

Zur phänomenologischen Begründung erweiterter Casimir-Onsagerscher Reziprozitätsbeziehungen (Diskussion der Voraussetzungen)

W. MUSCHIK

II. Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 876—882 [1969]; eingegangen am 30. Januar 1969)

The conditions sufficient for a phenomenological derivation of non-linear Casimir-Onsager reciprocal relations are restated and discussed. The main assumption is that systems can be combined without restriction. The time-reversal is identified with the parameter-inversion of the thermodynamical forces. In a supplement non-linear reciprocal relations are expanded in components, and their validity is shown for the non-linear case if the forces depend on each other.

Im Jahre 1931 gab ONSAGER¹ eine auf statistischen Überlegungen beruhende Herleitung seiner bekannten Reziprozitätsbeziehungen (CORB) an, die von CASIMIR² für den Fall erweitert wurden, daß gegen Zeitinversion ungerade Kräfte und ungerade Parameter berücksichtigt werden. Den ersten Anstoß zu einer phänomenologischen Begründung der CORB gab wohl DAVIES³, und weitere Überlegungen hierzu stammen von COLEMAN und TRUESDELL⁴, GYARMATI⁵, MACKE⁶ und ZIEGLER⁷.

Die Möglichkeit einer phänomenologischen Begründung der CORB ist vielfach bezweifelt worden. MEIXNER⁸ „sieht keine Problematik in den CORB“, weil man sie „als durch makroskopische Erfahrung wohl begründet ansehen darf“. Sie seien geradezu als vierter Hauptsatz der Thermodynamik anzusprechen.

TRUESDELL⁹ meint, daß, die Richtigkeit der Onsagerschen Beziehungen vorausgesetzt, diese nicht nur eine statistische, sondern auch eine phänomenologische Bedeutung hätten. Diese Bedeutung bliebe jedoch unklar, solange die Kräfte und Flüsse selbst nicht mit speziellen physikalischen Größen identifiziert würden. Da eine Begründung der Reziprozitätsbeziehungen aus einem allgemeinen Invarianzprinzip noch nicht vorläge, müsse man bis jetzt annehmen, daß sie allein aus einer speziellen Wahl der Varia-

blen hervorgingen¹⁰. Faßt man nach TRUESDELL¹¹ die Entropieerzeugungsdichte als Funktion der Kräfte auf, so lassen sich stets trivialerweise Flüsse so einführen, daß die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen gelten. Diese triviale Symmetrie läßt sich im allgemeinen nicht mehr erzwingen, wenn sowohl Kräfte und Flüsse z. B. aus der Bilanzgleichung für die Entropieerzeugungsdichte vorgegeben sind. Ihr funktionaler Zusammenhang, die sogen. phänomenologische Abbildung, ist im allgemeinen weder linear noch symmetrisch, insbesondere dann nicht, wenn ungerade Parameter berücksichtigt werden. Für den symmetrischen Anteil der phänomenologischen Abbildung lassen sich leicht Reziprozitätsbeziehungen angeben. Schwieriger ist Analoges für den antisymmetrischen Anteil zu bekommen, was ANDREWS¹² zu der Vermutung veranlaßte, die CORB könnten phänomenologisch nicht begründet werden.

Kürzlich wurde trotz der erwähnten Bedenken versucht, eine phänomenologische Begründung der CORB anzustreben¹³. Da in den CORB Vorzeichen erscheinen, die durch das Symmetrieverhalten der Kräfte gegen Zeitinversion bestimmt sind, muß jeder Versuch einer phänomenologischen Begründung der CORB notwendig Aussagen über die Zeitinversion enthalten. Wie die Zeitinversion mit der in¹³ eingeführten Parameterinversion zusammenhängt, ist

¹ L. ONSAGER, Phys. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931].

² H. B. G. CASIMIR, Revs. Mod. Phys. **17**, 343 [1945].

³ R. O. DAVIES, Physica **18**, 182 [1952].

⁴ B. D. COLEMAN u. C. TRUESDELL, J. Chem. Phys. **33**, 28 [1960].

⁵ I. GYARMATI, Period. Polyt. (Chem. Eng.) Hung. **5**, 219, 321 [1961].

⁶ W. MACKE, Phys. Letters **14**, 299 [1965].

⁷ H. ZIEGLER, in: H. PARKUS u. L. SEDOV, IUTAM Symposia Vienna 1966, Springer-Verlag, Wien-New York 1968.

⁸ J. MEIXNER, Phys. Bl. **16**, 506 [1960].

⁹ C. TRUESDELL, Phys. Bl. **16**, 512 [1960].

¹⁰ C. TRUESDELL u. R. TOUPIN, The Classical Field Theories. Handbuch der Physik, Bd. III/1, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960, Sect. 245.

¹¹ C. TRUESDELL, in: siehe ⁷.

¹² F. C. ANDREWS, Ind. Eng. Chem. Fundament. **6**, 48 [1967].

¹³ W. MUSCHIK, Z. Phys. **203**, 273 [1967]; Z. Naturforsch. **23 a**, 1446 [1968].



dort schon angedeutet worden und soll hier nun ausgeführt werden.

