

Theorie der elektrochemischen Grenzfläche

vorgelegt von
Dipl.-Math.
Clemens Guhlke
geb. in Luckenwalde

von der Fakultät V – Verkehrs- und Maschinensysteme
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Utz von Wagner

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Dreyer

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang H. Müller

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Arnulf Latz

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 7. November 2014

Berlin 2015

Zusammenfassung

Die relevanten Prozesse in vielen elektrochemischen Anwendungen finden auf der Grenzfläche zwischen einem Ionen- und einem Elektronenleiter und den angrenzenden Randschichten statt. Für das Verständnis der hier ablaufenden Prozesse ist deren mathematische Beschreibung von zentraler Bedeutung. Hierfür sind physikalisch und mathematisch konsistente Modelle notwendig.

In dieser Arbeit wird ein thermodynamisch konsistentes Modell einer elektrochemischen Grenzfläche auf der Grundlage der Thermo- und Elektrodynamik beschrieben. Es wird hier ein allgemeines Modell entwickelt, welches auf Volumen- und Flächenbilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie und den Maxwell-Gleichungen für das elektromagnetische Feld basiert. Auf den Flächen von zunächst beliebiger Geometrie kann es sowohl normalen als auch tangentialen Massen-, Impuls- und Energietransport geben. Die Bilanzgleichungen werden durch Materialgleichungen für eine chemisch reagierende Mischung aus neutralen und elektrisch geladenen Komponenten ergänzt. Weitere Eigenschaften wie Diffusion, Wärmeleitung, Viskosität, Elastizität, Polarisierung und Magnetisierung werden erfasst. Die Materialgleichungen erfüllen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und das Prinzip der Materiellen Objektivität. Die Materialgleichungen finden sich teilweise in der Literatur wieder. Es gibt aber auch Verbesserungen, beispielsweise durch Verwendung von nichtlinearen Ansätzen für die chemischen Reaktionsraten oder bei der Abhängigkeit der Flächenmassenflüsse von der elektrischen Feldstärke. In der elektrochemischen Literatur allerdings sind viele der hier entwickelten Materialgleichungen unbekannt.

Eine Analyse des resultierenden Systems partieller Differentialgleichungen zeigt eine für elektrochemische Prozesse charakteristische Besonderheit auf. Es gibt mehrere Kleinheitsparameter im System, was bei der asymptotischen Analyse des Differentialgleichungssystems ausgenutzt wird, um vereinfachte Modelle aus dem thermodynamisch konsistenten Modell abzuleiten.

Ein Kleinheitsparameter kontrolliert den Einfluss der magnetischen Flussdichte. Die aus der Asymptotik resultierenden Gleichungen zeigen, dass die magnetische Flussdichte aus allen Materialgleichungen herausfällt und die übrigen thermodynamischen und elektromagnetischen Felder unabhängig von der Flussdichte bestimmt werden können. In Folge reduzieren sich die Gleichungen für die elektrische Feldstärke auf die Poisson-Gleichung. Damit zeigt die Asymptotik, dass die in der Elektrochemie übliche Verwendung der Poisson-Gleichung in vielen Fällen gerechtfertigt ist.

Ein weiterer Kleinheitsparameter erzeugt sehr dünne Randschichten auf beiden Seiten der elektrochemischen Grenzfläche. Hier treten starke Gradienten der Ionendichten und der Dichte des Lösungsmittels auf. Außerdem kommt es in den Randschichten zu extremen Druckänderungen, die durch die Impulsbilanz berücksichtigt werden. Im restlichen Volumen dagegen, d.h. im Volumen ohne Randschichten, sind die Verhältnisse meistens besonders einfach. Dies mag der Grund sein, dass die elektrochemische Literatur die Impulsbilanz, den Druck und das Lösungsmittel ignoriert.

Die Asymptotik liefert im Volumen ohne Randschichten ein reduziertes Modell mit teilweise besonders einfachen Gleichungen. Die asymptotischen Gleichungen in

den dünnen Randschichten werden mit den ursprünglichen Flächengleichungen zu neuen Flächengleichungen kombiniert, und es entsteht ein neues Modell, welches die Randschichten nicht mehr explizit auflöst. Im Kontext dieses Modells wird erstmalig gezeigt, dass die Lippmann-Gleichung und die Butler-Volmer-Gleichung aus den Gleichungen der modernen Thermodynamik abgeleitet werden können und somit eine thermodynamische Basis besitzen. Besonders die Butler-Volmer-Gleichung besitzt in der Elektrochemie eine fundamentale Bedeutung, denn sie beschreibt den Zusammenhang zwischen elektrischem Strom und dem Potentialsprung über die Grenzfläche. Für die Materialkoeffizienten der Butler-Volmer-Gleichung liefert die Asymptotik explizite Darstellungen und zeigt dass diese Koeffizienten nicht unabhängig von den anderen Materialgleichungen gewählt werden können. Dies wird in der elektrochemischen Literatur häufig nicht beachtet, wodurch inkonsistente Modelle entstehen.

Beispielhaft wird die Theorie angewendet auf eine Metallelektrode in Kontakt mit einem Flüssigelektrolyt. Es wird gezeigt, dass erst der neue Zugang dieser Arbeit die bekannten Defizite des klassischen Poisson-Boltzmann-Modells zur Berechnung der Ionenverteilung in der Elektrolyt-Randschicht beseitigt. Weiter wird gezeigt, dass das wichtige elektrochemische Phänomen der Solvatisierung in einfacher und konsistenter Weise im Elektrolyt-Modell berücksichtigt wird. Im Besonderen zeigt das Elektrolyt-Modell, dass die Impulsbilanz und die Druckabhängigkeit der Materialgleichungen eine große Rolle spielen und in der elektrochemischen Modellierung nicht ignoriert werden dürfen.

Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Wolfgang Dreyer für die Betreuung meiner Doktorarbeit. Er nahm sich stets Zeit, um offene Fragen und Probleme zu diskutieren. Sein Wissen zur Thermodynamik und darüber hinaus, sind für mich von unschätzbarem Wert. Ohne die Zeit, die er mir gab, um mich in die Thematik einzuarbeiten, wäre es mir nicht möglich gewesen, diese Arbeit zu schreiben. Darüber hinaus möchte ich ihm danken für die mehrmalige Durchsicht meiner Arbeit, den vielen wertvollen Hinweisen, den hilfreichen Korrekturen und den vielen (auch mal lauten) Diskussionen.

Prof. Dr. Wolfgang. H. Müller und Prof. Dr. Arnulf Latz möchte ich für die Übernahme der Begutachtung meiner Doktorarbeit danken.

Mein Dank gilt auch meinen Arbeitskollegen am WIAS für das Interesse an meiner Arbeit und den damit verbundenen vielen nützlichen Diskussionen.

Besonders möchte ich meinen Freunden und meiner Familie für den Rückhalt und das große Interesse an der Fertigstellung meiner Doktorarbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Bilanzgleichungen	5
2.1. Bilanzgleichungen für Volumina	5
2.1.1. Kartesische Koordinaten	5
2.1.2. Definition reguläres Volumen	6
2.1.3. Globale Bilanzgleichungen für reguläre Volumina	6
2.1.4. Lokale Bilanzgleichungen für reguläre Volumina	7
2.1.5. Bilanzgleichungen – Masse, Impuls, Energie	7
2.1.6. Partialmassenbilanzen	9
2.1.7. Deformation, baryzentrische Geschwindigkeit und Deformationsgradient	10
2.2. Bilanzgleichungen für Flächen	12
2.2.1. Krummlinige Koordinaten, Metrik, Krümmungstensor, Kovariante Ableitungen	13
2.2.2. Definition singuläre Fläche	14
2.2.3. Globale Bilanzgleichungen für singuläre Flächen	15
2.2.4. Lokale Bilanzgleichungen für singuläre Flächen	17
2.2.5. Flächenbilanzgleichungen – Masse, Impuls, Energie	17
2.2.6. Partialmassenbilanzen	19
2.2.7. Flächendeformation, baryzentrische Flächengeschwindigkeit	20
2.3. Transformationseigenschaften der thermodynamischen Felder	21
3. Elektrodynamik	25
3.1. Elektrodynamik in regulären Punkten	25
3.1.1. Bilanzgleichung der elektrischen Ladung	25
3.1.2. Bilanzgleichung des magnetischen Flusses	26
3.1.3. Maxwell-Lorentz-Äther-Relation	27
3.1.4. Kopplung der Gleichungen von Materie und Elektrodynamik	27
3.1.5. Alternative Formulierung der Maxwell-Gleichungen	30
3.1.6. Elektrisches Potential und Vektorpotential	31
3.2. Elektrodynamik auf singulären Flächen	31
3.2.1. Bilanzgleichung der elektrischen Ladung	32
3.2.2. Bilanzgleichung des magnetischen Flusses	32
3.2.3. Kopplung der Flächengleichungen von Materie und Elektrodynamik	34

3.3.	Transformationseigenschaften der elektromagnetischen Felder	37
4.	Zusammenfassung – Gleichungen Thermo- und Elektrodynamik	43
4.1.	Lokale Gleichungen im regulären Volumen	45
4.2.	Lokale Gleichungen auf singulären Flächen	46
4.3.	Physikalische Einheiten und Parität	47
5.	Materialgleichungen	49
5.1.	Prinzip der Materiellen Objektivität	50
5.2.	Entropie-Prinzip für reguläre Volumina	51
5.3.	Auswertung des Entropie-Prinzips für reguläre Volumina	53
5.3.1.	Bestimmung der Entropieproduktion	53
5.3.2.	Wahl der Materialgleichungen	55
5.4.	Diskussion und Anmerkungen	62
5.4.1.	Die Onsager-Casimirschen Reziprozitätsbeziehungen	62
5.4.2.	Anmerkung zu den phänomenologischen Koeffizienten	63
5.4.3.	Äquipräsenz-Prinzip	64
5.4.4.	Freie Energiedichte und Wärmeleitungsgleichung	64
5.4.5.	Druck und Gibbs-Duhem-Gleichung	65
5.4.6.	Materialgleichungen in der Literatur	65
5.5.	Entropie-Prinzip für singuläre Flächen	69
5.6.	Auswertung des Entropie-Prinzips für singuläre Flächen	70
5.6.1.	Bestimmung der Entropieproduktion	70
5.6.2.	Wahl der Materialgleichungen	72
5.7.	Diskussion und Anmerkungen	75
5.7.1.	Eigenschaft der Temperatur und der chemischen Potentiale im Gleichgewicht	75
5.7.2.	Elektromotorische Intensität der Fläche und die Materialgleichungen der Massenflüsse	76
5.7.3.	Oberflächenspannung und Gibbs-Duhem-Gleichung	76
5.7.4.	Slip-Randbedingungen	77
5.7.5.	Anmerkung zu den phänomenologischen Koeffizienten	77
5.7.6.	Freie Energiedichte und Wärmeleitungsgleichung	78
5.7.7.	Materialgleichungen in der Literatur	79
6.	Zusammenfassung – Materialgleichungen	85
6.1.	Materialgleichungen in regulären Punkten	85
6.2.	Materialgleichungen in singulären Punkten	87
7.	Elektrochemische Doppelschicht	91
7.1.	Allgemeine Modellannahmen	92
7.2.	Diskussion Modellannahmen	93
7.2.1.	Lokale Elektroneutralität	94
7.2.2.	Isothermer Prozess	95

7.3.	Skalierung	96
7.3.1.	Dimensionlose Modellgleichungen – Volumen	96
7.3.2.	Dimensionlose Modellgleichungen – Fläche	98
7.3.3.	Anmerkungen zur Skalierung	100
7.4.	Quasi-statisches Modell	100
7.4.1.	Anmerkungen zum quasi-statischen Modell	102
7.4.2.	Volumen- und Flächengleichungen des quasi-statischen Modells	104
7.5.	Isothermes Modell	107
7.6.	Reduziertes thermodynamisches Modell	109
7.6.1.	Methode der formalen Asymptotik	111
7.6.2.	Reduziertes Modell für Volumen und Fläche	117
7.6.3.	Modell für die Randschicht	118
7.6.4.	Anmerkungen zum reduzierten Modell	119
7.7.	Butler-Volmer-Gleichung	120
7.7.1.	Modellannahmen zur Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung	122
7.7.2.	Herleitung Nernst-Gleichung	122
7.7.3.	Herleitung Butler-Volmer-Gleichung	124
7.7.4.	Anmerkungen zur Butler-Volmer-Gleichung	126
7.8.	Elektrische Ladung und Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht	127
7.8.1.	Definition – elektrische Ladung der Doppelschicht	129
7.8.2.	Definition – Kapazität der Doppelschicht	130
7.9.	Lippmann-Gleichung	130
7.9.1.	Anmerkungen zur Beziehung zwischen Kapazität und Lippmann-Gleichung	132
8.	Modellierung von Elektrolyten und Metallelektroden	133
8.1.	Freie Energiedichte – Elektrolyt	134
8.2.	Freie Energiedichte – Metallelektrode	138
8.3.	Eigenschaften des Elektrolyt-Modells	139
8.3.1.	Chemische Potentiale und Druck	140
8.3.2.	Nernst-Planck-Fluss	141
8.3.3.	Poisson-Boltzmann-Gleichung	144
8.3.4.	Solvatisierung	149
8.3.5.	Elektrische Ladung der Elektrolyt-Randschicht	151
8.4.	Eigenschaften des Metallelektroden-Modells	152
8.4.1.	Chemische Potentiale und Druck	153
8.4.2.	Ohm'sches Gesetz	154
8.4.3.	Randschicht im Metall	155
8.4.4.	Elektrische Ladung der Elektroden-Randschicht	158
8.5.	Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht zwischen Elektrolyt und Metallelektrode	158
8.5.1.	Die elektrochemische Doppelschicht im Gleichgewicht	159
8.5.2.	Elektronentransferreaktion	161

9. Schlussbemerkung	165
A. Anhang Kapitel Bilanzgleichungen/Elektrodynamik	167
A.1. Ergänzung Tensoralgebra/ Krummlinige Koordinaten	167
A.2. Theoreme	168
A.2.1. Divergenzsatz	168
A.2.2. Klassischer Integralsatz von Stokes	168
A.2.3. Transporttheorem Volumen	169
A.2.4. Transporttheorem Fläche	170
A.2.5. Divergenztheorem Fläche	170
A.2.6. Transporttheorem Vektorfeld Fläche	171
A.3. Umformungen	172
A.3.1. Formale Lösung Flächenbilanz	172
A.3.2. Umformung Flächenzufuhr – Impuls und Energie	173
A.3.3. Umformung Zufuhr – innere Energie	174
B. Anhang Kapitel Materialgleichungen	175
B.1. Symmetrieeigenschaft der Entropiedichte	175
B.2. Symmetrieeigenschaft der Flächenentropiedichte	176
B.3. Ansatz nicht-lineare Schließung	176
B.4. Alternative Darstellung der Maxwell-Gleichungen	177
B.5. Folgerung aus den Maxwell-Gleichungen	177
Literaturverzeichnis	178

1. Einleitung

Der Aufschwung der Elektrochemie begann vor mehr als 120 Jahren durch die Elektrifizierung der Industriestaaten. Wichtige Prozesse und Verfahren der Elektrochemie sind unter anderem die Gewinnung von Reinstoffen durch Elektrolyse, die Beschichtung von Oberflächen durch Galvanisierung, die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie mittels Brennstoffzellen und die Speicherung von elektrischer Energie in Batterien. Die entscheidenden Vorgänge in diesen Beispielen finden auf der Grenzfläche zwischen einem Ionen- und einem Elektronenleiter und in den angrenzenden Randschichten statt.

In diesem Umfeld stoßen experimentelle Untersuchungen oft an ihre Grenzen. Zur Erlangung eines detaillierten Bildes der Grenzflächenprozesse ist deshalb die mathematische Modellierung von großem Nutzen.

Bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts gibt es mathematische Modellierungen von elektrochemischen Systemen. Die Modelle waren aber meistens auf konkrete Anwendungen zugeschnitten, und vor allem wurde nicht zwischen universellen Prinzipien und materialabhängigen Beziehungen unterschieden. Eine Verallgemeinerung oder Übertragung auf andere elektrochemische Systeme ist deshalb mit großen Schwierigkeiten verbunden. Erst in den 1940er Jahren und danach entwickelte sich die moderne Thermodynamik, die zwischen universellen und materialabhängigen Beziehungen unterscheidet. In der Elektrochemie aber wurde diese Entwicklung der Thermodynamik kaum beachtet. Viele mathematische Modelle zur Beschreibung von elektrochemischen Prozessen basieren auch heute noch auf Konstrukten, die zur Zeit der Jahrhundertwende vom 19. zum 20. Jahrhundert formuliert worden sind [61, 12].

Moderne Anwendungen der Elektrochemie betreffen neuartige Brennstoffzellen und Lithium-Ionen-Batterien. Diese Systeme zeichnen sich durch eine hohe Komplexität im Aufbau und durch Verwendung neuartiger Materialien aus. Deshalb sind die hier auftretenden Prozesse teilweise noch unverstanden, und es verwundert nicht, dass die mathematische Beschreibung von Brennstoffzellen und Lithium-Ionen-Batterien mittels der klassischen Modelle der Elektrochemie oftmals nur unzureichende Ergebnisse liefert.

Aktuelle Arbeiten der elektrochemischen Literatur zur Modellierung von elektrochemischen Systemen weisen häufig folgende Fakten auf: i) Der Erhalt des Impulses wird nicht berücksichtigt. ii) Die Beschreibung der elektromagnetischen Felder erfolgt mittels der Elektrostatik. iii) Die Modellierung der Grenzflächen und der angrenzenden Randschichten wird kontrovers diskutiert. iv) Meistens gibt es keine saubere Trennung zwischen universellen und materialabhängigen Beziehungen.

Das Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Formulierung und Analyse eines allgemeinen Modells, welches auf Volumen- und Flächenbilanzgleichungen für Masse, Impuls

und Energie und auf den Maxwell-Gleichungen für das elektromagnetische Feld basiert. Insbesondere soll eine chemisch reagierende Mischung mit neutralen und elektrisch geladenen Komponenten beschrieben werden. Es werden weitere Phänomene wie Diffusion, Wärmeleitung, Viskosität, Elastizität, Polarisierung und Magnetisierung berücksichtigt. Die Flächengleichungen beschreiben für beliebige Flächengeometrien Massen-, Impuls- und Energietransport sowohl in normaler als auch in tangentialer Richtung.

Die Materialgleichungen für Fläche und Volumen genügen dem Prinzip der materiellen Objektivität und dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Es werden lineare und nicht-lineare Materialansätze aufgestellt und diskutiert.

Die in den Gleichungen auftretenden Modellparameter führen zu stark unterschiedlichen Raum- und Zeitskalen. Die asymptotische Analysis liefert das mathematische Werkzeug um diese Skalen zu analysieren und reduzierte Modelle abzuleiten. In diesem Zusammenhang werden Voraussetzungen abgeleitet, unter denen die bekannten Gleichungen der Elektrochemie gelten. Hierzu gehören die Poisson-Gleichung, die Butler-Volmer-Gleichung, die Lippmann-Gleichung und natürlich die Gleichungen des Nernst-Planck-Modells.

Materialmodelle für eine Metallelektrode und einen flüssigen Elektrolyten werden explizit angegeben. Diese Modelle werden dann genutzt zur Berechnung der Ladungsverteilung in den Randschichten einer Metall-Elektrolyt-Grenzfläche. Die resultierende Ladungsverteilung in der Elektrolyt-Randschicht wird verglichen mit der entsprechenden Verteilung gemäß dem Poisson-Boltzmann-Modell. Insbesondere wird im Rahmen der neuen Modelle die wichtige Rolle der Impulsbilanz zur Bestimmung des lokalen Drucks in den Randschichten ausführlich beschrieben.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zunächst werden im zweiten Kapitel die lokalen Volumen- und Flächenbilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie der Materie aus globalen Bilanzgleichungen hergeleitet.

Das dritte Kapitel führt die Maxwell-Gleichungen für Volumina und Flächen ein und stellt die Kopplung zu den entsprechenden Materiegleichungen her.

Eine Zusammenfassung der Bilanzgleichungen, der Maxwell-Gleichungen und der bisher verwendeten Größen erfolgt im vierten Kapitel.

Im fünften Kapitel werden Materialgleichungen für Volumina und Flächen konstruiert. Die Materialgleichungen erfüllen das Prinzip der materiellen Objektivität und sind konsistent zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Die Wahl der Materialgleichungen erfolgt durch lineare und nicht-lineare Ansätze. Onsager-Symmetrien werden auf entropieneutrale Kreuzeffekte zwischen den verschiedenen Dissipationsmechanismen zurückgeführt. Schließlich findet ein Vergleich mit der Literatur statt.

Eine Zusammenfassung aller Materialgleichungen befindet sich im sechsten Kapitel.

Im siebten Kapitel wird die Methode der asymptotischen Analysis erläutert, und es werden die unterschiedlichen Raum- und Zeitskalen in den Gleichungen untersucht. Hierzu wird eine relevante Skalierung der Gleichungen eingeführt. Es folgen die dimensionslosen Gleichungen des thermodynamisch konsistenten Modells, auf welches dann die Methode der asymptotischen Analysis angewendet wird. Das Resultat sind vereinfachte Modelle, die mit den klassischen Gleichungen der Elektrochemie vergli-

chen werden. Dieser Vergleich liefert die Voraussetzungen unter denen die klassischen elektrochemischen Gleichungen aus dem thermodynamisch konsistenten Modell folgen.

Das achte Kapitel beinhaltet die Modellierung und Simulation einer Metallelektrode und eines Flüssigelektrolyten. Die Materialgleichungen für die Massenflüsse werden mit der Literatur verglichen, und es wird der Einfluss von Impulsbilanz und Druck auf die Ionendichte in der Elektrolyt-Randschicht diskutiert.

2. Bilanzgleichungen

In diesem Kapitel werden ausgehend von globalen Bilanzgleichungen die mathematischen Grundlagen zur Bestimmung der thermodynamischen Felder Masse, Impuls und Energie eines materiellen Körpers $\mathcal{K}$ geschaffen.

Bilanzgleichungen geben an, wie sich additive Größen in einem Volumen oder auf einer Fläche aufgrund äußerer oder innerer Prozesse zeitlich ändern. Bilanzgleichungen können unabhängig vom physikalischen Kontext formuliert werden. Dies ermöglicht die Formulierung einer allgemeinen Volumen- und Flächenbilanz für eine beliebige additive Größe. Im Anschluss werden die Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie angegeben. Im Kapitel 4 sind alle wichtigen lokalen Bilanzgleichungen übersichtlich zusammengefasst.

Eine Einführung in die Theorie der Bilanzgleichungen findet man unter anderem in der klassischen Arbeit von C. Truesdell und R. Toupin [75]. Die hier gegebene Einführung und die verwendete Notation orientiert sich an dem Lehrbuch von I. Müller [58].

2.1. Bilanzgleichungen für Volumina

Ziel dieses Abschnittes ist die Beschreibung der zeitlichen Änderung einer additiven Größe Ψ und ihrer Dichte ψ , welche dem materiellen Körper $\mathcal{K}$ zugeordnet sind, mithilfe von Bilanzgleichungen.

2.1.1. Kartesische Koordinaten

Der zu betrachtende materielle Körper sei in den dreidimensionalen euklidischen Raum $\mathcal{E}^3$ eingebettet. Es wird ein Ursprung $O \in \mathcal{E}^3$ gewählt, womit ein dreidimensionaler reeller Vektorraum E^3 festgelegt wird. Jedem Punkt $x \in \mathcal{E}^3$ wird ein Vektor $\mathbf{x} \in E^3$ eindeutig zugeordnet. Wird eine Orthonormalbasis $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ im Vektorraum E^3 fixiert, so bilden der Ursprung $O \in \mathcal{E}$ und die Basisvektoren $\mathbf{e}_i \in E^3$ ein kartesisches Koordinatensystem. Jedem Punkt $x \in \mathcal{E}^3$ können eindeutig seine kartesischen Koordinaten $x_i \in \mathbb{R}$, definiert durch $\mathbf{x} = (x_1\mathbf{e}_1 + x_2\mathbf{e}_2 + x_3\mathbf{e}_3) \in E^3$, zugeordnet werden. Der Einfachheit wegen wird der euklidische Raum $\mathcal{E}^3$ mit dem reellen Punktraum $\mathbb{R}^3$ und der Vektorraum E^3 mit dem reellen Vektorraum $\mathbb{R}^3$ identifiziert.

Der materielle Körper soll durch ein offenes zusammenhängendes Volumen $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ repräsentiert werden. Wegen der äußeren Einflüsse auf den materiellen Körper ist die Menge Ω zeitlich veränderlich.

Ziel der nachfolgenden Abschnitte ist die Beschreibung der zeitlichen Änderung der Größe $\Psi : I \rightarrow \mathbb{R}^n$

$$\Psi = \int_V \psi \, dx \quad (2.1)$$

und ihrer Dichte $\psi : I \times \Omega \rightarrow \mathbb{R}^n$ für ein beliebiges Volumen $V \subset \Omega$ im Zeitintervall $I \subset \mathbb{R}$.

2.1.2. Definition reguläres Volumen

Ein Volumen $V \subset \Omega$ heißt *regulär* zum Zeitpunkt t , falls für alle Punkte $x \in V$ ein Zeitintervall I_0 mit $t \in I_0 \subset I$ existiert, so dass die Dichtefunktion ψ stetig differenzierbar in $I_0 \times V$ ist.

