REVUE D'ANALYSE NUMÉRIQUE ET DE THÉORIE DE L'APPROXIMATION
Tome 23, N° 1, 1994, pp. 25–45

IDENTIFIZIERUNG DES ZUSTANDSPARAMETERS FÜR VISKOELASTISCHE MATERIALIEN (II)

H. BUGGISCH, P. MAZILU and H. WEBER
(Karlsruhe)

Starting from the general stress-strain relation for a linear viscoelastic material, which is in agreement with the "principle of inertia", a new identification procedure is proposed. Instead of running one long-range relaxation experiment, following a *single* suitably specified deformation history, material characterization is done using the data of n short relaxation experiments following n different deformation histories. To interpret these data a direct non-iterative algorithm has been developed. Compared with other methods, for example, curve fitting by using Gauss' method, this direct method is numerically stable and allows a simple direct evaluation of the error due to the scattering of experimental data. The method has been applied to the determination of the relaxation times of an unsaturated polyester material.

1.5. THERMODYNAMISCHE MODELLE

Im folgenden wird ein thermodynamisches Modell entwickelt mit dem Ziel einer eindeutigen Definition der Größen :

— dissipierte Energie pro Zeiteinheit Ψ ;
— freie Energie F ;
— reversible Formänderungen $\underset{\sim}{\varepsilon}_r$;
— irreversible Formänderungen $\underset{\sim}{\varepsilon}_i$;
— reversible Arbeit L_r ;
— dissipierte Arbeit L_d.

welche mit den thermodynamischen Hauptgesetzen verträglich sein muß.

1.5.1. Thermodynamisches Modell für Boltzmann-Volterra-Materialien

Um das thermodynamische Modell zu entwickeln, beginnt man mit der Definition der mechanischen Arbeit

$$L = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}\, dt. \tag{1.44}$$

Benutzt man das konstitutive Gesetz (1.36) und die Beziehung (1.34), dann erhält man

$$L = \int_{-\infty}^{s} \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{H}\, \underset{\sim}{\dot\sigma}\, \mathrm{d}t + \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{s}\, \mathbb{C}^T \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s}\, \mathrm{d}t, \tag{1.45}$$

oder die äquivalente Gleichung

$$L = \int_{-\infty}^{\sigma(t)} \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{H}\, \mathrm{d}\underset{\sim}{\sigma} + \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{s}\, \mathbb{C}^T \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s}\, \mathrm{d}t, \tag{1.46}$$

wobei das erste Integral ein Integral im Spannungsraum bezeichnet.

Führt man die neuen Parameter $(p_1, p_2, \ldots, p_n)^T = \underset{\sim}{p}$ mit

$$\underset{\sim}{p} = \mathbb{C}^T \mathbb{H}\, \mathbb{C}\, \underset{\sim}{\dot s} + \mathbb{C}^T \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s} \tag{1.47}$$

ein, schreibt sich (1.45) mit Hilfe von

$$L = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{s}\, \mathbb{C}^T \mathbb{H}\, \mathbb{C}\, \underset{\sim}{\dot s}\, \mathrm{d}t + \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{s}\, \mathbb{C}^T \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s}\, \mathrm{d}t,$$

als

$$L = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{s}\, \underset{\sim}{p}\, \mathrm{d}t.$$

Das zeigt, daß die p_i die zu den inneren Spannungen σ_i konjugierten Deformationen sind.

Nun soll bewiesen werden, daß $\mathbb{H}$ eine symmetrische Matrix ist. Zuerst seien einige Ergebnisse bezüglich der Volterra'schen Integralgleichungssysteme wiederholt. Unter der Voraussetzung, daß die Matrix $\mathbb{C}\mathbb{C}$ nicht singulär ist (d.h. det $|(\mathbb{C}\mathbb{C})| \neq 0$) läßt sich das konstitutive Gesetz (1.36) mit (1.31) in der äquivalenten Form schreiben.

$$\underset{\sim}{\dot\varepsilon}(t) = \mathbb{H}\underset{\sim}{\dot\sigma}(t) - \mathbb{B} \int_{-\infty}^{t} e^{-\Lambda(t-\tau)}\, \mathbb{C}\underset{\sim}{\dot\sigma}(\tau)\, \mathrm{d}\tau.$$

Es ist bekannt (vgl. [2]), daß dieses System von Integralgleichungen für hinreichend glatte $\underset{\sim}{\sigma}(t)$ eine eindeutige Lösung $\underset{\sim}{\varepsilon}(t)$ besitzt, und daß diese Lösung in der Form

$$\underset{\sim}{\dot\varepsilon}(t) = \mathbb{H}\underset{\sim}{\dot\sigma}(t) + \int_{-\infty}^{t} \mathbb{R}(t-\tau)\, \underset{\sim}{\dot\sigma}(\tau)\, \mathrm{d}\tau \tag{1.48}$$

darstellbar ist. $\mathbb{R}(t)$ bezeichnet einen in t stetigen Kern.

Es sei $\underset{\sim}{\sigma}^0 : [0, t) \to R^6$ $(\underset{\sim}{\sigma}(0) = \underset{\sim}{\sigma}(\Delta t) = 0,\ \underset{\sim}{\sigma}^0(t) = 0$ für $t \notin [0, \Delta t])$ ein Spannungszyklus.
Aus (1.48) folgt

$$\max |\underset{\sim}{\dot\varepsilon}(t)| \leqslant k \max |\underset{\sim}{\dot\sigma}^0(t)|, \tag{1.49}$$

wobei

$$k = \max_{t\in[0,\Delta t]} \|\mathbb{H} + \mathbb{R}(t)\, \Delta t\|$$

ist. $\|T\|$ bezeichnet die Norm einer linearen Transformation

$$T : R^6 \to R^6.$$

Benutzt man (1.49) und (1.31), dann erhält man mit $\mathbb{L}(t)$ als Abkürzung für den Integralkern auf der rechten Seite von (1.31)

$$\begin{aligned} \max_{t\in[0,\Delta t]} |\underset{\sim}{s}^0| &\leqslant \max_{t\in[0,\Delta t[} \|\mathbb{L}(t)\|\, k\, \Delta t \max_{t\in[0,\Delta t]} |\underset{\sim}{\dot\sigma}^0(t)| = \\ &= \mathscr{K}\, \Delta t \max_{t\in[0,\Delta t]} |\underset{\sim}{\dot\sigma}^0(t)|, \end{aligned} \tag{1.50}$$

wobei

$$\mathscr{K} = \max_{t\in[0,\Delta t]} \|\mathbb{L}(t)\|\, k$$

bezeichnet.

Der Spannungspfad $\underset{\sim}{\sigma}^0(t)$; $t \in [0, \Delta t]$ werde nun in einem anderen Kreisprozeß mit höherer Geschwindigkeit zurückgelegt gemäß

$$\underset{\sim}{\sigma}^\lambda(t) = \underset{\sim}{\sigma}^0(\lambda t),\ t \leqslant \left[0, \frac{\Delta t}{\lambda}\right],\ \lambda > 1.$$

Für diesen neuen Kreisprozeß gilt mit (1.50)

$$\max_{t\in\left[0,\frac{\Delta t}{\lambda}\right]} |\underset{\sim}{s}^\lambda(t)| < \mathscr{K} \frac{\Delta t}{\lambda} \max_{t\in[0,\Delta t[} |\underset{\sim}{\dot\sigma}^0(t)| = \mathscr{K}\, \Delta t \max_{t\in[0,\Delta t[} |\underset{\sim}{\dot\sigma}^0(t)|. \tag{1.51}$$

Berechnet man (1.46) für den Zyklus $\underset{\sim}{\sigma}(t)$ und berücksichtigt (1.50), dann erhält man

$$L = \oint_{\sigma} \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{H}\, \mathrm{d}\underset{\sim}{\sigma} + 0\left(\frac{\Delta t}{\lambda}\right).$$

Gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gilt: $L > 0$. Wählt man $\dfrac{\Delta t}{\lambda}$ beliebig klein, so erhält man unmittelbar die Symmetriebeziehungen

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}^T.$$

Offenbar muß H außerdem positiv definit sein.

Als nächstes werde die pro Zeiteinheit dissipierte Energie Ψ definiert.