Dazu werden zunächst die in ¹³ erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Im zweiten Teil wird der Zusammenhang zwischen der Parameterinversion und der Zeitinversion behandelt, der zu einer phänomenologischen Begründung der CORB führt. Im dritten Teil folgt eine Diskussion der Voraussetzungen. Schließlich werden im Anhang die nichtlinearen CORB in Komponenten angegeben und gezeigt, daß auch im nichtlinearen Fall bei untereinander abhängigen Kräften und Flüssen die CORB ihre Gültigkeit behalten.

1. Zusammenstellung der Voraussetzungen und der aus ihnen gezogenen Folgerungen

I. Die *Kräfte* und *Flüsse* eines Problems werden als bekannt angesehen. Aus ihrer paarweisen Zuordnung bestimmt sich die phänomenologische Abbildung. Von den physikalischen Eigenschaften der Kräfte und Flüsse wird nur die untereinander bestehende Superponierbarkeit benutzt:

Die Kräfte \mathbf{x} (Flüsse \mathbf{i}) sind Elemente eines $n(m)$ -dimensionalen Vektorraums $R_n(R_m)$:

$$\mathbf{x} \in R_n, \quad \mathbf{i} \in R_m. \quad (1)$$

II. Die zwischen den Kräften \mathbf{x} und den Flüssen \mathbf{i} bestehende *phänomenologische Abbildung* \mathcal{Q}

$$\mathbf{i} = \mathcal{Q}(\mathbf{x}) \quad (2)$$

ist eindeutig, homogen, im allgemeinen nicht umkehrbar und nichtlinear und soll in einer Taylor-Reihe um das Gleichgewicht ($\mathbf{x} = \mathbf{0}$) entwickelbar sein.

III. Die positiv semidefinite *Entropieerzeugungsdichte* σ ist das reelle Skalarprodukt zwischen $\mathbf{i} = \mathcal{Q}(\mathbf{x})$ und \mathbf{x} :

$$\sigma = \mathbf{i}' \mathbf{x} = (\mathcal{Q} \mathbf{x})' \mathbf{x} \geq 0. \quad (3)$$

Aus der Taylor-Entwickelbarkeit von \mathcal{Q} folgt die Zerlegbarkeit der Flüsse \mathbf{i} in einen *entropieerzeugenden Anteil* \mathbf{i}^s und einen *dissipationslosen Anteil* \mathbf{i}^a :

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}^s + \mathbf{i}^a, \quad \mathbf{i}^s = \mathcal{Q}^s(\mathbf{x}), \quad \mathbf{i}^a = \mathcal{Q}^a(\mathbf{x}), \quad (4)$$

$$\sigma = \mathbf{i}^{s'} \mathbf{x} \geq 0, \quad 0 = \mathbf{i}^{a'} \mathbf{x}. \quad (5)$$

Die $\mathbf{i}^s(\mathbf{i}^a)$ sind Elemente eines Vektorraumes $R^s(R^a)$, dessen Dimension nicht mit der von R_m übereinstimmen muß:

$$\mathbf{i}^s \in R^s, \quad \mathbf{i}^a \in R^a. \quad (6)$$

IV. Es wird ein *Parametersatz* $p = \{p_0, p_1, \dots, p_l\}$ eingeführt, von dem möglicherweise Kräfte und Flüsse abhängen können

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(p), \quad \mathbf{i}^{s,a} = \mathbf{i}^{s,a}(p). \quad (7)$$

Die p sollen umkehrbar und zeitlich konstant sein. Folgende abkürzende Schreibweise wird benutzt:

$$\mathbf{x}_+ := \mathbf{x}(p), \quad \mathbf{i}_+ := \mathbf{i}(p), \quad \mathbf{x}_- := \mathbf{x}(-p) \text{ usw.} \quad (8)$$

Die phänomenologischen Abbildungen hängen im allgemeinen von den Parametern ab:

$$\mathbf{i}_+ = \mathcal{Q}_+(\mathbf{x}_+), \quad \mathbf{i}_- = \mathcal{Q}_-(\mathbf{x}_-) \text{ usw.} \quad (9)$$

V. Die *Inversion der Parameter* ist mit reellen, in den R_n, R^a und R^s involutorischen Abbildungen verknüpft:

$$K \mathbf{x}_+ = \mathbf{x}_-, \quad K K \mathbf{x}_\pm = \mathbf{x}_\pm, \quad (10)$$

$$M \mathbf{i}_+^a = \mathbf{i}_-^a, \quad M M \mathbf{i}_\pm^a = \mathbf{i}_\pm^a, \quad (11)$$

$$N \mathbf{i}_+^s = \mathbf{i}_-^s, \quad N N \mathbf{i}_\pm^s = \mathbf{i}_\pm^s. \quad (12)$$

VI. Die Kräfte und Flüsse lassen sich in gegen Parameterinversion gerade und ungerade Anteile zerlegen. Für die Kräfte wird vorausgesetzt, daß Linearkombinationen (un)gerader Anteile (un)gerade gegen Parameterinversion sind. Dies führt mit der Stetigkeit von K in einer Umgebung von $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ zur *Linearität von K* . Für die Abbildungen M und N wird allein die *Stetigkeit in einer Umgebung des Gleichgewichts* verlangt. (In ¹³ wurden die Voraussetzungen so angegeben, daß auch die Linearität von M und N erschlossen werden konnte. Wie man sich überzeugt, wird diese Eigenschaft nirgends benötigt.)