Baryzentrische Geschwindigkeit

Sei $V \subset \mathbb{R}^3$ ein beliebiges zeitlich veränderliches Volumen, dann existiert ein Intervall I und eine Parametermenge $V_0 \subseteq \mathbb{R}^3$ sowie eine bijektive hinreichend glatte Parametrisierung $\Theta : I \times V_0 \rightarrow V$ des Volumens V . Es existiert zum Volumen V ein eindeutig definiertes Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{w} : I \times V \rightarrow \mathbb{R}^3$. Es ist definiert durch $\mathbf{w}(t, \Theta(t, X)) = \hat{\mathbf{w}}(t, X)$ mit $X \in V_0$ und $\hat{\mathbf{w}} = \frac{\partial \Theta}{\partial t}$.

Das Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{v} : I \times \Omega \rightarrow \mathbb{R}^3$ des materiellen Körpers $\mathcal{K}$ wird im Weiteren als *baryzentrische Geschwindigkeit* bezeichnet. Es beschreibt die Bewegung der materiellen Punkte des Körpers $\mathcal{K}$.

2.1.3. Globale Bilanzgleichungen für reguläre Volumina

Sei $V \subseteq \Omega$ ein beliebiges reguläres (zeitlich veränderliches) Volumen zum Zeitpunkt t . Die zeitliche Änderung des Volumens V ist durch das Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{w}$ gegeben. Die äußere Normale des Randes von ∂V wird mit $\boldsymbol{\nu}$ bezeichnet. Die Änderung der additiven Größe Ψ des Volumens V zur Zeit t wird durch drei Prozesse bestimmt:

1. Die Oberfläche ∂V des Volumens V wird von einem Fluss durchdrungen. Dieser Fluss setzt sich aus einem nicht-konvektiven Fluss $\Phi \cdot \boldsymbol{\nu}$ und einem konvektiven Fluss $\psi(\mathbf{v} - \mathbf{w}) \cdot \boldsymbol{\nu}$ zusammen. Die Änderung von Ψ durch die Flüsse ist gegeben durch

$$F_V = - \int_{\partial V} \psi(\mathbf{v} - \mathbf{w}) \cdot \boldsymbol{\nu} \, da - \int_{\partial V} \Phi \cdot \boldsymbol{\nu} \, da . \quad (2.2)$$

2. Im Innern des Volumens wird Ψ durch eine innere Produktion P_V mit der Produktionsdichte p_V verändert,

$$P_V = \int_V p_V \, dx . \quad (2.3)$$

3. Eine weitere Änderung von Ψ erfolgt durch eine äußere Zufuhr S_V mit der Dichte s_V ,

$$S_V = \int_V s_V dx . \quad (2.4)$$

Die allgemeine globale Bilanzgleichung zur Beschreibung der zeitlichen Änderung einer Größe Ψ des Volumen V lautet dann

$$\frac{d}{dt} \Psi = \frac{d}{dt} \int_V \psi dx = - \int_{\partial V} \Phi \cdot \nu + \psi(\mathbf{v} - \mathbf{w}) \cdot \nu da + \int_V p_V + s_V dx . \quad (2.5)$$

2.1.4. Lokale Bilanzgleichungen für reguläre Volumina

Ausgehend von der globalen Bilanzgleichung (2.5) soll eine Gleichung zur mathematischen Beschreibung der lokalen Änderung der Dichtefunktion ψ hergeleitet werden. Hierfür sei $x \in U \subseteq \Omega$ ein beliebiger Punkt in einem regulären Volumen U zum Zeitpunkt t . Sei $V \subseteq U$ ein beliebiges Volumen mit dem Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{w}$ und $x \in V$. Dann folgt aus der globalen Bilanzgleichung (2.5) mithilfe des Reynolds'schen Transporttheorems (A.15) und dem Divergenzsatz (A.13) die zu (2.5) äquivalente Darstellung

$$\int_V \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} + \operatorname{div}(\psi \mathbf{v} + \Phi) - (p_V + s_V) \right) dx = 0 . \quad (2.6)$$

Diese Darstellung der Bilanzgleichung (2.5) gilt insbesondere für beliebig kleine Umgebungen von x . Dies impliziert die lokale Bilanzgleichung für die Dichtefunktion ψ im Punkt $x \in U$ und zur Zeit $t \in I$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \operatorname{div}(\psi \mathbf{v} + \Phi) - (p_V + s_V) = 0 . \quad (2.7)$$

2.1.5. Bilanzgleichungen – Masse, Impuls, Energie

In den vorhergegangenen Abschnitten wurde die zunächst abstrakte Größe Ψ und ihre Dichte ψ in einem regulären Volumen betrachtet. Es sollen nun die lokalen Bilanzgleichungen für die Dichten der thermodynamischen Größen Masse, Impuls und Energie formuliert werden. Die Erfahrung zeigt, dass alle drei Größen erhalten sind, d.h. die Masse, der Impuls und die Energie eines Körpers werden nicht durch innere Produktionen erzeugt oder umgewandelt. In diesem Fall gilt $p_V = 0$ und die Bilanzgleichungen werden als *Erhaltungsgleichungen* und die zugehörige additive Größe Ψ als *Erhaltungsgröße* bezeichnet. Für die Flüsse Φ und Zufuhren s_V von Masse, Impuls und Energie haben sich eigene Bezeichnungen in der Literatur etabliert.

Bilanz der Masse. Die Masse eines Körpers ändert sich nur aufgrund von konvektiven Flüssen, $\Phi \equiv 0$ und $s_V \equiv 0$, so dass die lokale Massenbilanz für die *Massendichte* ρ gegeben ist durch

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 . \quad (2.8)$$

Bilanz des Impulses. Die Impulsdichte ist gegeben durch $\rho \mathbf{v}$ und ändert sich lokal durch den (*Cauchy'schen*) Spannungstensor $-\mathbf{t}$ und die äußeren Zufuhren $\rho \mathbf{f} + \mathbf{k}$, wobei $\rho \mathbf{f}$ die Gravitationskraftdichte und $\mathbf{k}$ die Lorentzkraft ist. Die lokale Impulsbilanz lautet

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} - \mathbf{t}) = \rho \mathbf{f} + \mathbf{k} . \quad (2.9)$$

In dieser Arbeit werden ausschließlich Körper betrachtet dessen materielle Punkte keinen inneren Spin besitzen. Diese Einschränkung impliziert die Symmetrie des Spannungstensors [58],

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}^T . \quad (2.10)$$

Bilanz der kinetischen Energie. Aus der Impulsbilanz wird eine weitere Bilanzgleichung abgeleitet, die Bilanzgleichung der *kinetischen Energie* $\frac{1}{2}\rho v^2$. Multipliziert man die Impulsbilanz (2.9) mit $\mathbf{v}$ so folgt nach kurzer Umformung die Bilanzgleichung der kinetischen Energie,

$$\frac{\partial(\frac{1}{2}\rho v^2)}{\partial t} + \operatorname{div}(\frac{1}{2}\rho v^2 \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{t}) = -\mathbf{t} : \nabla \mathbf{v} + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} . \quad (2.11)$$

Bilanz der Energie. Die Erfahrung zeigt, dass die Gesamtenergie eines Systems nicht nur durch kinetische Energie gegeben ist, sondern es noch einen weiteren Beitrag gibt, die *innere Energie*. Diese unterscheidet sich von der kinetischen Energie dadurch, dass inner Energie nicht durch eine geeignete Beobachtertransformation eliminiert werden kann, [58].

Die Energiedichte wird in ihre beiden Bestandteile additiv zerlegt: $\rho u + \frac{1}{2}\rho v^2$, wobei ρu als *innere Energiedichte* bezeichnet wird. Diese Zerlegung führt dazu, dass der Fluss und die äußere Zufuhr der Energiebilanz in innere und kinetische Anteile zerlegt werden. Entsprechend (2.11) wird deshalb der Energiefluss zerlegt gemäß $(\rho u + \frac{1}{2}\rho v^2)\mathbf{v} + \mathbf{q} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{t}$, und die äußere Zufuhr wird aufgeteilt in $\pi + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{v}$. Hier heißen $\mathbf{q}$ *Wärmefluss* und π *Joule'sche Wärme*. Die Energiebilanz ist gegeben durch

$$\frac{\partial(\rho u + \frac{1}{2}\rho v^2)}{\partial t} + \operatorname{div}((\rho u + \frac{1}{2}\rho v^2)\mathbf{v} + \mathbf{q} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{t}) = \pi + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} . \quad (2.12)$$

Bilanz der inneren Energie. Subtrahiert man die kinetische Energiebilanz (2.11) von der Gesamtenergiebilanz (2.12) so folgt die Bilanzgleichung der inneren Energie,

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho u \mathbf{v} + \mathbf{q}) = \mathbf{t} : \nabla \mathbf{v} + \pi - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} . \quad (2.13)$$

Es ist zu beachten, dass aufgrund der *inneren Arbeit* $p_V = \mathbf{t} : \nabla \mathbf{v}$ die innere Energie und die kinetische Energie keine Erhaltungsgrößen sind.

2.1.6. Partialmassenbilanzen

Liegt ein Stoffgemisch bestehend aus N Komponenten $\{A_\alpha\}_{\alpha=1,\dots,N}$ vor, so werden die Änderungen der Partialmassen durch die Partialmassenbilanzen beschrieben. Die *Partialmassendichte* ρ_α der Komponente A_α ändert sich im Gegensatz zur Massendichte ρ aufgrund von (nicht-konvektiven) *Massenflüssen* $\mathbf{J}_\alpha$ und chemischen Reaktionen r_α ,

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_\alpha \mathbf{v} + \mathbf{J}_\alpha) = r_\alpha . \quad (2.14)$$

Die Gesamtmassendichte ρ der Mischung ist durch die Summe der Partialmassendichten ρ_α gegeben,

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha . \quad (2.15)$$

Darum muss die Summe der Bilanzgleichungen (2.14) die Erhaltungsgleichung (2.8) der Gesamtmassendichte ergeben. Hieraus folgen Nebenbedingungen für die Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ und Produktionsraten r_α ,

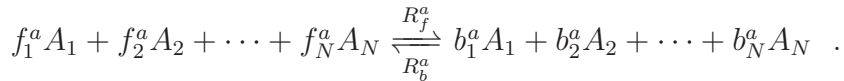
$$\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{J}_\alpha = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{\alpha=1}^N r_\alpha = 0 . \quad (2.16)$$

In vielen Anwendungen ist die Verwendung von Partialteilchendichten n_α sinnvoll. Sie sind definiert durch

$$n_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} , \quad (2.17)$$

wobei m_α die Molekularmasse der Komponente A_α ist.

Die Masse der Komponenten, die an einer chemischen Reaktion beteiligt sind, muss erhalten bleiben. Hierdurch ergeben sich Einschränkungen für die Produktionsraten r_α . Geht man von M chemischen Reaktionen aus, so lässt sich die a -te Reaktionsgleichung für die N Komponenten $A_1, \dots, A_N$ der Mischung schreiben als



Die ganzzahligen Werte $f_\alpha^a \geq 0$ und $b_\alpha^a \geq 0$ sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Komponente A_α bei der Hin- bzw. Rückreaktion. Die Werte $R_f^a \geq 0$ und $R_b^a \geq 0$ sind die Reaktionsraten für die Hin- bzw. Rückreaktion. Der Massenerhalt der chemischen Reaktion a liefert für die stöchiometrischen Koeffizienten die Beziehung

$$\sum_{\alpha=1}^N f_\alpha^a m_\alpha = \sum_{\alpha=1}^N b_\alpha^a m_\alpha . \quad (2.18)$$

Bilanziert man die Partialmasse der Komponente A_α , welche durch die Hinreaktion und Rückreaktion produzierte bzw. vernichtet wird, so erhält man für die Massenproduktionen r_α die Darstellung

$$r_\alpha = \sum_{a=1}^M \gamma_\alpha^a m_\alpha R^a . \quad (2.19)$$

Hier sind die *stöchiometrischen Koeffizienten* $\gamma_\alpha^a = b_\alpha^a - f_\alpha^a$ und die *netto Reaktionsrate* $R^a = R_f^a - R_b^a$ eingeführt worden.

Neben dem Erhalt der Masse muss die elektrische Ladung in jeder chemischen Reaktion erhalten sein. Trägt die Komponente A_α die Ladung $z_\alpha e_0$, wobei $z_\alpha \in \mathbb{Z}$ die Ladungszahl und e_0 die Elementarladung sind, dann gilt die Nebenbedingung

$$\sum_{\alpha=1}^N f_\alpha^a z_\alpha = \sum_{\alpha=1}^N b_\alpha^a z_\alpha . \quad (2.20)$$

2.1.7. Deformation, baryzentrische Geschwindigkeit und Deformationsgradient

Zur Formulierung der Bilanzgleichungen wurde die baryzentrische Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ ausgezeichnet. Diese beschreibt die Bewegung der materiellen Punkte des Körpers $\mathcal{K}$. Im Nachfolgenden wird mithilfe eines Bezugssystems die baryzentrische Geschwindigkeit definiert und weitere wichtige Größen der Kontinuumsphysik hergeleitet.

Der Körper $\mathcal{K}$ nimmt zur Zeit $t \in I$ die Menge $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ ein. Die (kartesischen) Koordinaten (x^1, x^2, x^3) eines Punktes $x \in \Omega$ werden als *Momentankoordinaten* bzw. *Euler-Koordinaten* bezeichnet. Legt man einen ausgezeichneten Zeitpunkt t_0 fest, so definiert die Menge $\Omega_0 = \Omega(t_0)$ ein Bezugssystem. Die zugehörigen Koordinaten (X^1, X^2, X^3) eines Punktes $X \in \Omega_0$ werden als *Bezugskoordinaten* bzw. *Lagrange-Koordinaten* bezeichnet.¹

Setzt man voraus, dass sich der materielle Körper nicht selbst durchdringt, so existiert zwischen den Mengen Ω_0 und Ω eine (zeitabhängige) bijektive Abbildung $\chi : I \times \Omega_0 \rightarrow \Omega$,

$$x = \chi(t, X) . \quad (2.21)$$

Diese Abbildung wird als *Bewegung* bezeichnet, da sie anschaulich die Bewegung der materiellen Punkte des Körpers beschreibt. Es wird vorausgesetzt, dass die Bewegung χ hinreichend oft differenzierbar ist, so dass alle im Weiteren verwendeten Ableitungen von χ wohldefiniert sind. Die kartesischen Komponenten von $\chi(t, X) \in \Omega$ werden als $\chi^i(t, X)$ bezeichnet.

Die Zeitableitung der Deformation χ definiert die baryzentrische Geschwindigkeit $\hat{\boldsymbol{v}}$ in Bezugskoordinaten,

$$\hat{v}^i(t, X) = \frac{\partial \chi^i}{\partial t}(t, X) . \quad (2.22)$$

Die baryzentrische Geschwindigkeit in Momentankoordinaten ist definiert als

$$\boldsymbol{v}(t, \chi(t, X)) = \hat{\boldsymbol{v}}(t, X) . \quad (2.23)$$

¹Als Bezugssystem kann jede beliebige Menge $\tilde{\Omega} \subset \mathbb{R}^3$ dienen, insofern ein Diffeomorphismus $\tilde{\chi}$ zur Menge Ω_0 existiert. Dann sind die entsprechenden abgeleiteten Größen wie Deformation, Deformationsgradient usw. mithilfe der Kettenregel zu bestimmen.

Setzt man diese Beziehung in (2.22) ein, so erhält man einen Zusammenhang zwischen der Bewegung und der baryzentrischen Geschwindigkeit,

$$\frac{\partial \chi^i}{\partial t}(t, X) = v^i(t, \chi(t, X)). \quad (2.24)$$

Die Gleichung (2.24) kann als eine gewöhnliche Differentialgleichung zur Bestimmung der Bewegung χ für ein gegebenes Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{v}$ in Momentankoordinaten interpretiert werden.

Der Gradient von χ wird als Deformationsgradient $\mathbf{F}$ bezeichnet. In einem kartesischen System ist $\mathbf{F}$ definiert durch

$$\hat{F}^{ij}(t, X) = \frac{\partial \chi^i}{\partial X^j}(t, X). \quad (2.25)$$

Die Darstellung des Deformationsgradienten in Momentankoordinaten folgt aus

$$\mathbf{F}(t, \chi(t, X)) = \hat{\mathbf{F}}(t, X). \quad (2.26)$$

Bei der Einführung der Bewegung χ wurde verlangt, dass sich der materielle Körper $\mathcal{K}$ nicht selbst durchdringt. Diese Eigenschaft wird berücksichtigt durch die Bedingung

$$\det(\mathbf{F}) > 0. \quad (2.27)$$

Der Deformationsgradient $\mathbf{F}$ und die Massendichte ρ sind nicht unabhängig voneinander. Um dies zu erkennen, betrachtet man zunächst die Referenzmassendichte $\hat{\rho}_R$. Sie ist im Bezugssystem definiert als $\hat{\rho}_R(X) = \rho(t_0, \chi(t_0, X))$ und im Momentankoordinaten gegeben durch $\rho_R(t, \chi(t, X)) = \hat{\rho}_R(X)$. Die Referenzmassendichte und der Deformationsgradient lösen die Massenbilanzgleichung (2.8) durch den Ansatz

$$\rho = \frac{\rho_R}{\det(\mathbf{F})}. \quad (2.28)$$

Für die spätere Formulierung der Materialgleichungen, Kapitel 5, müssen unabhängige Variablen verwendet werden. Um die Abhängigkeit (2.28) zu berücksichtigen, wird der unimodulare Deformationsgradient $\mathbf{F}^{\text{uni}}$ eingeführt,

$$\mathbf{F}^{\text{uni}} = \det(\mathbf{F})^{-\frac{1}{3}} \mathbf{F}. \quad (2.29)$$

Der unimodulare Deformationsgradient $\mathbf{F}^{\text{uni}}$ ist unabhängig von der Massendichte ρ und erfüllt die Eigenschaften:

$$\det(\mathbf{F}^{\text{uni}}) = 1 \quad \text{und} \quad \frac{\partial F_{ij}^{\text{uni}}}{\partial t} + v^k \frac{\partial F_{ij}^{\text{uni}}}{\partial x^k} = -\frac{1}{3} F_{ij}^{\text{uni}} \frac{\partial v^l}{\partial x^l} + F_{kj}^{\text{uni}} \frac{\partial v^i}{\partial x^k}. \quad (2.30)$$

2.2. Bilanzgleichungen für Flächen

Für die Herleitung der lokalen Bilanzgleichungen war es bisher wesentlich, dass die Dichtefunktion ψ stetig differenzierbar ist. In vielen physikalischen Anwendungen, beispielsweise an Kontaktflächen zwischen zwei unterschiedlichen Materialien oder an Grenzflächen benachbarter Phasen, ist dies nicht der Fall. Flächen an denen die Dichte ψ nicht stetig differenzierbar ist, werden als *singulär* bezeichnet. Um die Größe ψ in einem Volumen, welches von einer singulären Fläche geschnitten wird, bilanzieren zu können, werden Flächenbilanzen eingeführt.

Sei $S \subset \mathbb{R}^3$ eine zweidimensionale Untermannigfaltigkeit, welche ein Volumen $V \subset \mathbb{R}^3$ in zwei disjunkte Gebiete $V^+ \subset \mathbb{R}^3$ und $V^- \subset \mathbb{R}^3$ teilt. Die Schnittfläche von V und S wird mit T bezeichnet. Es wird festgelegt, dass die Normale $\boldsymbol{\nu}$ der Fläche S in das Volumen V^+ zeigt. Der Vektor der tangential in S und orthogonal auf dem Rand der Fläche ∂S liegt wird mit $\boldsymbol{e}$ bezeichnet. Die Länge des Vektors $\boldsymbol{e}$ ist auf Eins normiert, $|\boldsymbol{e}| = 1$. Der Vektor der senkrecht auf $\boldsymbol{\nu}$ und $\boldsymbol{e}$ steht wird mit $\boldsymbol{t} = \boldsymbol{\nu} \times \boldsymbol{e}$ bezeichnet. Die beschriebene Situation und die verwendeten Bezeichnungen sind in der Abbildung 2.1 dargestellt.

Eine wesentliche Beobachtung ist, dass sich die Strukturen der Bilanzgleichungen für Volumen und Fläche kaum unterscheiden. Alle Gedankengänge lassen sich vom Volumen auf die Fläche ohne weiteres Übertragen. Diese Ähnlichkeit wird durchgängig ausgenutzt. Die Schwierigkeit bei der Formulierung der Flächenbilanzen liegt in der Berücksichtigung der Geometrie der Fläche, welche die mathematische Formulierung der lokalen Form aufwendiger gestaltet. Es wird der Ähnlichkeit der beiden Systeme Rechnung getragen, indem Flächengrößen durch ein tiefgestelltes s gekennzeichnet werden.

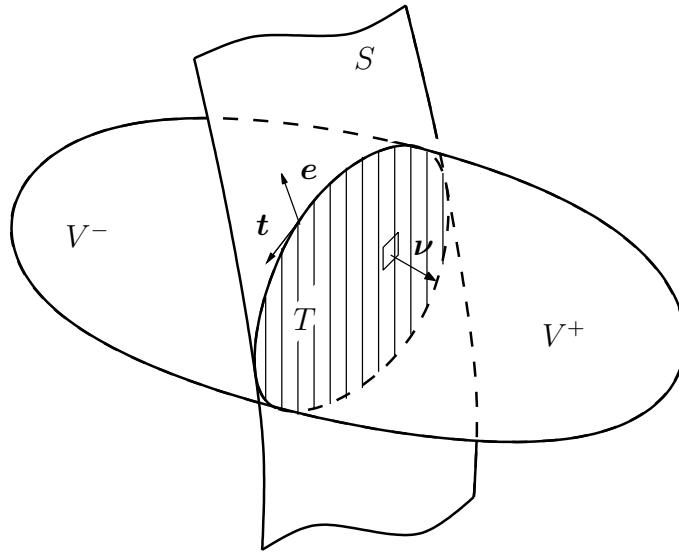


Abbildung 2.1.: Schnitt eines regulären Volumens V durch eine singuläre Fläche S .

2.2.1. Krummlinige Koordinaten, Metrik, Krümmungstensor, Kovariante Ableitungen

In diesem Abschnitt werden einige wichtige Begriffe der Differentialgeometrie von Flächen eingeführt. Eine Einführung, die der hier verwendeten Notation nahekommt, findet man in dem Lehrbuch von P.G. Ciarlet [18].

Sei $S \subset \Omega$ eine zweidimensionale (zeitabhängige) Untermanigfaltigkeit im euklidischen Raum $\mathcal{E}^3 = \mathbb{R}^3$. Sei im zweidimensionalen euklidischen Raum $\mathbb{R}^2$ ein Ursprung O und in dem zugehörigen Vektorraum $\mathbb{R}^2$ eine Orthonormalbasis $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2\}$ fixiert. Die Koordinaten eines Punkt $U \in \mathbb{R}^2$ bezüglich der Orthonormalbasis werden mit (U^1, U^2) bezeichnet, $U = U^1 \mathbf{e}_1 + U^2 \mathbf{e}_2$.

Sei $\theta : I \times \omega \rightarrow S$ eine bijektive und hinreichend glatte Parametrisierung der Fläche S mit $\omega \subset \mathbb{R}^2$. Die Koordinaten (U^1, U^2) eines Punktes $U \in \omega$ werden als krummlinige Koordinaten des Punktes $x = \theta(t, U) \in S$ zum Zeitpunkt t bezeichnet. Mit $\theta^i(t, U)$ werden die kartesischen Koordinaten des Punktes $x = \theta(t, U)$ bezeichnet.

Mithilfe der Parametrisierung θ können die Tangentialvektoren, die Flächennormale und die Metrik in einem beliebigen Punkt x der Fläche S definiert werden,

$$\tau_{\Delta}^i = \frac{\partial \theta^i}{\partial U^{\Delta}} , \quad \boldsymbol{\nu} = \frac{\boldsymbol{\tau}_1 \times \boldsymbol{\tau}_2}{|\boldsymbol{\tau}_1 \times \boldsymbol{\tau}_2|} \quad \text{und} \quad g_{\Delta\Gamma} = \boldsymbol{\tau}_{\Delta} \cdot \boldsymbol{\tau}_{\Gamma} . \quad (2.31)$$

Die Determinante g der Metrik ist aufgrund ihrer Definition positiv, $g = \det(g_{\Delta\Gamma}) > 0$. Die Inverse der Metrik wird mit $g^{\Delta\Gamma}$ bezeichnet, es gilt $g^{\Delta\Sigma} g_{\Sigma\Gamma} = \delta_{\Gamma}^{\Delta}$.

Die drei Vektoren $\{\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2, \boldsymbol{\nu}\} = \{\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3\}$ bilden eine krummlinige Basis im Vektorraum $\mathbb{R}^3$. Die zugehörige Dualbasis wird mit $\{\mathbf{g}^1, \mathbf{g}^2, \mathbf{g}^3\}$ bezeichnet. Insbesondere gilt durch die spezielle Wahl der Basis für den dritten Basisvektor $\mathbf{g}^3 = \mathbf{g}_3 = \boldsymbol{\nu}$. Somit sind die kontra- und kovarianten Komponenten bezüglich des dritten Basisvektors identisch $V_3 = V^3$.

