

# Zur thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse

Autor(en): **Czaja, W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **34 (1961)**

Heft VIII

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113201>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Zur thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse

von **W. Czaja**

(Institut für angewandte Physik der Universität Basel)

(5. IX. 1961)

*Summary.* It is the aim of this paper to show that an unequivocal formulation of a thermodynamic theory of irreversible processes is possible. The conditions to be imposed on entropy and internal energy are given and discussed. It is shown that with the assumptions made, only linear equations between forces and fluxes are possible. Invariance of entropy against transformations of forces and fluxes as well as Onsager-Casimir-Relations are necessary and sufficient to determine the matrix of phenomenological coefficients. In this formulation the theory is shown to apply to a kind of general rearrangement processes. As an application, the minimum condition for the entropy production is solved using variational methods. The corresponding Euler-Lagrange-equations appear to be the initial equations specialised to the stationary case.

## 1. Einleitung

Trotz unbestreitbarer Erfolge und einer zunehmenden Zahl von Anwendungen, welche die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse aufzuweisen hat<sup>1)2)3)7)</sup>, ist an der bestehenden Theorie verschiedentlich Kritik geübt worden<sup>4)5)6)</sup>.

Es soll im folgenden versucht werden, mindestens einigen Einwänden Rechnung zu tragen und eine thermodynamische Theorie irreversibler Prozesse so zu formulieren, dass sowohl die Beziehungen dieser Theorie zur Thermodynamik des Gleichgewichts in Ordnung sind als auch das Vorgehen eindeutig ist.

Dabei müssen wir eine Einschränkung der Anwendungsmöglichkeiten in Kauf nehmen. Immerhin ist der verbleibende Anwendungsbereich der Theorie noch gross, was unsere Untersuchungen als genügend interessant erscheinen lässt.

Viele Überlegungen und Sätze können wir aus der bisherigen Theorie übernehmen (vgl. besonders MEIXNER und REIK<sup>7)</sup>).

Dem Ziel unserer Untersuchungen entsprechend lässt es sich nicht immer vermeiden, dass sich manches, was zuerst neu erscheinen mag, bei genauerer Betrachtung als bereits von anderen Autoren mitgeteilte Überlegungen mit etwas verschiedener Akzentuierung herausstellt. Wir haben uns bemüht, durch genaue Zitate die Situation zu klären.

## 2. Entropie-Erzeugung

Die Probleme im Zusammenhang mit der Existenz der thermodynamischen Grössen bei Abweichungen vom Gleichgewicht sind oft behandelt worden; wir verweisen auf MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> und die dort angegebene Literatur. Auf den Ergebnissen dieser Untersuchungen fussend, nehmen wir im folgenden an, dass sich die Entropie, innere Energie, Temperatur etc. auch bei Abweichungen vom Gleichgewicht definieren lassen.

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems\*) als Funktion der extensiven Variablen  $U$ ,  $V$ ,  $M_j$  besitzt im Gleichgewicht ein Maximum (2. Hauptsatz). Es bedeuten  $U$  = innere Energie,  $V$  = Volumen und  $M_j$  = die Massen der Komponenten  $j$ . Die Abgeschlossenheit hat zur Folge, dass  $dU = 0$  und  $dV = 0$ .

$S$  muss ferner eine homogene lineare Funktion der Variablen  $U$ ,  $V$  und  $M_j$  sein. Führt man spezifische Grössen

$$u = \frac{U}{M}, \quad s = \frac{S}{M}, \quad \frac{1}{\varrho} = \frac{V}{M}, \quad x_j = \frac{M_j}{M}, \quad \sum_j M_j = M \quad (1)$$

ein, so folgt aus

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dM_j \quad (**)$$

mit dem Eulerschen Satz über homogene Funktionen

$$s = \frac{1}{T} u + \frac{p}{T} \frac{1}{\varrho} - \sum_j \frac{\mu_j}{T} x_j, \quad (3)$$

und es gilt weiter

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} d\frac{1}{\varrho} - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dx_j. \quad (4)$$

Führt man «Dichten» anstelle der spezifischen Grössen ein,

$$s' = \varrho s, \quad u' = \varrho u, \quad \varrho_i = \varrho x_i, \quad (5)$$

\*) Abgeschlossen ist ein System dann, wenn es mit der Umgebung weder Energie noch Materie austauscht. Man vergleiche dazu E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, North Holl. Publ. Co., Amsterdam 1950, S. 26. In den dort verwendeten Bezeichnungen ist unser abgeschlossenes System durch «adiabatic changes in a closed system with rigid walls» charakterisiert. Man beachte, dass «closed system» hier im Sinne von «closed phase» (vgl. ebenda S. 16) verwendet wird, d. h. ein System mit festgehaltener Zusammensetzung.

\*\*) Es bedeutet  $p$  = Druck und  $\mu_j$  = chemisches Potential der Komponente  $j$ . Wir sehen von äusseren Kräften ab. Sie lassen sich, solange sie konservativ sind, mit den  $\mu_j$  zu neuen Potentialen zusammenfassen, vgl. z. B. das Vorgehen in 1).

so ergibt sich für die Entropieänderung aus (3) und (4)

$$d(\varrho s) = \frac{1}{T} d(\varrho u) - \sum_j \frac{\mu_j}{T} d\varrho_j, \quad (6)$$

eine (3) entsprechende Beziehung lässt sich nicht aufstellen.

Wir bezeichnen die spezifischen Variablen (1) im folgenden mit  $\xi_i$ , die Dichten (5) mit  $\zeta_i$ ; (3), (4) bzw. (6) lauten dann

$$s = s(\xi_i) = \sum_i \frac{\partial s}{\partial \xi_i} \xi_i, \quad ds = \sum_i \frac{\partial s}{\partial \xi_i} d\xi_i, \quad (7)$$

$$\varrho s = s' = s'(\zeta_i), \quad ds' = \sum_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} d\zeta_i. \quad (8)$$

Besteht das System aus  $n$  Komponenten, so ist die Zahl der  $\zeta_i$   $n + 1$  und die der  $\xi_i$   $n + 2$ , wobei die  $\xi_i$  nicht unabhängig sind, sondern  $\sum_j x_j = 1$  zu berücksichtigen ist. Die  $\zeta_i$  sind hingegen voneinander unabhängig. Wir nehmen im folgenden an, dass überzählige Variable eliminiert wurden, die  $\zeta_i$  wie die  $\xi_i$  als voneinander unabhängig zu betrachten sind.