Unter den angegebenen sechs Voraussetzungen folgt für die phänomenologischen Abbildungen bei alleiniger Berücksichtigung natürlicher Prozesse ($\sigma > 0$) die Beziehung:

$$\mathcal{Q}_- = K'(\mathcal{Q}_+^s + d\mathcal{Q}_+^a) K, \quad d = \pm 1. \quad (13)$$

VII. Die Beziehung (13) gilt unter den angegebenen Voraussetzungen für beliebige Systeme. Betrachtet man nun ein aus zwei Teilsystemen zusammengesetztes System, so können die drei Systeme nur das gleiche, in (13) auftretende, unbestimmte Vorzeichen besitzen.

Beispiel: Eine anisotrope Metallprobe, an der thermoelektrische Effekte gemessen werden, besitzt einen sechsdimensionalen Raum der Kräfte

$$\mathbf{x} = (\text{grad } 1/T, 1/T \text{ grad } \varphi), \quad (14)$$

T Temperatur, φ elektrisches Potential.

Die beiden zugehörigen Teilsysteme bestehen aus der gleichen Probe mit den jeweils dreidimensionalen Räumen der Kräfte

$$\mathbf{x}^I = \text{grad}(1/T) \quad \text{und} \quad \mathbf{x}^{II} = (1/T) \text{grad } \varphi. \quad (15)$$

Aus der Forderung, daß eine *Systemzusammensetzung* stets möglich sein soll, folgt die Universalität von d , denn Systeme mit verschiedenem d erfüllen nach der Zusammensetzung (13) nicht.

Die Systemzusammensetzung wurde in ¹³ für den einfachsten nichtlinearen Fall angegeben. Der allgemeine Fall wird im Anhang B behandelt.

VIII. Aus der Erfahrung ist bekannt, daß es Systeme gibt, deren Kräfte nicht von einer Inversion von p abhängen, im Gegensatz zu ihren Flüssen, die durch Inversion von p geändert werden (z. B. Hall-Effekt):

$$K \equiv E, \quad \mathbf{x}_+ = \mathbf{x}_-, \quad \mathbf{i}_+ \neq \mathbf{i}_-.$$

Aus dieser sogenannten *Hall-Eigenschaft* folgt

$$d = -1 \quad (16)$$

und somit

$$\mathcal{Q}_- = K'(\mathcal{Q}_+^s - \mathcal{Q}_+^a) K. \quad (17)$$

Aus der Eigenschaft (10) und der Unabhängigkeit der Kräfte folgt die Existenz einer reellen Ähnlichkeitstransformation A , die K auf die Diagonalf orm Λ mit den Diagonalelementen ± 1 bringt:

$$\Lambda = A K A^{-1}. \quad (18)$$

Für die neuen Kräfte und Flüsse

$$\hat{\mathbf{x}} := A \mathbf{x}, \quad \hat{\mathbf{i}} := A^{-1} \mathbf{i} \quad (19)$$

wird (17):

$$\hat{\mathcal{Q}}_- = A(\hat{\mathcal{Q}}_+^s - \hat{\mathcal{Q}}_+^a) A. \quad (20)$$

Für den linearen Fall wird daraus

$$\hat{\mathcal{Q}}_- = A \hat{\mathcal{Q}}_+^* A. \quad (21)$$

Eine Darstellung von (20) in Komponenten findet sich im Anhang A.

2. Parameterinversion und Zeitumkehr

Obgleich die Beziehung (21) formal den CORB gleicht, ist sie zunächst nicht mit diesen identisch. Um diese Identität herzustellen, muß K bzw. A mit der Zeitinversion der Kräfte in Verbindung gebracht werden. Dabei versteht man unter Zeitinversion die Transformation, die die mikroskopischen Bewegungsgleichungen invariant gegen Bewegungsumkehr läßt ¹⁴. Damit wird durch die Zeitinversion ein

Satz von Größen festgelegt, sogen. Bewegungsparameter, die in den mikroskopischen Bewegungsgleichungen zu kehren sind, um ihre Invarianz gegen Bewegungsumkehr herzustellen. Zu diesen Bewegungsparametern gehören z. B. die magnetische Induktion \mathbf{B} und die Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}$. Die Bewegungsparameter werden in den Satz p aufgenommen.

Die Umkehr der Bewegungsparameter allein genügt nicht zur ausreichenden Beschreibung der Zeitinversion. Dies ist an den mikroskopischen Bewegungsgleichungen selbst unmittelbar ersichtlich. Außerdem gibt es (makroskopische) Kräfte, z. B. Grad \mathbf{v} , die nicht von den Bewegungsparametern abhängen und die bei Zeitinversion ihr Vorzeichen kehren. Aus diesem Grunde ist in die Parameter p ein sogen. Zeitinversionsparameter

$$p_0 = t/|t|, \quad t > 0, \quad (22)$$

einzuführen. Somit ist der durch die Zeitinversion induzierte Parametersatz für die Kräfte

$$p = \{p_0, \mathbf{B}, \boldsymbol{\omega}, p_7, p_8, \dots\}. \quad (23)$$

Aus (10) wird damit:

$$K \mathbf{x}(p_0, \mathbf{B}, \boldsymbol{\omega}, \dots) = \mathbf{x}(-p_0, -\mathbf{B}, -\boldsymbol{\omega}, \dots). \quad (24)$$

Nun sind die beiden Abbildungen M und N mit der Zeitinversion in Verbindung zu bringen. Diese Abbildungen transformieren die Flüsse *nicht* in ihre Zeitinvertierten. Wenn das so wäre, ginge man sowohl in den Kräften als auch in den Flüssen zu den Zeitinvertierten und somit insgesamt zum zeitgekehrten Problem über. Das in ¹³ erhaltene Ergebnis „die Entropieerzeugungsdichte ist invariant gegen Parameterinversion“ wird aber durch die Deutung „Parameterinversion gleich Zeitinversion“ offensichtlich falsch. Das ist auch schon deshalb zu erwarten, weil alle Überlegungen zur phänomenologischen Begründung der CORB an natürlichen Prozessen durchgeführt worden sind, unter die die zeitinvertierten nicht fallen.

