrungen verursachen. Der Bestimmung einer Gleichwahrscheinlichkeit scheint damit der Boden entzogen zu werden.

Onsager findet nun die gewünschte Reziprozität durch den Kunstgriff, dass man zunächst die Entropieellipse um den Schwerpunkt herstellt (Abb. 1). Dies ist eine Ellipse bei der die im Diagramm verzeichneten spezifischen Entropien für jedes Paar diametral entgegengesetzter Punkte die gleiche Summe ergeben. Der konstante Summenwert ist natürlich geringer als das Doppelte der spezifischen Entropie im

Schwerpunkt, den jedes solches Punktepaar im Austausch erreichen würde:

$$s_\alpha + s_\beta = \text{konst} < 2s_0. \quad (1)$$

Nun gibt diese Entropieellipse zwar nicht die Richtungen schnellsten und langsamsten Ausgleiches oder etwa das Verhältnis ihrer Austauschgeschwindigkeiten an, aber sie hat diese beiden ausgezeichneten Richtungen als konjugierte Durchmesser, die ja bekanntlich die Fläche der Ellipse in vier gleiche Quadranten aufteilen. Dieser bescheidene aber doch wesentliche Beitrag der Entropie bringt die Hauptachsen des Austausches in eine reziproke Beziehung

$$s = s_0 + s_x dx + s_i di + \frac{1}{2} s_{xx} dx^2 + s_{xi} dx di + \frac{1}{2} s_{ii} di^2. \quad (2)$$

heraus, während sich die nullte und zweite Ordnung verdoppeln. Denn wegen

$$dx_\alpha = -dx_\beta = dx \text{ und } di_\alpha = -di_\beta = di \quad (3)$$

wird die Entropiesumme

$$s_\alpha + s_\beta = 2s_0 + s_{xx} dx^2 + 2s_{xi} dx di + s_{ii} di^2. \quad (4)$$

Wandert man nun von dem Punkt  $dx, di$  auf der Ellipse zu einem Nachbarpunkt  $\delta dx, \delta di$ , so liefert die Differentiation von Gleichung (4)

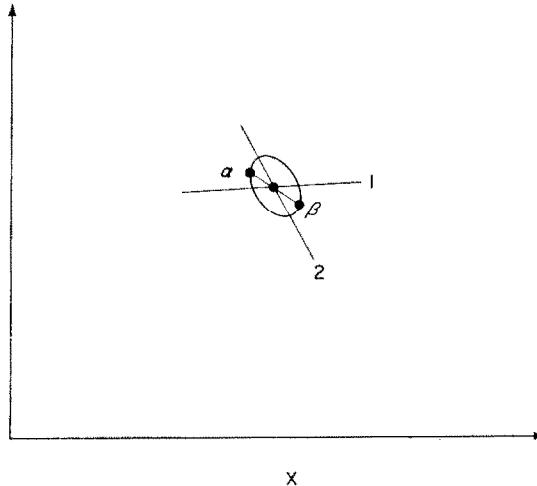


ABB. 1. Entropieellipse.

und macht die Rechts- und Linksdrehung in diesen Koordinaten und zwar in sehr anschaulicher Weise gleichwertig.

Analytisch ausgedrückt bedeutet die Onsager'sche Reziprozität das Folgende. Wenn zwei Punkte diametral entgegengesetzt liegen, also ihre Koordinatendifferenzen zum Schwerpunkt nur umgekehrtes Vorzeichen haben, fallen die linearen Glieder der analytischen Entwicklung der Entropie  $s(x, i)$ :

die folgende Beziehung zwischen diesen beiden Richtungen:

$$0 = 2s_{xx} dx \delta dx + 2s_{xi} (dx \delta di + di \delta dx) + 2s_{ii} di \delta di. \quad (5)$$

Wegen der Reziprozität dieser beiden Richtungen mögen sie auch nur durch den Index 1 oder 2 unterschieden werden:

$$s_{xx} dx_1 dx_2 + s_{xi} (dx_1 di_2 + di_1 dx_2) + s_{ii} di_1 di_2 = 0. \quad (5a)$$

Die Richtungen 1 und 2 sind dann konjugierte Durchmesser für die Entropieellipse  $2s_0 - s_\alpha - s_\beta = \text{konst.}$  nach Gleichung (4). In diesem Verhältnis stehen die schnellste und langsamste Austauschrichtung zueinander.

### 3. BEWERTUNGSFREIHEIT DER STOFFKOMPONENTEN

Statt die Invarianz der Onsager Beziehungen gegenüber den Mollier'schen Koordinatentransformationen zu untersuchen, sollen die Gedanken gleich im Raume der Gesamtgemische (Abb. 2) durchgeführt werden, aus denen die

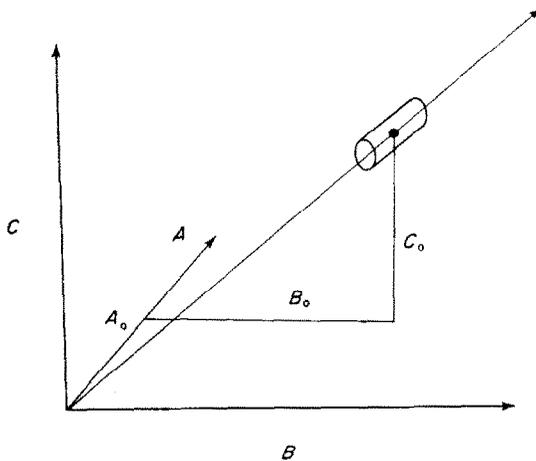


ABB. 2. Raum der Gesamtgemische.