Wir fragen nun nach der zeitlichen Änderung der gesamten Entropie  $S$  eines Systems, das weder abgeschlossen sei noch sich im Gleichgewicht befinde.  $s$  und die  $\xi_i$  bzw.  $s'$  und die  $\zeta_i$  sind im allgemeinen Funktionen des Ortes und der Zeit, d. h. Feldgrößen. Wegen

$$\frac{\partial}{\partial t} S = \frac{\partial}{\partial t} \int s dm = \frac{\partial}{\partial t} \int \varrho s dv$$

ergibt sich eine Bilanzgleichung für die Entropiedichte\*)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varrho s) + \operatorname{div} \mathbf{J}_s = \vartheta, \quad (9)$$

$dm$  bedeutet ein Massenelement.

Die zeitlichen Änderungen der Variablen  $\zeta_i$  werden durch Bilanzgleichungen der Form

$$\frac{\partial}{\partial t} \zeta_i + \operatorname{div} \mathbf{J}_i = \Gamma_i \quad (10)$$

beschrieben. Ist in (10) die «Quelldichte»  $\Gamma_i \equiv 0$ , so spricht man von einem Erhaltungssatz\*\*).

Durch (10) sind die den  $\zeta_i$  zugeordneten Quellen  $\Gamma_i$  und Ströme  $\mathbf{J}_i$  definiert, die Ströme allerdings nur bis auf einen quellenfreien Anteil  $\operatorname{rot} \mathbf{i}_i$

$$\operatorname{rot} \mathbf{J}_i = \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{i}_i. \quad (10a)$$

\*) Vgl. etwa TRUESDELL and TOUPIN<sup>5)</sup>, S. 468, MEIXNER und REIK<sup>7)</sup>, S. 419 ff.

\*\*\*) Formal liesse sich (9) als  $\frac{\partial}{\partial t} \zeta_0 + \operatorname{div} \mathbf{J}_0 = \Gamma_0$ ,  $\zeta_0 = s'$ ,  $\mathbf{J}_0 = \mathbf{J}_s$ ,  $\Gamma_0 = \vartheta$  schreiben.

Die Wirbel (10a) der Ströme  $\mathbf{J}_i$  werden durch die im nächsten Abschnitt zu behandelnden linearen Gleichungen festgelegt, sind also nicht willkürlich vorgebar. Mit andern Worten: die  $\mathbf{J}_i$  sind durch (10) und die linearen Gleichungen (14) eindeutig bestimmt.

Die Bilanzgleichungen (10) der Variablen  $\zeta_i$  sind gegeben, die Entropiebilanz (9) ist gesucht. Insbesondere sollen Entropieerzeugung und Entropiestrom durch die für die ablaufenden Prozesse charakteristischen Ströme und Quellen ausgedrückt werden. Aus (8) lässt sich die zeitliche Änderung von  $s'$  berechnen:

$$\frac{\partial s'}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \frac{\partial \zeta_i}{\partial t}. \quad (11)$$

Dieser Beziehung liegt nun aber die Voraussetzung zu Grunde, dass die Entropie auch beim Ablufen irreversibler Prozesse ein vollständiges Differential bleibt. Dabei ist die Zahl der zur Beschreibung des Zustandes notwendigen skalaren Zustandsvariablen  $\zeta_i$  stets gleich gross wie die, welche zur Beschreibung des betrachteten Systems im Zustand des gehemmten Gleichgewichts ausreicht (DAVIES<sup>4</sup>), S. 328–329).

Aus (11) ergibt sich mit (10)

$$\frac{\partial s'}{\partial t} + \operatorname{div} \left\{ \sum_i \mathbf{J}_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \right\} = \sum_i \left\{ \Gamma_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} + \mathbf{J}_i, \operatorname{grad} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \right\}. \quad (11a)$$

Durch Vergleich von (11a) mit (9) lassen sich nun Entropiestrom und Entropieerzeugung durch die Grössen  $\mathbf{J}_i$  bzw.  $\Gamma_i$  und  $\operatorname{grad} \partial s' / \partial \zeta_i$  bzw.  $\partial s' / \partial \zeta_i$  ausdrücken, wobei wir als Quellen der Entropie bzw. als Entropieerzeugung den Anteil an der zeitlichen Änderung von  $s'$  bezeichnen, der sich nicht in einen reinen  $\operatorname{div}$ -Ausdruck umformen lässt. Dies ist bei einer Integration über das Volumen des gesamten Systems der Anteil, der nicht durch einen Strom durch die Oberfläche zustande kommt und mit geeigneten Randbedingungen zum Verschwinden gebracht werden kann.

Von Interesse für unsere weiteren Untersuchungen ist die aus (11a) zu entnehmende Tatsache, dass sich  $\vartheta$  als bilineare Form in den Grössen  $\Gamma_i$  und  $\mathbf{J}_i$  einerseits und  $\partial s' / \partial \zeta_i$  und  $\operatorname{grad} \partial s' / \partial \zeta_i$  andererseits ergibt

$$\vartheta = \sum_i \left\{ \Gamma_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} + \mathbf{J}_i, \operatorname{grad} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \right\}. \quad (11b)$$

Wir wollen zunächst noch bemerken, dass Gleichung (11a), die für alles weitere von grundlegender Bedeutung ist, kovariant gegenüber Transformationen des Koordinatensystems ist. Gehen wir von einem systemfesten zu einem mit dem Schwerpunkt des betrachteten Mediums mitbewegten Koordinaten-System über (Schwerpunktgeschwindigkeit  $\mathbf{v}$ ),

so bedeutet dies gleichzeitig eine Transformation  $\zeta_i \rightarrow \xi_i$ . Durch Ausrechnen überzeugt man sich leicht, dass aus (11a) für einen mit dem Schwerpunkt mitbewegten Beobachter

$$\rho \frac{ds}{dt} + \operatorname{div} \left\{ \sum_i \mathbf{J}_i^* \frac{\partial s}{\partial \xi_i} \right\} = \sum_i \left\{ \Gamma_i \frac{\partial s}{\partial \xi_i} + \mathbf{J}_i^*, \operatorname{grad} \frac{\partial s}{\partial \xi_i} \right\}, \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}, \operatorname{grad} \quad (11c)$$

wird. Dabei ist der Wert der Entropieerzeugung  $\vartheta$  wegen (7) invariant.