Die Deutung von M und N ist aus folgendem Schema ersichtlich:

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{x}_+ & \xrightarrow{K = \text{Zeitinversion}} & \mathbf{x}_- \\ \mathcal{Q}_+^{a,s} & \xrightarrow[\text{Bewegungsparameter}]{\text{Umkehr der}} & \mathcal{Q}_-^{a,s} \\ \downarrow & & \downarrow \\ \mathbf{i}_+^{a,s} & \xrightarrow{M, N} & \mathbf{i}_-^{a,s} \end{array} \quad (25)$$

¹⁴ S. R. DE GROOT u. P. MAZUR, Non-Equilibrium Thermodynamics, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1963, VII, § 3.

Die Bewegungsparameter kennzeichnen äußere Bedingungen, unter denen der Prozeß im System abläuft. Durch Zeitinversion werden die Bewegungsparameter gekehrt und damit die äußeren Bedingungen und die phänomenologischen Abbildungen geändert. Vom Zeitinversionsparameter p_0 hängen zeitunabhängige phänomenologische Abbildungen nicht ab (nur solche werden hier betrachtet).

An den beiden durch $\mathcal{Q}_+^{a,s}$ und $\mathcal{Q}_-^{a,s}$ gekennzeichneten Systemen werden nun zwei natürliche Prozesse ($\sigma > 0$) verglichen, nämlich die mit den Kräften \mathbf{x}_+ und \mathbf{x}_- . Dabei geht \mathbf{x}_- aus \mathbf{x}_+ durch Zeitinversion (Inversion der Parameter p) hervor. Die sich an den Systemen einstellenden Flüsse $\mathbf{i}_+^{a,s}$ und $\mathbf{i}_-^{a,s}$ bestimmen die involutorischen Abbildungen M und N . Für die phänomenologischen Abbildungen gelten die nichtlinearen CORB (17) und (20), wobei die Diagonalelemente von Δ angeben, ob die betreffende Komponente von \mathbf{x}_+ gerade oder ungerade gegen Zeitinversion ist.

Somit ist gezeigt worden, daß eine Identifizierung der Parameterinversion der Kräfte mit der Zeitinversion möglich ist. Damit erscheint unter den angegebenen Voraussetzungen eine phänomenologische Begründung der CORB möglich.

3. Diskussion der Voraussetzungen

Es sollen nun einige kritische und auch ergänzende Bemerkungen zu den Voraussetzungen gemacht werden.

Die Voraussetzung I über die Superponierbarkeit der Kräfte und Flüsse untereinander erscheint unproblematisch.

Die Taylor-Entwicklung der phänomenologischen Abbildung um das Gleichgewicht in der Voraussetzung II ist eine mathematische Forderung, die viele Systeme erfüllen mögen. Sie dient dem einzigen Zweck, entropieerzeugende und dissipationslose Flüsse einführen zu können. Das läßt sich aber auch mit Hilfe des Mittelwertsatzes erledigen, der nur die einmalige Differenzierbarkeit der Flußkomponenten nach den Kraftkomponenten voraussetzt:

$$i_k(\mathbf{x}) = \sum_{m=1}^n \frac{\partial i_k}{\partial X_m} \Big|_{\mathbf{y}} X_m = : \sum_{m=1}^n L_{km} \Big|_{\mathbf{y}} X_m. \quad (26)$$

Dabei ist \mathbf{y} die sog. Zwischenstelle

$$\mathbf{y} = \Delta \mathbf{x}, \quad \Delta \text{ diagonal, } 0 < \Delta_{ii} < 1. \quad (27)$$

Für Gleichgewichtsnähe

$$|X_m| < \varepsilon, \quad \text{für alle } m, \quad (28)$$

geht (26) in den bekannten linearen Ausdruck

$$i_k(\mathbf{x}) = \sum_{m=1}^n L_{km} \Big|_{\mathbf{0}} X_m \quad (29)$$

über.

Durch (26) lassen sich nun mit Hilfe der symmetrischen ^s und antisymmetrischen ^a Anteile von $L_{km} \Big|_{\mathbf{y}}$ entropieerzeugende und dissipationslose Flüsse einführen:

$$i_k^s(\mathbf{x}) = \sum_{m=1}^n L_{km}^s \Big|_{\mathbf{y}} X_m, \quad (30)$$

$$i_k^a(\mathbf{x}) = \sum_{m=1}^n L_{km}^a \Big|_{\mathbf{y}} X_m. \quad (31)$$

Ähnlich gut läßt sich die Voraussetzung der Homogenität der phänomenologischen Abbildung übersehen. Es wird gezeigt, daß eine von Null verschiedene feste Inhomogenität dann nicht mit der positiven Semidefinitheit der Entropieerzeugungsdichte verträglich ist, wenn die Gesamtheit aller Kräfte einen vollständigen Raum aufspannt.

