Folgerungen aus der fundamentalen Ungleichung

W. Kern

Institut für Theoretische Physik, Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **30 a**, 402—405 [1975]; eingegangen am 8. März 1975)

Consequences of the Fundamental Inequality

An important feature of the entropyfree thermodynamics of processes is the well-known fundamental inequality. In the case of simple thermodynamic materials and on certain analytical assumptions we deduce from it the representation of the constitutive equations for processes which remain sufficiently close to an equilibrium state.

We further consider materials which are of the differential type and of complexity one. It is shown that for such materials the equilibrium entropy, which can be used as a well-defined auxiliary function during a process, can be regarded as a possible entropy in non-equilibrium. This theorem is only based on the validity of the fundamental inequality. It is therefore an improvement of the theorem of Keller and König.

1. Materialgleichungen der physikalischen Thermodynamik und fundamentale Ungleichung

Wir betrachten ein Element eines einfachen thermodynamischen Materials [1] in einer Phase, in welchem von Diffusion und elektromagnetischen Feldern abgesehen werden soll. Als Zustandsbeschreibung wählen wir die der physikalischen Thermodynamik [2], wonach die dynamische Temperatur $T(t)$, deren Gradient $\nabla T(t)$ und der Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}(t)$, von dem wir annehmen wollen, daß er symmetrisch ist, zum Zeitpunkt t festgelegt sind, sobald die unabhängigen thermodynamischen Variablen spezifische innere Energie $u(z)$, Deformationsgradient $\mathbf{F}(z)$, Wärmestrom $\boldsymbol{q}(z)$ in $-\infty < z \leqq t$ vorgegeben sind. Wir setzen voraus, daß es zu jedem Wert von u und $\mathbf{F}$ einen eindeutigen Gleichgewichtszustand gibt. Dann lauten mit der begleitenden statischen Temperatur $T_{\text{st}}(t) = T_{\text{st}}[u(t), \mathbf{F}(t)]$ und dem begleitenden statischen Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}_{\text{st}}(t) = \boldsymbol{\sigma}_{\text{st}}[u(t), \mathbf{F}(t)]$ die Materialgleichungen

$$\begin{aligned}(1/T_{\text{st}} - 1/T)(t) &= F_0{}^t\{u(z); \mathbf{F}(z); \boldsymbol{q}(z)\},\\ \nabla 1/T(t) &= \mathbf{F}_1{}^t\{u(z); \mathbf{F}(z); \boldsymbol{q}(z)\}, \quad (1.1)\\ (\boldsymbol{\sigma}/T - \boldsymbol{\sigma}_{\text{st}}/T_{\text{st}})(t) &= \mathbf{F}_2{}^t\{u(z); \mathbf{F}(z); \boldsymbol{q}(z)\},\end{aligned}$$

wobei unter $F_0{}^t\{\ldots\}$, $\mathbf{F}_1{}^t\{\ldots\}$, $\mathbf{F}_2{}^t\{\ldots\}$ ein skalarwertiges, ein vektorwertiges bzw. ein tensorwertiges Funktional der Variablen $u(z)$, $\mathbf{F}(z)$, $\boldsymbol{q}(z)$ $(-\infty < z \leqq t)$ zu verstehen ist.

Die eingeführten Größen haben den Bilanzgleichungen und der fundamentalen Ungleichung zu genügen. Die letztere lautet nach Meixner [3]

$$\int_{-\infty}^{\tau} \mathrm{d}t\,\{(1/T_{\text{st}} - 1/T)\dot{u} + \mathrm{Sp}[(\boldsymbol{\sigma}/T - \boldsymbol{\sigma}_{\text{st}}/T_{\text{st}})\tfrac{1}{2}\varrho(\dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1} + \tilde{\mathbf{F}}^{-1}\dot{\tilde{\mathbf{F}}})] + 1/\varrho\,\boldsymbol{q}\cdot\nabla 1/T\} \geqq 0, \quad (1.2)$$

wobei vorausgesetzt ist, daß zur Zeit $t = -\infty$ ein ungehemmter Gleichgewichtszustand vorgelegen hat und für $t \to \infty$ ein solcher eingenommen wird, wenn in $t > \tau$ der Prozeß mit $\dot{u}(t) = 0$, $\dot{\mathbf{F}}(t) = 0$, $\boldsymbol{q}(t) = 0$ fortgesetzt wird. (Existenz der Gleichgewichtseinstellung)