Die *dissipierte Energie pro Zeiteinheit* ist eine Funktion $\Psi(\underset{\sim}{s})$. Sie wird so bestimmt, daß für alle Spannungszyklen $\underset{\sim}{\sigma}(t)$, $t \in (-\infty, \infty)$, $\sigma(-\infty) = \sigma(+\infty)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\underset{\sim}{s})\, dt = \int_{-\infty}^{\infty} \underset{\sim}{\sigma}\, \underset{\sim}{\dot\varepsilon}\, dt = L \tag{1.52}$$

erfüllt ist.

Es ist einfach zu beweisen, daß (1.52) genau dann erfüllt ist, wenn

$$\Psi(\underset{\sim}{s}) = \underset{\sim}{s}\, \mathbb{C}^T \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s} \tag{1.53}$$

gilt.

Die *freie Energie F* soll für jeden Prozeß komplementär zur dissipierten Energie sein, d.h. sie wird durch die Gleichung

$$F = L - \int_{-\infty}^{t} \Psi(\underset{\sim}{s})\, dt \tag{1.54}$$

definiert.

Berücksichtigt man die Symmetrie von $\mathbb{H}$, dann folgt aus (1.54)

$$F = \frac{1}{2}\, \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{H}\, \underset{\sim}{\sigma}. \tag{1.55}$$

Folgende Definition sei eingeführt:

Die *reversiblen Verzerrungen* sind Anteile der gesamten Verzerrungen, die nur freie Energie produzieren; d.h. es gilt

$$\int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \underset{\sim}{\dot\varepsilon}_r\, dt = \frac{1}{2}\, \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{H}\, \underset{\sim}{\sigma}.$$

Die *irreversiblen Verzerrungen* sind Anteile der gesamten Verzerrungen, die nur dissipierte Energie produzieren; d.h. es gilt:

$$\int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \underset{\sim}{\dot\varepsilon}_i\, dt = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{s}\, \mathbb{C}^T \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s}\, dt = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s}\, dt.$$

Da die Bedingung $\underset{\sim}{\varepsilon}_r + \underset{\sim}{\varepsilon}_i = \underset{\sim}{\varepsilon}$ erfüllt ist, werden die reversiblen und irreversiblen Verzerrungen durch die Gleichungen

$$\underset{\sim}{\dot\varepsilon}_r = \mathbb{H}\, \underset{\sim}{\dot\sigma} + \underset{\sim}{\dot\varepsilon}^{\perp}$$
$$\underset{\sim}{\dot\varepsilon}_i = \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s} - \underset{\sim}{\dot\varepsilon}^{\perp}$$

beschrieben.

Hier bezeichnet $\dot\varepsilon^{\perp}$ einen beliebigen, zu $\underset{\sim}{\sigma}$ orthogonalen Tensor; d.h. es gilt

$$\int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \underset{\sim}{\dot\varepsilon}^{\perp}\, dt = 0.$$

Um die Eindeutigkeit der Zerlegung zu sichern, sei $\underset{\sim}{\dot\varepsilon}^{\perp} = 0$ angenommen. Dann sind die reversiblen bzw. irreversiblen Verzerrungen durch die Gleichungen

$$\underset{\sim}{\dot\varepsilon}_r = \mathbb{H}\, \underset{\sim}{\dot\sigma} \tag{1.56}$$

$$\underset{\sim}{\dot\varepsilon}_i = \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s} \tag{1.57}$$

bestimmt.

Die reversible und irreversible Arbeit sei durch

$$L_r = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \underset{\sim}{\dot\varepsilon}_r\, dt = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{H}\, \underset{\sim}{\dot\sigma}\, dt$$

$$L_i = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \underset{\sim}{\dot\varepsilon}_i\, dt = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s}\, dt$$

definiert.

Daraus kann man schließen:

Die inneren Spannungen $s_1, s_2, \ldots, s_n$ bilden ein vollständiges System von Zustandsparametern.

Bezüglich der Symmetriebeziehungen, die in jedem klassischen thermodynamischen Modell eine besondere Rolle spielen, bemerken wir, daß nur die Symmetrie von $\mathbb{H}$ aus den thermodynamischen Hauptsätzen folgt. Für die Matrix $\mathbb{B}$, die den irreversiblen Anteil des Prozesses bestimmt, folgt als Beschränkung nur, daß $\mathbb{C}^T\mathbb{B}$ positiv definit sein soll. Nur dann is die dissipierte Energie pro Zeiteinheit Ψ immer positiv (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik).

1.5.2. Das thermodynamische Modell für Kelvin-Voigt-Materialien

Wir kehren zurück zu der Formel (1.41) und (1.43). Es sei durch $\underset{\sim}{\dot\varepsilon}_z$ der Teil der inneren Verzerrungsgeschwindigkeit gegeben, der durch die Beziehung

$$\underset{\sim}{\dot\varepsilon}_z(t) = \int_{-\infty}^{t} e^{-\mathbb{A}(t-\tau)}\, \mathbb{C}\, \underset{\sim}{\sigma}(\tau)\, d\tau \tag{1.58}$$

definiert wird.

Mit (1.58) reduziert sich die Spannungs-Verzerrungs-Beziehung zu

$$\underset{\sim}{\dot\varepsilon} = \mathbb{C}\,\mathbb{M}\, \underset{\sim}{\dot\sigma} + \mathbb{C}\,\mathbb{N}\, \underset{\sim}{\sigma} + \mathbb{C}\, \underset{\sim}{\dot\varepsilon}_z. \tag{1.59}$$

Die mechanische Arbeit wird dann durch die Formel

$$\mathbb{L} = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{C}\,\mathbb{M}\, \underset{\sim}{\dot\sigma}\, dt + \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{C}\,\mathbb{N}\, \underset{\sim}{\sigma}\, dt + \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{C}\, \underset{\sim}{\dot\varepsilon}_z\, dt \tag{1.60}$$

wiedergegeben.

Aus (1.58) ergibt sich durch Differentiation

$$\ddot{\varepsilon}_z = \mathbb{C}\, \sigma - \mathbb{A}\, \dot{\varepsilon}_z. \tag{1.61}$$

Multipliziert man (1.61) mit $\mathbb{G}$, dann erhält man

$$\mathbb{G}\, \ddot{\varepsilon}_z = \mathbb{G}\, \mathbb{C}\, \sigma - \mathbb{G}\, \mathbb{A}\, \dot{\varepsilon}_z, \tag{1.62}$$

woraus folgt, daß

$$\sigma = (\mathbb{G}\, \mathbb{C})^{-1}\, \mathbb{G}\, \ddot{\varepsilon}_z + (\mathbb{G}\, \mathbb{C})^{-1}\, \mathbb{G}\, \mathbb{A}\, \dot{\varepsilon}_z. \tag{1.63}$$

Setzt man (1.63) in das letzte Integral (1.60) ein, dann erhält man für die mechanische Arbeit die Formel

$$\begin{aligned} \mathbb{L} = \int_{-\infty}^{t} \sigma\, \mathbb{G}\, M\, \dot{\sigma}\, dt + \int_{-\infty}^{t} \sigma\, \mathbb{G}\, N \sigma\, dt\, + \\ + \int_{-\infty}^{t} \ddot{\varepsilon}_z\, \mathbb{G}^T\, (\mathbb{G}\, \mathbb{C})^{-T}\, \mathbb{G} \dot{\varepsilon}_z\, dt\, + \\ + \int_{-\infty}^{t} \tilde{\dot{\varepsilon}}_z\, \mathbb{A}^T\, \mathbb{G}^T\, (\mathbb{G}\, \mathbb{C})^{-T}\, \mathbb{G} \dot{\varepsilon}_z\, dt. \end{aligned} \tag{1.64}$$

Es sei $\sigma^0 : [0, \Delta t] \to R^6$ $(\sigma(0) = \sigma^0(\Delta t) = 0,\ \sigma^0(t) = 0$ für $t \notin [0, \Delta t])$ ein Spannungszyklus. Aus (1.58) folgt

$$\max_{t \in [0, \Delta t]} |\dot{\varepsilon}_z^0(t)| \leqslant \mathscr{K}_1 \max_{t \in [0, \Delta t]} |\sigma^0(t)|\, \Delta t,$$

wobei $\mathscr{K}_1 = \max \|e^{-\mathbb{A}t}\, \mathbb{C}\|$ bezeichnet.