Es werde die inhomogene phänomenologische Gleichung

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_0 + \mathcal{Q}(\mathbf{x}) \quad (32)$$

betrachtet, wobei $\mathcal{Q}(\mathbf{x})$ nicht notwendig linear, aber homogen in \mathbf{x} sei. Die Entropieerzeugungsdichte ist

$$\sigma = \mathbf{i}' \mathbf{x} = [\mathbf{i}_0' + (\mathcal{Q} \mathbf{x})'] \mathbf{x} \geq 0. \quad (33)$$

Da die Kräfte voraussetzungsgemäß einen vollständigen Raum aufspannen, darf speziell

$$\mathbf{x} = \alpha \mathbf{i}_0, \quad \alpha < 0, \quad (34)$$

gewählt werden. Damit folgt aus (33):

$$\mathbf{i}_0' \mathbf{i}_0 + (\mathcal{Q} \alpha \mathbf{i}_0)' \mathbf{i}_0 \leq 0. \quad (35)$$

Weiter ergibt sich

$$0 \leq \mathbf{i}_0' \mathbf{i}_0 \leq -(\mathcal{Q} \alpha \mathbf{i}_0)' \mathbf{i}_0. \quad (36)$$

Mit $\alpha \rightarrow -0$ folgt wegen der vorausgesetzten Homogenität von \mathcal{Q}

$$\mathbf{i}_0' \mathbf{i}_0 = 0, \quad (37)$$

und somit

$$\mathbf{i}_0 = \mathbf{0}. \quad (38)$$

Bilden die Kräfte keinen vollständigen Raum R_n , so kann wegen (34) eine nicht verschwindende Inhomogenität nur senkrecht zu R_n stehen:

$$\mathbf{i}_0 \perp R_n. \quad (39)$$

Zur Begründung der nichtlinearen CORB wurde von der Vollständigkeit des R_n Gebrauch gemacht. Diese

Überlegungen müssen für nichtvollständige Kräfte ergänzt werden, was im Anhang C geschehen soll.

Die Voraussetzung III der positiven Semidefinitheit der Entropieerzeugungsdichte wird in der irreversiblen Thermodynamik stets gemacht (vgl. aber MEISSNER¹⁵).

Die Voraussetzungen IV und V, die Einführung eines Parametersatzes p und seine Inversion, sind eng miteinander verknüpft. Die p lassen sich nun so definieren, daß der Übergang von p zu $-p$ mit der Zeitinversion der Kräfte identisch wird. Die Änderung der Flüsse durch die Parameterinversion hat zwei Ursachen: Erstens ändern sich die phänomenologischen Abbildungen infolge der Umkehr der Bewegungsparameter und zweitens gehen die Kräfte in ihre Zeitinvertierten über. Die Flüsse hängen also nur unmittelbar über die Kräfte und über die phänomenologischen Abbildungen von den Parametern p ab. Die Abbildungen K , M und N sind wegen ihrer Inversionseigenschaft involutorisch.

Der erste Teil der Voraussetzung VI ist unmittelbar der Erfahrung entnommen: Linearkombinationen aus (un)geraden Kräften sind (un)gerade gegen Zeitinversion. Man kennt diese Aussage für den Spezialfall, daß die Komponenten der Kräfte gerade oder ungerade gegen Zeitinversion sind. Der zweite Teil der Voraussetzung VI umfaßt die Homogenität von K , M und N . Würde sie nicht gelten, so könnte ein Gleichgewichtszustand ($\mathbf{x} = \mathbf{0}$) durch Zeitinversion in einen Nichtgleichgewichtszustand ($\mathbf{x} \neq \mathbf{0}$) überführt werden^{15a}. Das widerspricht aber gerade der Definition der Zeitinversion. Die Homogenität von M und N folgt dann aus der Homogenität der phänomenologischen Abbildungen. Die Stetigkeit von K , M und N ist unproblematisch.

Die Voraussetzung VII, die Möglichkeit von Systemzusammensetzungen, ist von zentraler Bedeutung. Die Systeme, die in der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse beschrieben werden, sind durch phänomenologische Abbildungen zwischen den Räumen der Kräfte und Flüsse gekennzeichnet. Dabei sind die physikalischen Eigenschaften von Kräften und Flüssen bis auf die Vektorraumeigenschaften beliebig. Die betrachteten Systeme sind somit in ihren Eigenschaften nur sehr wenig ein-

geschränkt. Insbesondere können beliebige Systeme zu neuen Systemen zusammengefaßt werden, die durch die gleiche Theorie beschreibbar sein müssen, weil diese keine Systeme ausnimmt, die die angegebenen Voraussetzungen erfüllen.

Alle vorangestellten Voraussetzungen sind gegenüber jener der Zusammensetzbarkeit von Systemen vergleichsweise belanglos, da sie entweder mathematischer Natur oder physikalisch evident sind. Die Systemzusammensetzbarkeit ist nun nicht die von TRUESDELL¹⁰ für die Gültigkeit der CORB vermutete Invarianz, sondern eine Forderung, die in jeder phänomenologischen Theorie erfüllt sein muß. Die Grundbegriffe einer phänomenologischen Theorie (z. B. Zustand, System; Kräfte, Flüsse) sollen nur so wenig festgelegt sein, daß sie auf eine Vielzahl von Phänomenen zutreffen. Insbesondere wird vom Begriff „System“ verlangt, daß er die Zusammensetzbarkeit endlich vieler Systeme gestattet und daß dieses neue System die allgemeinen Voraussetzungen der Theorie erfüllt (vgl. Anhang B).