Durch

$$\dot{\boldsymbol{\Lambda}} = (\dot{u}, \dot{\mathbf{F}}, \boldsymbol{q});\ \boldsymbol{\Lambda}(-\infty) = [u(-\infty), \mathbf{F}(-\infty), \boldsymbol{O}] \quad (1.3)$$

und

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Sigma}^t[\boldsymbol{\Lambda}(z)] = [&F_0{}^t\{\ldots\};\\ &1/\varrho\,\mathbf{F}_2{}^t\{\ldots\}(\tilde{F})^{-1}; 1/\varrho\,\nabla(1/T)] \quad (1.4)\end{aligned}$$

seien zwei 13-komponentige Vektoren eingeführt, womit an Stelle von (1.2) kompakter

$$\int_{-\infty}^{\tau} \mathrm{d}t\,\dot{\boldsymbol{\Lambda}}(t)\cdot\boldsymbol{\Sigma}^t[\boldsymbol{\Lambda}(z)] \geqq 0 \quad (1.5)$$

geschrieben werden kann. In der fundamentalen Ungleichung (1.5) kommt der irreversible Charakter der Vorgänge zum Ausdruck.

Wir beschränken uns nun auf Prozesse, für die die Abweichungen vom Gleichgewicht hinreichend

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Kern, Institut für Theoretische Physik, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, *D-5100 Aachen*, Templergraben 55.

klein sind. Für solche Prozesse soll die Struktur der Materialgleichungen (1.4) näher untersucht werden. Wir verlangen:

1. Die fundamentale Ungleichung (1.5) gelte für alle Prozesse $\boldsymbol{\Lambda}_0 + \alpha\,\boldsymbol{\eta}(z)$ mit $\boldsymbol{\Lambda}_0 = \text{const.}$, $\dot{\boldsymbol{\eta}}(z) \in \overline{\mathrm{C}}_2$ (Def. 1 im Anhang) und einer von $\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)$ abhängigen, hinreichend kleinen reellen Zahl α.

Die Struktur der Materialgleichungen (1.4) schränken wir durch einige Forderungen analytischer Natur ein:

2. Es existiere für jeden solcher Prozesse die Funktionalableitung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\,\boldsymbol{\Sigma}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0 + \alpha\,\boldsymbol{\eta}(z)]\big|_{\alpha=0} \equiv \boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0;\,\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)]\,. \quad (1.6)$$

Diese sei stetig bezüglich einer geeignet gewählten Norm

$$\|\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)\| \quad (\text{z. B. } \|\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)\| = [\int_{-\infty}^{t} |\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)|^2\,\mathrm{d}z]^{1/2})\,.$$

3. Für jedes $\boldsymbol{\eta}(z)$ sei

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Sigma}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0 + \alpha\,\boldsymbol{\eta}(z)] - \boldsymbol{\Sigma}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0)&\\ = \alpha\,[\boldsymbol{D}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0;\,\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)) + \boldsymbol{R}^t(\alpha;\,\boldsymbol{\Lambda}_0;\,\boldsymbol{\eta}(z))]\,,&\quad (1.7)\end{aligned}$$

wobei $\boldsymbol{R}^t(\ldots)$ gegen $\boldsymbol{D}^t(\ldots)$ bezüglich der gewählten Norm für hinreichend kleine $\|\alpha\,\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)\|$ vernachlässigbar sei.