Aus (1.61) folgt ebenfalls

$$\max_{t \in [0, \Delta t]} |\ddot{\varepsilon}_z(t)| \leqslant \mathscr{K}_2 \max_{t \in [0, \Delta t]} |\sigma^0(t)| + 0(\Delta t).$$

Es sei, wie im vorherigen Abschnitt, der Weg in den Spannungsraum $\sigma^0(t)$, $t \in [0, \Delta t]$ mit einer höheren Geschwindigkeit zurückgelegt gemäß dem Kreisprozeß

$$\sigma^\lambda(t) = \sigma^0(\lambda t), \quad t \in \left[0, \frac{\Delta t}{\lambda}\right], \quad \lambda > 0.$$

Im Grenzfall $\lambda \to \infty$ folgt aus (1.60)

$$L = \int_{-\infty}^{t} \sigma\, \mathbb{G}\, \mathbb{M} \dot{\sigma}\, dt + 0\left(\frac{\Delta t}{\lambda}\right).$$

Da in jedem Spannungszyklus $L \geqslant 0$ sein soll, ergibt sich die Symmetrie und positive Definitheit von $\mathbb{G}\, \mathbb{M}$:

$$\mathbb{G}\, \mathbb{M} = (\mathbb{G}\, \mathbb{M})^T > 0. \tag{1.65}$$

Es sei $\sigma(t)$, $t \in (-\infty, \infty)$ ein Spannungszyklus $\sigma(-\infty) = \sigma(+\infty) = 0$. Gemäß dem zweiten Satz der Thermodynamik soll

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma\, \mathbb{G}\, \mathbb{N}\, \dot{\sigma}\, dt + \int_{-\infty}^{+\infty} \ddot{\varepsilon}_z \mathbb{G}^T (\mathbb{G}\, \mathbb{C})^{-T}\, \mathbb{G}\, \dot{\varepsilon}_z\, dt\, + \\ + \int_{+\infty}^{-\infty} \dot{\varepsilon}_z A^T \mathbb{G}^T (\mathbb{G} \mathbb{C})^{-T}\, \mathbb{G} \dot{\varepsilon}_z\, dt \geqslant 0 \end{aligned} \tag{1.66}$$

gelten.

Betrachtet man wieder Spanungszyklen der Form

$$\sigma^\lambda(t) = \begin{cases} \sigma^0(\lambda t) & t \in \left[0, \dfrac{\Delta t}{\lambda}\right] \\ 0 & t \in \left[0, \dfrac{\Delta t}{\lambda}\right] \end{cases}$$

und berücksichtigt, daß die Integrale in (1.66) die Größenordnung $0\,(1/\lambda)$, $0\,(1/\lambda^2)$ bzw. $0\,(1/\lambda^3)$ haben, dann folgt aus (1.66) die Ungleichung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sigma\, \mathbb{G}\, \mathbb{N} \dot{\sigma}\, dt \geqslant 0. \tag{1.67}$$

Aus (1.67) folgt, daß $\mathbb{G}\, \mathbb{N}$ eine positiv definite Matrix x

$$\mathbb{G}\, \mathbb{N} \geqslant 0 \tag{1.68}$$

sein soll.

Die Symmetriebeziehung (1.65) und die Tatsache, daß es sich bei (1.68) um eine positiv definite Matrix handelt, sind die einzigen Folgen, die man aus dem zweiten Satz der Thermodynamik ableiten kann. Diese Beziehungen reichen aber nicht aus, um ein thermodynamisches Modell zu entwickeln. Ein solches thermodynamische Modell wird aber möglich, wenn man folgende Symmetrie und streng positive Definitheit annimmt:

$$\mathbb{G}\, \mathbb{C} = (\mathbb{G}\, \mathbb{C})^T \quad \text{und} \quad \mathbb{A} > 0. \tag{1.69}$$

Dann können wir die dissipierte Energie pro Zeiteinheit und die freie Energie durch die folgenden Definitionen einführen:

D1: Die dissipierte Energie pro Zeiteinheit ist eine Funktion $\Psi(\sigma, \dot{\varepsilon}_z)$, so daß für alle Spannungszyklen $\sigma(t)$, $t \in (-\infty, \infty)$ mit $\sigma(t) \equiv 0$ außerhalb eines Zeitintervalls $[t_1, t_2]$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\sigma(t), \dot{\varepsilon}_z(t))\, dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma\, \dot{\varepsilon}\, dt = L \tag{1.70}$$

gilt.

D2: Die freie Energie ist eine Funktion $F(\underset{\sim}{\sigma}, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z)$, die für jeden Prozeß die komplementäre Energie zur dissipierten Energie sein soll; d.h. es gilt immer

$$F(\underset{\sim}{\sigma}, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z) = L - \int_{-\infty}^{t} \Psi(\underset{\sim}{\sigma}, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z)\, dt. \tag{1.71}$$

Aus der Definition D1 folgt

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\underset{\sim}{\sigma}, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z)\, dt &= \int_{-\infty}^{+\infty} \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{G}\, \mathbb{N}\, \dot{\underset{\sim}{\sigma}}\, dt + \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z\, \mathbb{A}^T \mathbb{G}^T (\mathbb{G}\mathbb{C})^{-T}\, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z\, dt + \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} \ddot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z \mathbb{G}^T (\mathbb{G}\,\mathbb{C})^{-T}\, \mathbb{G} \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z\, dt.\end{aligned} \tag{1.72}$$

Infolge der Symmetriebeziehung, die in (1.69) vorausgesetzt wurde, ist das letzte Integral (1.72) gleich

$$\frac{1}{2}\, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z(\infty)\, \mathbb{G}^T (\mathbb{G}\mathbb{C})^{-T}\, \mathbb{G} \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z(\infty). \tag{1.73}$$

Unter Berücksichtigung der vorausgesetzten streng positiven Definitheit von $\mathbb{A}$ folgt aus (1.61) mit $\underset{\sim}{\sigma}(t) = 0$ für $t > t_2$, daß $\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z(+\infty) = 0$ gilt. Dann folgt aus (1.72), daß

$$\Psi(\underset{\sim}{\sigma}, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z) = \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{G}\, \mathbb{N}\, \dot{\underset{\sim}{\sigma}} + \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z\, \mathbb{A}^T\, \mathbb{G}^T\, (\mathbb{G}\,\mathbb{C})^{-T}\, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z \tag{1.74}$$

gilt.

Die Definition D2 führt dann zu folgendem Ausdruck für die freie Energie

$$F(\underset{\sim}{\sigma}, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z) = \frac{1}{2}\, \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{G}\, \mathbb{M} \dot{\underset{\sim}{\sigma}} + \frac{1}{2}\, \underset{\sim}{\sigma}\, \mathbb{G}^T (\mathbb{G}\,\mathbb{C})^{-T} \mathbb{G}\, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z. \tag{1.75}$$

Die Ausdrücke (1.74) und (1.75) für die dissipierte und die freie Energie können durch stetige Fortsetzung auch auf den Fall ausgedehnt werden, daß $\mathbb{A}$ nur positiv definit ist. Dieselben Ausdrücke für Ψ und F erhält man, wenn in D1 statt der Spannungszyklen die Zyklen in $\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}_z(t)$ betrachtet werden. Solch eine Definition der dissipierten Energie verlangt eine Erweiterung der Axiome der klassischen Thermodynamik in einen Raum, in dem auch die inneren Parameter berücksichtigt werden.

1.6 DIE ONSAGERSCHEN SYMMETRIEBEZIEHUNGEN

In den vorherigen Abschnitten wurden bestimmte Symmetriebeziehungen erwähnt. So auch in Abschnitt 1.5.1, wo aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für die Boltzmann-Volterra-Materialien die Symmetrie $\mathbb{H} = \mathbb{H}^T$ bewiesen wurde. Für den Fall der viskoelastischen

Materialien vom Kelvin-Voigt Typus wurde im Abschnitt 1.5.2 aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik die Symmetrie $\mathbb{G}\,\mathbb{M} = \mathbb{G}\,\mathbb{M}^T$ bewiesen. Ohne Beweis wurde in der Formel (1.69) die Symmetriebeziehung $\mathbb{G}\,\mathbb{C} = (\mathbb{G}\,\mathbb{C})^T$ angenommen. Im folgenden werden wir wieder über ähnliche Symmetrien der Konstitutivmatrizen diskutieren. Der Rahmen unserer Überlegungen wird von der allgemeinen Onsagerschen Theorie der Symmetriebeziehungen in der irreversiblen Thermodynamik bestimmt.