Die Voraussetzung VIII, daß es Systeme mit der Hall-Eigenschaft gibt, ist unmittelbar der Erfahrung entnommen und bedarf keiner weiteren Diskussion.

Die Voraussetzungen I bis VIII erscheinen für eine phänomenologische Begründung der CORB ausreichend¹³.

Anhang A

Die Beziehung [s. (20)]

$$\mathcal{Q}_- = \mathcal{A}(\mathcal{Q}_+^s + d \mathcal{Q}_+^a) \mathcal{A} \quad (40)$$

wird in Komponenten ausgeschrieben. Wegen der vorausgesetzten Taylor-Entwickelbarkeit gilt für die homogene Abbildung \mathcal{Q}_-

$$\begin{aligned} \sum_m L_{km}^- X_m + \frac{1}{2!} \sum_{mp} L_{kmp}^- X_m X_p + \dots \\ = \lambda_k \left\{ \sum_m (L_{km}^{s+} + d L_{km}^{a+}) \lambda_m X_m \right. \\ \left. + \frac{1}{2!} \sum_{mp} (L_{kmp}^{s+} + d L_{kmp}^{a+}) \lambda_m \lambda_p X_m X_p + \dots \right\}, \\ k, m, p, \dots = 1, 2, 3, \dots, n. \end{aligned} \quad (41)$$

Dabei ist

$$L_{kmp\dots rs}^{s,a} = \frac{1}{2} (L_{kmp\dots rs} \pm L_{mkp\dots rs}). \quad (42)$$

Forsch. des Landes NRW, Westd. Verlag, Köln u. Opladen 1968.

^{15a} Falls $\mathcal{Q} \mathbf{x} = \mathbf{0}$ mit $\mathbf{x} \neq \mathbf{0}$ gilt, so könnte ein Zustand des enthemmtten Gleichgewichts durch Zeitinversion in einen des gehemmtten überführt werden.

¹⁵ W. MEISSNER, Ann. Phys. Leipzig (5) **32**, 115 [1938], § 11. Für nichtstationäre Systeme ist der Zusammenhang zwischen σ und den Kräften und Flüssen zu verallgemeinern. J. MEIXNER, in: siehe ⁷; Beziehungen zwischen Netzwerktheorie und Thermodynamik, S.-B. Arbeitsgemeinschaft.

Koeffizientenvergleich ergibt die verallgemeinerten CORB (bis auf $d = \pm 1$) in Komponenten:

$$L_{km}^- = \lambda_k \lambda_m (L_{km}^{s+} + d L_{km}^{a+}), \quad (43)$$

$$L_{kmp}^- = \lambda_k \lambda_m \lambda_p (L_{kmp}^{s+} + d L_{kmp}^{a+}), \quad (44)$$

$$L_{kmp...rs}^- = \lambda_k \lambda_m \lambda_p \dots \lambda_r \lambda_s (L_{kmp...rs}^{s+} + d L_{kmp...rs}^{a+}). \quad (45)$$

Der lineare Fall ergibt sich somit zwanglos aus dem nichtlinearen.

Anhang B (Systemzusammensetzung)

Gegeben seien zwei Systeme I und II mit den phänomenologischen Gleichungen

$$\mathbf{i}_{\pm}^I = \mathcal{Q}_{\pm}^I(\mathbf{x}_{\pm}^I), \quad \mathbf{i}_{\pm}^{II} = \mathcal{Q}_{\pm}^{II}(\mathbf{x}_{\pm}^{II}), \quad (46)$$

und den Symmetriebeziehungen

$$\mathcal{Q}_{-}^I = A^I(\mathcal{Q}_{+}^{Is} + b \mathcal{Q}_{+}^{Ia}) A^I, \quad b = \pm 1, \quad (47)$$

$$\mathcal{Q}_{-}^{II} = A^{II}(\mathcal{Q}_{+}^{IIs} + c \mathcal{Q}_{+}^{IIa}) A^{II}, \quad c = \pm 1. \quad (48)$$

Im Rahmen einer umfassenderen phänomenologischen Beschreibung gibt es ein System, dessen phänomenologische Abbildung \mathcal{Q} auf dem direkten Summenraum der Kräfte der Einzelsysteme definiert ist

$$\mathbf{i}_{\pm} = \mathcal{Q}_{\pm} \begin{pmatrix} \mathbf{x}_{\pm}^I \\ \mathbf{x}_{\pm}^{II} \end{pmatrix} \quad (49)$$

und das die Symmetriebeziehungen

$$\mathcal{Q}_{-} = \begin{pmatrix} A^I & \Theta \\ \Theta & A^{II} \end{pmatrix} (\mathcal{Q}_{+}^s + d \mathcal{Q}_{+}^a) \begin{pmatrix} A^I & \Theta \\ \Theta & A^{II} \end{pmatrix}, \quad d = \pm 1, \quad (50)$$

erfüllt. Dieses System ist mit den beiden Einzelsystemen durch folgende Beziehungen verknüpft:

$$i_k^{\pm} = \mathcal{Q}_k^{\pm} \begin{pmatrix} \mathbf{x}_{\pm}^I \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} = i_k^{I\pm}, \quad (51)$$

k = Index aus dem System I,

und

$$i_j^{\pm} = \mathcal{Q}_j^{\pm} \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{x}_{\pm}^{II} \end{pmatrix} = i_j^{II\pm}, \quad (52)$$

j = Index aus dem System II.