In (11c) bedeutet  $\mathbf{J}_i^*$  den Strom im mitbewegten Koordinatensystem, definiert durch

$$\rho \frac{d\xi_i}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}_i^* = \Gamma_i. \quad (10b)$$

(10b) folgt aus (10) durch Umrechnung unter Berücksichtigung des Erhaltungssatzes für die gesamte Masse

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \rho \frac{d(1/\rho)}{dt} - \operatorname{div} \mathbf{v} = 0.$$

Zwischen den Strömen gilt der Zusammenhang

$$\mathbf{J}_i^* = \mathbf{J}_i - \rho \xi_i \mathbf{v}.$$

Die Gleichung (9) bzw. (11a) bestimmen die Änderungen der Entropie, und es muss daher notwendig mit ihnen die Aussage des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik, dass die Entropie eines abgeschlossenen Systems nur zunehmen kann, formuliert werden können. Zunächst untersuchen wir die Randbedingungen für ein abgeschlossenes System. Ein derartiges System tauscht mit der Umgebung weder Energie noch Materie aus (vgl. S. 894), es verschwinden somit sämtliche Ströme  $\mathbf{J}_i$  an der Oberfläche. Damit ist die Erhaltung der gesamten Masse des Systems garantiert sowie die Bedingung  $dV = 0$  bezogen auf das gesamte System erfüllt. Hingegen bleibt die innere Energie  $U$  des gesamten Systems im allgemeinen nicht konstant, auch wenn der Energiestrom an der Oberfläche verschwindet, da wir im Quellterm  $\Gamma_u$  die Umwandlungen von z. B. kinetischer Energie in innere Energie (z. B. durch Reibungseffekte) berücksichtigt haben. Man vergleiche dazu die von MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 422 sowie von DE GROOT<sup>9)</sup> S. 134 angegebenen Ausdrücke für die Quellen der inneren Energie. Um die für das Maximum von  $S$  im Gleichgewicht notwendige Bedingung konstanter innerer Energie ( $dU = 0$ ) zu erfüllen, ist daher

$$\Gamma_u = 0 \quad (12a)$$

zu verlangen. Die innere Energie aller von uns betrachteten Systeme muss also erhalten bleiben \*). Erst dann liefert die Randbedingung

$$\mathbf{J}_i /_{\text{Norm., Ofl.}} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots), \quad (12b)$$

die wir soeben für ein abgeschlossenes System formuliert haben, auch die in der gewöhnlichen Thermodynamik notwendigen Voraussetzungen für das Maximum von  $S$  im Gleichgewicht (vgl. S. 894).

Wir integrieren nun (9) über das gesamte Volumen  $G$  eines im obenstehenden Sinn abgeschlossenen Systems mit der Oberfläche  $B$ , das der Bedingung (12a) genügt. Die Rechnung ist natürlicherweise in einem systemfesten Koordinatensystem auszuführen. Man erhält, da aus (12b) mit

$$\mathbf{J}_s = \sum_i \mathbf{J}_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i}$$

folgt, dass die Normalkomponente von  $\mathbf{J}_s$  an der Oberfläche verschwindet:

$$\frac{\partial}{\partial t} S = \int_G \vartheta dv. \quad (12c)$$

Nun erst liefert (12c), wenn  $S$  nur zunehmen soll,

$$\int_G \vartheta dv \geq 0 \rightarrow \vartheta \geq 0, \quad (12d)$$

d. h. die Aussage des 2. Hauptsatzes in der Formulierung der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse.

Im Rahmen der hier betrachteten thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse können also ausschliesslich nur solche Vorgänge behandelt werden, bei denen die innere Energie erhalten bleibt. Wir wollen hier keine genaue Diskussion der physikalischen Konsequenzen von (12a) durchführen. Immerhin sei soviel bemerkt, dass die schwerwiegendste Folge von (12a) der Verzicht auf die Beschreibung sämtlicher Reibungseffekte ist. Im Gegensatz zu den Reibungseffekten liefern z. B. Diffusion, Wärmeleitung und innere Umwandlungen keinen Beitrag zu den Quellen der inneren Energie.

Die Voraussetzungen, welche zur Aufstellung der Gleichung (11) von wesentlicher Bedeutung sind, können zusammen mit der Erhaltung der inneren Energie (12b) so interpretiert werden, dass die hier dargelegte

---

\*) Man könnte hier daran denken, als Variable statt der inneren Energie die gesamte Energie einzuführen, die erhalten bleibt. Dem stehen jedoch die zur Ableitung von (11) notwendigen Voraussetzungen entgegen, die verlangen, dass die Funktion  $S$  im Gleichgewicht wie bei Abweichungen vom Gleichgewicht dieselbe ist.