Für die Definition der kovarianten Ableitungen auf einer Fläche müssen weitere Flächengrößen eingeführt werden. Der *Krümmungstensor* $b_{\Delta\Gamma}$ und die *Christoffel-Symbole* $\Gamma_{\Delta\Gamma}^{\Sigma}$ werden definiert durch die Zerlegung der Ableitung der Tangentialvektoren in ihre Tangential und Normalanteile,

$$\frac{\partial \tau_{\Delta}^i}{\partial U^{\Gamma}} = \Gamma_{\Delta\Gamma}^{\Sigma} \tau_{\Sigma}^i + b_{\Delta\Gamma} \nu^i . \quad (2.32)$$

Nutzt man aus, dass die Tangentialvektoren und die Normale linear unabhängig sind, so erhält man die Darstellungen

$$\Gamma_{\Delta\Gamma}^{\Sigma} = g^{\Lambda\Sigma} \frac{\partial \tau_{\Delta}^i}{\partial U^{\Gamma}} \tau_{\Lambda}^i \quad \text{und} \quad b_{\Delta\Gamma} = \frac{\partial \tau_{\Delta}^i}{\partial U^{\Gamma}} \nu^i . \quad (2.33)$$

Insbesondere folgt aus dem Satz von Schwarz, dass die Christoffel-Symbole und der Krümmungstensor die folgenden Symmetrieeigenschaften erfüllen:

$$\Gamma_{\Delta\Gamma}^{\Sigma} = \Gamma_{\Gamma\Delta}^{\Sigma} \quad \text{und} \quad b_{\Delta\Gamma} = b_{\Gamma\Delta} . \quad (2.34)$$

Der Krümmungstensor und die Metrik definieren die *mittlere Krümmung* an einem Flächenpunkt durch

$$k_M = \frac{1}{2} b_{\Gamma\Delta} g^{\Gamma\Delta} . \quad (2.35)$$

Um zwischen den Komponenten eines Vektors $\mathbf{V}$, Tensors $\mathbf{T}$ usw. auf einer Fläche bezüglich der kartesischen Basis und der durch die Parametrisierung implizierten krummlinigen Basis zu unterscheiden, wird folgende Notation für die Komponenten verwendet:

$$V^i = V_\tau^\Delta \tau_\Delta^i + V_\nu \nu^i \quad \text{und} \quad T^{ij} = T_{\tau\tau}^{\Delta\Gamma} \tau_\Delta^i \tau_\Gamma^j + T_{\tau\nu}^\Delta \tau_\Delta^i \nu^j + T_{\nu\tau}^\Gamma \nu^i \tau_\Gamma^j + T_{\nu\nu} \nu^i \nu^j . \quad (2.36)$$

Entsprechend sind die Bezeichnungen für kontravariante, kovariante und gemischte Komponenten von Tensoren höherer Stufe zu übernehmen.

Die Flächengeschwindigkeit $\mathbf{w}$ der Fläche S ist definiert durch

$$w^i = \frac{\partial \theta^i}{\partial t} = w_\tau^\Delta \tau_\Delta^i + w_\nu \nu^i . \quad (2.37)$$

Es ist zu beachten, dass der Normalanteil w_ν unabhängig von der Wahl der Parametrisierung ist. Die Tangentialanteile w_τ^Δ sind dies im Allgemeinen nicht.

Sei $a : S \rightarrow \mathbb{R}$ ein Skalar, $\mathbf{V} : S \rightarrow \mathbb{R}^3$ ein Vektorfeld und $\mathbf{T} : S \rightarrow \mathbb{R}^{3,3}$ ein Tensor der Stufe 2, so sind die kovarianten Ableitungen der tangentialen Komponenten definiert als

$$a_{\parallel\Delta} = \frac{\partial a}{\partial U^\Gamma} , \quad V_{\tau\parallel\Gamma}^\Delta = \frac{\partial V_\tau^\Delta}{\partial U^\Gamma} + \Gamma_{\Gamma\Sigma}^\Delta V_\tau^\Sigma , \quad T_{\tau\tau\parallel\Gamma}^{\Delta\Lambda} = \frac{\partial T_{\tau\tau}^{\Delta\Lambda}}{\partial U^\Gamma} + \Gamma_{\Gamma\Sigma}^\Delta T_{\tau\tau}^{\Sigma\Lambda} + \Gamma_{\Gamma\Sigma}^\Lambda T_{\tau\tau}^{\Delta\Sigma} . \quad (2.38)$$

Für einen Skalar $a : I \times S \rightarrow \mathbb{R}$ wird folgende Zeitableitung definiert

$$\partial_{t,\nu} a = \frac{\partial a}{\partial t} - a_{\parallel\Delta} w_\tau^\Delta . \quad (2.39)$$

Die Bezeichnung dieser Zeitableitung wird durch folgende Überlegung motiviert: Lässt sich die Funktion a auf eine Umgebung U von $S \subset U$ fortsetzen durch $\hat{a} : I \times U \rightarrow \mathbb{R}$, dann gilt $\partial_{t,\nu} a = \frac{\partial}{\partial t} \hat{a} + w_\nu \frac{\partial}{\partial \nu} \hat{a}$ auf S .

2.2.2. Definition singuläre Fläche

Der Körper $\mathcal{K}$ wird durch die offene zusammenhängende Menge $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ repräsentiert.

Eine zweidimensionale Untermanigfaltigkeit $S \subset \Omega$ wird zum Zeitpunkt $t \in I$ als singulär bezeichnet, falls die Dichtefunktion $\psi : I \times \Omega \rightarrow \mathbb{R}^n$ oder ihre Ableitungen in Normalenrichtung in S nicht stetig differenzierbar sind.

Baryzentrische Flächengeschwindigkeit

Entsprechend dem Volumen wird eine Funktion $\mathbf{v} : I \times S \rightarrow \mathbb{R}^3$, die *baryzentrische Flächengeschwindigkeit*, für eine singuläre Fläche hervorgehoben. Die baryzentrische Flächengeschwindigkeit beschreibt im physikalischen Kontext die Bewegung der materiellen Punkte einer singulären Fläche.

Beachte, für jede beliebige Flächengeschwindigkeit $\mathbf{w}$, welche durch eine Parametrisierung der Fläche S gegeben ist, gilt

$$w_\nu = v_\nu . \quad (2.40)$$

2.2.3. Globale Bilanzgleichungen für singuläre Flächen

Um die Änderung einer additiven Größe Ψ in einem Volumen V , welches von einer singulären Fläche S geschnitten wird, bilanzieren zu können, wird zusätzlich zur Volumendichte ψ eine Flächendichte ψ auf der singulären Flächen eingeführt, so dass gilt

$$\Psi = \int_{V^+ \cup V^-} \psi dx + \int_S \psi da . \quad (2.41)$$

Um die Bilanzgleichungen für eine singuläre Fläche formulieren zu können, wird folgende Bezeichnung eingeführt. Sei $u : I \times (V^+ \cup V^-) \rightarrow \mathbb{R}^m$ eine beliebige stetige Funktion in V^+ bzw. V^- , dann sind die Funktionswerte von u auf der singulären Fläche S definiert als

$$u^\pm(t, \mathbf{x}) = \lim_{\mathbf{x} \in V^\pm \rightarrow \mathbf{x} \in S} u(t, \mathbf{x}) . \quad (2.42)$$

Beachte folgende Konvention: Sollte die Funktion u nicht in dem Gebiet V^+ bzw. V^- definiert sein, so wird ihr Wert mit Null festgelegt, d.h. $u^+ = 0$ falls u in V^+ nicht definiert ist bzw. $u^- = 0$ falls u nicht in V^- definiert ist. Die Doppelklammer

$$[[u]] = u^+ - u^- \quad (2.43)$$

bezeichnet die Differenz der Funktion u an der Fläche S und wird als *Sprung* bezeichnet. Ein Querstrich $-$ über einer Funktion

$$\bar{u} = \frac{1}{2}(u^+ + u^-) \quad (2.44)$$

bezeichnet den Mittelwert der Funktion u an der Fläche S . Beachte, dass die Definition des Sprungs abhängig von der Normalen $\boldsymbol{\nu}$ und der Bezeichnung der Volumina V^+ bzw. V^- ist. Es wird deshalb festgelegt, dass die Normale ν der Fläche immer in das Gebiet V^+ zeigt, siehe Abbildung 2.1.

Sei $V \subseteq \mathbb{R}^3$ ein beliebiges Volumen, welches durch eine singuläre Fläche S in zwei reguläre Volumina V^+ und V^- geteilt wird. Die Schnittfläche von V und S sei $T \subset S$. Die Flächengeschwindigkeit von T sei mit $\mathbf{w}$ bezeichnet.

Die Änderung einer additiven Größe Ψ in V geschieht durch die zuvor formulierten Volumenbeiträge für reguläre Volumina, Abschnitt 2.1.3, und durch flächenabhängige Beiträge. Diese sind folgendermaßen charakterisiert:

1. Die Randlinie ∂T der Fläche T wird durch einen konvektiven tangentialen Fluss $\psi(\mathbf{v} - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{e}$ und einen nicht-konvektiven tangentialen Fluss $\Phi_s \cdot \mathbf{e}$ mit $\Phi_s = \Phi_\tau^\Delta \tau_\Delta$ durchdrungen. Diese Änderung von Ψ kann geschrieben werden als

$$F_s = - \int_{\partial T} \psi(\mathbf{v} - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{e} dl - \int_{\partial T} \Phi_s \cdot \mathbf{e} dl . \quad (2.45)$$

2. Auf der Fläche kann Ψ sich aufgrund einer inneren Flächenproduktion P_s mit der Flächendichte p ändern,

$$P_s = \int_T p da . \quad (2.46)$$

3. Weiterhin wird Ψ aufgrund einer äußeren Flächenzufuhr S_s mit Flächendichte s verändert,

$$S_s = \int_T s da . \quad (2.47)$$

Die allgemeine globale Flächenbilanz einer additiven Größe Ψ für ein beliebiges Volumen V , welches von einer singuläre Fläche S geschnitten wird, setzt sich somit aus den folgenden Volumen- und Flächenbeiträgen zusammen:

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\int_V \psi dx + \int_T \psi da \right) \\ &= - \int_{\partial V} \Phi \cdot \boldsymbol{\nu} + \psi(\mathbf{v} - \mathbf{w}) \cdot \boldsymbol{\nu} da + \int_V p_V + s_V dx \\ &\quad - \int_{\partial T} \Phi_s \cdot \mathbf{e} + \psi(\mathbf{v} - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{e} dl + \int_T p_s + s_s da . \end{aligned} \quad (2.48)$$

Das Volumen V wird durch die Fläche S in zwei reguläre Volumina $V^\pm$ geteilt. Mithilfe der globalen Bilanzgleichung (2.5) für reguläre Volumina, kann für die Flächengröße $\int_T \psi da$ eine Bilanz hergeleitet werden,

$$\frac{d}{dt} \int_T \psi da = - \int_T [\Phi + \psi(\mathbf{v} - \mathbf{w})] \cdot \boldsymbol{\nu} da - \int_{\partial T} \Phi_s \cdot \mathbf{e} + \psi(\mathbf{v} - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{e} dl + \int_T p_s + s_s da . \quad (2.49)$$

Es ist zu beachten, dass das Volumen V beliebig wählbar ist und deshalb die obige Gleichung für beliebige Teilflächen T von S gilt.

Die Bilanzgleichung (2.49) lässt sich wie folgt interpretieren. Die zeitliche Änderung der Größe $\int_T \psi da$ wird durch innere Produktionen und Zufuhren, p und s , sowie Zuflüsse tangential zur Fläche durch die Linie ∂T und Zuflüsse normal zur Fläche aus den Volumina V^+ bzw. V^- bestimmt.

2.2.4. Lokale Bilanzgleichungen für singuläre Flächen

Sei $x \in S$ ein beliebiger Flächenpunkt zum Zeitpunkt $t \in I$ und sei $T \subset S$ eine beliebige Teilfläche der singulären Fläche S mit Flächengeschwindigkeit $\mathbf{w}$, dann folgt aus dem Transporttheorem (A.16) für die globale Bilanzgleichung (2.49) die alternative Darstellung

$$\begin{aligned} & \int_T \partial_{t,\nu} \psi - 2k_M \psi \mathbf{w} \cdot \boldsymbol{\nu} da + \int_{\partial T} \psi \mathbf{w} \cdot \mathbf{e} dl \\ = & - \int_{\partial T} \boldsymbol{\Phi} \cdot \mathbf{e} + \psi (\mathbf{v} - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{e} dl + \int_T p + s da - \int_T [\psi (\mathbf{v} - \mathbf{w})] \cdot \boldsymbol{\nu} + [\boldsymbol{\Phi}] \cdot \boldsymbol{\nu} da . \end{aligned} \quad (2.50)$$

Weiterhin liefert das Divergenz-Theorem für Flächen (A.17) die Darstellung

$$\int_T \partial_{t,\nu} \psi + (\psi v_\tau^\Delta)_{\parallel \Delta} - 2k_M v_\nu \psi da = \int_T -\Phi_\tau^\Delta + p + s - [\psi (v_\nu - v_\nu)] - [\Phi_\nu] da . \quad (2.51)$$

Diese Beziehung gilt für jede beliebige Fläche T um x . Folglich existiert eine lokale Darstellung der Bilanzgleichung (2.49),

$$\partial_{t,\nu} \psi + (\psi v_\tau^\Delta + \Phi_\tau^\Delta)_{\parallel \Delta} - 2k_M v_\nu \psi = p + s - [\psi (v_\nu - v_\nu)] - [\Phi_\nu] . \quad (2.52)$$

Für den Fall, dass es keine zum Volumen entsprechende Flächenbelegung gibt, ist die Gleichung (2.52) in der Literatur als *Sprungbedingung* bekannt. In diesem Fall treten nur noch die Sprünge der Volumengrößen in der Gleichung (2.52) auf,

$$[\psi (v_\nu - v_\nu)] + [\Phi_\nu] = 0 . \quad (2.53)$$

2.2.5. Flächenbilanzgleichungen – Masse, Impuls, Energie

Wie zuvor für reguläre Volumina sollen die entsprechenden Flächenbilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie für singuläre Flächen formuliert werden. Analog zum Volumen, ändern sich Masse, Impuls und Energie nur durch äußere Zufuhren aber nicht durch inneren Produktionen, d.h. $p \equiv 0$.

Bilanz der Masse. Die Masse einer singulären Fläche ändert sich aufgrund von konvektiven (tangentialen) Flächenflüssen und konvektiven Flüssen aus dem Volumen, d.h. $\boldsymbol{\Phi} \equiv 0$ und $s \equiv 0$, so dass die lokale Massenbilanz für die *Massendichte* $\psi = \rho$ sich schreiben lässt als

$$\partial_{t,\nu} \rho + (\rho v_\tau^\Delta)_{\parallel \Delta} - 2k_M v_\nu \rho = -[\rho (v_\nu - v_\nu)] . \quad (2.54)$$

Bilanz des Impulses. Die *Impulsdichte* der Fläche ist gegeben durch $\psi = \rho \mathbf{v}$. Sie ändert sich durch den Flächenimpulsfluss $\Phi_s = -\mathbf{t}_s$ und äußere Zufuhren $s_s = \rho \mathbf{f}_s + \mathbf{k}_s$. Die Impulsfluss $\mathbf{t}_s$ wird als *Oberflächenspannung* bezeichnet. Die äußere Zufuhr $\rho \mathbf{f}_s$ ist die Gravitationskraftdichte und $\mathbf{k}_s$ ist die Impulszufuhr durch elektromagnetische Felder. Die Impulsbilanz für singuläre Flächen lautet

$$\partial_{t,\nu}(\rho v^i) + (\rho v^i v_\tau^\Delta - t^{i\Delta})_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu \rho v^i = \rho f^i + k^i - \llbracket \rho v^i (v_\nu - v_\nu) \rrbracket + \llbracket t^{ij} \nu_j \rrbracket . \quad (2.55)$$

Für die normalen und tangentialen Anteile des Flächenspannungstensors $\mathbf{t}_s$ werden folgende Bezeichnungen eingeführt

$$t_s^{i\Delta} = S^{\Gamma\Delta} \tau_\Gamma^i + S^\Delta \nu^i . \quad (2.56)$$

Der Tensor $S^{\Gamma\Delta}$ wird als *Oberflächenspannungstensor* und der Vektor S^Δ als *Normalspannungsvektor* bezeichnet.

Entsprechend dem Volumen werden ausschließlich Körper betrachtet, dessen materielle Punkte keinen inneren Spin besitzen. Diese Einschränkung impliziert die Bedingungen, [58],

$$S^{\Gamma\Delta} = S^{\Delta\Gamma} \quad \text{und} \quad S^\Delta = 0 . \quad (2.57)$$

Bilanz der kinetischen Energie. Aus der Flächenbilanz des Impulses (2.55) wird analog zu den Volumenbilanzen eine Bilanz der kinetischen Energie abgeleitet. Hierzu multipliziert man (2.55) mit v_s , und nach kurzer Umformung folgt

$$\begin{aligned} & \partial_{t,\nu}(\tfrac{1}{2}\rho v^2) + ((\tfrac{1}{2}\rho v^2)v_\tau^\Delta - v^i t^{i\Delta})_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu (\tfrac{1}{2}\rho v^2) \\ &= \rho f^i v^i + k^i v^i - t^{i\Delta} v_{\parallel\Delta}^i + \left[\tfrac{1}{2}(v - v)^2 \rho (v^j - v^j) - (v^i - v^i) t^{ij} \right] \nu_j + \rho f^i v_i \\ & \quad - \llbracket \tfrac{1}{2}\rho v^2 (v_\nu - v_\nu) \rrbracket + \llbracket v^i t^{ij} \nu_j \rrbracket . \end{aligned} \quad (2.58)$$

Bilanz der Energie. Die Energiedichte wird in einen kinetischen Anteil $\tfrac{1}{2}\rho v^2$ und einen inneren Anteil ρu zerlegt, so dass sich die Energiedichte in singulären Punkten schreiben lässt als $\rho u + \tfrac{1}{2}\rho v^2$. Dies führt zu entsprechenden Zerlegungen des Flusses und der äußeren Zufuhr. Der nicht-konvektive tangentialer Fluss wird als *Wärmefluss* $\mathbf{q} = q_\tau^\Delta \boldsymbol{\tau}_\Delta$ bezeichnet. Die lokale Energiebilanz ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} & \partial_{t,\nu}(\rho u + \tfrac{1}{2}\rho v^2) + ((\rho u + \tfrac{1}{2}\rho v^2)v_\tau^\Delta + q^\Delta - v^i t^{i\Delta})_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu (\rho u + \tfrac{1}{2}\rho v^2) \\ &= \rho f^i v^i + \pi - \llbracket (\rho u + \tfrac{1}{2}\rho v^2) (v_\nu - v_\nu) \rrbracket - \llbracket (q^i - t^{ij} v^j) \nu_i \rrbracket . \end{aligned} \quad (2.59)$$

Bilanz der inneren Energie Subtrahiert man die Bilanz der kinetischen Energie (2.58) von der Bilanz der Energie (2.59), so erhält man die Bilanz der inneren Energie,

$$\begin{aligned} & \partial_{t,\nu}(\rho u) + (\rho u v_{\tau}^{\Delta} + q^{\Delta})_{\parallel\Delta} - 2k_M v_{\nu} \rho u \\ &= \pi - k_s^i v_s^i + t_s^{i\Delta} v_s^i \\ & \quad - \left[\frac{1}{2} (v - v)^2 \rho (v^j - v^j) - (v^i - v^i) t^{ij} \right] \nu_j - \llbracket \rho u (v_{\nu} - v_{\nu}) \rrbracket - \llbracket q^j \nu_j \rrbracket . \end{aligned} \quad (2.60)$$

2.2.6. Partialmassenbilanzen

Analog zum Volumen, Abschnitt 2.1.6, werden Partialmassenbilanzen eingeführt um die Evolution der Partialflächenmassendichten ρ_{α} der N_S Flächenkomponenten A_{α} zu berechnen,

$$\begin{aligned} \partial_{t,\nu} \rho_{\alpha} + (\rho_{\alpha} v_{\tau}^{\Delta} + J_{\alpha}^{\Delta})_{\parallel\Delta} - 2k_M v_{\nu} \rho_{\alpha} &= r_{\alpha} - \llbracket \rho_{\alpha} (v_{\nu} - v_{\nu}) \rrbracket - \llbracket J_{\alpha}^i \nu_i \rrbracket \\ &\text{für } \alpha = 1, \dots, N_S . \end{aligned} \quad (2.61)$$

Die Flüsse $\mathbf{J}_{\alpha} = J_{\tau,\alpha}^{\Delta} \boldsymbol{\tau}_{\Delta}$ sind die (tangentialen) Massenflüsse und die Produktionen r_{α} sind die Massenproduktionen der Komponente A_{α} auf der Fläche.

Festlegung: Alle Komponenten, welche in den Volumina V^+ und V^- definiert sind, besitzen eine entsprechende Flächenkomponente, d.h.

$$\{\mathcal{A}_{\alpha}^{\pm} | \alpha = 1, \dots, N^{\pm}\} \subseteq \{A_{\alpha} | \alpha = 1, \dots, N_S\} . \quad (2.62)$$

Wie im Volumen ist die Massendichte ρ als Summe der Partialmassendichten ρ_{α} gegeben,

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^{N_S} \rho_{\alpha} . \quad (2.63)$$

Diese Nebenbedingung impliziert weitere Nebenbedingungen für die Massenflüsse $\mathbf{J}_{\alpha}$ und Massenproduktionen r_{α} :

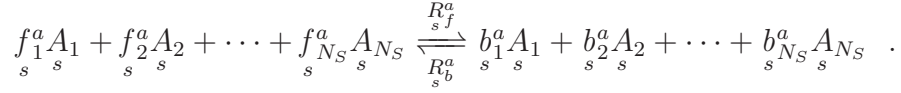
$$\sum_{\alpha=1}^{N_S} \mathbf{J}_{\alpha} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{\alpha=1}^{N_S} r_{\alpha} = 0 \quad (2.64)$$

Diese Beziehungen berücksichtigen, dass die Gesamtmasse in einem abgeschlossenen System erhalten sein muss.

Analog zum Volumen werden Partialteilchendichten für Flächen eingeführt,

$$n_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha}}{m_{\alpha}} . \quad (2.65)$$

Mit Hilfe der Massenproduktionen r_{α} werden chemische Reaktionen auf einer singulären Fläche beschrieben. Geht man von M_S chemischen Reaktionen aus, so lässt sich die a -te Reaktionsgleichung schreiben als



Die ganzzahligen Werte $f_{s\alpha}^a \geq 0$ und $b_{s\alpha}^a \geq 0$ sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Komponente A_α der Hin- bzw. der Rückreaktion. Die Reaktionsraten für die Hin- und Rückreaktion werden mit $R_{fs}^a \geq 0$ bzw. $R_{bs}^a \geq 0$ bezeichnet.

Jede chemische Reaktion erhält für sich die Masse und die elektrische Ladung, somit gilt für die stöchiometrischen Koeffizienten

$$\sum_{\alpha=1}^{N_S} f_{s\alpha}^a m_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_S} b_{s\alpha}^a m_\alpha \quad \text{und} \quad \sum_{\alpha=1}^{N_S} f_{s\alpha}^a z_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_S} b_{s\alpha}^a z_\alpha \quad . \quad (2.66)$$

Die Größe m_α bezeichnet die Molekularmasse und $z_\alpha \in \mathbb{Z}$ die Ladungszahl der Komponente A_α . Für die Massenproduktionen r_α erhält man analog zum Volumen die Darstellung

$$r_\alpha = \sum_{a=1}^{M_S} \gamma_{\alpha s}^a m_\alpha R_s^a \quad . \quad (2.67)$$

Hier wurden die stöchiometrischen Koeffizienten $\gamma_{\alpha s}^a = b_{s\alpha}^a - f_{s\alpha}^a$ und die netto Reaktionsraten $R_s^a = R_{fs}^a - R_{bs}^a$ eingeführt.

2.2.7. Flächendeformation, baryzentrische Flächengeschwindigkeit

Die räumliche Änderung der materiellen Punkte einer singulären Fläche werden durch die Parametrisierung $\chi : I \times \omega \rightarrow \mathbb{R}^3$ beschrieben. Hierbei stellt die Parametermenge $\omega \subset \mathbb{R}^2$ ein natürliches Bezugssystem da. Durch die Gleichung (2.37) wird die baryzentrische Flächengeschwindigkeit $\mathbf{v}$ definiert. Die Tangentialvektoren $\boldsymbol{\tau}_\Delta$ der Fläche entsprechen dem Deformationsgradienten $\mathbf{F}$ im regulären Volumen.

Im Abschnitt 2.1.7 wurde gezeigt, dass der Deformationsgradient $\mathbf{F}$ nicht unabhängig von der Massendichte ρ ist. Im Fall der Fläche ist der Zusammenhang zwischen den Tangentialvektoren $\boldsymbol{\tau}_\Delta$ und der Flächenmassendichte ρ komplexer. Um dies zu erkennen, wird angenommen, dass es keine Massenzufuhren aus dem Volumen auf die Fläche gibt. Dann vereinfacht sich die Massenbilanz (2.54) zu

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho (v_{s\tau}^\Delta)_{\parallel \Delta} - 2k_M v_{s\nu} \rho = 0 \quad . \quad (2.68)$$

Eine kurze Rechnung zeigt, dass der Ansatz

$$\rho_s = \frac{\rho^R}{\sqrt{g}} \quad (2.69)$$

mit einer zeitunabhängigen Konstante ρ^R die Gleichung (2.68) löst.

Im Allgemeinen kann man deshalb nicht entscheiden, ob die Flächenmassendichte und die Tangentialvektoren unabhängig voneinander sind.