Für den Index $+$ wird (51) ausgeschrieben:

$$\begin{aligned} & \sum_m L_{km}^{+} X_m^{I+} + \frac{1}{2!} \sum_{mp} L_{kmp}^{+} X_m^{I+} X_p^{I+} + \dots \\ &= \sum_m L_{km}^{I+} X_m^{I+} + \frac{1}{2!} \sum_{mp} L_{kmp}^{I+} X_m^{I+} X_p^{I+} + \dots \end{aligned} \quad (53)$$

Damit folgt aus einem Koeffizientenvergleich

$$L_{kmp...rs}^{I+} = L_{kmp...rs}^{+} \quad (54)$$

k, m, p, \dots = Indizes aus dem System I.

Für den Index $-$ wird (51) mit (50) und (47):

$$\begin{aligned} & \lambda_k^I \left\{ \sum_m (L_{km}^{s+} + d L_{km}^{a+}) \lambda_m^I X_m^{I-} \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2!} \sum_{mp} (L_{kmp}^{s+} + d L_{kmp}^{a+}) \lambda_m^I \lambda_p^I X_m^{I-} X_p^{I-} + \dots \right\} \\ &= \lambda_k^I \left\{ \sum_m (L_{km}^{Is} + b L_{km}^{Ia}) \lambda_m^I X_m^{I-} \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2!} \sum_{mp} (L_{kmp}^{Is+} + b L_{kmp}^{Ia+}) \lambda_m^I \lambda_p^I X_m^{I-} X_p^{I-} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (55)$$

Mit (54) folgt daher

$$d = b. \quad (56)$$

Genau die gleichen Überlegungen lassen sich für (52) durchführen, was

$$d = c$$

ergibt.

Somit ist gezeigt worden: Aus der geforderten Möglichkeit uneingeschränkter Systemzusammensetzungen folgt, daß es nur Systeme mit gleichem Vorzeichen in den Symmetriebeziehungen (40) und (13) gibt.

Anhang C

Es soll gezeigt werden, daß auch im Fall abhängiger Kräfte die Gültigkeit nichtlinearer CORB stets erzwungen werden kann. Für den linearen Fall ist ein solcher Beweis wohlbekannt¹⁶.

Alle möglichen n -zeiligen Kräfte spannen in dem betrachteten Fall nur einen r -dimensionalen Unterraum R_r des R_n auf. Alle Schlüsse, die die Vollständigkeit der Kräfte erfordern, lassen sich dann nicht durchführen.

Nach¹³ besitzen die Kräfte \mathbf{x}_{+} und \mathbf{x}_{-} eine Basis

$$\mathbf{x}_g^1, \dots, \mathbf{x}_g^p, \mathbf{x}_u^{p+1}, \dots, \mathbf{x}_u^{p+q}, \quad (58)$$

für die wegen ihrer vorausgesetzten Unvollständigkeit

$$p + q = r < n \quad (59)$$

gilt. Abgekürzt werde für (58)

$$\mathbf{z}^i, \quad i = 1, \dots, r < n \quad (60)$$

geschrieben. Bezeichnet man die voneinander unabhängigen Ergänzungsvektoren, die (60) zu einer vollen Basis des R_n ergänzen, mit

$$\mathbf{y}^i, \quad i = r+1, \dots, n, \quad (61)$$

so ist die Matrix der Spaltenvektoren

$$B = (\mathbf{z}^1, \dots, \mathbf{z}^r, \mathbf{y}^{r+1}, \dots, \mathbf{y}^n) \quad (62)$$

¹⁶ Siehe¹⁴, VI, § 3.

regulär. Sei die k -te Komponente des Vektors

$$(\mathbf{e}^j)_k = \delta_{jk}, \quad (63)$$

so gilt

$$B \mathbf{e}^j = \begin{cases} \mathbf{z}^j, & j \leq r, \\ \mathbf{y}^j, & j > r. \end{cases} \quad (64)$$

Wegen der Regularität von B ist somit eine Transformation gefunden worden, die alle Kräfte auf eine Normalform bringt:

$$\mathbf{e}^j = B^{-1} \mathbf{z}^j, \quad j \leq r. \quad (65)$$

Diese Normalform besitzt Nullen in den Zeilen $r+1$ bis n und soll durch ein $\hat{}$ gekennzeichnet werden. Nach Ausführung der Transformation auf Normalform ergibt sich:

$$\hat{\mathbf{x}}_{\pm} = B^{-1} \mathbf{x}_{\pm}, \quad \mathbf{j}_{\pm} = B' \mathbf{i}_{\pm}, \quad (66)$$

$$\hat{\mathbf{x}}_{-} = \hat{K} \hat{\mathbf{x}}_{+}, \quad \hat{\mathbf{x}}_{\pm} = \hat{K} \hat{K} \hat{\mathbf{x}}_{\pm}, \quad \hat{K} := B^{-1} K B, \quad (67)$$

$$\mathbf{j}_{\pm} = \hat{\mathcal{Q}}_{\pm}(\hat{\mathbf{x}}_{\pm}), \quad \hat{\mathcal{Q}}_{\pm} := B' \mathcal{Q}_{\pm} B, \quad (68)$$

$$\sigma_{+} = \hat{\mathbf{x}}'_{+} \hat{\mathcal{Q}}_{+}(\hat{\mathbf{x}}_{+}) \geq 0. \quad (69)$$