Die klassische Thermodynamik der irreverziblen Prozesse, die von Onsager begründet wurde, betrachtet ein allgemeines thermodynamisches System, in dem $X_i (i = 1, 2, \ldots, n)$ unabhängige Kräfte und Y_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ die entsprechenden Flüsse sind. Die sogenannte „Entropieproduktion" wird als

$$S = \sum_{i=1}^{n} Y_i X_i \tag{1.76}$$

geschrieben. Wir setzen voraus, daß ein Fluß Y_i von allen Kräften $X_i, \ldots, X_n$ abhängt. Damit wird

$$Y_i = Y_i(X_1, \ldots, X_n) \text{ unde } 0 = Y_i(0, \ldots, 0),\ i = 1, 2, \ldots, n.$$

Bei kleinen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht also genügend kleinen Werten von X_k, ist es berechtigt, die Flüsse Y nach den Kräften X_i zu entwickeln und diese Entwicklungen nach den linearen Gliedern abzubrechen. Da das konstante Glied der Entwicklung verschwindet, ergibt sich

$$Y_i = B_{ik} X_k. \tag{1.77}$$

Die Onsagersche Konjektur ist nun die, daß für alle irreversiblen Prozesse die Symmetriebeziehungen

$$B_{ik} = B_{ki} \tag{1.78}$$

gelten. Im Rahmen der statistischen Mechanik wird bewiesen, daß diese Konjektur eine Folge der mikroskopischen Zeitreversibilität ist. Diese Symmetriebeziehungen bilden die Grundlage aller thermodynamischen Modell in der Wärmeleitung, Diffusion, Chemie, u.a. Mit ihrer Hilfe wird die Definition der dissipierenden Potentiale und die Formulierung der Variationsprinzipe (z.B. das Onsagersche Prinzip vom Minimum der dissipierten Energie) möglich. Gleichfalls fällt unter diese Reziprozitätsbedingungen auch die Bildung von vollständigen mathematischen Modellen.

Bezüglich der Onsagerschen Theorie und ihrer Anwendung schwanken die Meinungen der Wissenschaftler zwischen einer begeisterten Bewunderung und einer totalen Mißbilligung:

„Onsager reciprocial relations which are pillars of these theory . . ."

J. Gyarmaty [3]

„. . . it is difficult to present Onsagerism except as a comic relief.

C. Truesdell [4]

Außer diesen kontradiktorischen Meinungen können wir hier diejenigen experimentellen Untersuchungen erwähnen, die durchgeführt wurden, um die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen zu bestätigen oder sie zu widerlegen. Für Wärmeleitung und Diffusion wurden solche experimentellen Untersuchungen von Soret [5], Curie [6] und Voigt [7] bzw. von Dunlop & Gostig [8] durchgeführt. Eine kompetente Analyse dieser Untersuchungen wurde von Miller [9] unternommen.

Es ist bekannt, daß das Konzept der Mikroreversibilität von Onsager im Rahmen der statistischen Physik ausgearbeitet wurde. Eine phänomenologische Beschreibung der Mikroreversibilität, die an der Kontinuumsmechanik angepaßt ist, wird in [10] betrachtet. Diese phänomenologische Theorie bezieht sich auf eine Fluß-Kraft-Beziehung von der Form

$$\dot{\underset{\sim}{Y}} = \alpha \dot{\underset{\sim}{X}} + \beta(\underset{\sim}{X}), \tag{1.79}$$

wobei α eine konstante $n \times n$ — Matrix und β einen Operator der Form

$$\beta(\underset{\sim}{X}) = \mathbb{N}\underset{\sim}{X} + \int_{-\infty}^{t} \mathbb{G}\, e^{-A(t-\tau)}\, \mathbb{C}\underset{\sim}{X}(\tau)\, d\tau \tag{1.80}$$

mit $\mathbb{N}$, $\mathbb{G}$, A unde $\mathbb{C}$ ebenfalls konstanten $n \times n$-Matrizen bezeichnen.

Es wird angenommen, daß die Entropieproduktion

$$S = \sum_{i=1}^{n} X_i \dot{Y}_i = \underset{\sim}{X}\,\dot{\underset{\sim}{Y}} \tag{1.81}$$

über einen geschlossenen Prozeß integriert die Bedeutung der mechanischen Leistung hat.

Mit dieser Annahme aus dem zweiten Satz der Thermodynamik erfolgt — wie üblich — die Symmetrie $\alpha = \alpha^T$. Im folgenden werden wir eine weitere Symmetrie, nämlich $\beta = \beta^*$ begründen. Hier bezeichnet β^* die Adjungierte des Operators β.

Gemäß der in [10] entwickelten Theorie kann eine reale Prozeßführung eines Materials in der Form

$$\begin{aligned} X(t) &= \bar{\underset{\sim}{X}}(t) + \delta X \\ Y(t) &= \bar{\underset{\sim}{Y}}(t) + \delta Y \end{aligned} \tag{1.82}$$

dargestellet werden. Dabei beschreiben $\bar{\underset{\sim}{X}}(t)$, $\bar{\underset{\sim}{Y}}(t)$ den Grundprozeß gemäß (1.79) und $(\delta X, \delta Y)$ die Fluktuationen.

Die Fluktuationen können von folgenden Energie-Übertragungsarten begleitet sein:

1. einer Freisetzung der inneren Energie des Materials,
2. eine Energiegewinn aus der Umgebung.

Die Mikroreversibilität berücksichtigt nur die Fluktuationen erster Art.

Im folgenden werden diese Fluktuationen *spontane Fluktuationen* genannt.

Weiterhin wird die folgende Definition der Mikroreversibilität eingeführt.

Definition. Ein Material führt mikroreversible Prozesse genau **dann aus, wenn die von spontanen** Fluktuationen verursachten Flüsse **und die entsprechende mechanische** Arbeit reversibel bezüglich einer **Zeit-Umkehrung der Kräfte** $\delta X(t) = \delta X(-t)$ sind.

Um die Folgen solcher Mickroreversibilität festzustellen, muß man zuerst die Form der spontanen Fluktuationen $(\delta\underset{\sim}{X}, \delta\underset{\sim}{Y})$ bestimmen.

Es sei ein Grundprozeß $(\underset{\sim}{X}, \underset{\sim}{Y})$ durch die konstitutive Gleichung (1.79) beschrieben. Dieser Prozeß wird von Fluktuationen $(\delta\underset{\sim}{X}, \delta\underset{\sim}{Y})$ begleitet. Es gelten

$$\delta\underset{\sim}{X} = \underset{\sim}{X} - \bar{\underset{\sim}{X}}, \quad \delta\underset{\sim}{Y} = \underset{\sim}{Y} - \bar{\underset{\sim}{Y}},$$

wobei $\underset{\sim}{X}$ und $\underset{\sim}{Y}$ reelle Werte haben. Da nach Annahme die spontanen Fluktuationen $(\delta\underset{\sim}{X}, \delta\underset{\sim}{Y})$ eine Freisetzung der inneren Energie verursachen, folgt für alle reellen Prozesse die Ungleichung:

$$\begin{aligned} L(\underset{\sim}{X}, \underset{\sim}{Y}) &= \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{X}\,\dot{\underset{\sim}{Y}}\, dt \leqslant \int_{-\infty}^{t} (\underset{\sim}{X} - \delta\underset{\sim}{X})(\dot{\underset{\sim}{Y}} - \delta\dot{\underset{\sim}{Y}})\, dt = \\ &= L(\underset{\sim}{X} - \delta\underset{\sim}{X}, \underset{\sim}{Y} - \delta\underset{\sim}{Y}). \end{aligned}$$