Um den obigen Spezialfall richtig beschreiben zu können, werden für die nachfolgenden Betrachtungen die unimodulare Tangentialvektoren definiert,

$$\tau_{\Delta}^{\text{uni}} = g^{-\frac{1}{4}} \tau_{\Delta} \quad \text{mit} \quad \det(\tau_{\Delta}^{\text{uni}} \cdot \tau_{\Gamma}^{\text{uni}}) = 1 . \quad (2.70)$$

2.3. Transformationseigenschaften der thermodynamischen Felder

Bisher wurde davon ausgegangen, dass alle Gleichungen in dem selben kartesischen Koordinatensystem betrachtet werden. Es stellt sich die Frage, wie sich die Bilanzgleichungen der Materie und die thermodynamischen Felder sich bei einem Koordinatenwechsel transformieren. Insbesondere sind hier Transformationen zwischen zwei zueinander bewegten kartesischen Koordinatensystemen von Interesse.

In der nicht-relativistischen Physik ist die *Euklidische Transformation* die allgemeinste Transformation zwischen zwei kartesischen Koordinatensystemen $\{O, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ und $\{O^*, \mathbf{e}_1^*, \mathbf{e}_2^*, \mathbf{e}_3^*\}$ mit Koordinaten (t, x_1, x_2, x_3) bzw. $(t^*, x_1^*, x_2^*, x_3^*)$. Sie ist gegeben durch

$$t^* = t + a \quad \text{und} \quad x_i^* = O_{ij}(t)x_j + b_i(t) , \quad (2.71)$$

wobei $a \in \mathbb{R}$ eine Konstante ist und $\mathbf{b} : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^3$ und $\mathbf{O} : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^{3 \times 3}$ hinreichend glatte Funktionen sind. Die Matrix $\mathbf{O}$ ist eine orthogonale Matrix für jedes $t \in \mathbb{R}$, d.h. $O_{ik}O_{jk} = \delta_{ij}$.

Eine Euklidische Transformation mit zeitunabhängiger Transformationsmatrix $\mathbf{O}$ und konstanter Geschwindigkeit $\mathbf{b} = -\mathbf{V}t$ heißt *Galilei Transformation*.

Seien S ein Skalar, $\mathbf{V}$ ein Vektor und $\mathbf{T}$ ein Tensor zweiter Stufe und besitzen ihre Komponenten bezüglich der Euklidischen Transformation das Transformationsverhalten

$$S^* = \det(O)^p S , \quad V_i^* = \det(O)^p O_{ij} V_j \quad \text{und} \quad T_{ij}^* = \det(O)^p O_{ik} O_{jl} T_{kl} , \quad (2.72)$$

dann heißen die Größen für $p = 0$ absoluter objektiver Skalar, absoluter objektiver Vektor und absoluter objektiver Tensor zweiter Stufe. Für den Fall $p = 1$ heißen die Größen entsprechend axialer objektiver Skalar, Vektor bzw. Tensor.

Bei den thermodynamischen Größen wird zwischen *kinematischen* und *nicht-kinematischen* Größen unterschieden. Das Transformationsverhalten der kinematischen Größen kann aus der Bewegungsfunktion χ bzw. χ bestimmt werden. Hingegen muss das Transformationsverhalten der nicht-kinematischen Größen mithilfe von Experimenten oder anderen Überlegungen motiviert werden [55, 58, 13].

Kinematische Größen. Aus der Bewegungsfunktion χ der materiellen Punkte des Volumens, siehe Abschnitt 2.1.7, folgen die Transformationsregeln:

$$\chi_i^* = O_{ij}\chi_j + b_i \quad (2.73)$$

$$v_i^* = O_{ij}v_j + \dot{O}_{ij}O_{lj}(x_l^* - b_l) + \dot{b}_i \quad (2.74)$$

$$\frac{\partial v_i^*}{\partial x_j^*} = O_{ik}O_{jl}\frac{\partial v_k}{\partial x_l} + \dot{O}_{ik}O_{jk} \quad (2.75)$$

$$\left(\frac{\partial v_i^*}{\partial x_j^*} + \frac{\partial v_j^*}{\partial x_i^*}\right) = O_{ik}O_{jl}\left(\frac{\partial v_k}{\partial x_l} + \frac{\partial v_l}{\partial x_k}\right) \quad (2.76)$$

$$F_{ik}^* = O_{ij}F_{jk} \quad (2.77)$$

$$\det(F^*) = \det(O)\det(F) \quad (2.78)$$

$$F_{ik}^{\text{uni},*} = \det(O)^{-\frac{1}{3}}O_{ij}F_{jk}^{\text{uni}}. \quad (2.79)$$

Die Geschwindigkeit und der Geschwindigkeitsgradient sind keine objektiven Tensoren. Der symmetrische Anteil des Geschwindigkeitsgradienten ist aber ein absoluter objektiver Tensor zweiter Stufe.

Aus der Bewegungsfunktion χ_s der materiellen Punkte der singulären Fläche, siehe Abschnitt 2.2.7, folgt

$$\chi_s^{*,i} = O_{ij}\chi_s^j + b_i \quad (2.80)$$

$$v_s^{*,i} = O_{ij}v_s^j + \dot{O}_{ij}O_{lj}(x_s^{*,l} - b^l) + \dot{b}^i \quad (2.81)$$

$$\tau_\Delta^{*,i} = O_{ij}\tau_\Delta^j \quad (2.82)$$

$$\nu^{*,i} = \det(O)O_{ij}\nu^j \quad (2.83)$$

$$g^{*,\Delta\Sigma} = g^{\Delta\Sigma} \quad (2.84)$$

$$b_{\Delta\Sigma}^* = b_{\Delta\Sigma} \quad (2.85)$$

$$\tau_\Delta^{*,\text{uni},i} = O_{ij}\tau_\Delta^{\text{uni},j}. \quad (2.86)$$

Insbesondere folgt aus dem Transformationsverhalten der baryzentrischen Flächengeschwindigkeit $\mathbf{v}_s$ und der baryzentrischen Geschwindigkeit $\mathbf{v}$, dass die Differenz beider Geschwindigkeiten einen absoluten objektiven Vektor bildet,

$$v_s^{*,i} - v^{*,i} = O_{ij}(v_s^j - v^j). \quad (2.87)$$

Für nachfolgende Überlegungen lässt sich aus dem Transformationsverhalten der Flächengeschwindigkeit zeigen, dass gilt

$$\frac{1}{2}(g_{\Sigma\Gamma}^*v_{\tau\|\Delta}^{*,\Gamma} + g_{\Delta\Gamma}^*v_{\tau\|\Sigma}^{*,\Gamma}) - b_{\Sigma\Delta}^*v_\nu^* = \frac{1}{2}(g_{\Sigma\Gamma}v_{\tau\|\Delta}^\Gamma + g_{\Delta\Gamma}v_{\tau\|\Sigma}^\Gamma) - b_{\Sigma\Delta}v_\nu. \quad (2.88)$$

Nicht-kinematische Größen. Das Transformationsverhalten der nicht-kinematischen Volumen- und Flächengrößen wird wie folgt festgelegt:

$$\begin{aligned}
 \rho_\alpha / \rho_\alpha, u / u, R^a / R^a & \quad \text{sind (absolute) objektive Skalare,} \\
 \mathbf{J}_\alpha / \mathbf{J}_\alpha, \mathbf{q} / \mathbf{q} & \quad \text{sind (absolute) objektive Vektoren,} \\
 \mathbf{t} / \mathbf{t} & \quad \text{sind (absoluter) objektive Tensoren zweiter Stufe.} \quad (2.89)
 \end{aligned}$$

3. Elektrodynamik

In diesem Kapitel werden die Bilanzgleichungen der Materie ergänzt durch die Maxwell'schen Gleichungen für die elektromagnetischen Felder.

Zunächst werden die Maxwell-Gleichungen nach Truesdell und Toupin [75] über zwei Erhaltungssätze eingeführt: 1. Erhaltung der elektrischen Ladung. 2. Erhaltung des magnetischen Flusses.

Anschließend werden die Gleichungen der Materie mit den Maxwell-Gleichungen über die Lorentzkraft und die Joule'sche Wärme gekoppelt.

3.1. Elektrodynamik in regulären Punkten

Ziel der Elektrodynamik ist die Bestimmung der elektrischen Feldstärke $\mathbf{E}$, der magnetischen Flussdichte $\mathbf{B}$, des Ladungspotentials $\mathbf{D}$ und des Strompotentials $\mathbf{H}$ als Funktionen des Ortes $x \in \mathbb{R}^3$ und der Zeit $t \in I$ für eine gegebene elektrische Ladungsdichte n^e und eine elektrische Stromdichte $\mathbf{j}^e$.

3.1.1. Bilanzgleichung der elektrischen Ladung

Die elektrische Ladung ist eine Erhaltungsgröße und erfüllt somit die allgemeine Bilanzgleichung (2.5) für reguläre Volumina V

$$\frac{d}{dt} \int_V n^e dx = - \int_{\partial V} \mathbf{J}^e \cdot \boldsymbol{\nu} + n^e(\mathbf{v} - \mathbf{w}) \cdot \boldsymbol{\nu} da . \quad (3.1)$$

Hier sind n^e die elektrische Ladungsdichte und $\mathbf{J}^e$ die (nicht-konvektive) elektrische Stromdichte. Die elektrische Stromdichte $\mathbf{j}^e$ ist gegeben durch $\mathbf{j}^e = n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e$. Hieraus folgt die lokale Form der Ladungserhaltung in regulären Punkten,

$$\frac{\partial n^e}{\partial t} + \operatorname{div}(n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e) = 0 . \quad (3.2)$$

Das Ladungspotential $\mathbf{D}$ und das Strompotential $\mathbf{H}$ werden durch eine formale Lösung der Gleichung (3.2) eingeführt,

$$n^e = \operatorname{div} \mathbf{D} \quad \text{und} \quad n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e = - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathbf{H} . \quad (3.3)$$

Die Gleichungen (3.3) werden als die inhomogenen Maxwell-Gleichungen für das Ladungspotential $\mathbf{D}$ und das Strompotential $\mathbf{H}$ bezeichnet.

3.1.2. Bilanzgleichung des magnetischen Flusses

Die lokalen Gleichungen für die magnetische Flussdichte $\mathbf{B}$ und die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$ folgen aus dem Faraday'sche Induktionsgesetz, welches eine globale Bilanzgleichung für die magnetische Flussdichte darstellt.

Sei $V \subset \mathbb{R}^3$ ein reguläres Volumen und sei $T \subseteq V$ eine beliebige Fläche¹ in V mit Flächengeschwindigkeit $\mathbf{w}$. Dann existieren zwei Felder $\mathbf{B} : I \times \Omega \rightarrow \mathbb{R}^3$ sowie $\mathbf{E} : I \times \Omega \rightarrow \mathbb{R}^3$ mit

$$\frac{d}{dt} \left(\int_T \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\nu} da \right) = - \int_{\partial T} (\mathbf{E} + \mathbf{w} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{t} dl . \quad (3.4)$$

Die Vektoren $\boldsymbol{\nu}$ und $\mathbf{t}$ sind im Abschnitt 2.2 definiert und in der Abbildung 2.1 dargestellt.

Homogene Maxwell Gleichungen. Sei $x \in V$ ein beliebiger Punkt und sei das Volumen V zur Zeit $t \in I$ regulär. Die Oberfläche ∂V des Volumens V bildet eine geschlossene Fläche. Die Bilanz (3.4) impliziert somit unter Verwendung des Divergenztheorems die Beziehung

$$\frac{d}{dt} \left(\int_V \operatorname{div} \mathbf{B} dx \right) = 0 . \quad (3.5)$$

Sei zu einem beliebigen Zeitpunkt $\operatorname{div} \mathbf{B} = 0$, so gilt für alle Zeiten

$$\int_V \operatorname{div} \mathbf{B} dx = 0 . \quad (3.6)$$

Diese Identität gilt für beliebige (reguläre) Volumen V mit $x \in V$ und es folgt die lokale Darstellung

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0 . \quad (3.7)$$

Sei nun x ein beliebiger regulärer Punkt und T eine beliebige Fläche mit $x \in T$, wobei die Fläche $T \subseteq V$ eine Teilmenge eines regulären Volumens V ist. So folgt aus der Bilanz (3.4), dem Transporttheorem für Vektorfelder (A.18), dem Satz von Stokes (A.14) und der Gleichung (3.7) die Beziehung

$$\int_T \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathbf{E} \right) \cdot \boldsymbol{\nu} da = 0 . \quad (3.8)$$

Diese Darstellung gilt für jede beliebige Fläche S mit $x \in T$ und es folgt

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathbf{E} = 0 . \quad (3.9)$$

Die beiden Gleichungen (3.7) und (3.9) sind die homogenen Maxwell-Gleichungen.

¹In der Literatur wird oft das Faraday'schen Induktionsgesetz für materielle Flächen formuliert [58, 39]. Diese Einschränkung ist nicht notwendig [75].

3.1.3. Maxwell-Lorentz-Äther-Relation

Die vier Gleichungen (3.7), (3.9) und $(3.3)_{1,2}$ bilden für eine gegebene Ladungsdichte n^e und eine gegebene Stromdichte $\mathbf{j}^e$ die Maxwell-Gleichungen

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, & \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathbf{D} &= n^e, & -\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \mathbf{j}^e, \end{aligned} \quad (3.10)$$

für die Felder $\mathbf{B}$, $\mathbf{E}$, $\mathbf{D}$ und $\mathbf{H}$.

Dieses System von Gleichungen ist unterbestimmt. Um die Maxwell-Gleichungen abschließen zu können, benötigt man weitere Relationen. Messungen haben gezeigt, dass zwischen den beiden Gruppen $(\mathbf{B}, \mathbf{E})$ und $(\mathbf{D}, \mathbf{H})$ universelle Beziehungen bestehen,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad \text{und} \quad \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}. \quad (3.11)$$

Die Konstante ε_0 wird als dielektrische Konstante und μ_0 wird als magnetische Feldkonstante bezeichnet. Ihr Werte sind gegeben durch

$$\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}} \quad \text{und} \quad \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}. \quad (3.12)$$

Zwischen diesen Naturkonstanten und der Lichtgeschwindigkeit c_0 besteht der universelle Zusammenhang

$$\varepsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c_0^2}. \quad (3.13)$$

Die Beziehung (3.11) wird als *Maxwell-Lorentz-Äther-Relation* bezeichnet [75, 58, 59, 42].

3.1.4. Kopplung der Gleichungen von Materie und Elektrodynamik

Die Kopplung der Maxwell-Gleichungen mit den Bilanzgleichungen der Materie geschieht über die Ladungs- und Stromdichten n^e , $\mathbf{j}^e$ sowie über die Lorentzkraftdichte $\mathbf{k}$ und die Joule'sche Wärme π . In den nächsten Abschnitten werden Beziehungen für diese Größen als Funktionen der thermodynamischen und elektromagnetischen Felder hergeleitet.

Freie elektrische Ladung/ freier elektrischer Strom. Die Teilchen der Komponente A_α in einer Mischung sind Träger von Masse m_α und elektrischer Ladung $z_\alpha e_0$. Hier ist m_α die Molekularmasse, $z_\alpha \in \mathbb{Z}$ die Ladungszahl und e_0 die Elementarladung. Die Komponente A_α besitzt neben der Massendichte $\rho_\alpha = m_\alpha n_\alpha$ noch die Ladungsdichte $z_\alpha e_0 n_\alpha$. Die freien Ladungsträger der Mischung erzeugen eine freie elektrische

Ladungsdichte n^F . Sie ist gegeben durch

$$n^F = \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} e_0 n_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} . \quad (3.14)$$

Entsprechend gilt für die freie (nicht-konvektive) elektrische Stromdichte

$$\mathbf{J}^F = \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} \mathbf{J}_{\alpha} . \quad (3.15)$$

Multiplikation der Partialmassenbilanzen (2.14) mit $z_{\alpha} e_0 / m_{\alpha}$ und Summation über die Komponenten, impliziert eine Erhaltungsgleichung für die freie Ladung,

$$\frac{\partial n^F}{\partial t} + \operatorname{div}(n^F \mathbf{v} + \mathbf{J}^F) = 0 . \quad (3.16)$$

Polarisation und Magnetisierung. Die Erfahrung zeigt, dass Materialien ohne freie Ladungsträger existieren, die trotzdem elektromagnetische Felder erzeugen. Die Ursache hierfür sind mikroskopische Effekte, welche unter anderem durch elektrische und magnetische Dipole im Material hervorgerufen werden.

Dies führt zu dem Schluss, dass die Gesamtladungsdichte n^e nicht vollständig durch die freie Ladungsdichte n^F gegeben ist. Der fehlende Anteil soll als Polarisationsladungsdichte n^P bezeichnet werden. Entsprechend ist die Ladungsstromdichte $\mathbf{J}^e$ nicht ausschließlich durch die freie Ladungsstromdichte $\mathbf{J}^F$ gegeben. Der fehlende Anteil sei entsprechend als Polarisationsstromdichte $\mathbf{J}^P$ bezeichnet. Zwischen den Ladungsdichten und den Ladungsstromdichten besteht der Zusammenhang

$$n^e = n^F + n^P \quad \text{und} \quad \mathbf{J}^e = \mathbf{J}^F + \mathbf{J}^P . \quad (3.17)$$

In den Lehrbüchern [43, 8, 58, 42, 38, 39] werden mithilfe von mikroskopischen Ansätzen Materialgleichungen für die Dichte n^P und der Stromdichte $\mathbf{J}^P$ hergeleitet und diskutiert.

In dieser Arbeit soll ein anderer Zugang zur Bestimmung der Größen n^P und $\mathbf{J}^P$ gewählt werden. Aus den Erhaltungsgleichungen (3.2) für die Gesamtladung und (3.16) für die freie Ladung folgt, dass die Polarisationsladung selbst eine erhaltende Größe sein muss und eine Erhaltungsgleichung erfüllt,

$$\frac{\partial n^P}{\partial t} + \operatorname{div}(n^P \mathbf{v} + \mathbf{J}^P) = 0 . \quad (3.18)$$

Motiviert durch die Einführung der Potentiale $\mathbf{D}$ und $\mathbf{H}$ als formale Lösung (3.3) der Bilanzgleichung für die Gesamtladung (3.2), soll ein entsprechender Ansatz für die Gleichung (3.18) genutzt werden. Mit den neuen Feldern $\mathbf{P}$ und $\mathbf{M}$ lässt sich die Bilanzgleichung (3.18) formal lösen,

$$n^P = -\operatorname{div}(\mathbf{P}) \quad \text{und} \quad \mathbf{J}^P + n^P \mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \operatorname{rot}(\mathbf{M}) . \quad (3.19)$$

Das Feld $\mathbf{P}$ wird als Polarisierung und $\mathbf{M}$ wird als Lorentz Magnetisierung bezeichnet [42].

Für die nachfolgenden Untersuchungen wird die Größe $\mathbf{M} = \mathbf{M} + \mathbf{v} \times \mathbf{P}$ eingeführt. Sie wird im Weiteren als Magnetisierung bezeichnet. Erst im Hinblick auf das Transformationsverhalten der Magnetisierung $\mathbf{M}$ bei einem Beobachterwechsel erschließt sich die Definition der Größe $\mathbf{M}$.

Die beiden Felder $\mathbf{P}$ und $\mathbf{M}$ stellen konstitutive Größen dar, die durch geeignete Materialfunktionen noch bestimmt werden müssen.

Die Beziehungen (3.19) zwischen den Größen $(n^P, \mathbf{J}^P)$ und $(\mathbf{P}, \mathbf{M})$ sind mit den mikroskopisch motivierten Beziehungen für elektrische und magnetische Dipole in den Lehrbüchern [43, 58, 42] identisch.

Energie- und Impulszufuhr. Aus den Maxwell-Gleichungen (3.10) lassen sich zwei weitere Bilanzgleichungen herleiten. Multipliziert man die Gleichung (3.10)₂ mit $\mathbf{H}$ sowie (3.10)₄ mit $-\mathbf{E}$ und addiert die beiden Gleichungen, so folgt

$$\frac{\partial \frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H})}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = -(n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e) \cdot \mathbf{E} . \quad (3.20)$$

Die zweite Bilanzgleichung erhält man, indem man das Kreuzprodukt von $\mathbf{B}$ mit der Gleichung (3.10)₄ bildet, sowie (3.10)₃ mit $\mathbf{E}$ multipliziert und dann die Gleichungen addiert,

$$\frac{\partial (\mathbf{D} \times \mathbf{B})^i}{\partial t} - \frac{\partial H^i B^j + E^i D^j - \frac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}) \delta^{ij}}{\partial x^j} = -n^e E^i - ((n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e) \times \mathbf{B})^i . \quad (3.21)$$

Es stellt sich die Frage, welche Größen durch die beiden Gleichungen bilanziert werden.

Die Gleichung (3.20) bilanziert die Energie des elektromagnetischen Feldes. Die Dichte $\frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H})$ wird als *elektromagnetische Energiedichte* und der Beitrag $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ entsprechend als *elektromagnetischer Fluss* (Poynting Vektor) bezeichnet. Die Produktion $(n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e) \cdot \mathbf{E}$ ist die Energiezufuhr, die ein Körper im elektromagnetischen Feld erfährt. Sie beschreibt die Umformung von elektromagnetischer Energie in innere und kinetische Energie. Durch Summieren der beiden Energiebilanzen (2.12) und (3.20) erhält man eine Bilanzgleichung für die Gesamtenergie, bestehend aus innerer, kinetischer und elektromagnetischer Energie,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(u + \frac{1}{2}v^2) + \frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H})}{\partial t} + \frac{\partial \rho(u + \frac{1}{2}v^2)v^j + q^j - t^{ji}v^i + (\mathbf{E} \times \mathbf{H})^j}{\partial x^j} \\ = \rho f^i v^i + \pi - (n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e) \cdot \mathbf{E} . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Wird nun gefordert, dass die Gesamtenergie keine Produktion besitzt und die Gravitation vernachlässigt wird, so ist die Joule'sche Wärme eindeutig festgelegt als

$$\pi = (n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e) \cdot \mathbf{E} . \quad (3.23)$$

Die zweite Gleichung (3.21) ist die Bilanz des elektromagnetischen Impulses. Der Beitrag $\mathbf{D} \times \mathbf{B}$ ist die *elektromagnetische Impulsdichte* und der zugehörige Fluss $(H^i B^j + E^i D^j) - \frac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{D})\delta^{ij}$ wird als *Maxwell-Spannungstensor* bezeichnet. Die rechte Seite von (3.21) $n^e \mathbf{E} + (n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e) \times \mathbf{B}$ ist die Kraftdichte, die ein Körper durch elektromagnetische Felder erfährt. Wie im Fall der Energiebilanz werden die Bilanzgleichungen (3.21) und (2.9) addiert

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho v^i + (\mathbf{D} \times \mathbf{B})^i}{\partial t} + \frac{\partial \rho v^i v^j - t^{ij} - (H^i B^j + E^i D^j) + \frac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{D})\delta^{ij}}{\partial x^j} \\ = \rho f^i + \mathbf{k} - n^e \mathbf{E} - (n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e) \times \mathbf{B} . \end{aligned} \quad (3.24)$$

Es wird gefordert, dass der Gesamtimpuls eine Erhaltungsgröße ist, falls keine Gravitation betrachtet wird. Dies legt die Lorentzkraft eindeutig fest als

$$\mathbf{k} = n^e \mathbf{E} + (n^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e) \times \mathbf{B} . \quad (3.25)$$

Der Cauchy-Spannungstensor und der Maxwell-Spannungstensor bilden zusammen den *totalen Spannungstensor*

$$\Sigma^{ij} = t^{ij} + (H^i B^j + E^i D^j) - \frac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{D})\delta^{ij} . \quad (3.26)$$

Innere Energiezufuhr. Mithilfe der Darstellung (3.23) und (3.25) können die Joule'sche Wärme π und die Lorentzkraft $\mathbf{k}$ in der inneren Energiebilanz (2.13) ersetzt werden. Es folgt mit der elektromotorischen Intensität $\mathcal{E} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \frac{\partial \rho u v^i + q^i}{\partial x^i} = t^{ij} \frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \mathcal{E}^i J^{e,i} . \quad (3.27)$$

Für die Auswertung des Entropie-Prinzips, Kapitel 5, erweist sich eine andere Darstellung der inneren Energiebilanz als günstiger,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho u + \mathcal{M} \cdot \mathbf{B}}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u + \mathcal{M} \cdot \mathbf{B}) v^i + q^i + (\mathcal{E} \times \mathcal{M})^i}{\partial x^i} \\ = \left(t^{ij} + \mathcal{M}^i B^j - \mathcal{E}^i P^j + \mathcal{E} \cdot \mathbf{P} \delta^{ij} \right) \frac{\partial v^i}{\partial x^j} \\ \mathcal{E}^i J^{F,i} + \mathcal{E}^i \left(\frac{\partial P^i}{\partial t} + v^j \frac{\partial P^i}{\partial x^j} \right) + B^i \left(\frac{\partial \mathcal{M}^i}{\partial t} + v^j \frac{\partial \mathcal{M}^i}{\partial x^j} \right) . \end{aligned} \quad (3.28)$$

Die Ableitung $\cdot$ steht hier für die materielle Ableitung $\frac{\partial}{\partial t} + v^i \frac{\partial}{\partial x^i}$.

Um die Darstellung (3.28) zu finden, wurde der Term $\mathcal{E} \cdot \mathbf{J}^e$ in (3.27) geeignet umgeformt. Die Details hierzu findet man im Anhang A.3.3.