Theorie in einem allgemeinen Sinn Umordnungserscheinungen beschreibt. Diese Annahmen bedeuten nämlich, dass wir die Nichtgleichgewichtszustände durch Einführen einer geeigneten Anzahl von Hemmungen zu einem gehemmten Gleichgewicht «einfrieren» können. Der tatsächliche Ablauf der Vorgänge, bis das Gleichgewicht erreicht wird, erscheint dann als Folge der Beseitigung der Hemmungen, vergleiche dazu DAVIES<sup>4</sup>), S. 329. Das thermodynamische Gleichgewicht stellt sich ein, wenn bei konstanter innerer Energie passende Umordnungen stattgefunden haben. Damit scheint uns diese Theorie in einer befriedigenden Weise charakterisiert zu sein.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass wegen der Erhaltung der inneren Energie nun gewisse Schwierigkeiten, die bei der Formulierung des Energiesatzes auftreten und die von TRUESDELL und TOUPIN<sup>5</sup>) S. 613 hervorgehoben wurden, verschwinden. Als Beispiel erwähnen wir hier die von MEIXNER stammende Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen in Metallen, wie sie in Band 5 der Vorlesung von A. SOMMERFELD wiedergegeben ist<sup>\*</sup>). Setzt man dort als Energiesatz

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + \operatorname{div} \mathbf{W} = 0,$$

so liefert jetzt die Theorie von selbst den richtigen Ausdruck für den Energiestrom  $\mathbf{W}$ . Gleichzeitig tritt dann der Peltierkoeffizient zusammen mit dem elektrochemischen Potential auf, und die durch eine Trennfläche zwischen zwei Metallen transportierte Energie wird automatisch gleich: Differenz der Peltierkoeffizienten mal elektrische Stromstärke.

### 3. Beziehungen zwischen Kräften und Strömen

Aus Gründen der bequemer Schreibweise führen wir zunächst einige Abkürzungen ein. Es ist üblich, die in der Entropieerzeugung  $\vartheta$  (11b) stehenden Größen  $\Gamma_i$  und  $\mathbf{J}_i$ , die man wegen (10) bzw. (10b) als «dynamische Parameter» bezeichnen kann, verallgemeinerte Ströme zu nennen. Die zu ihnen konjugierten «statischen Parameter»  $\partial s' / \partial \zeta_i$  bzw.  $\operatorname{grad} \partial s' / \partial \zeta_i$  nennt man verallgemeinerte Kräfte.

Man hat zwischen skalaren und vektoriellen Kräften und Strömen zu unterscheiden

$$\begin{aligned} J_i &= \Gamma_i, & X_i &= \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i}, \\ \mathbf{J}_i &= \mathbf{J}_i, & \mathbf{X}_i &= \operatorname{grad} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i}. \end{aligned} \tag{13}$$

<sup>\*</sup>) Gleiches gilt für das Vorgehen in <sup>1</sup>).

Die Entropieerzeugung  $\vartheta$  als positiv definite bilineare Form in den Kräften und Strömen wird mit (13)

$$\vartheta = \sum_i \{J_i X_i + \mathbf{J}_i, \mathbf{X}_i\}.$$

Aus der Existenz dieser bilinearen Form  $\vartheta$  in den Kräften und Strömen folgen, wie im Anhang bewiesen wird, homogen lineare Gleichungen zwischen diesen Strömen und Kräften. Diese Gleichungen liefern die notwendigen Aussagen dafür, dass beim Verschwinden der Kräfte im thermodynamischen Gleichgewicht ebenfalls alle Ströme null sind\*). Ferner spiegeln sich in diesen Gleichungen die Eigenschaften der betrachteten Materie wieder, es sind sogenannte constitutive equations, vgl. TRUESDELL and TOUPIN<sup>5)</sup> S. 700. Die Tatsache, dass nur lineare Abhängigkeiten zwischen Kräften und Strömen möglich sind, hängt mit den Bedingungen zusammen, die wir im 2. Abschnitt für die Entropie als Funktion der Zustandsvariablen bei Abweichungen vom Gleichgewicht ausgesprochen haben.

Die Zuordnung linearer Gleichungen zu einer bilinearen Form ist nun aber nicht eindeutig im Gegensatz zum umgekehrten Fall: Jedem linearen Gleichungssystem ist eindeutig eine bilineare Form zugeordnet (vgl. z. B. COURANT-HILBERT<sup>8)</sup> Bd. 1, S. 10ff.) Im restlichen Teil dieses Abschnittes befassen wir uns mit der Beseitigung dieser Willkür bei der Bestimmung der Koeffizienten-Matrix der homogenen linearen Beziehungen zwischen Strömen und Kräften. Dies geschieht in zwei Schritten. Zunächst werden wir anstreben, dass sich die Symmetrie der Koeffizienten-Matrix beim Übergang von einem zu einem zweiten gleichwertigen System von Kräften und Strömen nicht ändert. Anschliessend werden wir zeigen, wie die Symmetrieeigenschaften selbst der Koeffizientenmatrix festgelegt sind. Damit sind dann die linearen Gleichungen zwischen Kräften und Strömen eindeutig, d. h. die Koeffizienten mit ihren Vorzeichen aus Experimenten eindeutig bestimmbar.

Das der Bilinearform  $\vartheta$  zugehörige lineare Gleichungssystem, der «lineare phänomenologische Ansatz», zwischen Kräften und Strömen laute

$$J_i = \sum_k l_{ik} X_k, \quad \mathbf{J}_i = \sum_k L_{ik} \mathbf{X}_k. \quad **)$$
(14)

Dabei haben wir bereits berücksichtigt, dass in einem isotropen Medium Skalare nicht linear von Vektoren und umgekehrt abhängen können (vgl.

\*) Es sei darauf hingewiesen, dass diese Aussage aus (10) bzw. (10b) alleine nicht folgt.

\*\*\*) Wir setzen stets stillschweigend voraus, dass die Reziproken der von uns verwendeten Matrizen existieren.

MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 427, TRUESDELL und TOUPIN<sup>5)</sup> S. 644, DE GROOT<sup>9)</sup> S. 156).

Da die Zuordnung der linearen Gleichungen (14) zu  $\vartheta$  nicht eindeutig ist, sind die Beziehungen (14) mit allen aus diesen durch lineare Transformationen (mit konstanten Koeffizienten)

$$\begin{aligned} J'_l &= \sum_j a_{lj} J_j, & X'_m &= \sum_n b_{mn} X_n, \\ J_l &= \sum_j A_{lj} J_j, & X_m &= \sum_n B_{mn} X_n \end{aligned} \quad (15)$$

hervorgehenden gleichberechtigt. Aus den allgemeinen Transformationen (15) sind nun aber bestimmte «Zulässige» durch die Forderungen

1. Es muss die Entropieerzeugung invariant bleiben (MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 432).
2. Es muss die Entropie  $s'$  invariant bleiben (DAVIES<sup>4)</sup> S. 334, HOOYMAN *et al.*<sup>10)</sup>, COLEMAN und TRUESDELL<sup>6)</sup>).

auszusondern.