Schreibt man diese Ungleichung mit Hilfe des Grundprozesses, dann erhält man

$$\begin{aligned} L(\bar{\underset{\sim}{X}}, \bar{\underset{\sim}{Y}}) &= \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\underset{\sim}{X}}\,\dot{\bar{\underset{\sim}{Y}}} dt \geqslant \int_{-\infty}^{\infty} (\bar{\underset{\sim}{X}} + \delta\underset{\sim}{X})(\dot{\bar{\underset{\sim}{Y}}} + \delta\dot{\underset{\sim}{Y}})\, dt = \\ &= L(\bar{\underset{\sim}{X}} + \delta\underset{\sim}{X}, \bar{\underset{\sim}{Y}} + \delta\underset{\sim}{Y}) \end{aligned}$$

oder äquivalent

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\delta\underset{\sim}{X}\,\dot{\bar{\underset{\sim}{Y}}} + \bar{\underset{\sim}{X}}\,\delta\dot{\underset{\sim}{Y}} + \delta\underset{\sim}{X}\,\delta\dot{\underset{\sim}{Y}})\, dt \leqslant 0. \tag{1.83}$$

Aufgrund dieser Ungleichung kann man in einem Sonderfall die Beziehung zwischen $\delta\underset{\sim}{X}$ und $\delta\underset{\sim}{Y}$ bestimmen. In diesem Fall betrachtet man Fluktuationen $\delta\underset{\sim}{X}$ und $\delta\underset{\sim}{Y}$, die so klein gewählt werden, daß sie durch eine lineare Beziehung verknüpft sind und außerhalb eines Zeitintervalls

$$[-a, a] \subset (\infty, \infty)$$

zu Null werden.

Benutzt man (1.80) in (1.83), dann erhält man

$$\int_{-\infty}^{t} \delta\underset{\sim}{Y}(\alpha\,\dot{\bar{\underset{\sim}{X}}} + \beta(\bar{\underset{\sim}{X}})) + \bar{\underset{\sim}{X}}\,\delta\dot{\underset{\sim}{Y}} + \delta\underset{\sim}{X}\,\delta\dot{\underset{\sim}{Y}}]\, dt \leqslant 0. \tag{1.84}$$

Das α symmetrisch ist, reduziert sich diese Ungleichung auf

(1.85) $$\int_{-\infty}^{\infty} [\underset{\sim}{X}(\delta \dot{\underset{\sim}{Y}} - \alpha \delta \dot{\underset{\sim}{X}}) + \delta \underset{\sim}{X}\, \beta(\dot{\underset{\sim}{X}}) + \delta \underset{\sim}{X}\, \delta \dot{\underset{\sim}{Y}}]\, dt \leqslant 0.$$

Es seien $(\delta X^\lambda,\ \delta Y^\lambda)$ schnelle spontane Fluktuationen, die mathematisch durch folgende Grenzwerte

$$\lim_{\lambda\to\infty} \delta \underset{\sim}{X}(\lambda t),\ \lim_{\lambda\to\infty} \delta \underset{\sim}{Y}(\lambda t)$$

beschrieben werden, wobei $\delta \underset{\sim}{X}(t)$, $\delta \underset{\sim}{Y}(t)$ gegebene Funktionen sind. Man kann beweisen (aus (1.79) und (1.80)), daß für diese Art von Fluktuationen die Beziehung

(1.86) $$\delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^\lambda = \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{X}}^\lambda$$

gilt

Es seien $(\delta \underset{\sim}{X}^\lambda,\ \delta \underset{\sim}{Y}^\lambda)$ sehr schnelle spontane Fluktuationen, so daß

(1.87) $$\delta \dot{Y}^\lambda \neq \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{X}}^\lambda$$

gilt. Solche Fluktuationen können alle möglichen Grundprozesse begleiten. In einem Sonderfall kann es einen Grundprozeß geben, so daß gilt.

$$\underset{\sim}{X}^\lambda = \eta(\delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^\lambda - \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{X}}^\lambda)$$

mit einer positiven Zahl η und

$$\eta > \frac{\varepsilon - \int_{-\infty}^{\infty} \delta \underset{\sim}{X}^\lambda\, \delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^\lambda\, dt}{\int_{-8}^{\infty} |\, \delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^\lambda - \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{X}}^\lambda|^2\, dt}.$$

Hierbei bezeichne ε eine kleine Zahl unabhänging von λ. Es ist offenbar, daß für diesen Grundprozeß und für die Fluktuationen $(\delta \underset{\sim}{X},\ \delta \underset{\sim}{Y})$ folgende Ungleichung gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\underset{\sim}{X}^\lambda(\delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^\lambda - \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{X}}^\lambda) + \delta \underset{\sim}{X}^\lambda\, \delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^\lambda]\, dt > \varepsilon.$$

Diese Ungleichung steht aber mit Gleichung (1.85) im Widerspruch, die für sehr schnelle Prozesse gemäß (1.80) wie folgt lauten soll:

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\underset{\sim}{X}^\lambda(\delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^\lambda - \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{X}}^\lambda) + \delta \underset{\sim}{X}^\lambda\, \delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^\lambda]\, dt + 0\left(\frac{1}{\lambda}\right) \leqslant 0.$$

Jetzt suchen wir die Beziehung zwischen $\delta \underset{\sim}{X}$ und $\delta \underset{\sim}{Y}$ für allgemeine spontane Fluktuationen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann diese Beziehung in der Form

(1.88) $$\delta \underset{\sim}{Y} = \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{X}} + \bar\beta(\delta \underset{\sim}{X})$$

angesetzt werden, wobei $\bar\beta$ einen unbekannten linearen Operator bezeichnet. Setzt man (1.88) in (1.85) ein, dann folgt unter Berücksichtigung der Symmetrie von α:

(1.89) $$\int_{-\infty}^{\infty} (\delta \underset{\sim}{X}\, \beta(\underset{\sim}{X}) + \underset{\sim}{X}\, \bar\beta(\delta \underset{\sim}{X}) + \delta \underset{\sim}{X}\, \bar\beta(\delta \underset{\sim}{X}))\, dt \leqslant 0$$

oder in äquivalenter Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\underset{\sim}{X}(\beta^* + \bar\beta)(\delta \underset{\sim}{X}) + \delta \underset{\sim}{X}\, \bar\beta\, \delta \underset{\sim}{X}]\, dt \leqslant 0,$$

wobei β^* die Adjungierte des Operators β bezeichnet.

Aufgrund dieser Ungleichung kann man die Beziehung

(1.90) $$\bar\beta = -\beta^*$$

beweisen. Die Beweisführung folgt demselben Schema wie die Beweisführung von (1.86).

Nun kann man das folgende Theorem beweisen:

Theorem. Ein Konstitutivsystem vom Typus (1.79) führt mikroreversible Prozesse in oben definiertem Sinn genau dann aus, wenn

(1.91) $$\mathbb{N} = \mathbb{N}^T,\ \mathbb{G}\,\mathbb{C} = (\mathbb{G}\,\mathbb{C})^T \text{ und } \mathbb{A} = \mathbb{A}^T$$

gilt.

Beweis. Es seien $(\delta \underset{\sim}{X},\ \delta \underset{\sim}{Y})$ spontane Fluktuationen

(1.92) $$\delta \dot{\underset{\sim}{Y}} = \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{X}} - \beta^*(\delta \underset{\sim}{X}).$$

Es sei $(\delta \underset{\sim}{X}^*,\ \delta \underset{\sim}{X}^*)$ der Prozeß, welcher durch die Zeitumkehrung

(1.93) $$\delta \underset{\sim}{X}^*(t) = \delta \underset{\sim}{X}(-t)$$

entsteht. Gemäß dem konstitutiven Gesetz (1.79) gilt

(1.94) $$\delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^* = \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{X}}^* + \beta(\delta \underset{\sim}{X}^*).$$

Berücksichtigt man (1.93), dann folgt aus (1.94)

(1.95) $$\delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^* = -\alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{X}} + \beta(\delta \underset{\sim}{X}^*).$$

Addiert man (1.92) und (1.95), dann folgt daraus der gesamte Fluß

$$\delta \underset{\sim}{Y} + \delta \underset{\sim}{Y}^* = \int_{-\infty}^{\infty} [-\beta^*(\delta \underset{\sim}{X}) + \beta(\delta \underset{\sim}{X}^*)]\, dt.$$

Multipliziert man (1.92) und $\delta \underset{\sim}{X}$ und (1.95) mit δX^* und addiert die zwei resultierenden Größen, dann folgt die gesamte Arbeit