3.1.5. Alternative Formulierung der Maxwell-Gleichungen

Die Darstellung der Maxwell-Gleichungen für den materiebehafteten Raum ist in der Literatur nicht einheitlich [20, 58, 8, 39]. Eine weitverbreitete Darstellung erhält man,

wenn die Ladungsdichte n^P und die Stromdichte $\mathbf{j}^P = n^P \mathbf{v} + \mathbf{J}^P$ durch die Beziehung (3.19) ersetzt werden und die Maxwell-Lorentz-Äther-Relation (3.11) berücksichtigt wird,

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 , & \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0 , \\ \operatorname{div} \mathfrak{D} &= n^F , & -\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \mathbf{j}^F . \end{aligned} \quad (3.29)$$

In der Literatur wird die Größe $\mathfrak{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ als dielektrische Verschiebung und $\mathfrak{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}$ als magnetische Feldstärke bezeichnet.

3.1.6. Elektrisches Potential und Vektorpotential

Die Maxwell-Gleichungen in der Form (3.10) unter der Berücksichtigung der Maxwell-Lorentz-Äther-Relation (3.11) sind nicht unabhängig voneinander [8]. Es sind acht Gleichungen für die sechs Unbekannten $\mathbf{B}$ und $\mathbf{E}$. Um voneinander unabhängige Gleichungen zu erhalten, werden das elektrische Potential φ und das Vektorpotential $\mathbf{A}$ eingeführt:

$$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A} \quad \text{und} \quad \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \varphi . \quad (3.30)$$

Durch diesen Ansatz werden die homogenen Maxwell-Gleichungen gelöst. Man erkennt auch, dass dies unabhängig vom Wert $\operatorname{div} \mathbf{A}$ möglich ist. Um die Felder eindeutig festzulegen, wird die *Lorentz-Konvention* eingeführt,

$$\varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{A} = 0 . \quad (3.31)$$

Aus den inhomogenen Maxwell-Gleichungen folgen dann vier unabhängige Gleichungen für die Felder φ und $\mathbf{A}$,

$$\varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \Delta \mathbf{A} = \mu_0 \mathbf{j}^e \quad \text{und} \quad \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \Delta \varphi = \frac{1}{\varepsilon_0} n^e . \quad (3.32)$$

3.2. Elektrodynamik auf singulären Flächen

In diesem Abschnitt werden die Sprungbedingungen für die elektromagnetischen Felder an singulären Flächen hergeleitet. Analog zu den Bilanzgleichungen lassen sich die Argumentationsschritte, die zur Formulierung der Maxwell-Gleichungen (3.10) im regulären Volumen führen, auf die singuläre Fläche übertragen. Hierfür müssen aber die beiden Bilanzgleichungen (3.1) und (3.4) für singulärer Flächen verallgemeinert werden.

3.2.1. Bilanzgleichung der elektrischen Ladung

Eine singuläre Fläche kann selbst Träger von elektrischen Ladungen sein. Die zugehörige Flächenladungsdichte wird mit n_s^e und die (nicht-konvektive) tangentiale Flächenstromdichte wird mit $\mathbf{J}_s^e = J_s^{e,\Delta} \boldsymbol{\tau}_\Delta$ bezeichnet. Es wird gefordert, dass die elektrische Ladung eine Erhaltungsgröße ist und die allgemeine Bilanzgleichung der Form (2.48) mit $p_V = 0, s_V = 0, p = 0$ und $s = 0$ erfüllt. Die lokale Erhaltungsgleichung der elektrischen Ladung für eine singuläre Fläche folgt dann entsprechend zu den lokalen Flächenbilanzgleichungen des Abschnitts 2.2:

$$\partial_{t,s} n_s^e + (n_s^e v_{\tau}^\Delta + J_s^{e,\Delta})_{\parallel\Delta} - 2k_M v_{\nu} n_s^e = -\llbracket n^e(v_\nu - v_\nu) \rrbracket - \llbracket J_\nu^e \rrbracket . \quad (3.33)$$

In regulären Punkten wurde die Bilanzgleichung (3.2) für die elektrische Ladung formal durch die Einführung der Felder $\mathbf{D}$ und $\mathbf{H}$ gelöst. Auch die Flächenbilanz (3.33) lässt sich formal durch die Felder $\mathbf{D}$ und $\mathbf{H}$ lösen. Aus dem Theorem A.3.1 folgt, dass die Gleichung (3.33) durch den Ansatz

$$\llbracket \mathbf{D} \rrbracket \cdot \boldsymbol{\nu} = n_s^e \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\nu} \times \llbracket \mathbf{H} - \mathbf{v} \times \mathbf{D} \rrbracket = \mathbf{J}_s^e \quad (3.34)$$

gelöst wird. Diese Gleichungen stellen die Sprungbedingungen für die Felder $\mathbf{D}$ und $\mathbf{H}$ dar.

3.2.2. Bilanzgleichung des magnetischen Flusses

Ausgangspunkt für die Herleitung der Maxwell-Gleichungen für die magnetische Flussdichte $\mathbf{B}$ und die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$ in regulären Punkten ist das Faraday'sche Induktionsgesetz (3.4). In den Lehrbüchern [58, 42, 39] wird folgende Verallgemeinerung des Faraday'schen Induktionsgesetz direkt oder indirekt verwendet. Sei T eine Fläche mit Flächengeschwindigkeit $\mathbf{w}$, welche durch eine singuläre Fläche S in zwei Flächen T^+ und T^- geteilt wird. Seien weiterhin die Flächen T^+ und T^- Teilmengen von regulären Volumina. Dann gilt

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{T^+ \cup T^-} \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\nu} da \right) = - \int_{\partial(T^+ \cup T^-)} (\mathbf{E} + \mathbf{w} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{t} dl . \quad (3.35)$$

Sprungbedingungen für die Felder $\mathbf{B}$ und $\mathbf{E}$

Um die Sprungbedingung für die magnetische Flussdichte $\mathbf{B}$ herzuleiten, wird ein beliebiger singulärer Flächenpunkt $x \in S$ einer singulären Fläche S betrachtet. Sei weiterhin V ein beliebiges Volumen mit $x \in V$ so teilt die Fläche S das Volumen V in zwei reguläre Teilvolumina V^+ und V^- . Sei $M^\pm = \partial V^\pm \setminus S$. Insbesondere liege der Punkt x auf der Schnittfläche $S \cap V$. Das Faraday'sche Induktionsgesetz (3.35) für eine geschlossene Fläche $M^+ \cup M^-$ liefert

$$\frac{d}{dt} \int_{M^+ \cup M^-} \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\nu} da = 0 . \quad (3.36)$$

Mithilfe des Divergenzsatzes und der Maxwell-Gleichung (3.7) erhält man

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\partial V^+ \cap S} \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\nu} da + \int_{\partial V^- \cap S} \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\nu} da \right) = 0 . \quad (3.37)$$

Es ist zu beachten, dass für die Flächennormalen $\boldsymbol{\nu}^\pm$ der Flächen $S \cap \partial V^-$ und $S \cap \partial V^+$ gilt $\boldsymbol{\nu}^- = -\boldsymbol{\nu}^+$. Die Einführung der Sprungklammern mit $\boldsymbol{\nu} = \boldsymbol{\nu}^+$ (2.43) liefert eine kompakte Darstellung von (3.37)

$$\frac{d}{dt} \int_{S \cap \partial V^\pm} \llbracket \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\nu} \rrbracket da = 0 . \quad (3.38)$$

Mithilfe der gleichen Annahme wie im Fall regulärer Punkte, dass zu einem beliebigen Zeitpunkt gilt $\int_{S \cap \partial V^\pm} \llbracket \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\nu} \rrbracket da = 0$, folgt für alle Zeiten

$$\int_{S \cap V} \llbracket \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\nu} \rrbracket da = 0 . \quad (3.39)$$

Diese Identität gilt für beliebige Volumina V mit $x \in V$, also für beliebige Flächen $S \cap V$ mit $x \in S \cap V$. Es folgt die lokale Sprungbedingung für die magnetische Flussdichte $\mathbf{B}$ in einem singulären Punkt x ,

$$\llbracket \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\nu} \rrbracket = 0 . \quad (3.40)$$

Um die Sprungbedingung für die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$ in einem singulären Flächenpunkt $x \in S$ herzuleiten, betrachtet man eine beliebige Fläche T mit $x \in T$ und $T \neq S$. Die Fläche T wird durch die singuläre Fläche S in zwei Flächen T^+ und T^- geteilt. Insbesondere sind die Flächenpunkte von T^+ und T^- reguläre Punkte. Die Schnittlinie der beiden Flächen wird mit L bezeichnet. Die Abbildung 3.1 stellt die beschriebene Konstruktion und die verwendeten Bezeichnungen dar. Wendet man auf die beiden Teilflächen T^+ und T^- das Faraday'sche Induktionsgesetz (3.4) an, so folgt nach kurzer Rechnung aus (3.35):

$$0 = \int_L \llbracket \mathbf{E} + \mathbf{w} \times \mathbf{B} \rrbracket \cdot \mathbf{t} dl . \quad (3.41)$$

Insbesondere gilt diese Identität für beliebige Flächen T mit $x \in T$ und somit für beliebige Linien L mit $x \in L$. Man erhält für (3.41) eine lokale Darstellung im singulären Punkt x ,

$$\llbracket \mathbf{E} + \mathbf{w} \times \mathbf{B} \rrbracket \cdot \mathbf{t} = 0 . \quad (3.42)$$

Diese Darstellung gilt für jeden beliebigen Vektor $\mathbf{t}$ im Tangentialraum von S in x . Hieraus folgt, dass der Vektor $\llbracket \mathbf{E} + \mathbf{w} \times \mathbf{B} \rrbracket$ nur eine Normalkomponente besitzt und es gilt

$$\boldsymbol{\nu} \times \llbracket \mathbf{E} + \mathbf{w} \times \mathbf{B} \rrbracket = 0 . \quad (3.43)$$

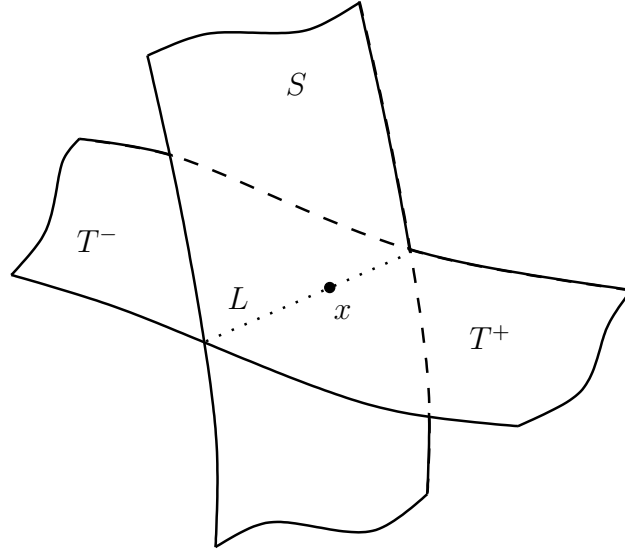


Abbildung 3.1.: Schnitt einer Fläche T mit einer singulären Fläche S .

Beachte, dass der Normalanteil der Flächengeschwindigkeit $\boldsymbol{w}$ von T identisch mit dem Normalanteil der baryzentrischen Flächengeschwindigkeit $\boldsymbol{v}_s$ der singulären Fläche S ist, d.h. $w_\nu = v_{\nu s}$. Die Gleichung (3.43) kann deshalb unter Verwendung von (3.40) geschrieben werden als

$$\boldsymbol{\nu} \times [\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v}_s \times \boldsymbol{B}] = 0 . \quad (3.44)$$

Die Gleichungen (3.40) und (3.42) sind die Sprungbedingungen für die Felder $\boldsymbol{E}$ und $\boldsymbol{B}$ an einer singulären Fläche.

3.2.3. Kopplung der Flächengleichungen von Materie und Elektrodynamik

Die Bilanzgleichungen der Materie und die Gleichungen der elektromagnetischen Felder für singuläre Flächen sind in gleicher Weise miteinander gekoppelt, wie die entsprechenden Gleichungen im regulären Volumen. In den nachfolgenden Abschnitten wird die Kopplung der Flächengleichungen beschrieben.

Freie elektrische Ladung/freier elektrischer Strom. Zur Beschreibung der freien Ladungsverteilung auf einer Fläche, wird die Teilchenflächendichte $n_\alpha = \rho_\alpha / m_\alpha$ der Komponente A_α eingeführt. Durch die freien Ladungsträger wird auf der singulären

Fläche eine freie elektrische Flächenladungsdichte n_s^F erzeugt. Sie ist definiert als

$$n_s^F = \sum_{\alpha=1}^{N_S} z_\alpha e_0 n_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_S} \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \rho_\alpha . \quad (3.45)$$

Die Massenflussdichten $\mathbf{J}_\alpha$ erzeugen eine freie elektrische Ladungsstromdichte $\mathbf{J}_s^F$ auf der singulären Fläche. Für die freie Ladungsstromdichte gilt

$$\mathbf{J}_s^F = \sum_{\alpha=1}^{N_S} \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \mathbf{J}_\alpha . \quad (3.46)$$

Die freien Ladungen erfüllen eine eigene Flächenbilanz. Sie folgt durch Addition der mit $z_\alpha e_0/m_\alpha$ multiplizierten Partialmassenbilanzen (2.61) und lautet

$$\partial_{t,\nu} n_s^F + (n_s^F v_\tau^\Delta + J_\tau^{F,\Delta})_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu n_s^F = -\llbracket n^F(v_\nu - v_\nu) \rrbracket - \llbracket J_\nu^F \rrbracket . \quad (3.47)$$

Polarisierung und Magnetisierung. Analog zum regulären Volumen (3.17) werden die Polarisationsflächenladungsdichte n_s^P und die (tangente) Polarisationsflächenstromdichte $\mathbf{J}_s^P = J_\tau^{P,\Delta} \boldsymbol{\tau}_\Delta$ eingeführt durch

$$n_s^e = n_s^F + n_s^P \quad \text{und} \quad \mathbf{J}_s^e = \mathbf{J}_s^F + \mathbf{J}_s^P . \quad (3.48)$$

Die Bilanzgleichungen der Ladung (3.33) und der freien Ladung (3.47) implizieren eine Bilanzgleichung für die Polarisationsladung:

$$\partial_{t,\nu} n_s^P + (n_s^P v_\tau^\Delta + J_\tau^{P,\Delta})_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu n_s^P = -\llbracket n^P(v_\nu - v_\nu) \rrbracket - \llbracket J_\nu^P \rrbracket . \quad (3.49)$$

Analog zum Volumen wird eine formale Lösung von (3.49) gesucht. Nach Theorem A.3.1 geschieht dies durch den Ansatz

$$-\llbracket \mathbf{P} \rrbracket \cdot \boldsymbol{\nu} = n_s^P \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\nu} \times \llbracket \mathbf{M} + \mathbf{v} \times \mathbf{P} \rrbracket = \mathbf{J}_s^P . \quad (3.50)$$

Energie- und Impulsbilanz. In regulären Punkten konnte mithilfe der Maxwell-Gleichungen die Joule'sche Wärme π und Lorentzkraft $\mathbf{k}$ bestimmt, und neue Formulierungen für die lokalen Energiebilanzen und Impulsbilanz gefunden werden, siehe Abschnitt 3.1.4. Bei der Formulierung der Flächenbilanzen für Impuls, (2.55), und Energie, (2.59), wurden die entsprechenden äußeren Zufuhren π_s und $\mathbf{k}_s$ eingeführt. Ihre spezielle Struktur als Funktion der elektromagnetischen Felder wird jetzt bestimmt.

Die lokalen Bilanzgleichungen für Energie (3.22) und Impuls (3.24) besitzen eine entsprechende globale Bilanzgleichung. Hieraus lassen sich mithilfe des Abschnitts 2.2.3

lokale Flächenbilanzen ableiten. Man erhält folgende lokale Flächenbilanz für die Energie

$$\begin{aligned} & \partial_{t,\nu} \left(\rho(u + \tfrac{1}{2}v^2) \right) + \left(\rho(u + \tfrac{1}{2}v^2)v_\tau^\Delta + q_s^\Delta - t_s^{i\Delta}v^i \right)_{;\Delta} - 2k_M v_\nu \rho(u + \tfrac{1}{2}v^2) - \rho f^i v^i \\ &= - \llbracket \rho(u + \tfrac{1}{2}v^2)(v_\nu - v_\nu) \rrbracket + \llbracket \tfrac{1}{2}(E^i D^i + B^i H^i)v_\nu \rrbracket - \llbracket (q^j - t^{ji}v^i + (\mathbf{E} \times \mathbf{H})^j)v_j \rrbracket . \end{aligned} \quad (3.51)$$

Die Flächenbilanz für den Impuls lautet

$$\begin{aligned} & \partial_{t,\nu} (\rho v^i) + \left(\rho v^i v_\tau^\Delta - t_s^{i\Delta} \right)_{;\Delta} - 2k_M v_\nu \rho v^i - \rho f^i \\ &= - \llbracket \rho v^i(v_\nu - v_\nu) \rrbracket + \llbracket (\mathbf{D} \times \mathbf{B})^i v_\nu \rrbracket \\ &+ \llbracket (t^{ij} + (H^i B^j + E^i D^j) - \tfrac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{D})\delta^{ij})v_j \rrbracket . \end{aligned} \quad (3.52)$$

Vergleicht man die Darstellung der Bilanzgleichung für Energie (2.9) und Impuls (2.12) mit den totalen Bilanzen (3.51) und (3.52) so erhält man die Identitäten

$$\pi_s = \llbracket \tfrac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H})v_\nu \rrbracket - \llbracket (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \cdot \boldsymbol{\nu} \rrbracket \quad (3.53)$$

$$\mathbf{k}_s = \llbracket \mathbf{D} \times \mathbf{B} \rrbracket v_\nu + \llbracket \mathbf{H} B_\nu + \mathbf{E} D_\nu - \tfrac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{D})\boldsymbol{\nu} \rrbracket . \quad (3.54)$$

Diese Darstellungen für $\mathbf{k}_s$ und π_s wirken etwas befremdlich, da hier Flächengrößen mithilfe von Sprüngen ausgedrückt werden. Allerdings folgen aus den Sprungbedingungen (3.34), (3.40) und (3.42) für die elektromagnetischen Felder die Identitäten, siehe Anhang A.3.2,

$$\llbracket \tfrac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H})v_\nu \rrbracket - \llbracket (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \cdot \boldsymbol{\nu} \rrbracket = (n_s^e \mathbf{v} + \mathbf{J}_s^e) \cdot \bar{\mathbf{E}} \quad (3.55)$$

$$\llbracket \mathbf{D} \times \mathbf{B} \rrbracket v_\nu + \llbracket \mathbf{H} B_\nu + \mathbf{E} D_\nu - \tfrac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{D})\boldsymbol{\nu} \rrbracket = n_s^e \bar{\mathbf{E}} + (n_s^e \mathbf{v} + \mathbf{J}_s^e) \times \bar{\mathbf{B}} . \quad (3.56)$$

Die Größen $\bar{\mathbf{E}}$ und $\bar{\mathbf{B}}$ sind definiert als $\bar{\mathbf{E}} = \tfrac{1}{2}(\mathbf{E}^+ + \mathbf{E}^-)$ und $\bar{\mathbf{B}} = \tfrac{1}{2}(\mathbf{B}^+ + \mathbf{B}^-)$, siehe Abschnitt 2.2.3. Somit resultieren für π_s und $\mathbf{k}_s$ die Darstellungen

$$\pi_s = (n_s^e \mathbf{v} + \mathbf{J}_s^e) \cdot \bar{\mathbf{E}} , \quad (3.57)$$

$$\mathbf{k}_s = n_s^e \bar{\mathbf{E}} + (n_s^e \mathbf{v} + \mathbf{J}_s^e) \times \bar{\mathbf{B}} . \quad (3.58)$$

Vergleicht man diese Flächengrößen mit den Darstellungen der Joule'schen Wärme (3.23) und der Lorentzkraft (3.25) des Volumens so sind die Ähnlichkeiten offensichtlich.

Es sei angemerkt, dass die hier genutzte Herleitung der Flächenbilanzen nicht analog zum Volumen erfolgt ist. Im Volumen wurden zunächst aus den Maxwell-Gleichungen zwei Bilanzgleichungen hergeleitet und als Bilanz der elektromagnetischen Energie und des elektromagnetischen Impulses gedeutet. Durch die Forderung,

dass die Gesamtenergie und der Gesamtimpuls, die von Materie und elektromagnetischen Feldern erzeugt werden, erhalten sind, konnten die Joule'sche Wärme und die Lorentzkraft identifiziert werden. Man hätte bei den Flächengleichungen analog vorgehen können. Die Bilanzgleichungen der elektromagnetischen Energie und des Impulses, die aus den Sprungbedingungen für die elektromagnetischen Felder hergeleitet werden können, sind die Beziehungen (3.55) und (3.56). Diesen beiden Beziehungen sieht man aber nicht sofort an, dass es sich hier um Flächenbilanzen handelt. Aus didaktischen Gründen wurde deshalb die Herleitung über die Bilanzgleichungen für Impuls (3.22) und Energie (3.24) gewählt.

Innere Energiebilanz. Analog zum Volumen wird die innere Energiebilanz der Fläche angegeben. Sie spielt bei der Bestimmung der Materialgleichungen eine zentrale Rolle. Einsetzen der Darstellungen (3.53) und (3.54) für π_s und $\mathbf{k}_s$ in die innere Energiebilanz (2.60) liefert

$$\begin{aligned} & \partial_{t,\nu}(\rho u) + (\rho u v_\tau^\Delta + q^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu \rho u \\ &= t_s^{i\Delta} v_s^i \parallel_\Delta + J_s^{e,i} (\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}})^i - \left[\left(u + \frac{1}{2}(v_s - v_\nu)^2 \right) \rho(v_\nu - v_\nu) - (v^i - v_s^i) t^{ij} \nu_j + q_\nu \right]. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Für die Auswertung des Entropie-Prinzips, Kapitel 5, erweist sich eine andere Darstellung der inneren Energiebilanz als günstiger. Zerlegt man die Flächenstromdichte $\mathbf{J}_s^e$ in ihren freien und den auf Polarisation zurückgehenden Anteil und nutzt die Identität (3.42), so erhält man folgende äquivalente Darstellung der Bilanzgleichung (3.59):

$$\begin{aligned} & \partial_{t,\nu}(\rho u) + (\rho u v_\tau^\Delta + q^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu \rho u \\ &= t_s^{i\Delta} v_s^i \parallel_\Delta + J_s^{F,i} (\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}})^i \\ & \quad - \left[\left(u + \frac{1}{2}(v_s - v_\nu)^2 \right) \rho(v_\nu - v_\nu) - (v^i - v_s^i) t^{ij} \nu_j + (\mathbf{q} + \boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})_\nu \right] \\ & \quad + \left[(\mathbf{P}(v_\nu - v_\nu) - P_\nu(\mathbf{v} - \mathbf{v}_s)) \cdot (\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}}) \right] \\ & \quad - \left[(\mathbf{B}(v_\nu - v_\nu) - B_\nu(\mathbf{v} - \mathbf{v}_s)) \cdot \boldsymbol{\mathcal{M}} \right]. \end{aligned} \quad (3.60)$$

3.3. Transformationseigenschaften der elektromagnetischen Felder

Im Abschnitt 2.3 wurde das Transformationsverhalten der thermodynamischen Felder bezüglich einer Euklidischen Transformation angegeben. Insbesondere folgte hieraus, dass die Bilanzgleichungen der Materie invariant gegenüber einer Galilei Transformation sind. Dies gilt nicht für die Maxwell-Gleichungen (3.29) mit der Maxwell-

Lorentz-Äther-Relation (3.11). Experimente zur elektromagnetischen Charakterisierung des Lichtes zeigen, siehe hierzu die Ausführungen in [8] Kapitel 10, dass die Lichtgeschwindigkeit c_0 im materiefreien Raum unabhängig von der Geschwindigkeit des Beobachters ist. Diese Eigenschaft kann nicht durch eine Galilei Transformation realisiert werden. Erst die Lorentz Transformation erfüllt diese Eigenschaft. Sie ist für zwei Koordinatensysteme mit den Koordinaten (t, x_1, x_2, x_3) und $(t^*, x_1^*, x_2^*, x_3^*)$ gegeben durch, [8, 58]:

$$t^* = \frac{t - \frac{V_i x_i}{c_0^2}}{\sqrt{1 - V^2/c_0^2}}, \quad x_i^* = O_{ij} \left(x_j + V_j \left(\frac{V_k x_k}{V^2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} - 1 \right) - \frac{t}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} \right) \right). \quad (3.61)$$

Hier ist $\mathbf{V}$ die konstante Geschwindigkeit der Translationsbewegung der beiden Koordinatensysteme zueinander. Die zeitunabhängige orthogonale Matrix $\mathbf{O}$ beschreibt die räumlich Drehung der beiden Koordinatensystem zueinander.

Die Herleitung der Lorentz Transformation findet man im Lehrbuch [8] Kapitel 10.3.

Es ist zu beachten, dass die Lorentz Transformation in eine Galilei Transformation übergeht, wenn die Geschwindigkeiten $\mathbf{V}$ klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit c_0 ist.