Während die erste Forderung trivialerweise erfüllt sein muss, ist die Notwendigkeit der zweiten nicht ganz so offensichtlich. Man erkennt jedoch sofort anhand von (10) und (10b), dass Transformationen (15) ebenfalls die  $\zeta_i$  bzw.  $\xi_i$  transformieren und damit wegen (11) die Entropie beeinflussen. Es ist daher notwendig zu verlangen, dass jede beliebige Wahl von Kräften und Strömen weder den Wert der Entropie verändert noch auf neue Variable  $\zeta_i^+$  bzw.  $\xi_i^+$  führt, in denen bei einem abgeschlossenen System mit (12b) entsprechenden Randbedingungen die Entropie im Gleichgewicht kein Maximum ist.

Man zeigt mit (11a) bzw. (11c) und (15a), dass in der Invarianzbedingung für die Entropie diejenige für die Entropieerzeugung enthalten ist. Es muss die zweite, schärfere der beiden Bedingungen erfüllt sein, d. h. die Entropie bei Transformationen (15) unverändert bleiben. Dies hat für die Koeffizienten der Transformationsbeziehungen (DAVIES<sup>4)</sup> S. 334, HOOYMAN *et al.*<sup>10)</sup>, COLEMAN und TRUESDELL<sup>6)</sup>)

$$a = \tilde{b}^{-1}, \quad A = \tilde{B}^{-1} \quad (15a)$$

zur Folge\*), wenn  $\tilde{b}^{-1}$  die reziproke der transponierten Matrix  $b$  bedeutet.

Mit der Nebenbedingung (15a) haben nun die Transformationen (15) die wichtige Eigenschaft, dass sie die Symmetrie der Koeffizientenmatrizen  $l$  und  $L$  nicht ändern (MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 434, COLEMAN und TRUESDELL<sup>6)</sup>). D. h. eine einmal vorgegebene Symmetrie der Matrizen  $l$  und  $L$  bleibt auch bei Transformationen (15) wegen (15a) erhalten.

\*) Sogenannte Meixner-Bedingung, vgl. DAVIES<sup>4)</sup> S. 334.

Um auch die restliche Willkür bei der Festlegung der linearen Gleichungen zu beseitigen, argumentieren wir wie folgt:

Mit (13) und den linearen Gleichungen (14) lässt sich die Entropieerzeugung  $\vartheta$  als quadratische Form in den Kräften schreiben. Nun ändert sich bekanntlich der Wert der quadratischen Form nicht, wenn man zu den Koeffizienten-Matrizen  $l$  und  $L$  beliebige schiefssymmetrische Anteile addiert. Transformationen, welche die Symmetrieeigenschaften der Matrizen  $l$  und  $L$  ändern, sind, wie wir gesehen haben, durch die Bedingungen (15a) ausgeschlossen. Die Symmetrieeigenschaften von  $l$  und  $L$  bleiben erhalten. Damit ist jedoch noch nichts über die Symmetrieeigenschaften selbst ausgesagt.  $l$  und  $L$  sind nur bis auf additive schiefssymmetrische Anteile bestimmt, also nicht eindeutig gegeben\*).

Diese letzte Unbestimmtheit wird nun durch die Onsager-Casimir-Beziehungen (oder entsprechende Bedingungen) beseitigt. Sie verlangen von den Matrizen  $l$  und  $L$ , dass sie je nach den Symmetrieeigenschaften bezüglich Zeitumkehr der zugehörigen Kräfte symmetrisch oder antisymmetrisch sind und antisymmetrische bzw. symmetrische Untermatrizen haben (vgl. z. B. MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 426). Nunmehr sind die linearen Gleichungen (14) eindeutig gegeben.

Es ist bemerkenswert, dass die thermodynamische Theorie irreversibler Prozesse auf Symmetrie-Aussagen von der Art der Onsager-Casimir-Beziehungen nicht verzichten kann, solange sie Anspruch auf Eindeutigkeit erhebt.

Die Gültigkeit der Onsager-Casimir-Beziehungen sehen wir unter Hinweis auf die Untersuchungen von MILLER<sup>11)</sup> als durch die Erfahrung bestätigt an. Neben den Onsager-Casimir-Beziehungen treten weitere Symmetriebedingungen auf, wie sie zum Beispiel bereits zur Aufstellung der Gleichungen (14) verwendet wurden.

COLEMAN und TRUESDELL<sup>6)</sup> heben hervor, dass für jede Wahl von Kräften und Strömen bewiesen werden müsste, dass sie «Onsagersch» ist, d. h. dass die Onsager-Casimir-Beziehungen auf die entsprechenden Koeffizienten angewendet werden können. In unserem Fall müsste der Beweis nur für die  $X_i$ ,  $\mathbf{X}_i$  und  $J_i$ ,  $\mathbf{J}_i$  geführt werden. Für alle mit (15) und (15a) daraus ableitbaren Variablen ist diese Forderung dann von selbst erfüllt. Wir wollen hier diesen Beweis nicht erbringen, vermuten jedoch, dass unsere Kräfte und Ströme (13) die Forderung von COLEMAN und TRUESDELL erfüllen.

Die in diesem Abschnitt erfolgte formale Begründung der linearen Beziehungen zwischen Kräften und Strömen steht im Gegensatz zur üblichen anschaulichen Einführung dieser linearen Zusammenhänge. Sie bedeutet jedoch nicht die allgemeine Gültigkeit derartiger linearer Be-

\*) Eine ähnliche Bemerkung findet sich bereits bei CASIMIR<sup>12)</sup> S. 347.

ziehungen. Vielmehr lassen sich andere als lineare Beziehungen zwischen Kräften und Strömen nicht sinnvoll in dieser Theorie behandeln, und daraus folgt eine Beschränkung des Anwendungsbereichs des gesamten Formalismus.