4. Es konvergiere $\boldsymbol{R}^t[\alpha,\,\boldsymbol{\Lambda}_0;\,\boldsymbol{\eta}(z)]$ für $\alpha \to 0$ gleichmäßig in jedem endlichen t-Intervall (und damit wegen 2. gleichmäßig gegen Null).

Zusätzlich stellen wir die physikalische Forderung der Zeittranslationsinvarianz, wonach eine Verschiebung der Prozesse auf der Zeitskala die gleiche Verschiebung von $\boldsymbol{\Sigma}(t)$ zur Folge hat:

5. Es sei für alle $\boldsymbol{\Lambda}(z)$ mit $\dot{\boldsymbol{\Lambda}}(z) \in \overline{\mathrm{C}}_2$ und alle reellen σ

$$\boldsymbol{\Sigma}^t[\boldsymbol{\Lambda}(z+\sigma)] = \boldsymbol{\Sigma}^{t+\sigma}[\boldsymbol{\Lambda}(z)]\,. \quad (1.8)$$

Mit (1.5) und den Forderungen 1. bis 5. werden wir in der Lage sein (s. Anhang und Abschnitt 2.), im Falle des Gleichgewichts und im Falle kleiner Abweichungen vom Gleichgewicht die Struktur der Materialgleichungen (1.1) festzulegen. Was unter Gleichgewicht und „kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht" zu verstehen ist, wird noch genauer erläutert.

Für eine spezielle Klasse von Materialgleichungen, nämlich die vom Differentialtyp und der Komplexität 1 [1], gewinnt man aus der fundamentalen Ungleichung weitergehende Aussagen, ohne daß man sich auf Gleichgewichtsnähe beschränken muß. Für sie wird eine Verschärfung des Theorems von Keller und König [3] angegeben.

2. Folgerungen aus der fundamentalen Ungleichung

Mit den in Abschnitt 1 genannten Voraussetzungen, über deren Vorliegen allerdings nur das Experiment entscheiden kann, ergeben sich die im Anhang aus der fundamentalen Ungleichung hergeleiteten Sätze, die sich leicht deuten lassen.

Im ungehemmten thermostatischen Gleichgewicht ist $\boldsymbol{\Lambda}(z)$ konstant $(-\infty < z \leqq t)$. Damit besagt Satz 1, daß im Gleichgewicht $\boldsymbol{\Sigma}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0) = \boldsymbol{O}$ ist, und daß daher die linken Seiten von (1.1) verschwinden. D. h. es ist $T = T_{\mathrm{st}}(\boldsymbol{\Lambda}_0)$, $\nabla T = \boldsymbol{O}$, $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{st}}(\boldsymbol{\Lambda}_0)$.

Nach den Sätzen 2 und 3 und der Forderung 4. stellt die Transformation $\alpha\,\dot{\boldsymbol{\eta}}(z) \to \boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0;\,\alpha\,\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)]$ ein lineares passives System dar. Die bekannte Darstellung (A 9) liefert somit eine Approximation in Gleichgewichtsnähe des im allgemeinen nichtlinearen Funktionals $\boldsymbol{\Sigma}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0 + \alpha\,\boldsymbol{\eta}(z)]$. Unter Gleichgewichtsnähe verstehen wir, daß die Approximation für hinreichend kleine Werte von $\|\alpha\,\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)\|$ gilt.