Es soll nun gezeigt werden, dass die Maxwell-Gleichungen, (3.10), invariant gegenüber jeder beliebigen Transformation sind, aber die Maxwell-Lorentz-Äther-Relation nur invariant gegenüber einer Lorentz Transformation ist. Die Rechnungen im dreidimensionalen Raum gestalten sich als sehr aufwendig. Es hat sich gezeigt, dass es sinnvoll ist, die Maxwell-Gleichungen in einem vierdimensionalen Formalismus zu formulieren. Hierzu werden die (kartesischen) Raumkoordinaten (x^1, x^2, x^3) und die Zeitkoordinate t zu kontravarianten Koordinaten eines Raum-Zeit-Punktes zusammengefasst,

$$(x^A)_{A=0,1,2,3} = (c_0 t, x^1, x^2, x^3). \quad (3.62)$$

Weiterhin wird dieser vierdimensionale Raum mit folgender Metrik ausgestattet:

$$G_{AB} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.63)$$

Für die nachfolgenden Überlegungen wird festgelegt, dass große lateinische Buchstaben von 0 bis 3 laufen und die Einsteinsche Summenkonvention für diese Indizes gilt. Es ist notwendig krummlinige Koordinatensysteme zu verwenden. Es werden deshalb die bereits von der Fläche und dem dreidimensionalen Raum gebräuchlichen ko- und kontravarianten Schreibweisen für Vektoren und Tensoren verwendet.

Fasst man die elektrische Stromdichte $\mathbf{j}^e$ und die elektrische Ladungsdichte n^e zu den (kontravarianten) Komponenten des Ladungs-Strom-Vektors $(\mathbf{j}^A)_{A=0,1,2,3} = (c_0 n^e, j^{e,1}, j^{e,2}, j^{e,3})$ zusammen, so lässt sich die Bilanz der elektrischen Ladung (3.2)

als vierdimensionale Divergenz schreiben,

$$\frac{\partial j^A}{\partial x^A} = 0 . \quad (3.64)$$

Die Gleichung wird formal mithilfe eines antisymmetrischen Tensors η^{AB} durch den Ansatz

$$j^A = \frac{\partial \eta^{AB}}{\partial x^B} \quad (3.65)$$

gelöst. Wählt man für die kontravarianten Komponenten des Tensors $\boldsymbol{\eta}$ die Komponenten der Felder $\boldsymbol{D}$ und $\boldsymbol{H}$ wie folgt

$$\eta^{AB} = \begin{pmatrix} 0 & c_0 D_1 & c_0 D_2 & c_0 D_3 \\ -c_0 D_1 & 0 & H_3 & -H_2 \\ -c_0 D_2 & -H_3 & 0 & H_1 \\ -c_0 D_3 & H_2 & -H_1 & 0 \end{pmatrix} , \quad (3.66)$$

dann sind die beiden inhomogenen Maxwell-Gleichungen (3.3) durch eine vierdimensionale Divergenz (3.65) gegeben. Der Tensor η^{AB} wird als *Ladungs-Strom-Potential* bezeichnet.

Um die homogenen Maxwell-Gleichungen (3.7) und (3.9) in den vierdimensionalen Formalismus zu übertragen, führt man den *elektromagnetischen Feld-Tensors* $\boldsymbol{\varphi}$ ein:

$$\varphi_{AB} = \begin{pmatrix} 0 & -E_1/c_0 & -E_2/c_0 & -E_3/c_0 \\ E_1/c_0 & 0 & B_3 & -B_2 \\ E_2/c_0 & -B_3 & 0 & B_1 \\ E_3/c_0 & B_2 & -B_1 & 0 \end{pmatrix} . \quad (3.67)$$

Die beiden homogenen Maxwell-Gleichungen werden mithilfe von $\boldsymbol{\varphi}$ in einer vierdimensionalen Rotation zusammengefasst,

$$\varepsilon^{ABCD} \frac{\partial \varphi_{CD}}{\partial x^B} = 0 . \quad (3.68)$$

Hier ist die Matrix ε^{ABCD} das vierdimensionale Levi-Civita-Symbol, Anhang A.

Nachdem die vier dreidimensionalen Maxwell-Gleichungen zu zwei vierdimensionalen Maxwell-Gleichungen zusammengefasst wurden, kann das Transformationsverhalten der vierdimensionalen Größen $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{\eta}$ und $\boldsymbol{\varphi}$ festgelegt werden.

Die vierdimensionalen Maxwell-Gleichungen (3.65) und (3.68) sollen invariant gegebenüber jeder beliebigen Koordinatentransformation sein. Für eine allgemeine Koordinatentransformation der Form

$$x^{*A} = x^{*A}(x^B) \quad \Longleftrightarrow \quad x^A = x^A(x^{*B}) . \quad (3.69)$$

wird diese Forderung erfüllt, wenn sich die Komponenten des elektromagnetischen Feld-Tensors $\boldsymbol{\varphi}$, des Ladungs-Strom-Potentials $\boldsymbol{\eta}$ und des Strom-Ladungs-Vektors $\boldsymbol{j}$

transformieren als, siehe hierzu [58, 39, 8],

$$\varphi_{CD}^* = \frac{\partial x^A}{\partial x^{*C}} \frac{\partial x^B}{\partial x^{*D}} \varphi_{AB} , \quad \eta^{*CD} = \left| \frac{\partial x}{\partial x^*} \right| \frac{\partial x^{*C}}{\partial x^A} \frac{\partial x^{*D}}{\partial x^B} \eta^{AB} , \quad j^{*B} = \left| \frac{\partial x}{\partial x^*} \right| \frac{\partial x^{*B}}{\partial x^A} j^A . \quad (3.70)$$

Die Determinante der Jacobimatrix der Koordinatentransformation wird hier mit $|\partial x / \partial x^*|$ bezeichnet.

Durch die Festlegung des Transformationsverhaltens der vierdimensionalen Größen ist sogleich das Transformationsverhalten der dreidimensionalen elektromagnetischen Felder bezüglich beliebiger Transformationen festgelegt. Insbesondere erhält man für eine Euklidische Transformation (2.71) die folgenden Beziehungen:

$$n^{*e} = n^e , \quad j_i^{*e} = O_{ij} j_j^e + n^e (\dot{O}_{ij} x_j + \dot{b}_i) , \quad (3.71)$$

$$B_i^* = \det(O) O_{ij} B_j , \quad E_i^* = O_{ij} (E_j - \varepsilon^{jmn} O_{lm} (\dot{O}_{lk} x_k + \dot{b}_l) B_n) , \quad (3.72)$$

$$D_i^* = O_{ij} D_j , \quad H_i^* = \det(O) O_{ij} (H_j + \varepsilon^{jmn} O_{lm} (\dot{O}_{lk} x_k + \dot{b}_l) D_n) . \quad (3.73)$$

Nur die Ladungsdichte n^e , der magnetische Fluss $\mathbf{B}$ und das Ladungspotential $\mathbf{D}$ sind bezüglich einer Euklidischen Transformation objektive Größen.

Aus dem Transformationsverhalten (2.71) der baryzentrischen Geschwindigkeit $\mathbf{v}$

$$v_i^* - O_{ij} v_j = \dot{O}_{ij} x_j + \dot{b}_i , \quad (3.74)$$

und dem Transformationsverhalten der elektromagnetischen Felder (3.71)–(3.73) folgt, dass die Größen $\mathbf{J}^e = \mathbf{j}^e - n^e \mathbf{v}$, $\mathbf{\mathcal{E}} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ und $\mathbf{\mathcal{H}} = \mathbf{H} - \mathbf{v} \times \mathbf{D}$ objektive Vektoren bezüglich einer Euklidischen Transformation sind,

$$J^{*e,i} = O^{ij} J^{e,j} , \quad \mathcal{E}^{*i} = O^{ij} \mathcal{E}^j , \quad \mathcal{H}^{*,i} = \det(O) O^{ij} \mathcal{H}^{*,j} . \quad (3.75)$$

Obwohl die Maxwell-Gleichungen invariant gegenüber beliebigen Transformationen sind, gilt dies nicht für die Maxwell-Lorentz-Äther-Relation (3.11). Dies folgt aus dem unterschiedlichen Transformationsverhalten (3.72) und (3.73) der dreidimensionalen Felder $\mathbf{B}$ und $\mathbf{H}$ sowie $\mathbf{E}$ und $\mathbf{D}$. Im vierdimensionalen Formalismus erhält die Maxwell-Lorentz-Äther-Relation folgende Darstellung:

$$\eta^{AB} = \frac{\sqrt{G}}{\mu_0} G^{AC} G^{BD} \varphi_{CD} , \quad (3.76)$$

wobei G die Determinante der Metrik G_{AB} ist.

Man erkennt, dass die Maxwell-Lorentz-Äther-Relation nur unter den Transformationen invariant ist, wenn die Metrik G_{AB} im transformierten System wiederum die Gestalt (3.63) besitzt, [58]. Diese Eigenschaft wird nur durch die Lorentz-Transformation (3.61) erfüllt.

Um das Transformationsverhalten der Polarisationsladung n^P , des Polarisationsstromes $\mathbf{j}^P$, der Polarisation $\mathbf{P}$ und der (Lorentz-) Magnetisierung $\mathbf{M}$ festzulegen,

wird der vierdimensionale Strom-Ladungs-Vektor $j^{P,A}$ und der vierdimensionale *Momententensor* μ^{AB} eingeführt,

$$j^{P,A} = \begin{pmatrix} c_0 n^P \\ j_1^P \\ j_2^P \\ j_3^P \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mu^{AB} = \begin{pmatrix} 0 & -c_0 P_1 & -c_0 P_2 & -c_0 P_3 \\ c_0 P_1 & 0 & M_3 & -M_2 \\ c_0 P_2 & -M_3 & 0 & M_1 \\ c_0 P_3 & M_2 & -M_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.77)$$

Die Erhaltungsgleichungen der Polarisationsladung (3.18) und die Gleichungen für Polarisation und Magnetisierung (3.19) werden im Vierdimensionalen geschrieben als

$$\frac{\partial j^{P,A}}{\partial x^A} = 0 \quad \text{und} \quad j^{P,A} = \frac{\partial \mu^{AB}}{\partial x^B}. \quad (3.78)$$

Entsprechend des Transformationsverhalten des Strom-Ladungs-Vektors j^A und des Strom-Ladungs-Potentials η^{AB} transformieren sich j^P und μ^{AB} als

$$\mu^{*CD} = \left| \frac{\partial x}{\partial x^*} \right| \frac{\partial x^{*C}}{\partial x^A} \frac{\partial x^{*D}}{\partial x^B} \mu^{AB} \quad \text{und} \quad j^{*P,B} = \left| \frac{\partial x}{\partial x^*} \right| \frac{\partial x^{*B}}{\partial x^A} j^{P,A}. \quad (3.79)$$

Hierdurch sind die vierdimensionalen Gleichungen (3.78) invariant gegenüber jeder beliebigen Transformation (3.69). Für eine Euklidische Transformation erhält man die Beziehungen

$$n^{*P} = n^P, \quad j_i^{*P} = O_{ij} j_j^P + n^P (\dot{O}_{ij} x_j + \dot{b}_i), \quad (3.80)$$

$$P_i^* = O_{ij} P_j, \quad M_i^* = \det(O) O_{ij} (M_j - \varepsilon^{jmn} O_{lm} (\dot{O}_{lk} x_k + \dot{b}_l) P_n). \quad (3.81)$$

Die Polarisationsstromdichte $\mathbf{j}^P$ und die Lorentz Magnetisierung $\mathbf{M}$ sind keine objektive Vektoren bzgl. einer Euklidischen Transformation. Hingegen sind die Polarisationsflussdichte $\mathbf{J}^P = \mathbf{j}^P - n^P \mathbf{v}$ und die Magnetisierung $\mathbf{M} = \mathbf{M} + \mathbf{v} \times \mathbf{P}$ objektive Größen,

$$J^{*P,i} = O^{ij} J^{P,j} \quad \text{und} \quad \mathcal{M}^i = \det(O) O^{ij} \mathcal{M}^j. \quad (3.82)$$

Schließlich soll noch das Transformationsverhalten der elektromagnetischen Flächengrößen bezüglich Euklidischer Transformationen angegeben werden. Aus dem Transformationsverhalten (2.81) der baryzentrischen Flächengeschwindigkeit $\mathbf{v}_s$ und dem Transformationsverhalten der elektromagnetischen Felder (3.72), (3.73) und (3.81) folgt, dass die Flächengrößen $\mathbf{E}^\pm + \mathbf{v}_s \times \mathbf{B}^\pm$, $\mathbf{H}^\pm - \mathbf{v}_s \times \mathbf{D}^\pm$ und $\mathbf{M}^\pm + \mathbf{v}_s \times \mathbf{P}^\pm$ objektive Vektoren sind,

$$(\mathbf{E}^{*\pm} + \mathbf{v}_s^* \times \mathbf{B}^{*\pm})^i = O^{ij} (\mathbf{E}^\pm + \mathbf{v}_s \times \mathbf{B}^\pm)^j, \quad (3.83)$$

$$(\mathbf{H}^{*\pm} - \mathbf{v}_s^* \times \mathbf{D}^{*\pm})^i = \det(O) O^{ij} (\mathbf{H}^\pm - \mathbf{v}_s \times \mathbf{D}^\pm)^j, \quad (3.84)$$

$$(\mathbf{M}^{*\pm} + \mathbf{v}_s^* \times \mathbf{P}^{*\pm})^i = \det(O) O^{ij} (\mathbf{M}^\pm + \mathbf{v}_s \times \mathbf{P}^\pm)^j. \quad (3.85)$$

Damit die Flächengleichungen (3.44) und (3.50) invariant unter einer Euklidischen Transformation sind, wird folgendes Transformationsverhalten bzgl. einer Euklidischen Transformation für die Ladungsdichten n_s^e und n_s^P und die Stromdichten $\mathbf{J}_s^e$ und $\mathbf{J}_s^P$ festgelegt:

$$n_s^{*,e} = n_s^e , \qquad n_s^{*,P} = n_s^P , \qquad (3.86)$$

$$\mathbf{J}_i^{*,e} = O_{ij} \mathbf{J}_j^e , \qquad \mathbf{J}_i^{*,P} = O_{ij} \mathbf{J}_j^P . \qquad (3.87)$$

4. Zusammenfassung – Gleichungen Thermo- und Elektrodynamik

Die Gleichungen der Materie und der elektromagnetischen Felder für Volumen und Fläche der Kapitel 2 und 3 sind in den Gleichungen (4.6)–(4.18) übersichtlich zusammengefasst. Sie dienen zur Bestimmung der Felder

$$\begin{array}{ll}
 \rho_\alpha, \rho_\alpha & - \text{Massendichten} \\
 \rho \mathbf{v}, \rho \mathbf{v} & - \text{Impulsdichte} \\
 \rho u, \rho u & - \text{innere Energiedichte}
 \end{array}
 \left\| \begin{array}{ll}
 \mathbf{B} & - \text{magnetische Flussdichte} \\
 \mathbf{E} & - \text{elektrische Feldstärke}
 \end{array} \right. \quad (4.1)$$

Eine Durchsicht der Gleichungen (4.6)–(4.18) zeigt, dass diese kein vollständiges Gleichungssystem für die Felder (4.1) bilden. Es treten zusätzliche Größen in den Gleichungen auf,

$$\begin{array}{ll}
 \mathbf{t} & - \text{Cauchy'scher Spannungstensor} \\
 S^{\Gamma\Delta} & - \text{Oberflächenspannungstensor} \\
 \mathbf{J}_\alpha, \mathbf{J}_\alpha & - \text{Massenflüsse} \\
 R^a, R^a & - \text{Reaktionsraten}
 \end{array}
 \left\| \begin{array}{ll}
 \mathbf{q}, \mathbf{q} & - \text{Wärmefluss} \\
 \mathbf{P} & - \text{Polarisation} \\
 \mathcal{M} & - \text{Magnetisierung}
 \end{array} \right. \quad (4.2)$$

Diese Größen werden als *konstitutive Größen* bezeichnet. Sie müssen als Materialfunktionen der gesuchten Felder (4.1) und deren Ableitungen bestimmt werden.

In den Gleichungen treten weitere Größen auf,

$$\begin{array}{ll}
 n^e, n^e & - \text{elektrische Ladungsdichte} \\
 n^F, n^F & - \text{freie elekt. Ladungsdichte} \\
 n^P, n^P & - \text{Polarisationsladungsdichte} \\
 n_\alpha, n_\alpha & - \text{Teilchendichte} \\
 \rho, \rho & - \text{Massendichte} \\
 \Sigma & - \text{totaler Spannungstensor} \\
 \mathbf{t} & - \text{Flächenspannungstensor}
 \end{array}
 \left\| \begin{array}{ll}
 \mathbf{J}^e, \mathbf{J}^e & - \text{elektrische Stromdichte} \\
 \mathbf{J}^F, \mathbf{J}^F & - \text{freie elekt. Stromdichte} \\
 \mathbf{J}^P, \mathbf{J}^P & - \text{Polarisationsstromdichte} \\
 r_\alpha, r_\alpha & - \text{Massenproduktion} \\
 \mathbf{M} & - \text{Lorentz Magnetisierung} \\
 D & - \text{Ladungspotential} \\
 H & - \text{Strompotential}
 \end{array} \right. \quad (4.3)$$

Diese Größen sind durch die gesuchten Felder (4.1) und die konstitutiven Größen (4.2) gegeben:

$$\begin{aligned}
n_\alpha &= \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha}, & n^F &= \sum_\alpha \frac{z_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha, & n^e &= n^F + n^P, \\
n_{\alpha s} &= \frac{s}{m_\alpha}, & n_s^F &= \sum_\alpha \frac{z_\alpha}{m_\alpha} \rho_{\alpha s}, & n_s^e &= n_s^F + n_s^P, \\
\rho &= \sum_\alpha \rho_\alpha, & \mathbf{J}^F &= \sum_\alpha \frac{z_\alpha}{m_\alpha} \mathbf{J}_\alpha, & \mathbf{J}^e &= \mathbf{J}^F + \mathbf{J}^P, \\
\rho_s &= \sum_\alpha \rho_{\alpha s}, & \mathbf{J}_s^F &= \sum_\alpha \frac{z_\alpha}{m_\alpha} \mathbf{J}_{\alpha s}, & \mathbf{J}_s^e &= \mathbf{J}_s^F + \mathbf{J}_s^P, \\
r_\alpha &= \sum_a \gamma_\alpha^a m_\alpha R^a, & r_{\alpha s} &= \sum_a \gamma_\alpha^a m_{\alpha s} R^a, & \mathbf{M} &= \mathbf{M} + \mathbf{P} \times \mathbf{v}, \\
t_s^{ij} &= S^{\Gamma\Delta} \tau_\Gamma^i \tau_\Delta^j, & \Sigma^{ij} &= t^{ij} + (H^i B^j + E^i D^j) - \frac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{D}) \delta^{ij}.
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Folgende Konstanten treten in den Gleichungen auf:

$$\begin{array}{ll}
z_\alpha & \text{-- Ladungszahlen} \\
e_0 & \text{-- Elementarladung} \\
\varepsilon_0 & \text{-- dielektrische Konstante} \\
\mu_0 & \text{-- magnetische Feldkonstante}
\end{array} \left\| \begin{array}{ll}
m_\alpha & \text{-- Molekularmassen} \\
\gamma_\alpha^a, \gamma_{\alpha s}^a & \text{-- stöchiometrische Koeffizienten} \\
c_0 & \text{-- Lichtgeschwindigkeit}
\end{array} \right. . \tag{4.5}$$

In dem hier betrachteten Kontext sind die Gravitationskraftdichten $\rho \mathbf{f}$ und $\rho_s \mathbf{f}_s$ gegebene Größen.

In der Literatur hat sich die Temperatur als unabhängige Variable anstelle der inneren Energiedichte etabliert. In den Abschnitten 5.4.4 und 5.7.6 wird deshalb die innere Energiedichte ρu (bzw. $\rho_s u_s$) durch die (absolute) Temperatur T (bzw. T_s) und die Energiebilanzgleichung durch die Wärmeleitungsgleichung ersetzt.

In den Abschnitten 2.3 und 3.3 sind die Transformationseigenschaften der thermodynamischen und elektromagnetischen Felder angegeben. Die Gleichungen der Materie sind invariant gegenüber Galilei Transformationen. Hingegen sind die Gleichungen der Elektrodynamik invariant gegenüber einer Lorentz Transformation. Um eine widerspruchsfreie Theorie zu erhalten, muss eine Formulierung der Bilanzgleichungen gefunden werden, welche invariant gegenüber der Lorentz Transformation ist, [8, 58]. Dies leistet die relativistische Formulierung der Bilanzgleichungen, was hier aber nicht diskutiert werden soll. Es wird deshalb in dieser Arbeit vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit der Materie $\mathbf{v}$ klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit c_0 ist. In diesem Fall wird die Lorentz Transformation durch die Galilei Transformation approximiert.

4.1. Lokale Gleichungen im regulären Volumen

Massenbilanzen der Komponenten (Seite 9)

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_\alpha \mathbf{v} + \mathbf{J}_\alpha) = \sum_{a=1}^M \gamma_\alpha^a m_\alpha R^a \quad \text{mit} \quad \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{J}_\alpha = 0 \quad (4.6)$$

Impulsbilanz der Mischung (Seite 30)

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} - \mathbf{t}) = \rho \mathbf{f} + n^e (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) + \mathbf{J}^e \times \mathbf{B} \quad \text{mit} \quad \mathbf{t} = \mathbf{t}^T \quad (4.7)$$

Innere Energiebilanz der Mischung (Seite 30)

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho u \mathbf{v} + \mathbf{q}) = \mathbf{t} : \nabla \mathbf{v} + \mathbf{J}^e \cdot (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.8)$$

Homogene Maxwell-Gleichungen (Seite 26)

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \operatorname{rot}(\mathbf{E}) = 0 \quad \text{und} \quad \operatorname{div}(\mathbf{B}) = 0 \quad (4.9)$$

Inhomogene Maxwell-Gleichungen (Seite 25)

$$-\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \operatorname{rot}(\mathbf{H}) = \mathbf{J}^e + n^e \mathbf{v} \quad \text{und} \quad \operatorname{div}(\mathbf{D}) = n^e \quad (4.10)$$

Maxwell-Lorentz-Äther-Relation (Seite 27)

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad \text{und} \quad \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \quad (4.11)$$

Polarisation und Magnetisierung (Seite 28)

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \operatorname{rot}(\mathbf{M}) = \mathbf{J}^P + n^P \mathbf{v} \quad \text{und} \quad -\operatorname{div}(\mathbf{P}) = n^P \quad (4.12)$$

4.2. Lokale Gleichungen auf singulären Flächen

Massenbilanzen der Komponenten (Seite 19)

$$\partial_{t,\nu} \rho_\alpha + \left(\rho_\alpha v_\tau^\Delta + J_{\tau,\alpha}^\Delta \right)_{\parallel \Delta} - 2k_M v_\nu \rho_\alpha = \sum_{a=1}^{M_s} \gamma_\alpha^a m_\alpha R_s^a - \llbracket J_{\nu,\alpha} + \rho_\alpha (v_\nu - v_\nu) \rrbracket$$

mit $\sum_{\alpha=1}^{N_s} \mathbf{J}_\alpha = 0$ (4.13)

Impulsbilanz der Mischung (Seite 36)

$$\begin{aligned} & \partial_{t,\nu} (\rho v_s^i) + \left(\rho v_s^i v_\tau^\Delta - t_s^{i\Delta} \right)_{\parallel \Delta} - 2k_M v_\nu \rho v_s^i \\ &= \rho f_s^i + \left(n_s^e \bar{\mathbf{E}} + (n_s^e \mathbf{v} + \mathbf{J}^e) \times \bar{\mathbf{B}} \right)^i - \llbracket v^i \rho (v_\nu - v_\nu) - t^{ij} \nu_j \rrbracket \quad \text{mit} \quad \mathbf{t}_s = \mathbf{t}_s^T \end{aligned} \quad (4.14)$$

Innere Energiebilanz der Mischung (Seite 37)

$$\begin{aligned} & \partial_{t,\nu} (\rho u) + \left(\rho u v_\tau^\Delta + q_s^\Delta \right)_{\parallel \Delta} - 2k_M v_\nu \rho u \\ &= t_s^{i\Delta} v_s^i + J_s^{e,i} (\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v} \times \bar{\mathbf{B}})^i - \llbracket \rho \left(u + \frac{1}{2} (v - v)^2 \right) (v_\nu - v_\nu) - (v^i - v_s^i) t^{ij} \nu_j + q_\nu \rrbracket \end{aligned} \quad (4.15)$$

Homogene Maxwell-Gleichungen (Seite 33)

$$\llbracket \mathbf{B} \rrbracket \cdot \boldsymbol{\nu} = 0 \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\nu} \times \llbracket \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} \rrbracket = 0 \quad (4.16)$$

Inhomogene Maxwell-Gleichungen (Seite 32)

$$\llbracket \mathbf{D} \rrbracket \cdot \boldsymbol{\nu} = n_s^e \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\nu} \times \llbracket \mathbf{H} - \mathbf{v} \times \mathbf{D} \rrbracket = \mathbf{J}_s^e \quad (4.17)$$

Polarisation und Magnetisierung (Seite 35)

$$- \llbracket \mathbf{P} \rrbracket \cdot \boldsymbol{\nu} = n_s^P \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\nu} \times \llbracket \mathbf{M} + \mathbf{v} \times \mathbf{P} \rrbracket = \mathbf{J}_s^P \quad (4.18)$$

4.3. Physikalische Einheiten und Parität

In der Tabelle 4.1 sind die physikalischen Einheiten von einigen physikalischen Größen in den SI-Basiseinheiten Meter m, Kilogramm kg, Sekunde s, Kelvin K und Ampere A angegeben. Bei der Formulierung der Materialgleichungen, Kapitel 5, muss die

$[\rho_\alpha] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3},$	$[\mathbf{v}] = \frac{\text{m}}{\text{s}},$	$[\rho u] = \frac{\text{kg}}{\text{ms}^2},$	$[\mathbf{J}_\alpha] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}},$	$[\mathbf{t}] = \frac{\text{kg}}{\text{ms}^2},$	$[\mathbf{q}] = \frac{\text{kg}}{\text{s}^3},$
$[\rho_\alpha] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^2},$	$[\mathbf{v}] = \frac{\text{m}}{\text{s}},$	$[\rho u] = \frac{\text{kg}}{\text{s}^2},$	$[\mathbf{J}_\alpha] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}},$	$[\mathbf{t}] = \frac{\text{kg}}{\text{s}^2},$	$[\mathbf{q}] = \frac{\text{kg m}}{\text{s}^3},$
$[\mathbf{B}] = \frac{\text{kg}}{\text{s}^2\text{A}},$	$[\mathbf{E}] = \frac{\text{mkg}}{\text{s}^3\text{A}},$	$[\mathbf{D}] = \frac{\text{sA}}{\text{m}^2},$	$[\mathbf{H}] = \frac{\text{A}}{\text{m}},$	$[\mathbf{P}] = \frac{\text{sA}}{\text{m}^2},$	$[\mathbf{M}] = \frac{\text{A}}{\text{m}}.$

Tabelle 4.1.: Physikalische Einheiten ausgesuchter Größen

Parität einer physikalischen Größe beachtet werden. Das Konzept der Parität wird in [13] erläutert. D. Bothe und W. Dreyer stellen in [13] eine einfache Regel auf, wodurch die Parität einer Größe eindeutig durch ihre physikalische Einheit festgelegt ist.