Wir weisen darauf hin, dass die soeben behandelten Fragen nichts mit der Eindeutigkeit der Definition der Ströme (Bedingung für  $\text{rot } \mathbf{J}_i$  siehe Abschnitt 2) zu tun hat. Eine derartige Bedingung wird bereits durch die Eigenschaften der Kräfte selber festgelegt und nicht erst durch die Symmetrieeigenschaften der Koeffizienten-Matrix, solange wir konstante oder vom Ort höchstens schwach abhängige Koeffizienten annehmen. In vielen Fällen sind die Kräfte Gradienten skalarer Potentiale. Aus den linearen Gleichungen (14) folgt dann bei ortsunabhängigen Koeffizienten  $\text{rot } \mathbf{J}_i = 0$ . Das Verschwinden der Wirbel von  $\mathbf{J}_i$  ist somit keine freie Bedingung mehr.

Abschliessend untersuchen wir als Beispiel für die Bedeutung der Bedingung (15a), welche für lineare Transformationen zwischen Kräften und Strömen gelten muss, die in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> verwendeten Transformationen. Durch Ausrechnen kann man zeigen, dass nur die erste Transformation in <sup>1)</sup> S. 10 von den Kräften  $-1/T \text{ grad } T, \mathbf{X}_n, \mathbf{X}_p$  auf neue Kräfte  $-1/T \text{ grad } T, 1/2 (\mathbf{X}_n + \mathbf{X}_p), 1/2 (\mathbf{X}_n - \mathbf{X}_p)$  zu der hier behandelten «erlaubten» Klasse gehört. Die beiden anderen Transformationen in <sup>1)</sup> S. 10 und S. 14 sind in unserem Sinne nicht zulässig. Obwohl sie die Entropie-Erzeugung invariant lassen, erfüllen sie nicht die Bedingung der Invarianz der Entropie. Dies hat zur Folge, dass die Symmetrie der Koeffizientenmatrix der transformierten linearen Beziehungen auf Grund thermodynamischer Prinzipien *nicht* vorausgesagt werden kann. Selbstverständlich sind die ausgeführten Transformationen als Rechenoperationen möglich, und insofern ändern die hier gemachten Feststellungen nichts an den Ergebnissen von <sup>1)</sup>. Allerdings bedarf die in <sup>1)</sup> S. 4 geäußerte Behauptung: «unter Kräften verstehen wir allgemein die einem bestimmten Problem angepassten unabhängigen Variablen» einiger Einschränkungen im Hinblick auf die Ergebnisse dieses Abschnittes.

#### 4. Stationäre Zustände

Als eine Anwendung der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse untersuchen wir im folgenden die Eigenschaften stationärer Zustände. Insbesondere werden wir uns mit dem Zusammenhang der Zustände minimaler Entropie-Erzeugung mit den stationären Zuständen eines Systems befassen.

Derartige Untersuchungen sind aus der Literatur bekannt (vgl. die Darstellung in MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 455).

Das von uns verwendete Beweisverfahren ist bereits früher von THOR A. BACK<sup>13)</sup> auf eindimensionale Diffusionsprobleme angewandt worden. Später hat BROWN<sup>14)</sup> (vgl. besonders S. 778) im Rahmen einer Thermodynamik stationärer Zustände aus dem Variationsprinzip (16) für die von ihm verwendeten Planckschen Potentiale Gleichungen in der Form von (18) erhalten. Diese Rechnungen erlangen jedoch ihre volle Tragweite erst dann, wenn der im 2. Abschnitt aufgestellte allgemeine Formalismus verwendet wird. Ferner sei erwähnt, dass GLANSDORFF<sup>15)</sup> und KIRKALDY<sup>16)</sup> ebenfalls Extremalprobleme untersucht haben, die mit dem Minimum der Entropie-Erzeugung verknüpft sind.

Wir betrachten

$$\int_G \vartheta \, dv = \text{Min.}, \quad \vartheta = \vartheta \left( \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i}, \text{grad} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \right) \quad (16)$$

als Variationsproblem. Die Integration erstreckt sich auf ein Gebiet  $G$  mit der Berandung  $B$ . Auf dem Rand  $B$  sind die Werte von  $(\partial s'/\partial \zeta_i)$  und/oder  $\text{grad}(\partial s'/\partial \zeta_i)$  vorgeschrieben. Bei dem Extremalproblem (16) werden alle im Volumen  $G$  erklärten Funktionen  $(\partial s'/\partial \zeta_i)$  – als Funktionen von  $x, y, z$  – zugelassen, welche bei gleichen Randwerten auf  $B$  das Integral zu einem Minimum machen. Da als Randbedingungen praktisch nur Vorschriften über  $(\partial s'/\partial \zeta_i)$  oder/und  $\text{grad}(\partial s'/\partial \zeta_i)$  bzw. über deren Linearkombinationen in Frage kommen, wird das Variationsproblem stets lösbar sein (vgl. dazu etwa COURANT-HILBERT<sup>8)</sup> Bd. I, S. 179).

Als für das Bestehen von (16) notwendige Bedingung muss  $\vartheta$  den Euler-Lagrangeschen Gleichungen genügen. Dazu tritt als hinreichende Bedingung für die Existenz des Minimums hinzu, dass die mit der Matrix sämtlicher 2. Ableitungen von  $\vartheta$  nach  $(\partial s'/\partial \zeta_i)$  und  $\text{grad}(\partial s'/\partial \zeta_i)$  gebildete quadratische Form positiv definit ist\*), und diese Bedingung ist wegen des 2. Hauptsatzes (12d) erfüllt. Somit machen die Lösungen der Euler-Lagrangeschen Gleichungen mit den vorgeschriebenen Randwerten das Integral tatsächlich zu einem Minimum.