(68) wird wie (26) mit Hilfe des Mittelwertsatzes ausgeschrieben

$$j_k^{+} = \sum_{m=1}^n \hat{L}_{km}^{+} |_{\mathbf{y}} \hat{X}_m^{+}, \quad k=1, \dots, n. \quad (70)$$

Durch (70) wird eine von den Kräften abhängige Matrix $\hat{L}^{+}|_{\mathbf{y}}$ eingeführt, die mit der nichtlinearen Abbildung $\hat{\mathcal{Q}}_{+}$ äquivalent ist. Der Projektionsoperator P auf dem Unterraum R_r (in Normaldarstellung) ist

$$P \hat{\mathbf{x}}_{\pm} := (E^r, \Theta) \hat{\mathbf{x}}_{\pm}, \quad (71)$$

wobei E^r eine $r-r$ -Einheitsmatrix und Θ eine $r-(n-r)$ -Nullmatrix ist. Aus der Zerlegung in Untermatrizen

$$\hat{L}^{+}|_{\mathbf{y}} = \begin{pmatrix} \hat{L}_1^{+} & \hat{L}_2^{+} \\ \hat{L}_3^{+} & \hat{L}_4^{+} \end{pmatrix} |_{\mathbf{y}} \quad (72)$$

$$\text{und} \quad \hat{K} = \begin{pmatrix} \hat{K}_1 & \hat{K}_2 \\ \hat{K}_3 & \hat{K}_4 \end{pmatrix} \quad (73)$$

und (70) ist ersichtlich, daß wegen der Normalform der $\hat{\mathbf{x}}_{+}$ die Abbildungen

$$\hat{L}_2^{+}|_{\mathbf{y}}, \hat{L}_4^{+}|_{\mathbf{y}}, \hat{K}_2, \hat{K}_4 \text{ beliebig} \quad (74)$$

sind. Außerdem ist \hat{K}_3 bis auf

$$\hat{K}_3 P \hat{\mathbf{x}}_{\pm} = 0 \quad (75)$$

frei wählbar. Weiter ergibt sich

$$P \hat{\mathbf{x}}_{\pm} = \hat{K}_1 P \hat{\mathbf{x}}_{\mp}, \quad \hat{K}_1 \hat{K}_1 = E^r \quad (76)$$

und

$$P \mathbf{j}_{\pm} = \hat{L}_1^{\pm}|_{\mathbf{y}} P \hat{\mathbf{x}}_{\pm}, \quad \sigma_{+} = (P \hat{\mathbf{x}}_{+})' \hat{L}_1^{+}|_{\mathbf{y}} P \hat{\mathbf{x}}_{+} \geq 0. \quad (77)$$

Im Raum R_r der „verkürzten“ Vektoren $P \hat{\mathbf{x}}$ sind alle Voraussetzungen für die Gültigkeit nichtlinearer CORB erfüllt:

- 1) Die Kräfte bilden eine vollständige Basis,
 - 2) es gelten die phänomenologischen Gln. (77),
 - 3) die Inversionsmatrix \hat{K}_1 ist in R_r involutorisch.
- Somit gilt

$$\hat{\mathcal{Q}}_{1-} = \hat{K}'_1 (\hat{\mathcal{Q}}_{1+}^s - \hat{\mathcal{Q}}_{1+}^a) \hat{K}_1 \quad (78)$$

$$\text{oder} \quad \hat{L}_1^{-}|_{\mathbf{y}} = \hat{K}'_1 \hat{L}_1^{+}|_{\mathbf{y}} \hat{K}_1. \quad (79)$$

Nun wird die durch die Unvollständigkeit der Basis (58) ermöglichte Wahl der Untermatrizen vorgenommen:

$$\hat{L}_2^{\pm}|_{\mathbf{y}} := \hat{K}'_1 \hat{L}_3^{\mp}|_{\mathbf{y}} \hat{K}_4, \quad \hat{L}_4^{\pm}|_{\mathbf{y}} := \hat{K}'_4 \hat{L}_1^{\mp}|_{\mathbf{y}} \hat{K}_4. \quad (80)$$

$$\hat{K}_2 = \Theta, \quad \hat{K}_4 \hat{K}_4 = E^{n-r}, \quad \hat{K}_3 = \Theta. \quad (81)$$

Eine einfache Zwischenrechnung ergibt aus (81) und (76)

$$\hat{K} \hat{K} = E, \quad (82)$$

und weiter wird mit (80), (79) und (81):

$$\hat{K}' \hat{L}^{+}|_{\mathbf{y}} \hat{K} = \begin{pmatrix} \hat{L}_1^{-'} & \hat{L}_3^{-'} \\ \hat{L}_2^{-'} & \hat{L}_4^{-'} \end{pmatrix} |_{\mathbf{y}} = \hat{L}^{-'}|_{\mathbf{y}}. \quad (83)$$

Wie aus einem Vergleich von (68) und (70) hervorgeht, sind (83) gerade die nichtlinearen CORB im R_n . Nach Durchführung der Rücktransformation zu (65) erhält man nichtlineare CORB im R_n mit der unvollständigen Basis (58).