Definition Parität. Es wird zwischen Größen mit *gerader* und *ungerader* Parität unterschieden. Bezieht man die physikalischen Einheiten auf die SI-Basisgrößen Meter m, Kilogramm kg, Sekunde s, Kelvin K und Ampere A, so besitzt eine Größe gerade Parität, falls die Summe der Potenzen von Sekunde und Ampere eine gerade Zahl ist, ansonsten ist ihre Parität ungerade. Beispiele für Größen mit gerader Parität sind die Massendichte $[\rho] = \text{kg}/\text{m}^3$ und die innere Energiedichte $[\rho u] = \text{kg}/\text{ms}^2$. Größen mit ungerader Parität sind beispielsweise die Geschwindigkeit $[\mathbf{v}] = \text{m}/\text{s}$ und die magnetische Flussdichte $[\mathbf{B}] = \text{kg}/(\text{s}^2\text{A})$.

5. Materialgleichungen

In den vorhergegangenen Kapiteln wurden zur Beschreibung thermodynamischer Prozesse die Bilanzgleichungen der Materie und die Maxwell-Gleichungen eingeführt. Diese Gleichungen sind universell und unabhängig vom Material. Sie bilden aber kein abgeschlossenes Gleichungssystem um die Felder der Materie und der Elektrodynamik bestimmen zu können. Das Gleichungssystem muss noch durch Materialfunktionen für die konstitutiven Größen ergänzt werden.

Die Materialfunktionen legen die Materialeigenschaften eines Körpers fest. Sie werden durch das Prinzip der Materiellen Objektivität und das Entropie-Prinzip eingeschränkt. Das Prinzip der Materiellen Objektivität verlangt, dass die Materialfunktionen invariant unter Euklidischen Transformationen sind. Das Entropie-Prinzip zeigt Abhängigkeiten zwischen den verschiedenen Materialgleichungen auf. Beide Prinzipien bilden zusammen die Grundlage der modernen Thermodynamik.

Die rationale Behandlung der Thermodynamik irreversibler Prozesse begann in den 1940er Jahren durch C. Eckart [26, 27]. Hierauf aufbauend schuf J. Meixner in den folgenden Jahren die Grundlagen der modernen Thermodynamik [53, 52, 54]. Er verwendete eine lokale Form des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik in Form einer lokalen Entropiebilanz mit Entropiefluss und nicht-negativer Entropieproduktion. Diese Formulierung war äußerst nützlich zur Bestimmung allgemeiner Gesetze für Wärmefluss und Massenflüssen. In dem Handbuchartikel [55] schuf Meixner zusammen mit H.G. Reik die erste umfassende Arbeit zur modernen Thermodynamik irreversibler Prozesse für Mischungen chemisch-reagierender Fluide.

In der bedeutenden Monografie *Non-Equilibrium Thermodynamics* von S.R. de Groot und P. Mazur fand die Thermodynamik irreversibler Prozesse für das Volumen ihren vorläufigen Abschluss [20].

In den folgenden Jahren wurde die moderne Thermodynamik weiter vorangetrieben. Ein wichtiger Beitrag stellt die Monografie [58] von I. Müller dar. Sie ist ein sehr umfangreiches Werk zur rationalen Behandlung der irreversiblen Thermodynamik. Insbesondere wendet I. Müller die Methode der Lagrange-Multiplikatoren von I.-S. Liu [48] auf das gekoppelte System von Bilanzgleichungen und Maxwell-Gleichungen an.

Müller übertrug auch die Thermodynamik irreversibler Prozesse für das Volumen auf die Fläche [57]. K. Hutter und T. Alts untersuchen in [3, 4, 5] die Phasengrenze zwischen Eis und Wasser. Die Auswertung des Entropie-Prinzips erfolgte mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren. A. Grauel betrachtet in seinen Arbeiten [33, 34] die Grenzflächen zwischen zwei chemisch reagierenden Flüssigkeiten. Auch er nutzt die Methode der Lagrange-Multiplikatoren zur Bestimmung thermodynamisch kon-

sistenter Materialfunktionen. Die Arbeiten [10, 9, 1] von Bedeaux et al. orientieren sich an den Arbeiten von S.R. de Groot und P. Mazur. Neben Müller [57, 58] gibt es nur wenige Arbeiten, die die elektromagnetischen Felder bei der Auswertung des Entropie-Prinzips der Fläche berücksichtigen. Eine weitere wichtige Arbeit in diesem Kontext ist von A.M. Albano und D. Bedeaux [1].

In den nachfolgenden Abschnitten werden das Prinzip der Materiellen Objektivität und das Entropie-Prinzip für reguläre Volumina formuliert. Erfüllen die Materialfunktionen diese beiden Prinzipien, so werden sie als *thermodynamisch konsistent* bezeichnet. Um für eine möglichst große Klasse von Materialien thermodynamisch konsistente Materialfunktionen herzuleiten, wird wie folgt vorgegangen: Es wird eine allgemeine Materialfunktion für die Entropiedichte vorgegeben. Dann wird ein geeigneter Entropiefluss so gewählt, dass sich die Entropieproduktion als Summe binärer Produkte darstellen lässt. Das Entropie-Prinzip gibt das Vorzeichen der Entropieproduktion vor, woraus sich notwendige Bedingungen für die Materialfunktionen ergeben.

Der hier gewählte Ansatz unterscheidet sich von anderen Ansätzen dadurch, dass kein Äquipräsenz-Prinzip formuliert wird [75] und die Herleitung der Materialfunktionen ohne die Methode der Lagrange-Multiplikatoren von I-S. Liu [48, 58] auskommt.

Die Methoden dieser Arbeit haben den zentralen Vorteil, dass sich die Herleitung der Materialfunktionen für das Volumen in einfachster Weise auf singuläre Flächen übertragen lässt.

Im Kapitel 6 ist eine mögliche Wahl von thermodynamisch konsistenten Materialfunktionen übersichtlich zusammengefasst. Zusammen mit den Gleichungen des Kapitels 4 entsteht ein abgeschlossenes Differentialgleichungssystem.

5.1. Prinzip der Materiellen Objektivität

In den Abschnitten 2.3 und 3.3 wurde bereits das Transformationsverhalten der thermodynamischen und elektrodynamischen Größen unter einer Euklidischen Transformation angegeben. Es seien die wichtigsten Begriffe nochmals wiederholt.

Eine Euklidische Transformation ist die allgemeinste Transformation in der nicht-relativistischen Physik zwischen zwei kartesischen Koordinatensystemen mit den Koordinaten (x_1, x_2, x_3) und (x_1^*, x_2^*, x_3^*) . Sie ist gegeben durch

$$t^* = t + a \quad \text{und} \quad x_i^* = O_{ij}(t)x_j + b_i(t), \quad (5.1)$$

wobei $a \in \mathbb{R}$ eine Konstante ist und $\mathbf{b} : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^3$ und $\mathbf{O} : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^{3 \times 3}$ hinreichend glatte Funktionen sind. Die Matrix $\mathbf{O}$ ist eine orthogonale Matrix, d.h. $\mathbf{O}^T \mathbf{O} = \mathbf{I}$.

Eine Größe F heißt objektiver Tensor der Stufe n falls die Komponenten von F bezüglich der beiden Koordinatensysteme folgendes Transformationsverhalten erfüllen

$$F_{i_1 i_2 i_3 i_4 \dots i_n}^* = \det(\mathbf{O})^p O_{i_1 j_1} O_{i_2 j_2} \cdots O_{i_n j_n} F_{j_1 j_2 j_3 j_4 \dots j_n}. \quad (5.2)$$

Ein objektiver Tensor heißt axialer objektiver Tensor für $p = 1$ und absoluter objektiver Tensor falls $p = 0$ gilt.

Desweiteren wird ein objektiver Tensor der Stufe 0 als objektiver Skalar, der Stufe 1 als objektiver Vektor und der Stufe 2 als objektiver Tensor (zweiter Stufe) bezeichnet.

Prinzip der Materiellen Objektivität. Sei C eine beliebige konstitutive Größe und ein objektiver Tensor der Stufe n . Die zugehörige Materialfunktion $\mathcal{C}$ hängt von einer beliebigen Anzahl thermodynamischer und elektrodynamischen Größen $B_1, B_2, \dots$ und deren Ableitungen ab,

$$C = \mathcal{C}(B_1, B_2, \dots) . \quad (5.3)$$

Das Prinzip der Materiellen Objektivität verlangt [58, 74], dass die Materialfunktion $\mathcal{C}$ invariant bezüglich einer Euklidischen Transformation ist. Es muss für beliebige Euklidische Transformationen gelten

$$\mathcal{C}_{i_1 i_2 i_3 i_4 \dots i_n}(B_1^*, B_2^*, \dots) = \det(O)^p O_{i_1 j_1} O_{i_2 j_2} \dots O_{i_n j_n} \mathcal{C}_{j_1 j_2 j_3 j_4 \dots j_n}(B_1, B_2, \dots) . \quad (5.4)$$

Das Prinzip der Materiellen Objektivität verlangt also, dass zwei unterschiedliche Beobachter die selbe Materialfunktion vermessen.

5.2. Entropie-Prinzip für reguläre Volumina

In der Literatur existiert keine einheitliche Formulierung des Entropie-Prinzips [55, 20, 56, 58]. Die hier verwendete Formulierung orientiert sich an der Arbeit [13] von D. Bothe und W. Dreyer. Sie ist charakterisiert durch einen strengen axiomatischen Aufbau und die Unterteilung in einen universellen und einen materialabhängigen Teil. Im universellen Teil sind allgemeine Aussagen formuliert, die für beliebige Materialien gelten. Der materialabhängige Teil legt im Wesentlichen die Materialeigenschaften des vorliegenden Materials fest.

Universeller Teil

- I Die Entropiedichte $\rho\eta$, der Entropiefluss ϕ und die Entropieproduktion ξ sind durch Materialgleichungen gegeben, welche die Bilanzgleichung

$$\frac{\partial \rho\eta}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\eta \mathbf{v} + \phi) = \xi \quad (5.5)$$

erfüllen.

- II $\rho\eta$ und ξ sind absolute objektive Skalare und ϕ ist ein absoluter objektiver Vektor.

- III Die Entropieproduktion ξ besitzt folgende Eigenschaften:

- (i) Die Entropieproduktion ξ ist *nicht-negativ* für jede Lösung der Bilanzgleichungen und der Maxwell-Gleichungen.

- (ii) Die Entropieproduktion ist gegeben durch eine Summe aus binären Produkten

$$\xi = \sum_A N_A P_A \geq 0 , \quad (5.6)$$

wobei N_A ungerade und P_A gerade Parität besitzen. Die Faktoren eines Produktes $N_A P_A$ sind objektive Tensoren der selben Stufe. Jeder Dissipationsmechanismus wird durch ein Produkt $N_A P_A$ repräsentiert.

- (iii) Die Entropieproduktion ist Null im Gleichgewicht.

Materialabhängiger Teil

- IV Die Entropiedichte $\rho\eta$ ist gegeben durch eine konkave Materialfunktion h von unabhängigen Variablen

$$\rho\eta = h(\rho u + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N, \mathbf{F}^{\text{uni}}, \mathbf{P}, \mathbf{M}) . \quad (5.7)$$

- V Die (absolute) Temperatur T und die chemischen Potentiale μ_α sind definiert als

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial h}{\partial(\rho u + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B})} \quad \text{und} \quad \frac{\mu_\alpha}{T} = -\frac{\partial h}{\partial \rho_\alpha} . \quad (5.8)$$

Die Materialfunktion h legt das allgemeinste Materialverhalten fest, welches hier betrachtet werden soll. Die Funktion h wurde so gewählt, dass die Eigenschaften eines viskoelastischen, magnetisierbaren und polarisierbaren Körpers bestehend aus N -Stoffkomponenten beschrieben wird.

Sollen andere Materialeigenschaften untersucht werden, muss gegebenenfalls die Materialfunktion h geändert werden. Sollen beispielsweise Phasenübergänge mithilfe von Phasenfeld-Modellen beschrieben werden, so wird die Materialfunktion h um höhere Gradienten der Massendichten ρ_α erweitert [22, 21].

Die binäre Struktur der Entropieproduktion (5.6) lässt sich bereits in dem Handbuchartikel von J. Meixner und H.G. Reik [55] finden. Sie ist der Ausgangspunkt zur Herleitung thermodynamisch konsistenter Materialfunktionen. Die Unterscheidung hinsichtlich der Parität spielt eine wichtige Rolle bei der Berücksichtigung von Kreuzeffekten die zwischen den unterschiedlichen Phänomenen, beispielsweise Wärmeleitung und Diffusion, auftreten können.

Die Forderung zur Objektivität der Summanden im Axiom III (ii) ist hinreichend dafür, dass die Entropieproduktion ein objektiver Skalar ist. Weiterhin wird durch diese Forderung garantiert, dass alle resultierenden Materialfunktionen automatisch das Prinzip der Materiellen Objektivität erfüllen.

Die Temperatur T und die chemischen Potentiale μ_α werden hier per Definition eingeführt. Die Bedeutung der Temperatur und der chemischen Potentiale erschließt sich erst vollständig im Zusammenhang mit dem Entropie-Prinzip für singulär Flächen. Die Definitionen der Temperatur und der chemischen Potentiale wurden so gewählt, dass sie im Gleichgewicht an einer singulären Fläche stetig sind.

Die Temperatur besitzt als Messgröße eine zentrale Bedeutung in der Thermodynamik. Sie wird deshalb am Ende des Kapitels mithilfe einer Legendre-Transformation als unabhängige Variable eingeführt und die innere Energiebilanz wird dann durch die Wärmeleitungsgleichung ersetzt.

5.3. Auswertung des Entropie-Prinzips für reguläre Volumina

Das Ziel dieses Abschnittes ist die Bestimmung konsistenter Materialfunktionen für den Wärmefluss $\mathbf{q}$, die Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$, den Spannungstensor $\mathbf{t}$, die Reaktionsraten R^a , die Polarisierung $\mathbf{P}$ und die Magnetisierung $\mathbf{M}$. Die Auswertung des Entropie-Prinzips erfolgt in zwei Schritten: 1. Zunächst wird der Entropiefluss ϕ geeignet gewählt, so dass die Entropieproduktion ξ die Struktur (5.6) besitzt. 2. Aus der Struktur der Entropie-Ungleichung (5.6) werden thermodynamisch konsistent Materialfunktionen abgeleitet.

5.3.1. Bestimmung der Entropieproduktion

Zur Bestimmung des Entropieflusses und der Entropieproduktion wird die Materialfunktion der Entropiedichte (5.7) in die Bilanzgleichung (5.5) eingesetzt. Nach einigen Umformungen und unter Verwendung der Definition (5.8) und der Bilanzgleichungen (4.6)–(4.8)¹ erhält man folgende äquivalente Darstellung der Entropiebilanzgleichung

¹Die Umformung vereinfacht sich, wenn anstatt der Bilanzgleichung (4.8) für die innere Energie, die äquivalente Darstellung der Bilanzgleichung (3.28) verwendet wird.

(5.5):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\phi^i - \frac{q^i + (\boldsymbol{\mathcal{E}} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})^i}{T} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mu_\alpha}{T} J_\alpha^i \right) \\
& + \frac{1}{T} \left[t^{ij} + \frac{1}{2} (\mathcal{M}^i B^j + \mathcal{M}^j B^i) - \frac{1}{2} (\mathcal{E}^i P^j + \mathcal{E}^j P^i) + \frac{T}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial F_{ik}^{\text{uni}}} F_{jk}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial F_{jk}^{\text{uni}}} F_{ik}^{\text{uni}} \right) \right. \\
& \left. - \left(\rho u - Th - \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \mu_\alpha + \frac{T}{3} \frac{\partial h}{\partial F_{kl}^{\text{uni}}} F_{kl}^{\text{uni}} - \mathcal{E}^k P^k + \mathcal{M}^k B^k \right) \delta^{ij} \right] \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \\
& + (q^i + (\boldsymbol{\mathcal{E}} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})^i) \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{1}{T} \right) \\
& - \sum_{\alpha=1}^{N-1} J_\alpha^i \left(\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{\mu_\alpha}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} - \frac{z_N e_0}{m_N} \right) \mathcal{E}^i \right) \\
& - \frac{1}{T} \sum_{a=1}^M \left(\sum_{\beta=1}^N \gamma_\beta^a m_\beta \mu_\beta \right) R^a \\
& + \left(\frac{\partial h}{\partial P^i} + \frac{1}{T} \mathcal{E}^i \right) \left(\dot{P}^i - \frac{1}{2} P^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) \\
& + \left(\frac{\partial h}{\partial \mathcal{M}^j} + \frac{1}{T} B^j \right) \left(\dot{\mathcal{M}}^j + \frac{1}{2} \mathcal{M}^i \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) = \xi .
\end{aligned} \tag{5.9}$$

Hier wurde die Symmetrieeigenschaft

$$\frac{\partial h}{\partial F_{ik}^{\text{uni}}} F_{jk}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial \mathcal{M}^i} \mathcal{M}^j + \frac{\partial h}{\partial P^i} P^j = \frac{\partial h}{\partial F_{jk}^{\text{uni}}} F_{ik}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial \mathcal{M}^j} \mathcal{M}^i + \frac{\partial h}{\partial P^j} P^i \tag{5.10}$$

benutzt. Diese Symmetrie folgt aus dem Prinzip der Materiellen Objektivität. Der Beweis hierfür ist im Anhang B.1 gegeben.

Die Entropiebilanz (5.9) wurde in solcher Weise umgeformt, dass die binäre Struktur der Entropieproduktion erkennbar ist. Wird nun der Entropiefluss derart gewählt, dass die Divergenz in (5.9) verschwindet, so ist die Entropieproduktion festgelegt,

$$\boldsymbol{\phi} = \frac{\boldsymbol{q} + \boldsymbol{\mathcal{E}} \times \boldsymbol{\mathcal{M}}}{T} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mu_\alpha}{T} \boldsymbol{J}_\alpha . \tag{5.11}$$

Die Wahl des Entropieflusses ist nicht eindeutig und es sind Alternativen möglich. Ein nicht-trivialer Fall wird in der Arbeit [22] diskutiert.

Nach der Festlegung des Entropieflusses verbleibt als Entropieproduktion

$$\begin{aligned}
\xi = & \frac{1}{T} \left[t^{ij} + \frac{1}{2} (\mathcal{M}^i B^j + \mathcal{M}^j B^i) - \frac{1}{2} (\mathcal{E}^i P^j + \mathcal{E}^j P^i) + \frac{T}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial F_{ik}^{\text{uni}}} F_{jk}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial F_{jk}^{\text{uni}}} F_{ik}^{\text{uni}} \right) \right. \\
& - \left(\rho u - Th - \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \mu_{\alpha} + \frac{T}{3} \frac{\partial h}{\partial F_{kl}^{\text{uni}}} F_{kl}^{\text{uni}} - \mathcal{E}^k P^k + \mathcal{M}^k B^k \right) \delta^{ij} \left. \right] \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \\
& + (q^i + (\boldsymbol{\mathcal{E}} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})^i) \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{1}{T} \right) \\
& - \sum_{\alpha=1}^{N-1} J_{\alpha}^i \left(\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{\mu_{\alpha}}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} - \frac{z_N e_0}{m_N} \right) \mathcal{E}^i \right) \\
& - \frac{1}{T} \sum_{a=1}^M \left(\sum_{\beta=1}^N \gamma_{\beta}^a m_{\beta} \mu_{\beta} \right) R^a \\
& + \left(\frac{\partial h}{\partial P^i} + \frac{1}{T} \mathcal{E}^i \right) \left(\dot{P}^i - \frac{1}{2} P^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) \\
& + \left(\frac{\partial h}{\partial \mathcal{M}^j} + \frac{1}{T} B^j \right) \left(\dot{\mathcal{M}}^j + \frac{1}{2} \mathcal{M}^i \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right). \tag{5.12}
\end{aligned}$$

In dieser Struktur können die Dissipationsmechanismen des Systems abgelesen werden. Das System produziert Entropie aufgrund von Viskosität, Wärme- und Massendiffusion, chemischen Reaktionen, Polarisierung und Magnetisierung.

5.3.2. Wahl der Materialgleichungen

Im letzten Schritt werden die Materialfunktionen für Spannungstensor, Wärmefluss, Massenflüsse, Reaktionsraten, Polarisierung und Magnetisierung so bestimmt, dass die Entropieproduktion (5.12) nicht negativ ist. Diese Wahl ist nicht eindeutig und vom konkret zu beschreibenden Material abhängig. In der Anwendung haben sich einige Ansätze als günstig erwiesen.

Zur Veranschaulichung der verschiedenen Ansätze, wird die Entropie-Ungleichung (5.12) in der allgemeinen Form

$$\xi = \sum_{A \in \mathcal{S}} N_A P_A + \sum_{A \in \mathcal{V}} N_A \cdot P_A + \sum_{A \in \mathcal{T}} N_A : P_A \geq 0 \tag{5.13}$$

betrachtet. Hierbei sind die Summanden in drei Gruppen bezüglich ihres Transformationsverhaltens unterteilt. Die erste Summe besteht aus Produkten objektiver Skalare ($\mathcal{S}$), die zweite Summe aus Produkten objektiver Vektoren ($\mathcal{V}$) und die dritte Summe aus Produkten objektiver Tensoren zweiter Stufe ($\mathcal{T}$).

Um mögliche Materialfunktionen zu diskutieren, werden vier wichtige phänomenologische Ansätze diskutiert. Diese werden im Weiteren als Schließung bezeichnet, denn sie führen zu einem abgeschlossenen Differentialgleichungssystem. Für diese Ansätze werden phänomenologische Koeffizienten eingeführt. Diese sind selbst wiederum

Materialfunktionen und unterliegen dem Prinzip der Materiellen Objektivität. Die phänomenologischen Koeffizienten können objektive Tensoren nullter, zweiter oder vierter Stufe sein.

Um die zugrundeliegenden Ideen möglichst einfach zu veranschaulichen, beschränken sich die nachfolgenden Betrachtungen auf Schließungen mit objektiven Skalaren als phänomenologische Koeffizienten. Die Übertragung auf den allgemeinen Fall ist ohne Weiteres möglich und wird im Anschluss an einem Beispiel beschrieben.

Betrachtet man die binären Produkte der Entropieproduktion (5.12) genauer, so erkennt man, dass immer ein Faktor durch die Variablen (4.1) und deren Ableitungen bestimmt ist. Der andere Faktor ist von einer noch nicht festgelegten konstitutiven Funktion (4.2) abhängig. Die Schließung stellt zwischen den Faktoren der Summanden geeignete Beziehungen her. Diese Beziehungen sind die gesuchten thermodynamisch konsistenten Materialfunktionen.

Erster Ansatz - Lineare Schließung. Der einfachste Ansatz zur Bestimmung der Materialgleichungen nimmt an, dass die Größen N_A und P_A proportional sind:

$$N_A = L_A P_A . \quad (5.14)$$

Hierzu werden die positiven phänomenologischen Koeffizienten $L_A \in \mathbb{R}$ eingeführt. Diese diagonale Schließung ignoriert wichtige Kreuzeffekte wie den Soret-Effekt oder Dufour-Effekt.

Zweiter Ansatz - Lineare Schließung mit Kreuzeffekten. Kreuzeffekte entstehen durch Kopplung einzelner Dissipationsmechanismen. Dies geschieht mithilfe einer positiv definiten Matrix $\mathbf{K}$:

$$N_A = \sum_B K_{AB} P_B . \quad (5.15)$$

Hierdurch werden alle Kreuzeffekte in der Modellierung abgedeckt und die notwendige Bedingung $\xi \geq 0$ ist erfüllt.