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\delta \underset{\sim}{X}\, \delta \dot{\underset{\sim}{Y}} + \delta \underset{\sim}{X}^* \delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^*)\, dt = \int_{-\infty}^{\infty} [-\delta \underset{\sim}{X}\, \beta^*(\delta \underset{\sim}{X}) + \delta \underset{\sim}{X}^* \beta\, (\delta \underset{\sim}{X}^*)]\, dt.$$

Sind die Prozesse mikroreversibel, dann soll für jede Kraftgeschichte $\delta \underset{\sim}{X}$ gelten:

(1.96)
$$\int_{-\infty}^{\infty} [-\beta^*(\delta \underset{\sim}{X}) + \beta(\delta \underset{\sim}{X}^*)]\, dt = 0,$$

(1.97)
$$\int_{-\infty}^{\infty} [-\delta \underset{\sim}{X}\, \beta^*(\delta \underset{\sim}{X}) + \delta \underset{\sim}{X}\, \beta\, (\delta \underset{\sim}{X}^*)]\, dt = 0.$$

Die zweite Bedingung kann man auch mit Hilfe des ursprünglichen Operators β wie folgt schreiben:

(1.98)
$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta \underset{\sim}{X}\, \beta(\delta \underset{\sim}{X})\, dt = \int_{-\infty}^{\infty} \delta \underset{\sim}{X}^*\, \beta(\delta \underset{\sim}{X}^*)\, dt$$

Dies bedeutet, daß (1.97) äquivalent zu der Bedingung, daß in einem geschlossenen Kreisprozeß die mechanische Arbeit invariant ist bezüglich der Zeitumkehr $\delta \underset{\sim}{X}^*(t) = \delta \underset{\sim}{X}(-t)$.

Jetzt versuchen wir die Form des Operators β^* zu ermitteln. Wir beschränken uns auf den Unterraum der symmetrischen Kraftgeschichten

$$\underset{\sim}{X}(t) = \underset{\sim}{X}(-t).$$

Für diesen speziellen Fall kann man direkt ersehen, daß

(1.99)
$$\beta^*(X) = \mathbb{N}^T \underset{\sim}{X} + \int_{-\infty}^{t} \mathbb{C}^T e^{-\mathbb{A}^T(t-\tau)}\, \mathbb{G}^T X(\tau)\, d\tau$$

gilt.

Seien $\underset{\sim}{X}^{(1)}$ und $\underset{\sim}{X}^{(2)}$ zwei beliebige symmetrische Kraftgeschichten. Man bemerkt, daß das Integral

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \underset{\sim}{X}^2(t) \left[\int_{-\infty}^{t} \mathbb{G}\, e^{-\mathbb{A}(t-\tau)}\, \mathbb{C}\, \underset{\sim}{X}^{(1)}(\tau)\, d\tau \right] dt$$

in den folgenden äquivalenten Formen darstellbar ist:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{\tau}^{\infty} \underset{\sim}{X}^{(2)}(t)\, \mathbb{G}\, e^{-\mathbb{A}(t-\tau)}\, \mathbb{C}\, \underset{\sim}{X}^{(1)}(\tau)\, dt \right] d\tau,$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{\tau}^{\infty} \underset{\sim}{X}^{(2)}(-t)\, \mathbb{G}\, e^{-\mathbb{A}(t-\tau)}\, \mathbb{C}\, \underset{\sim}{X}^{(1)}(-\tau)\, dt \right] d\tau,$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{X}^{(2)}(\tau)\, \mathbb{G}\, e^{-\mathbb{A}(t-\tau)}\, \mathbb{C}\, \underset{\sim}{X}^{(1)}(t)\, d\tau \right] dt,$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \underset{\sim}{X}^1(t) \left[\int_{-\infty}^{t} \mathbb{C}^T e^{-\mathbb{A}^T(t-\tau)}\, \mathbb{G}^T \underset{\sim}{X}^{(2)}(\tau)\, d\tau \right] dt.$$

Man kann den oben geschriebenen Ausdruck des Operators unmittelbar aus dem Vergleich der ersten mit dem letzten Integral I ermitteln, weil man sofort bemerkt, daß

$$\underset{\sim}{X}^{(2)}\, \mathbb{N}\, \underset{\sim}{X}^{(1)} = \underset{\sim}{X}^{(1)}\, \mathbb{N}^T\, \underset{\sim}{X}^{(2)}$$

gilt.

Schreibt man (1.96) für sehr schnelle geschlossene Zyklen in $\delta \underset{\sim}{X}$, die symmetrisch in der Zeit sind $\delta \underset{\sim}{X}(-t) = \delta \underset{\sim}{X}(t)$, dann erhält man unter Verwendung der üblichen Verfahren die Symmetrie

(1.100)
$$\mathbb{N} = \mathbb{N}^T.$$

Mit (1.100) reduziert sich (1.98) zu

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta \underset{\sim}{X}(t) \left[\int_{-\infty}^{t} \mathbb{G}\, e^{-\mathbb{A}(t-\tau)}\, \mathbb{C}\, \delta \underset{\sim}{X}(\tau) \right] d\tau =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \delta \underset{\sim}{X}(-t) \left[\int_{-\infty}^{t} \mathbb{G}\, e^{-\mathbb{A}(t-\tau)}\, \delta \underset{\sim}{X}(-\tau)\, d\tau \right] dt.$$

Es ist bekannt (vgl. [11]), daß solche Funktionalgleichungen für alle geschlossenen Zyklen $\delta \underset{\sim}{X}(-\infty, \infty) \to R^n$ genau dann erfüllt sind, wenn der relaxierende Kern (in unserem Fall $\mathbb{G}\, e^{-At}\mathbb{C}$) symmetrisch ist. Die notwendige und hinreichende Bedingung für diese Symmetrie besteht in der Symmetrie der Matrizen $\mathbb{G}$, A und $\mathbb{C}$.

Das Theorem beweist die Onsagersche Symmetrie für allgemeine thermodynamische Systeme vom Typus (1.79). Der Beweis wird durchgeführt unter der Voraussetzung, daß die oben definierte Mikroreversibilität gilt. Im folgenden werden wir eine mikroskopische Begründung der Mikroreversibilität geben.

1.7 MIKROSKOPISCHE BEGRÜNDUNG DER MIKROREVERSIBILITÄT

Zunächst hat der Begriff von Mikroreversibilität eine historische Bedeutung. Dieser Begriff ist zuerst von Onsager [12] im Rahmen der statistischen Physik eingeführt worden. Seine Ausdehung auf die Kontinuumphysik erfordert die Formulierung gewisser Postulate. Die einzigen Restriktionen, denen solche Postulate unterworfen sind, besagen daß sie Aussagen über das Verhalten bei Zeitumkehr machen sollen, und daß sie als Folge eine gewisse Symmetrie des konstitutiven Gesetzes implizieren. Das setzt eine gewisse Subjektivität voraus, die jede Theorie der Mikroreversibilität als fragwürdig erscheinen läßt. Alle Versuche, die Mikroreversibilität mit den fundamentalen Grundsätzen der Mechanik und Thermodynamik zu verbinden, sind bisher gescheitert. Erfolglos waren auch die Versuche, die existierenden fundamentalen Sätze mit einem neuen Postulat zu vervollständigen. Hier schlagen wir eine alternative Richtung vor, die auf einer Lockerung des dritten Satzes der Newtonschen Mechanik basiert. Diese Änderung stammt aus den kritischen Überlegungen der Prinzipien der Mechanik, die auf Dühring [13], Mach [14] und, Hertz [15] zurückgehen.

In seinem Buch „Die Prinzipien der Mechanik" bemerkte Hertz daß das Newtonsche Actio-Reactio-Prinzip eine unendliche Ausbreitungsgeschwindigkeit impliziert. Obwohl er die Richtigkeit dieser Voraussetzung anzweifelte, wurde unserer Kenntnis nach kein Versuch unternommen, das dritte Gesetz der Mechanik in Einklang mit dem Prinzip einer endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit zu bringen. Es wird statt dessen stillschweigend angenommen, daß durch die seit Hertz neu entwickelten Gebiete der Physik seine Kritik hinfällig wurde. Falls man unter diesen neuen Gebieten der Physik die Einsteinsche Gravitations-Theorie oder die Quanten-Mechanik versteht, kann man sofort feststellen, daß sowohl das Actio-Reactio-Prinzip als auch die Hertzsche Kritik bei diesen Theorien kaum beachtet werden. Tatsächlich aber ist das Actio-Reactio-Prinzip, als drittes Gesetz der Mechanik, von dem Trägheitsprinzip nicht zu trennen. Eine Wirkung-Gegenwirkung-Beziehung mit endlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit muß sich mit dem Trägheitsprinzip in Einklang befinden. Bis vor kurzem fehlte aber ein geeignetes mathematisches Instrument vollständig, welches allgemeine Kausal-Beziehungen aus der Sicht des Trägheitsprinzips charakterisieren konnte.