Satz 4 endlich sagt aus, daß die in der linearen Approximation des Funktionals $\boldsymbol{\Sigma}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0 + \alpha\,\boldsymbol{\eta}(z)]$ auftretenden Matrizen $\mathbf{A}(\boldsymbol{\Lambda}_0)$, $\mathbf{B}(\boldsymbol{\Lambda}_0)$, $\mathbf{P}(\boldsymbol{\Lambda}_0,\,z)$ dann und nur dann symmetrisch sind, wenn die Kreuzdifferentitationsregeln (A 11) gelten. Diese Relationen sind Verallgemeinerungen der bekannten statischen Potentialrelationen, was zu erkennen ist, wenn man sie für den dynamischen Anteil

$$\tilde{\boldsymbol{\Sigma}}^t = \boldsymbol{\Sigma}^t - (1/T_{\mathrm{st}}[\boldsymbol{\Lambda}(t)];\,-\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{st}}/T_{\mathrm{st}}[\boldsymbol{\Lambda}(t)];\,\boldsymbol{o}) \quad (2.1)$$

formuliert

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\,\tilde{\Sigma}_k{}^t[\Lambda_1,\ldots,\Lambda_i + \alpha\,h(z),\ldots\Lambda_{13}]\Big|_{\alpha=0}&\quad (2.2)\\ = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\,\tilde{\Sigma}_i{}^t[\Lambda_1,\ldots,\Lambda_k + \alpha\,h(z),\ldots\Lambda_{13}]\Big|_{\alpha=0}&\end{aligned}$$

und speziell $h(z) = 1$ $(-\infty < z \leqq t)$ setzt. Wie betont, ist aber die Voraussetzung für die Gültigkeit von (A 11) oder (2.2) die Symmetrie der in der Darstellung des Funktionals $\boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0;\,\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)]$ auftretenden Matrizen. Nach Meixner wissen wir, daß die Symmetrie der Matrizen $\mathbf{A}(\boldsymbol{\Lambda}_0)$, $\mathbf{B}(\boldsymbol{\Lambda}_0)$ als Folge der fundamentalen Ungleichung gesichert ist, daß die Symmetrie der charakteristischen Matrix $\mathbf{P}(\boldsymbol{\Lambda}_0,\,z)$ allerdings erst durch das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität und das Schwankungsdissipationstheorem gesichert ist [4]. Es sollte hervorgehoben werden, daß die Relationen (2.2), vorausgesetzt, daß die in der linearen Entwicklung auftretenden

Matrizen symmetrisch sind, die Existenz eines verallgemeinerten Potentials (etwa die Definition einer Entropie des Nichtgleichgewichts) nicht beanspruchen.

Wir wenden uns jetzt den Materialgleichungen vom Differentialtyp und der Komplexität 1 [1] zu. Sie sind dadurch definiert, daß $\boldsymbol{\Sigma}(t)$ eine stetige Funktion $\hat{\boldsymbol{\Sigma}}$ von $\boldsymbol{\Lambda}(t)$ und $\dot{\boldsymbol{\Lambda}}(t)$ ist. Wir setzen voraus, daß die fundamentale Ungleichung

$$\int_{-\infty}^{\tau} \mathrm{d}t\, \dot{\boldsymbol{\Lambda}}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\Sigma}}[\boldsymbol{\Lambda}(t), \dot{\boldsymbol{\Lambda}}(t)] \geqq 0 \tag{2.3}$$

für alle in $-\infty < t \leqq \tau$ stetigen und stückweise stetig differenzierbaren $\boldsymbol{\Lambda}(t)$ gilt. Dann leitet man die Aussagen

$$\dot{\boldsymbol{\Lambda}}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\Sigma}}[\boldsymbol{\Lambda}(t), \dot{\boldsymbol{\Lambda}}(t)] \geqq 0; \quad \hat{\boldsymbol{\Sigma}}[\boldsymbol{\Lambda}(t), \boldsymbol{O}] = \boldsymbol{O} \tag{2.4}$$

her. (Beweis siehe [5].) Sie sind insofern eine Verschärfung des Theorems von Keller und König [3]. als $(2.4)_2$ nicht mehr als Voraussetzung benötigt wird, sondern Folge von (2.3) ist. Unter Zuhilfenahme der Bilanz für die innere Energie und der Gibbsschen Relation für die begleitende statische Entropie $s_{\mathrm{st}}(t)$ führt $(2.4)_1$ auf

$$\dot{s}_{\mathrm{st}} + 1/\varrho \operatorname{div} \boldsymbol{q}/T \geqq 0 \,. \tag{2.5}$$