Wir schreiben nun mit (11a) und (13) unter ausdrücklicher Voraussetzung der linearen Gleichungen (14) und der Onsager-Casimir-Beziehungen  $\vartheta$  als quadratische Form in den Kräften

$$\vartheta = \sum_i \sum_k \left\{ l_{ik} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_k} + L_{ik} \text{grad} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i}, \text{grad} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_k} \right\}. \quad (17)$$

Die (16) unter Berücksichtigung von (17) zugeordneten Euler-Lagrangeschen Gleichungen lauten:

\*) Für die Existenz des Minimums genügen auch noch schwächere Bedingungen, vgl. dazu COURANT-HILBERT<sup>8)</sup>, Bd. 1, S. 184 ff.

$$\operatorname{div} \left\{ \frac{\partial \vartheta}{\partial |\operatorname{grad} \partial s' / \partial \zeta_i|} \right\} - \frac{\partial \vartheta}{\partial (\partial s' / \partial \zeta_i)} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (18)$$

woraus man mit den linearen Gleichungen (14)

$$\operatorname{div} \mathbf{J}_i - I_i = 0, \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (18a)$$

erhält. Offenbar sind aber die Gleichungen (18a) die auf stationäre Verhältnisse ( $\partial/\partial t = 0$ ) spezialisierten Gleichungen (10). Damit ist bewiesen, dass die durch (16) gekennzeichneten Zustände stationär sind.

Wir fügen hier die Bemerkung an, dass das Variationsproblem auch eindeutig lösbar ist, d. h. zu vorgegebenen Randbedingungen kann sich nur ein bestimmter stationärer Zustand einstellen.

In <sup>1)</sup> waren bei der Berechnung stationärer Zustände aus dem Minimum von  $\vartheta$  zusätzliche Bedingungsgleichungen zwischen einzelnen Kräften zu berücksichtigen. Weil hier  $\partial s' / \partial \zeta_i$  und  $\operatorname{grad} \partial s' / \partial \zeta_i$  nicht als unabhängige Variable auftreten, werden derartige Bedingungen weitgehend überflüssig. Im übrigen liessen sie sich leicht berücksichtigen, man vergleiche etwa COURANT-HILBERT<sup>8)</sup> Bd. 1, S. 186 ff.

Der hier angegebene Beweis und die aus ihm folgende Aussage, dass stationäre Zustände eines Systems durch das Minimum der Entropie-Erzeugung charakterisiert sind, gilt selbstverständlich nur, solange diese stationären Zustände mit der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse beschrieben werden können.

Bereits früher hat DENBIGH<sup>17)</sup> und in neuerer Zeit KLEIN<sup>18)</sup> darauf hingewiesen, dass bei grossen Abweichungen vom Gleichgewicht stationäre Zustände nicht mit den Zuständen minimaler Entropie-Erzeugung identisch sind. Dieser Befund ist nicht überraschend, da alle uns bekannten Beweise darauf beruhen, dass die Entropieerzeugung in der Form (11b) darstellbar ist und zwischen Kräften und Strömen lineare Beziehungen (14) gelten.

Stationäre Zustände, die sich in der Nähe des Gleichgewichts befinden, sind offenbar vor beliebigen stationären Zuständen ausgezeichnet, und es ist gerade dieses Gebiet, welches der thermodynamischen Theorie der irreversiblen Prozesse zugänglich ist.

## 5. Schlussbemerkungen

Die in den vorangehenden Abschnitten dargelegte Form der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse ist durch 5 Voraussetzungen charakterisierbar:

1. Die thermodynamischen Grössen  $S$ ,  $U$ ,  $T$  etc. behalten ihren Sinn auch bei Abweichungen vom Gleichgewicht.

2. Die Entropie bleibt auch beim Ablaufen irreversibler Prozesse ein vollständiges Differential und die Zahl der zur Beschreibung des Zustandes notwendigen Zustandsvariablen ist stets gleich gross wie die, welche notwendig ist, um das System im gehemmten Gleichgewicht zu beschreiben.

3. Damit der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in der gleichen Form wie im Gleichgewichtsfall anwendbar bleibt, muss die innere Energie erhalten bleiben ( $\Gamma_u = 0$ ).

4. Die Entropiedichte ist invariant gegenüber linearen Transformationen (mit konstanten Koeffizienten) von Kräften und Strömen.

5. Es gelten Symmetrie-Bedingungen für die Matrix der phänomenologischen Koeffizienten in der Form von Onsager-Casimir-Beziehungen.

Mit diesen 5 Voraussetzungen lässt sich eine Theorie der irreversiblen Prozesse eindeutig aufbauen. Wir wollen sie wegen ihrer starken Anlehnung an die Thermodynamik der Gleichgewichtszustände «thermodynamische Theorie der irreversiblen Prozesse» nennen\*). Diese starke Bindung an die Gleichgewichte bedeutet eine Schwäche der Theorie und schränkt ihr Anwendungsgebiet erheblich ein. Mit dieser Bindung kommt dieser Theorie aber ebenfalls die Einfachheit der Thermodynamik zugute. Gerade in dieser Einfachheit liegt unseres Erachtens der Vorteil, der ihr eine Berechtigung gibt.

Wir haben am Ende des zweiten Abschnittes dargelegt, dass die dort aufgestellten Voraussetzungen – in der obenstehenden Zusammenstellung die ersten drei – dahingehend interpretiert werden können, dass wir eine Theorie verallgemeinerter Umordnungsprozesse vor uns haben. Die im Zusammenhang mit den Beziehungen zwischen Kräften und Strömen im dritten Abschnitt einzuführenden Voraussetzungen beeinflussen diese Aussage nicht.

Wir können somit die thermodynamische Theorie irreversibler Prozesse als eine Art «Fortsetzung» der Thermodynamik des Gleichgewichts in das Gebiet der Nichtgleichgewichte hinein auffassen. Dies unterstreicht, dass man nur erwarten kann, solche Vorgänge zu erfassen, die sich in der Nähe des Gleichgewichts abspielen. Trotzdem ist die Zahl von Anwendungen erstaunlich gross. Dies darf nun aber nicht als Beweis für die Allgemeingültigkeit der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse ausgelegt werden, sondern es scheint uns weit eher eine Folge davon zu sein, dass grosse Abweichungen vom Gleichgewicht seltener sind, als man vielleicht annehmen sollte.