Das zweite Newtonsche Gesetz der Dynamik ist tatsächlich mit dem Trägheitsprinzip in Einklang. Man hatte aber nicht untersucht, wie die Beschleunigung-Kraft-Beziehung aus dem Trägheitsprinzip abzuleiten ist und ob diese Beziehung die einzige ist, die mit dem Trägheitsprinzip vereinbar ist.

Um eine Antwort auf diese Frage geben zu können, braucht man eine geeignete Theorie, mit deren Hilfe man die Trägheit beschreiben kann. Diese Theorie wurde in [16—18] und [10] entwickelt. Das grundlegende Ergebnis dieser Theorie wird in einem Theorem konkretisiert, welches die allgemeine Form der linearen und stetigen Funktionale angibt, die mit dem Trägheitsprinzip vereinbar sind. Mit Hilfe dieses Theorems kann man auch das Problem von Hertz lösen und die Wirkung-Gegenwirkung-Gleichungen für endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit ableiten (vgl. [19, 20]).

Im folgenden benutzen wir nur eine indirekte Folge dieser Gleichungen. Es handelt sich um die folgende, gelockerte Form des dritten Newtonschen Satzes:

Bei der Wirkung zweier Körper aufeinander, sind die Mittelwerte über ein bestimmtes Zeitintervall gleich und von entgegengesetzter Richtung.

Bezeichnet man mit $\underset{\sim}{A}(t)$ die Wirkung und mit $\underset{\sim}{R}(t)$ die Gegenwirkung zweier Körper, dann muß nach dem klassischen Satz von Newton gelten:

$$\underset{\sim}{A}(t) + \underset{\sim}{R}(t) = 0. \tag{1.101}$$

Gemäß der gelockerten Form des dritten Gesetzes gibt es ein Δt, so daß

$$\frac{1}{\Delta t}\int_{t-t/2}^{t+\Delta t/2} \underset{\sim}{A}(t)\,dt + \frac{1}{\Delta t}\int_{t-\Delta t/2}^{t-\Delta t/2} \underset{\sim}{R}(t)\,dt = 0 \tag{1.102}$$

gilt. Es ist offenbar, daß die Erfüllung der Gleichung (1.101) die Erfüllung von (1.102) impliziert. Wird umgekehrt (1.101) erfüllt, dann gilt (1.101) bis auf Glieder von der Ordnung

$$0\left(\max\left(\left|\frac{d\underset{\sim}{A}}{dt},\right|\right),\left(\left|\frac{d\underset{\sim}{R}}{dt}\right)\Delta t\right).$$

Gemäß der praktischen Erfahrung, für alle makroskopischen Prozesse ist diese Größenordnung vernachlässigbar. Dadurch wird mit einer guten Annäherung (1.101) anwendbar. Auf mikroskopischem Niveau ist diese Vernachlässigung nicht mehr zu halten. Die Änderungen der Wirkung oder der Gegenwirkung können so schnell geschehen, daß der eines Produkte

$$\left|\frac{d\underset{\sim}{A}}{dt}\right|\Delta t \text{ oder } \left|\frac{d\underset{\sim}{R}}{dt}\right|\Delta t$$

nicht mehr vernachlässigbar ist. Im folgenden werden wir die Auswirkung der gelockerten Form des dritten Gesetzes im Zusammenhang mit spontanen Fluktuationen untersuchen.

Es sei ΔV ein Volumenelement des untersuchten Materials. Es sei $\delta\underset{\sim}{X}$ die spontanen Fluktuationen der Kraft. Jede Komponente der $\delta\underset{\sim}{X}$ ist die Komponente einer Kraft (pro Flächeneinheit), die von ΔV nach außen wirkt. Et sei $\delta\underset{\sim}{A}$ der n-dimensionale Vektor, der mit diesen Kräften gebildet wird und $\delta\underset{\sim}{R}$ die Gegenwirkung, die von außen auf ΔV einwirkt.

Aus (1.102) folgt

$$\frac{1}{\Delta t}\int_{t-\Delta t/2}^{t+\Delta t/2} \delta\underset{\sim}{A}\,dt = \frac{1}{\Delta t}\int_{t-\Delta t/2}^{t+\Delta t/2} \delta\underset{\sim}{R}\,dt,$$

$\delta \underset{\sim}{Y}$, $\delta \underset{\sim}{Y}^*$ seien die den inneren Spannungen $\delta \underset{\sim}{A}$, $\delta \underset{\sim}{R}$ entsprechenden inneren Verzerrungen. Gemäß den konstitutiven Gesetzen (1.88) und (1.90) bzw. (1.80) gilt dann

$$\delta \underset{\sim}{Y} = \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{A}} - \beta^*(\delta \underset{\sim}{A}) \tag{1.103}$$

$$\delta \underset{\sim}{Y}^* = \alpha\, \delta \dot{\underset{\sim}{R}} + \beta\,(\delta \underset{\sim}{R}). \tag{1.104}$$

Nun existieren die folgenden zwei Möglichkeiten :

a) Durch die Reaktion haben sich die Flüsse $\delta \underset{\sim}{Y}$ und $\delta \underset{\sim}{Y}^*$ gegenseitig auf;

b) es gibt spontane Fluktuationen derart, daß die Flüsse $\delta \underset{\sim}{Y}$, $\delta \underset{\sim}{Y}^*$ sich nicht aufheben.

Im ersten Fall beschreiben die spontanen Fluktuationen Oszillationen neben dem Grundprozeß. Im zweiten Fall verursachen die spontanen Fluktuationen innere irreversible Verzerrungen, die durch Akkumulierung zu großen Abweichungen vom Grundprozeß führen können. Das entspricht dann einer Destabilisierung des Grundprozesses. Ist das Material während spontaner Fluktuationen immer stabil, dann muß die Gleichung

$$\delta \underset{\sim}{Y} + \delta \underset{\sim}{Y}^* = 0$$

erfüllt sein.

Aus (1.103) und (1.104) folgt dann

$$\delta \underset{\sim}{Y} + \delta \underset{\sim}{Y}^* = \int_{-\infty}^{\infty} (\delta \dot{\underset{\sim}{Y}} + \delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^*)\, dt = - \int_{-\infty}^{\infty} \beta^*(\delta \underset{\sim}{A})\, dt + \int_{-\infty}^{\infty} \beta(\delta \underset{\sim}{R})\, dt = 0. \tag{1.105}$$

Aus (1.102) erhält man :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta \dot{\underset{\sim}{Y}}\, dt = \int_{-\infty}^{\infty} \delta \dot{\underset{\sim}{Y}}^*\, dt,$$

die zusammen mit (1.105) auf die Symmetriebeziehungen (1.96) führt. Ähnlich kann man auch (1.97) begründen.

Bemerkenswert ist, daß die Möglichkeit der Zeitumkehrung $\delta \underset{\sim}{X}(t) = \delta \underset{\sim}{X}(-t)$ einen Sonderfall darstellt, bei dem das abgeschwächte Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung gilt.