Diese Ungleichung sagt aus, daß die begleitende statische Entropie für die betrachtete spezielle Klasse von Materialgleichungen eine mögliche Entropie des Nichtgleichgewichtes ist. Es wird damit das Postulat der klassischen Thermodynamik irreversibler Prozesse ohne innere Variable begründet, wonach unter anderen auch die statische Entropie als Entropie während eines Vorganges, d. h. für beliebige Abweichungen vom Gleichgewicht angesehen werden kann.

3. Anhang

Definition 1: $\overline{\mathrm{C}}_m$ ist die Klasse aller in $-\infty < t < \infty$ definierten, m mal stetig differenzierbaren Funktionen $\boldsymbol{y}(t)$ mit der zusätzlichen Eigenschaft, daß $\boldsymbol{y}(t)$ für alle positiven Werte von n

$$\lim_{t \to -\infty} \boldsymbol{y}(t)\, t^n = \boldsymbol{O} \tag{A 1}$$

erfüllt.

Satz 1: Für beliebige t und beliebige konstante Vektoren $\boldsymbol{\Lambda}_0$ ist $\boldsymbol{\Sigma}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0)$ eine Funktion $\hat{\boldsymbol{\Sigma}}$ von $\boldsymbol{\Lambda}_0$ und es gilt

$$\boldsymbol{\Sigma}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0) = \hat{\boldsymbol{\Sigma}}(\boldsymbol{\Lambda}_0) = \boldsymbol{O} \,. \tag{A 2}$$

B e w e i s : Wir setzen $\boldsymbol{\Lambda}(z) = \boldsymbol{\Lambda}_0 + \alpha\, \boldsymbol{\eta}(z)$ mit $\dot{\boldsymbol{\eta}}(z) \in \overline{\mathrm{C}}_2$ in die Ungleichung (1.5) ein und verwenden die Zerlegung

$$\boldsymbol{\Sigma}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0 + \alpha\, \boldsymbol{\eta}(z)] = \boldsymbol{\Sigma}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0) + \alpha[\boldsymbol{D}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0;\, \dot{\boldsymbol{\eta}}(z)) + \boldsymbol{R}^t(\alpha;\, \boldsymbol{\Lambda}_0;\, \boldsymbol{\eta}(z))] \,. \tag{A 3}$$

Damit erhalten wir

$$\int_{-\infty}^{\tau} \mathrm{d}t\, \alpha\, \dot{\boldsymbol{\eta}}(t) \cdot \{\boldsymbol{\Sigma}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0) + \alpha[\boldsymbol{D}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0;\, \dot{\boldsymbol{\eta}}(z)) + \boldsymbol{R}^t(\alpha;\, \boldsymbol{\Lambda}_0;\, \boldsymbol{\eta}(z))]\} \geqq 0 \,, \tag{A 4}$$

und zwar für beliebige α, $\boldsymbol{\Lambda}_0$, $\boldsymbol{\eta}(t)$. Nach Division durch $\alpha > 0$ und anschließendem Grenzübergang $\alpha \to 0$ folgt

$$\int_{-\infty}^{\tau} \mathrm{d}t\, \dot{\boldsymbol{\eta}}(t) \cdot \boldsymbol{\Sigma}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0) \geqq 0 \tag{A 5}$$

für beliebige $\boldsymbol{\eta}(t)$ mit $\dot{\boldsymbol{\eta}}(t) \in \overline{\mathrm{C}}_2$, woraus die Behauptung folgt.