spezifischen Gemische für die Mollier'schen Zustandsdiagramme mit Hilfe von Schnittebenen beliebiger Orientierung gewonnen werden können. Unter der Annahme konstanten Druckes gibt es nur soviele Gesamtgemische, als man verschiedene Mengen der Ausgangsstoffe  $A$  und  $B$  mit Wärmemengen  $C$  zusammenbringt. In einem solchen Raume  $ABC$  kann man um den festen Punkt  $A_0, B_0, C_0$  gleich ein Entropieellipsoid für diametral entgegengesetzte Punktepaare aus der Gesamtentropie  $S(A, B, C)$  herstellen:

$$S_\alpha + S_\beta - 2S_0 = S_{AA} dA^2 + 2S_{AB} dA dB + S_{BB} dB^2 + 2A_{AC} dA dC + 2S_{BC} dB dC + S_{CC} dC^2. \quad (6)$$

Der Raum der Gesamtgemische hat aber die Eigenschaft, dass auf Strahlen durch den Koordinatenanfangspunkt Gemische von gleichem Zustand und linear zunehmender Menge aufgetragen sind. Hier kann auch der Entropiewert nur linear zunehmen. Es gilt nämlich die Identität:

$$S(A, B, C) = \frac{S(\epsilon A, \epsilon B, \epsilon C)}{\epsilon}. \quad (7)$$

Differenziert man partiell nach  $\epsilon$  und setzt den Wert dann wieder gleich eins, so ergibt sich eine andere Form für dieselbe Entartung:

$$S = S_A A + S_B B + S_C C. \quad (8)$$

Für die zweiten Ableitungen ergeben sich hieraus drei Identitäten:

$$\begin{aligned} S_{AA} A + S_{AB} B + S_{AC} C &= 0 \\ S_{AB} A + S_{BB} B + S_{BC} C &= 0 \\ S_{AC} A + S_{BC} B + S_{CC} C &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Sucht man auf dem Entropieellipsoid nach Gleichung (6) die Umgebung des Punktes  $dA, dB, dC$  auf, so ergibt sich die Tangentialebene als geometrischer Ort für die Punkte  $\delta dA, \delta dB, \delta dC$  die man durch Differentiation von Gleichung (6) erhält:

$$\begin{aligned} 0 &= S_{AA} dA \delta dA + S_{AB}(dA \delta dB + dB \delta dA) \\ &+ S_{BB} dB \delta dB + S_{AC}(dA \delta dC + dC \delta dA) \\ &+ S_{BC}(dB \delta dC + dC \delta dB) + S_{CC} dC \delta dC. \end{aligned} \quad (10)$$

Nun erlauben aber die Identitäten (9) die Koordinaten des Anfangspunktes erheblich zu verallgemeinern:

$$\begin{aligned} dA_1 &= dA + A d\epsilon_1, & dB_1 &= dB + B d\epsilon_1, \\ dC_1 &= dC + C d\epsilon_1. \end{aligned} \quad (11a)$$

Ausserdem kann man auch die Punkte in der Tangentialebene umbenennen:

$$\begin{aligned} dA_2 &= \delta dA + A d\epsilon_2, & dB_2 &= \delta dB + B d\epsilon_2, \\ dC_2 &= \delta dC + C d\epsilon_2, \end{aligned} \quad (11b)$$

denn die Zusätze verschwinden in Gleichung (10) wegen (9). Man erhält also eine Reziprozität in der Form

$$\begin{aligned}
 & S_{AA}dA_1dA_2 + S_{AB}dA_1dB_2 + S_{AC}dA_1dC_2 \\
 & + S_{BA}dB_1dA_2 + S_{BB}dB_1dB_2 + S_{BC}dB_1dC_2 \\
 & + S_{CA}dC_1dA_2 + S_{CB}dC_1dB_2 + S_{CC}dC_1dC_2 = 0
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Wobei sowohl 1 als auch 2 Ebenen sind, die wegen (11a) und (11b) die Richtung des Zustandes  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  oder allgemein  $A$ ,  $B$ ,  $C$

enthalten. Daraus wird es ersichtlich, dass konjugierte Durchmesser in beliebig orientierten Zustandsdiagrammen bei Projektion längs der Zustandslinien in einander übergehen. Die Tatsache, dass das Entropieellipsoid in einen Zylinder um die Zustandsrichtung entartet, genügt also, um die Übertragbarkeit der Reziprozität sicherzustellen.

**Abstract**—The Onsager reciprocity proves compatible with Mollier's free appraisal of mass components at simultaneous heat transfer and diffusion.

**Résumé**—La relation de réciprocité d'Onsager est compatible avec l'évaluation libre de Mollier des composants quand il y a simultanément échange thermique et diffusion.

**Аннотация**—Доказывается совпадение результатов, полученных на основании принципа взаимности Онзагера и метода Молье, для определения концентрации компонентов при одновременном процессе теплообмена и диффузии.