Damit kann man schließen :

*Die **Onsagersche Forderung** nach Symmetrie bei Zeitumkehr stellt einen **mathematischen Kunstkniff** dar, die mit dem abgeschwächten Prinzip der **Wirkung — Gegenwirkung verträglich** ist.*

Es seien die Boltzmann-Volterra Materialien mit inneren Spannungen (1.31) als Kräfte und mit den inneren Verzerrungen (1.47) als Flüsse. Schreibt man (1.47) in der Form (1.79) mit $\alpha = \mathbb{G}^T \mathbb{H}\, \mathbb{G}$ und $\beta(\underset{\sim}{s}) =$

$= \mathbb{G}^T \mathbb{B}\, \underset{\sim}{s}$, dann folgen aufgrund der Mikroreversibilität die folgenden Symmetriebeziehungen :

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}^T \text{ und } \mathbb{G}^T \mathbb{B} = (\mathbb{G}^T \mathbb{B})^T.$$

Um die Theorie der Onsagerschen Mikroreversibilität bei den Materialien vom Kelvin-Voigt Typus anzuwenden, soll man zuerst entsprechende innere Spannungen $\underset{\sim}{s}$ und Verzerrungen $\underset{\sim}{p}$ definieren. Genau wie für die Boltzmann-Volterra Materialien sollen $\underset{\sim}{s}$ und $\underset{\sim}{p}$ die folgenden Bedingungen erfüllen :

1. $\underset{\sim}{\sigma}$ hängt linear von $\underset{\sim}{s}$ *ab*;
2. $\underset{\sim}{s}$ und $\underset{\sim}{p}$ sind durch eine Beziehung vom Typus (1.79) verbunden, die in $\underset{\sim}{s}$ und $\underset{\sim}{p}$ ein inertiales Konstitutivsystem bilden;
3. $\underset{\sim}{s}$ und $\underset{\sim}{p}$ sind konjugiert, d.h. für die mechanische Arbeit gilt :

$$L = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \dot{\underset{\sim}{s}}\, dt = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{s}\, \dot{\underset{\sim}{p}}\, dt.$$

Es sei $\underset{\sim}{p} = \mathbb{G}^T \underset{\sim}{\varepsilon}$ und $\underset{\sim}{s}$ so bestimmt, daß

$$\dot{\underset{\sim}{p}} = \mathbb{G}^T \mathbb{G}\, \mathbb{M}\, \mathbb{G} \dot{\underset{\sim}{s}} + \mathbb{G}^T \mathbb{G}\, \mathbb{N}\, \mathbb{G} \underset{\sim}{s} + \mathbb{G}^T \mathbb{G} \int_{-\infty}^{t} e^{-\mathbb{A}(t-\tau)}\, \mathbb{C}\, \mathbb{G} \underset{\sim}{s}(\tau)\, d\tau \tag{1.106}$$

gilt. Es ist unmittelbar einsichtig, daß (1.106) ein inertiales Konstitutivsystem in $\underset{\sim}{s}$ und $\underset{\sim}{p}$ bildet. Vergleicht man (1.106) und (1.43), dann folgt daß

$$\underset{\sim}{\sigma} = \mathbb{G}\, \underset{\sim}{s} \tag{1.107}$$

gelten muß. Setzt man (1.107) in den Ausdruck der mechanischen Arbeit ein, dann erhält man

$$L = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{\sigma}\, \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}\, dt = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{s}\, \mathbb{G}^T \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}\, dt = \int_{-\infty}^{t} \underset{\sim}{s}\, \dot{\underset{\sim}{p}}\, dt,$$

demzufolge $\underset{\sim}{s}$ und $\underset{\sim}{p}$ konjugiert sind.

Mit

$$\alpha = \mathbb{G}^T \mathbb{G}\, \mathbb{M}\, \mathbb{G}$$

und

$$\beta(\underset{\sim}{s}) = \mathbb{G}^T \mathbb{G}\, \mathbb{N}\, \mathbb{G} \underset{\sim}{s} + \mathbb{G}^T \mathbb{G} \int_{-\infty}^{t} e^{-\mathbb{A}(t-\tau)}\, \mathbb{C}\, \mathbb{G}\, \underset{\sim}{s}\, d\tau$$

sind alle Bedingungen der Theorie der Mikroreversibilität erfüllt. Die Onsagerschen Symmetriebeziehungen, die in diesem Fall impliziert sind, lauten :

$$\mathbb{G}\,\mathbb{M} = (\mathbb{G}\,\mathbb{M})^T,\ \mathbb{G}\,\mathbb{N} = (\mathbb{G}\,\mathbb{N})^T,$$

$$\mathbb{G}\,\mathbb{C} = (\mathbb{G}\,\mathbb{C})^T \text{ und } \mathbb{A} = \mathbb{A}^T.$$

Die Symmetrie der Matrix A, die für Boltzmann-Volterra sowie für Kelvin-Voigt Materialien gilt, erlaubt uns, A in der Form

$$\mathbb{A} = \mathbb{Q}\,\mathbb{D}\,\mathbb{Q}^T$$

zu schreiben, wobei $\mathbb{Q}$ eine orthogonale $n \times n$ — Matrix und $\mathbb{D}$ eine diagonale Matrix bezeichnen.

Die Identität

$$e^{-\mathbb{A}t} = e^{-\mathbb{Q}\mathbb{D}\mathbb{Q}^T t} = \mathbb{Q}\, e^{-\mathbb{D}^T \mathbb{Q}^T}$$

erlaubt uns, die Spannungs-Verzerrungs-Beziehungen in der folgenden Form zu schreiben:

1. Boltzmann-Volterra-Materialien

$$\underset{\sim}{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^{t} e^{-\mathbb{D}(t-\tau)}\ \mathbb{C}\,\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau\,;$$

2. Kelvin-Voigt-Materialien

$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}(t) = \mathbb{M}\dot{\underset{\sim}{\sigma}} + \mathbb{N}\underset{\sim}{\sigma} + \int_{-\infty}^{t} \mathbb{G}\, e^{-\mathbb{D}(t-\tau)}\ \mathbb{C}\,\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau\,;$$

mit $\mathbb{D}$ als diagonalen Matrizen.

LITERATURVERZEICHNIS

2. W. Pogorzelski, *Integral equations and their applications*, Vol. 1, Oxford, Pergamon, Warsaw, OWN, 1966.
3. I. Gyarmaty, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — — New York, 1970.
4. C. Truesdell, *Rational Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1969.
5. Ch. Soret, *De la conductibilité calorifique dans les cristaux*. J. Phys. (Paris) **2** (1983) 241—259.
6. P. Curie, *A propos des éléments de cristallographie physique de M. Ch. Soret*, Arch. Soc. Phys. Hist., Nat. Genève **29** (1893) 237—254.
7. W. Voigt, *Fragen der Kristallphysik* I. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **3** (1903) 87—89.
8. P. J. Dunlop, L. J. Gostings, *Interacting flows in liquid diffusion*. J. Amer. Chem. Soc. **77** (1955) 5238—5249.
9. D. G. Miller, *Thermodynamics of irreversible processes, the experimental verification of the Onsager reciprocal relations*, Chem. Rev. **60** (1960) 15—37.
10. P. Mazilu, *Die Onsager'schen Reziprozitätsbeziehungen in der Thermodynamik der Boltzmann-Volterra-Materialien*, ZAMM **65** (1985) 3, 137—139.
11. W. A. Day, *The Thermodynamics of Simple Materials with Fading Memory*, Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1972.
12. L. Onsager, *Reciprocal relations in irreversible processes*. Phys. Rev., II. Ser. **37** (1931), **38** (1931).
13. E. Dühring, *Kritische Geschichte der Prinzipien der Mechanik*, Berlin, 1873.

14. E. Mach, *Die Mechanik in ihrer Entwicklung*. F. A. Brockhaus, Leipzig, 1897.
15. H. Hertz, *Die Prinzipien der Mechanik*, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 1963.
16. P. Mazilu, *Sur la loi constitutive de Boltzmann-Volterra*, C. R. Acad. Sci. Paris Ser. I (1973) 951—952.
17. P. Mazilu, *On the constitutive law of Boltzmann-Volterra*, Rev. Roum. Math. Pures Appl. **18** (1973) 1067—1069.
18. P. Mazilu, *The equation of heat conduction*. Rev. Roum. Math. Pures Appl. **23** (1978) 419—435.
19. P. Mazilu, *Über den Zusammenhang zwischen den jüngsten geophysischen Messungen der Gravitationskonstante und den Experimenten von Brush and Eötvös*. Ing. — Archiv **5** (1987) 287—296.
20. P. Mazilu, *Actio-Reactio mit endlicher Wellengeschwindigkeit, abgeleitet aus dem Trägheitsprinzip*. Acta Mechanica **79** (1989) 233—257.

Eingegangen am 1. April 1991

Institut für Mechanische Verfahrenstechnik
und Mechanik der Universität Karlsruhe (TH)
D—7500 Karlsruhe, Germany