Satz 2: Das Funktional $\boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0,\, \dot{\boldsymbol{\eta}}(z)]$ besitzt die Passivitätseigenschaft, d. h. es gilt für alle α, $\boldsymbol{\Lambda}_0$, $\boldsymbol{\eta}(z)$

$$\int_{-\infty}^{\tau} \mathrm{d}t\, \dot{\boldsymbol{\eta}}(t) \cdot \boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0;\, \dot{\boldsymbol{\eta}}(z)] \geqq 0 \,. \tag{A 6}$$

B e w e i s : Wir setzen (A 2) in (A 4) ein, dividieren durch $\alpha^2 > 0$ und bilden $\alpha \to 0$. Wegen der Forderung 3. aus Abschnitt 1 folgt die Behauptung unmittelbar.

Die Voraussetzung 2. sichert nach Ergebnissen der Funktionalanalysis [6] den folgenden

Satz 3: Es ist $\boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0;\, \dot{\boldsymbol{\eta}}(z)]$ bezüglich der Variablen $\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)$ ein lineares Funktional.

Satz 4: Das Funktional $\boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0;\, \dot{\boldsymbol{\eta}}(z)]$ ist zeittranslationsinvariant.

B e w e i s : Wegen (1.8) ist zunächst für beliebige $\alpha \neq 0$, $\boldsymbol{\eta}(z)$, $\boldsymbol{\Lambda}_0$ und reelle Werte σ

$$1/\alpha\, \boldsymbol{\Sigma}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0 + \alpha\, \boldsymbol{\eta}(z+\sigma)] = 1/\alpha\, \boldsymbol{\Sigma}^{t+\sigma}[\boldsymbol{\Lambda}_0 + \alpha\, \boldsymbol{\eta}(z)] \tag{A 7}$$

$$1/\alpha\, \boldsymbol{\Sigma}^t(\boldsymbol{\Lambda}_0) = 1/\alpha\, \boldsymbol{\Sigma}^{t+\sigma}(\boldsymbol{\Lambda}_0) \,. \tag{A 8}$$

Die Behauptung folgt, indem man (A 7) und (A 8) voneinander subtrahiert und den Grenzübergang $\alpha \to 0$ vornimmt.

Unter Verwendung der Sätze 2, 3, 4 gilt

Satz 5: Die Transformation $\dot{\boldsymbol{\eta}}(z) \to \boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0;\, \dot{\boldsymbol{\eta}}(z)]$ ist ein lineares passives System und besitzt daher die Darstellung [7]

$$\boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0;\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)] = \mathbf{A}(\boldsymbol{\Lambda}_0)\ddot{\boldsymbol{\eta}}(t) + \mathbf{a}(\boldsymbol{\Lambda}_0)\dot{\boldsymbol{\eta}}(t) + \int_{-\infty}^{t} \mathbf{B}(\boldsymbol{\Lambda}_0)\dot{\boldsymbol{\eta}}(z)\,dz + \int_0^\infty \mathbf{P}(\boldsymbol{\Lambda}_0,z)\,\dot{\boldsymbol{\eta}}(t-z)\,dz + \int_0^\infty [\mathbf{P}(\boldsymbol{\Lambda}_0,0)-\mathbf{P}(\boldsymbol{\Lambda}_0,z)]\,\ddot{\boldsymbol{\eta}}(t-z)\,dz. \quad (A\,9)$$

Die Matrizen $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{a}$ haben die Eigenschaften
$\mathbf{A}, \mathbf{B}$: = symmetrisch, nicht negativ definit
$\mathbf{a}$: = antisymmetrisch.