Diese Untersuchungen wurden durch ein von Herrn Professor Dr. F. GRÜN veranstaltetes Seminar angeregt, an dem teilzunehmen ich Ge-

---

\*) Dies ist analog zu Meixners Definition der thermodynamischen Theorie der Relaxationserscheinungen, vgl. <sup>19)</sup>, S. 655.

legenheit hatte. Für die Einladung und für manche Diskussion möchte ich ihm herzlich danken. Mein Dank gilt ferner Herrn Professor Dr. E. BALDINGER für seine wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

## ANHANG

**Beweis für die lineare Beziehung (14)**

Gegeben ist

$$\vartheta = \sum_i J_i X_i, \quad (\text{A1})$$

wobei

$$J_i = J_i(X_k).$$

Offensichtlich gilt

$$J_i = \frac{\partial \vartheta}{\partial X_i} \quad (\text{A2})$$

und auch

$$X_i = \frac{\partial \vartheta}{\partial J_i}. \quad (\text{A3})$$

Mit (A2) und (A3) erhält man

$$\vartheta = \sum_i X_i \frac{\partial \vartheta}{\partial X_i} \quad (\text{A1a})$$

und

$$\vartheta = \sum_i J_i \frac{\partial \vartheta}{\partial J_i}, \quad (\text{A1b})$$

d. h.  $\vartheta$  ist sowohl homogen linear in den  $X_i$ , als auch in den  $J_i$ , was der Form (A1) entspricht. Mit (A1a) und (A1b) bildet man die Identität:

$$\sum_i X_i \frac{\partial \vartheta}{\partial X_i} \equiv \sum_i J_i \frac{\partial \vartheta}{\partial J_i}, \quad (\text{A4})$$

die wir nun z. B. für 3 Variable ausschreiben:

$$X_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial \vartheta}{\partial X_3} \equiv J_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial J_1} + J_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial J_2} + J_3 \frac{\partial \vartheta}{\partial J_3}. \quad (\text{A4a})$$

In (A4a) eliminieren wir mit Hilfe der Kettenregel die Differentialquotienten  $\partial \vartheta / \partial X_i$  durch

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial X_i} = \sum_k \frac{\partial \vartheta}{\partial J_k} \frac{\partial J_k}{\partial X_i}.$$

Man erhält

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \vartheta}{\partial J_1} \left\{ X_1 \frac{\partial J_1}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial J_1}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial J_1}{\partial X_3} - J_1 \right\} + \\ & + \frac{\partial \vartheta}{\partial J_2} \left\{ X_1 \frac{\partial J_2}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial J_2}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial J_2}{\partial X_3} - J_2 \right\} + \\ & + \frac{\partial \vartheta}{\partial J_3} \left\{ X_1 \frac{\partial J_3}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial J_3}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial J_3}{\partial X_3} - J_3 \right\} \equiv 0. \quad (\text{A5}) \end{aligned}$$

Unter der Annahme, dass die  $\partial\vartheta/\partial J_i$  voneinander unabhängig sind, was bedeutet, dass die  $X_i$  nicht voneinander abhängen, müssen in (A5) die Klammerausdrücke einzeln verschwinden, woraus folgt, dass

$$J_1 = X_1 \frac{\partial J_1}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial J_1}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial J_1}{\partial X_3}, \quad \text{etc.} \quad (\text{A6})$$

ist. Nach dem Eulerschen Satz über homogene Funktionen bedeutet (A6), dass die  $J_i$  lineare homogene Funktionen von den  $X_k$  sein müssen.

### Literatur

- 1) W. CZAJA, *Helv. Phys. Acta* **32**, 1 (1959).
- 2) H. LIFFMAN and B. DAVIDSON, *J. Appl. Phys.* **32**, 217 (1961).
- 3) K. M. VAN VLIET, *Phys. Rev.* **110**, 50 (1958).
- 4) R. O. DAVIES, *Rep. Progr. Phys.* **19**, 326 (1956).
- 5) C. TRUESDELL and R. TOUPIN, *The Classical Fieldtheories*, Handbuch d. Physik, Bd. III/1 (Springer-Verlag, Berlin 1960).
- 6) B. D. COLEMAN and C. TRUESDELL, *J. Chem. Phys.* **33**, 28 (1960).
- 7) J. MEIXNER und G. REIK, *Thermodynamik d. irrevers. Prozesse*, Handbuch d. Physik, Bd. III/2 (Springer-Verlag, Berlin 1959).
- 8) R. COURANT und D. HILBERT, *Meth. d. math. Physik* (Springer-Verlag, Berlin 1931).
- 9) S. R. DE GROOT, *Rendiconti della Scuola internazionale di Fisica, Corso X, Termodinamica dei processi irreversibili*, N. Zanichelli, Bologna (1960), S. 131.
- 10) G. I. HOOYMAN, S. R. DE GROOT and P. MAZUR, *Physica* **21**, 360 (1955).
- 11) D. G. MILLER, *Chem. Revs.* **60**, 15 (1960).
- 12) H. G. B. CASIMIR, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 343 (1945).
- 13) THOR A. BACK, *J. Phys. Chem.* **59**, 665 (1955); *J. Phys. Chem.* **60**, 1611 (1956).
- 14) W. B. BROWN, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 772 (1958).
- 15) P. GLANSDORFF, *Physica* **19**, 737, 1029 (1953).
- 16) J. S. KIRKALDY, *Can. J. Phys.* **37**, 739 (1959); **38**, 1343 (1960); **38**, 1356 (1960).
- 17) K. G. DENBIGH, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 389 (1952); sowie in: *The Thermodynamics of the Steady State*, Methuen, London (1951), Kapitel VI.
- 18) M. J. KLEIN, *Rendiconti della Scuola internazionale di Fisica, Corso X, Termodinamica dei processi irreversibili*, N. Zanichelli, Bologna (1960), S. 198.
- 19) J. MEIXNER, *Zschr. f. Naturf.* **9a**, 654 (1954).