Die charakteristische Matrix $\mathbf{P}(\boldsymbol{\Lambda}_0, z)$ (sie ist im allgemeinen nicht symmetrisch) besitzt über die Spektralmatrix $\boldsymbol{\Phi}$ $(\boldsymbol{\Lambda}_0, \omega)$ die Darstellung

$$\mathbf{P}(\boldsymbol{\Lambda}_0, z) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iz\omega}\,d\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{\Lambda}_0,\omega). \quad (A\,10)$$

Für jeden Vektor $\boldsymbol{x}$ ist dabei $\tilde{\boldsymbol{x}}^* \mathbf{P}(\boldsymbol{\Lambda}_0, z)\boldsymbol{x}$ eine positiv definite Funktion und $\tilde{\boldsymbol{x}}^* \boldsymbol{\Phi}$ $(\boldsymbol{\Lambda}_0, \omega)\boldsymbol{x}$ eine reelle beschränkte, nicht abnehmende Funktion in $-\infty < \omega < \infty$, die bei $\omega = 0$ stetig ist und dort den Wert Null hat.

Satz 6: Für reelle Systeme, für die die zu der Transformation $\dot{\boldsymbol{\eta}}(z) \rightarrow \boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0; \dot{\boldsymbol{\eta}}(z)]$ gehörende Impedanzmatrix symmetrisch ist, gelten die Kreuzdifferentiationsregeln

$$\left.\frac{d}{d\alpha}\,\Sigma_k{}^t[\Lambda_1,\ldots,\Lambda_i+\alpha\,h(z),\ldots\Lambda_{13}]\right|_{\alpha=0} = \left.\frac{d}{d\alpha}\,\Sigma_i{}^t[\Lambda_1,\ldots,\Lambda_k+\alpha\,h(z),\ldots\Lambda_{13}]\right|_{\alpha=0} \quad (i,k=1,2,\ldots,13). \quad (A\,11)$$

Dabei bedeuten $\Sigma_k{}^t(\ldots)$ und $\Sigma_i{}^t(\ldots)$ die k-te bzw. i-te Komponente des Vektors $\boldsymbol{\Sigma}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0 + \alpha\,\boldsymbol{\eta}(z)]$. Für $\boldsymbol{\Lambda}_0$ ist $(\Lambda_1, \ldots \Lambda_{13})$ gesetzt, und die einzige nicht verschwindende Komponente von $\boldsymbol{\eta}(z)$ ist auf der linken Seite von (A 11) die i-te, auf der rechten Seite die k-te.

Umgekehrt folgt aus der Gültigkeit der Kreuzdifferentiationsregeln (A 11) die Symmetrie der aus $\dot{\boldsymbol{\eta}}(z) \rightarrow \boldsymbol{D}^t[\boldsymbol{\Lambda}_0; \dot{\boldsymbol{\eta}}(z)]$ gewonnenen Impedanzmatrix.

B e w e i s : Der erste Teil von Satz 6 folgt unmittelbar aus dem Darstellungstheorem (A 9) für lineare passive Systeme. Die Umkehrung folgt, indem man berücksichtigt, daß (A 11) für alle zugelassenen $h(z)$ gilt. Durch spezielle Wahl der $h(z)$ kann dann nach elementaren Rechnungen die Symmetrie der Matrix $\mathbf{P}(\boldsymbol{\Lambda}_0, z)$ und damit der Impedanzmatrix hergeleitet werden.

Der Verfasser dankt Herrn Professor Dr. J. Meixner für wertvolle Diskussionen.

[1] C. Truesdell u. W. Noll, Handbuch der Physik, Bd. III/3, herausgegeben von S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin 1965.
[2] W. Kern, G. Weiner u. J. Meixner, Beziehungen zwischen der entropiefreien, der chemischen und der rationalen Thermodynamik der Vorgänge, Westdeutscher Verlag GmbH, im Druck.
[3] J. Meixner, Z. Physik **219**, 79 [1969].
[4] J. Meixner, Macroscopic and Microscopic Reversibility, Reports on Mathematical Physics, im Druck.
[5] W. Kern, Zur Vieldeutigkeit der Nichtgleichgewichtsentropie in kontinuierlichen Medien, Aachen 1972, Dissertation.
[6] S. Großmann, Funktionalanalysis II, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (Main) 1970.
[7] J. Meixner, Arch. Rat. Mech. Anal. **17**, (4) 278 [1964].