Untersuchungen zu thermoelektrischen Effekten von W. Thomson zeigten, dass zwischen den phänomenologischen Koeffizienten der Matrix K_{AB} Symmetriebeziehungen existieren [73, S. 237-241]. In den Arbeiten von L. Onsager und H.B.G. Casimir werden diese Symmetriebeziehungen für gewöhnliche Differentialgleichungen, also für homogene Prozesse, auf einer statistisch-mechanischen Basis hergeleitet [62, 63, 17, 55]. Diese Symmetriebeziehungen sind als Onsager-Casimirschen Reziprozitätsbeziehungen bekannt.

Mithilfe des nachfolgenden entropieneutralen Ansatzes werden diese Symmetriebeziehungen erfüllt. Es sei hierzu auf die anschließende Diskussion und die Arbeit [13] verwiesen.

Dritter Ansatz - Lineare entropieneutrale Schließung. Die Symmetrie folgt, falls die Kreuzeffekte entropieneutral eingeführt werden. D.h. Kreuzeffekte erzeugen keine zusätzliche Entropieproduktion [13]. Zunächst wird ein Spezialfall betrachtet, um die

zugrunde liegende Idee zu veranschaulichen. Hierzu wird eine Entropieproduktion mit nur zwei Produkten betrachtet:

$$N_1 P_1 + N_2 P_2 \geq 0 . \quad (5.16)$$

Die Faktoren N_1, N_2, P_1 und P_2 sind objektive Tensoren der selben Stufe. In (5.16) wird nun eine künstliche Null, also eine entropieneutrale Erweiterung, eingeführt:

$$(N_1 - DN_2)P_1 + N_2(DP_1 + P_2) \geq 0 . \quad (5.17)$$

Der phänomenologische Koeffizient D kann beliebig gewählt werden. Wichtig ist, dass nur Größen gleicher Parität zusammengefasst werden. Wendet man jetzt die lineare Schließung (5.14) an, so folgt

$$\begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_1 + L_2 D^2 & DL_2 \\ DL_2 & L_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad L_1, L_2 \geq 0 . \quad (5.18)$$

Die Koeffizientenmatrix Schliessung ist symmetrisch und positiv definit.

Wird nun die Beziehung (5.17) derart umgestellt, dass zwischen Größen unterschiedlicher Parität gemischt wird,

$$\begin{pmatrix} N_1 \\ P_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_1 & D \\ -D & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 \\ N_2 \end{pmatrix} , \quad (5.19)$$

dann ist die Koeffizientenmatrix in dieser Darstellung auch positiv definit aber antisymmetrisch.

Um diesen entropieneutralen Ansatz zu verallgemeinern, stellt man die entropieneutrale Erweiterung (5.17) wie folgt dar:

$$\sum_{A,B,C} (N_A M_{AB}^{-1})(M_{BC} P_C) \geq 0 \quad \text{mit} \quad M_{AB} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ D & 1 \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

Die Matrix M_{AB} ist eine reguläre Matrix, die von dem phänomenologischen Koeffizienten D abhängig ist.

Der allgemeine entropieneutrale Ansatz basiert auf der Verwendung einer beliebigen regulären Matrix $\mathbf{M}$. Die allgemeine Entropieproduktion (5.13) lässt sich für eine beliebige reguläre Matrix schreiben als

$$\sum_A N_A P_A = \sum_{A,B,C} (N_A M_{AB}^{-1})(M_{BC} P_C) \geq 0 . \quad (5.21)$$

Wählt man nun, wie im Beispiel zuvor, die lineare Schließung (5.14) für die Größen $N_A M_{AB}^{-1}$ und $M_{BC} P_C$, so erhält man den Ansatz

$$N_A = \sum_{B,C} M_{BA} L_B M_{BC} P_C \quad (5.22)$$

mit positiven phänomenologischen Koeffizienten L_B . Es folgt dann, dass die Koeffizientenmatrix $K_{AC} = \sum_B M_{BA} L_B M_{BC}$ symmetrisch und positiv definit ist.

Vierter Ansatz - Nicht-lineare entropieneutrale Schließung. Eine weitere Möglichkeit die Materialgleichungen konsistent zu wählen, ist folgender nicht-linearer Ansatz:

$$N_A = -L_A(1 - \exp(K_A P_A)) . \quad (5.23)$$

Die phänomenologischen Koeffizienten L_A und K_A müssen positiv sein. Bei diesem Ansatz werden, wie im linearen Fall (5.14), keine Kreuzeffekte berücksichtigt.

Wird der Ansatz (5.23) auf die entropieneutrale Erweiterung (5.21) von (5.13) angewendet, erhält man einen nicht-linearen Ansatz mit Kreuzeffekten,

$$N_A = -\sum_B M_{BA} L_B \left(1 - \exp \left(K_B \sum_C M_{BC} P_C \right) \right) . \quad (5.24)$$

Hierbei sind die Koeffizienten L_B und K_B positiv und die Matrix $\mathbf{M}$ regulär. Im Anhang Abschnitt B.3 findet man den Beweis, dass dieser Ansatz die Ungleichung (5.13) erfüllt. Ein Symmetriebeziehung wie im linearen Fall (5.22) gibt es nicht mehr.

Befindet sich das System nahe einem Gleichgewichtszustand, so dass für die Größen gilt $0 \leq |P_\alpha| \ll 1$, so darf die Exponentialfunktion in (5.24) linearisiert werden. Man erkennt sofort, dass in diesem Fall der nicht-lineare Ansatz (5.24) in den linearen Ansatz (5.22) übergeht und somit beide Ansätze nahe einem Gleichgewichtszustand äquivalent sind.

Explizite Materialgesetze für die konstitutiven Funktionen des Volumens. Die Zerlegung der Entropieproduktion (5.12) in die Struktur (5.13) zeigt, dass eine Vielzahl von theoretisch möglichen Kreuzeffekten existiert. Diese werden nicht alle berücksichtigt um die Komplexität der resultierenden Materialgleichung so einfach wie möglich zu halten. Die hier verwendeten Schließungen orientieren sich an den Materialgleichungen der Literatur [55, 58].

Die Entropieproduktion (5.12) wie folgt zerlegt

$$\begin{aligned}
\xi = & \underbrace{\frac{1}{T}(\mathcal{T}^{ij} - \frac{1}{3}\mathcal{T}^{kk}\delta^{ij})(\mathcal{D}_{ij} - \frac{1}{3}\mathcal{D}_{kk}\delta^{ij})}_{=\xi_{SV}} + \underbrace{\frac{1}{3}\frac{1}{T}\mathcal{T}^{kk}\mathcal{D}_{ll} - \frac{1}{T}\sum_{a=1}^M\left(\sum_{\alpha=1}^N\gamma_{\alpha}^am_{\alpha}\mu_{\alpha}\right)R^a}_{\xi_{VV+CR}} \\
& + \underbrace{\left(q^i + (\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})^i\right)\frac{\partial}{\partial x^i}\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{\alpha=1}^{N-1}J_{\alpha}^i\left(\frac{\partial}{\partial x^i}\left(\frac{\mu_{\alpha}}{T} - \frac{\mu_N}{T}\right) - \frac{1}{T}\left(\frac{z_{\alpha}e_0}{m_{\alpha}} - \frac{z_Ne_0}{m_N}\right)\boldsymbol{\varepsilon}^i\right)}_{=\xi_{TD}} \\
& + \underbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial P^i} + \frac{1}{T}\boldsymbol{\varepsilon}^i\right)\left(\dot{P}^i - \frac{1}{2}P^j\left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i}\right)\right)}_{\xi_P} \\
& + \underbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial \mathcal{M}^j} + \frac{1}{T}B^j\right)\left(\dot{\mathcal{M}}^j + \frac{1}{2}\mathcal{M}^i\left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i}\right)\right)}_{\xi_M} . \tag{5.25}
\end{aligned}$$

Hierbei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}^{ij} = & t^{ij} + \frac{1}{2}(\mathcal{M}^iB^j + \mathcal{M}^jB^i) - \frac{1}{2}(\boldsymbol{\varepsilon}^iP^j + \boldsymbol{\varepsilon}^jP^i) + \frac{T}{2}\left(\frac{\partial h}{\partial F_{ik}^{\text{uni}}}F_{jk}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial F_{jk}^{\text{uni}}}F_{ik}^{\text{uni}}\right) \\
& - \left(\rho u - Th - \sum_{\alpha=1}^N\rho_{\alpha}\mu_{\alpha} + \frac{T}{3}\frac{\partial h}{\partial F_{kl}^{\text{uni}}}F_{kl}^{\text{uni}} - \boldsymbol{\varepsilon}^kP^k + \mathcal{M}^kB^k\right)\delta^{ij} , \tag{5.26}
\end{aligned}$$

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \frac{\partial v^j}{\partial x^i}\right) . \tag{5.27}$$

Die Zerlegung (5.25) unterteilt die Entropieproduktion in die Dissipationsmechanismen: Thermodiffusion, chemische Reaktionen mit Volumenviskosität, Scherviskosität, Polarisation und Magnetisierung. Nur innerhalb dieser Gruppen werden Kreuzeffekte berücksichtigt werden.

Für die konkrete Wahl der Materialgleichungen werden die zuvor diskutierten Schließungen miteinander kombiniert.

Thermodiffusion. Die Kreuzeffekte zwischen den einzelnen Massenflüssen werden durch den Ansatz (5.22) realisiert. Hingegen erfolgt die Kopplung zwischen dem Wärmefluss und den Massenflüssen mit der entropieneutrale Schließung (5.17). Hierfür werden die phänomenologischen Koeffizienten $D_{\alpha}^{TD} \in \mathbb{R}$ und die reguläre Koeffizientenmatrix $N_{\alpha\beta} \in \mathbb{R}^{(N-1) \times (N-1)}$ eingeführt. Die Entropie-Produktion ξ_{TD} wird

geschrieben als

$$\begin{aligned} \xi_{TD} = & \left(q^i + (\boldsymbol{\mathcal{E}} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})^i + \sum_{\alpha=1}^N D_{\alpha}^{TD} J_{\alpha}^i \right) \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{1}{T} \right) \\ & - \sum_{\alpha, \beta, \gamma=1}^{N-1} J_{\gamma}^i N_{\gamma\beta}^{-1} N_{\beta\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{\mu_{\alpha}}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} - \frac{z_N e_0}{m_N} \right) \boldsymbol{\mathcal{E}}^i \right. \\ & \left. + (D_{\alpha}^{TD} - D_N^{TD}) \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{1}{T} \right) \right) . \quad (5.28) \end{aligned}$$

Beachte, dass sich alle Terme mit den phänomenologischen Koeffizienten $D_{\alpha}^{TD} \in \mathbb{R}$ aufheben. Die Materialfunktionen für den Wärmefluss und die $(N-1)$ Massenflüsse werden mithilfe der linearen entropieneutralen Schließung bestimmt,

$$\boldsymbol{q} + (\boldsymbol{\mathcal{E}} \times \boldsymbol{\mathcal{M}}) = - \frac{\tilde{\kappa}}{T^2} \nabla T - \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{\beta} \left(\nabla \left(\frac{\mu_{\beta}}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_{\beta} e_0}{m_{\beta}} - \frac{z_N e_0}{m_N} \right) \boldsymbol{\mathcal{E}} \right) , \quad (5.29)$$

$$\boldsymbol{J}_{\alpha} = - \frac{L_{\alpha}}{T^2} \nabla T - \sum_{\beta=1}^{N-1} M_{\alpha\beta} \left(\nabla \left(\frac{\mu_{\beta}}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_{\beta} e_0}{m_{\beta}} - \frac{z_N e_0}{m_N} \right) \boldsymbol{\mathcal{E}} \right) . \quad (5.30)$$

Für diese Darstellung wurden folgende Koeffizienten eingeführt:

$$M_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{N-1} N_{\gamma\alpha} K_{\gamma} N_{\gamma\beta} \quad (5.31)$$

$$\tilde{\kappa} = \kappa + \sum_{\alpha, \beta=1}^{N-1} (D_{\alpha}^{TD} - D_N^{TD}) M_{\alpha\beta} (D_{\beta}^{TD} - D_N^{TD}) , \quad (5.32)$$

$$L_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N-1} (D_N^{TD} - D_{\alpha}^{TD}) M_{\alpha\beta} . \quad (5.33)$$

Die Koeffizienten κ und K_{α} sind positiv, so dass der resultierende Koeffizient $\tilde{\kappa}$ positiv und die resultierende Matrix $M_{\alpha\beta} \in \mathbb{R}^{(N-1) \times (N-1)}$ symmetrisch und positiv definit sind.

Volumenviskosität und Chemische Reaktionen. Zur Bestimmung der Reaktionsraten R^a und des Spuranteils des Spannungstensors t^{kk} wird zwischen den beiden zugehörigen Dissipationsmechanismen, wie im Fall der Thermodiffusion wird der entropieneutrale Ansatz (5.17) gewählt. Die Entropieproduktion ξ_{VV+CR} lässt sich schreiben

als

$$\begin{aligned} \xi_{VV+CR} = & \frac{1}{3} \frac{1}{T} \left(\mathcal{T}^{kk} - \sum_{a=1}^M \left(\sum_{\alpha=1}^N \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) D_a^{CR} \right) \mathcal{D}_{kk} \\ & - \frac{1}{T} \sum_{a=1}^M \left(\sum_{\alpha=1}^N \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) \left(R^a - \frac{D_a^{CR}}{3} \mathcal{D}_{kk} \right) . \end{aligned} \quad (5.34)$$

Hierzu wurden die phänomenologischen Koeffizienten $D_a^{CR} \in \mathbb{R}$ eingeführt. Chemische Reaktionen weichen oft stark vom Gleichgewicht ab [13, 9]. Es ist deshalb sinnvoll für chemische Reaktionen die nicht-lineare Schließung zu verwenden,

$$R^a = \sum_{b=1}^M A_{ba} R_0^b \left(1 - \exp \left(\frac{A^b}{kT} \sum_{d=1}^M A_{bd} \sum_{\alpha=1}^N \gamma_{\alpha}^d m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) \right) + \frac{D_a^{CR}}{3} \mathcal{D}_{kk} . \quad (5.35)$$

Die Koeffizienten A^a, R_0^a sind positiv und die Matrix A_{ab} ist regulär. Für die Volumenviskosität wird die lineare Schließung gewählt

$$\frac{1}{3} \mathcal{T}^{kk} = \left(\lambda + \frac{2}{3} \eta \right) T \mathcal{D}_{kk} + \sum_{a=1}^M \frac{D_a^{CR}}{3} \left(\sum_{\alpha=1}^N \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) , \quad (5.36)$$

wobei der phänomenologische Koeffizient $(\lambda + \frac{2}{3} \eta) \geq 0$ eingeführt wurde.

Scherviskosität. Die Materialfunktion für den Deviator des Spannungstensors folgt aus der Entropieproduktion ξ_{SV} mithilfe der linearen Schließung,

$$\mathcal{T}^{ij} - \frac{1}{3} \mathcal{T}^{kk} \delta^{ij} = 2\eta T \left(\mathcal{D}_{ij} - \frac{1}{3} \mathcal{D}_{kk} \delta^{ij} \right) . \quad (5.37)$$

Der phänomenologische Koeffizienten η ist positiv.

Die Gleichungen (5.36) und (5.37) liefern die Materialgleichung für den Spannungstensor $\mathbf{t}$,

$$\begin{aligned} t^{ij} = & -\frac{T}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial F_{ik}^{\text{uni}}} F_{jk}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial F_{jk}^{\text{uni}}} F_{ik}^{\text{uni}} \right) + \left(\rho u - T \rho \eta - \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \mu_{\alpha} + \frac{T}{3} \frac{\partial h}{\partial F_{kl}^{\text{uni}}} F_{kl}^{\text{uni}} \right) \delta^{ij} \\ & + \frac{1}{2} (\mathcal{E}^i P^j + \mathcal{E}^j P^i) - \frac{1}{2} (\mathcal{M}^i B^j + \mathcal{M}^j B^i) - \mathcal{E}^k P^k \delta^{ij} + \mathcal{M}^k B^k \delta^{ij} \\ & + \lambda T \operatorname{div}(\mathbf{v}) \delta^{ij} + \eta T \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) + \frac{1}{3} \sum_{a=1}^M \left(\sum_{\alpha=1}^N \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) D_a^{CR} \delta^{ij} . \end{aligned} \quad (5.38)$$

Polarisation und Magnetisierung. Der Polarisationsvektor $\mathbf{P}$ und die Magnetisierung $\mathbf{M}$ werden ebenfalls mithilfe der linearen Schließung ohne Kreuzeffekte bestimmt,

$$\tau^P \left(\dot{P}^i - \frac{1}{2} P^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) = \frac{\partial h}{\partial P^i} + \frac{1}{T} \mathcal{E}^i , \quad (5.39)$$

$$\tau^M \left(\dot{M}^j + \frac{1}{2} \mathcal{M}^i \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) = \frac{\partial h}{\partial M^j} + \frac{1}{T} B^j . \quad (5.40)$$

Hier sind τ^P und τ^M zwei positive phänomenologische Koeffizienten.

5.4. Diskussion und Anmerkungen

5.4.1. Die Onsager-Casimirschen Reziprozitätsbeziehungen

In der klassischen Arbeit [55] von J. Meixner und H.G. Reik wird die Entropie-Produktion analog zu (5.6) als Summe binärer Produkte dargestellt:

$$\xi = \sum_A Y_A X_A . \quad (5.41)$$

Die Größen Y_A und X_A werden bei J. Meixner und H.G. Reik als Flüsse und (thermodynamische) Kräfte bezeichnet. Die Autoren wählen einen linearen Ansatz zur Schließung,

$$Y_A = \sum_B L_{AB} X_B \quad \text{mit} \quad L_{AB} \text{ positiv definit} . \quad (5.42)$$

Darüber hinaus fordern sie, dass die Koeffizientenmatrix die Onsager-Casimirschen Reziprozitätsbeziehungen (kurz O.C.R.B.) erfüllen müssen. Diese Beziehungen gehen auf L. Onsager und H.B.G. Casimir zurück. L. Onsager stellte bei Untersuchungen irreversibler Prozesse in der statistischen Mechanik fest, dass für lineare Ansätze die phänomenologischen Koeffizienten gewissen Symmetrieeigenschaften unterliegen [62, 63, 55]. Den Beweis erbrachte L. Onsager für den Fall, dass auf makroskopischer Skala ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen vorliegt. Die Übertragung auf ein System partieller Differentialgleichungen ist bis heute im Allgemeinen nicht gelungen. Nur innerhalb kinetischer Theorien lässt sich eine entsprechende Symmetrie in den Materialgleichungen nachweisen [35]. Im Rahmen von partiellen Differentialgleichungen wurden die Onsagerschen Symmetriebeziehungen durch H.B.G. Casimir ergänzt. Er entdeckte die notwendige Unterscheidung zwischen Größen mit positiver und negativer Parität [17, 55].

Die O.C.R.B. fordert, dass zwischen den Koeffizienten der phänomenologischen Matrix L_{AB} folgende Beziehung bestehen muss:

$$L_{AB} = \varepsilon_A \varepsilon_B L_{BA} . \quad (5.43)$$

Hier ist $\varepsilon_A = 1$ falls die zugehörige Kraft X_A gerade Parität besitzt, und $\varepsilon = -1$ falls sie ungerade Parität besitzt.

Bei der linearen entropieneutralen Schließung (5.22) wird die Parität der Größen beachtet. Hierdurch erfüllen die Materialgleichungen, welche durch die lineare entropieneutrale Schließung bestimmt werden, die Onsager-Casimirschen Reziprozitätsbeziehungen.

Ein wesentlicher Vorteil der hier eingeführten entropieneutralen Schließung gegenüber der O.C.R.B. ist, dass sie sich auf nicht-lineare Ansätze verallgemeinern lässt. So wird beispielsweise durch die nicht-lineare entropieneutrale Schließung (5.24) garantiert, dass nahe einem Gleichgewichtszustand das linearisierte Materialgesetz die O.C.R.B. automatisch erfüllt.

5.4.2. Anmerkung zu den phänomenologischen Koeffizienten

Die Entropieproduktion (5.12) besitzt die allgemeine Struktur

$$\xi = \sum_{A \in \mathcal{S}} N_A P_A + \sum_{A \in \mathcal{V}} N_A \cdot P_A + \sum_{A \in \mathcal{T}} N_A : P_A \geq 0 , \quad (5.44)$$

wobei sie in Produkte objektiver Skalare $\mathcal{S}$, objektiver Vektoren $\mathcal{V}$ und objektiver Tensoren zweiter Stufe $\mathcal{T}$ unterteilt ist. Um bei der Einführung der Materialgleichungen im Abschnitt 5.3.2 nicht zwischen den Klassen $\mathcal{S}$, $\mathcal{V}$ und $\mathcal{T}$ unterscheiden zu müssen, wurden ausschließlich objektive Skalare für die Schließung verwendet. Die Wahl konsistenter Materialgleichungen mit objektiven Tensoren höherer Stufe ist möglich. Dies soll hier am Beitrag der objektiven Vektoren $\mathcal{V}$ zur Entropieproduktion (5.13) veranschaulicht werden,

$$\sum_{A \in \mathcal{V}} N_A^i P_A^i \geq 0 . \quad (5.45)$$

Wählt man analog zur linearen Schließung (5.14) einen linearen Ansatz aber mit objektiven Tensoren zweiter Stufe L_A^{ij} , so erhält man

$$N_A^i = L_A^{ij} P_A^j \quad \text{für } A \in \mathcal{V} . \quad (5.46)$$

Es wird festgesetzt, dass die Einsteinsche Summenkonvention ausschließlich für kleine lateinischen Buchstaben gilt. Damit die Ungleichung (5.45) erfüllt wird, müssen die Matrizen L_A positiv definit sein. Wählt man $L_A^{ij} = L_A \delta^{ij}$ so resultiert die lineare Schließung (5.14).

Bei der Schließung sollen Kreuzeffekte und Symmetrien der phänomenologischen Koeffizienten berücksichtigt werden, so erweitert man (5.45) folgendermaßen entropieneutral:

$$\sum_{A,B,C \in \mathcal{V}} N_A^i M_{AB}^{-1} D_{ij}^{-1} M_{BC} D_{jk} P_C^k \geq 0 . \quad (5.47)$$

Die Matrizen M_{AB} und D_{ij} sind hierbei regulär. Die lineare Schließung liefert dann

$$N_A^i = \sum_{B,C \in \mathcal{V}} M_{BA} D_{ki} L_B^k D_{kj} M_{BC} P_C^j \quad \text{für } A \in \mathcal{V} , \quad (5.48)$$

wobei die Koeffizienten L_B^k positiv sind. Die Koeffizientenmatrix

$$K_{AC}^{ij} = M_{BA} D_{ki} L_B^k D_{kj} M_{BC} \quad (5.49)$$

erfüllt dann folgende Symmetriebedingungen

$$K_{AC}^{ij} = K_{CA}^{ij} \quad \text{und} \quad K_{AC}^{ij} = K_{AC}^{ji} . \quad (5.50)$$

5.4.3. Äquipräsenz-Prinzip

In der Literatur wird häufig bei der Auswertung des Entropie-Prinzips das Äquipräsenz-Prinzip von C. Truesdell beachtet [75, S. 704]:

A variable present as an independent variable in one constitutive equation should be so present in all.

Dieses Prinzip wurde bei der Formulierung des Entropie-Prinzips im Abschnitt 5.3.2 nicht verwendet. Es hätte zur Folge, dass die Variablenliste in der Materialfunktion h , Gleichung (5.7), erweitert werden müsste. Insbesondere müsste die Materialfunktion h von den Gradienten der Massendichten $\nabla \rho_\alpha$ und dem symmetrischen Anteil des Geschwindigkeitsgradienten $\nabla \mathbf{v}$ abhängig sein, damit die Materialgleichungen für die Massenflüsse (5.30) und den Spannungstensor (5.36) zulässig sind. Es zeigt sich, dass eine solche Erweiterung der Materialfunktion h die Auswertung des Entropie-Prinzips stark erschweren würde. In den Arbeiten [48, 58] werden die Materialgleichungen mittels des Entropie-Prinzips und des Äquipräsenz-Prinzips hergeleitet. Im Fall ohne elektromagnetische Felder reduziert sich der Variablensatz der Materialfunktion h auf den hier verwendeten Ansatz (5.7) für die Entropiedichte.

5.4.4. Freie Energiedichte und Wärmeleitungsgleichung

Eine zentrale Rolle in der Thermodynamik spielt die Temperatur T . Sie ist gemäß (5.8)₁ als Ableitung der Entropiedichte $\rho\eta$ nach der inneren Energiedichte ρu definiert.

Die Materialgleichungen werden üblicherweise als Funktionen der Temperatur T und nicht als Funktion der inneren Energiedichte ρu angegeben. Deshalb wird die freie Energiedichte $\rho\psi$ eingeführt:

$$\rho\psi = \rho u + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} - T\rho\eta . \quad (5.51)$$

Mithilfe einer Legendre-Transformation wird die innere Energiedichte als Variable durch die Temperatur ersetzt. Die innere Energiedichte ρu ist dann eine Funktion der Variablen

$$(T, \rho_1, \dots, \rho_2, \mathbf{F}^{\text{uni}}, \mathbf{P}, \mathbf{M}) . \quad (5.52)$$

Setzt man die innere Energiedichte in die Definition (5.51) der freien Energiedichte ein, so ist die freie Energiedichte auch eine Funktion der Variablen (5.52).

Die Legendre-Transformation liefert folgende Zusammenhänge zwischen der freien Energiedichte $\rho\psi$ und der Entropiedichte $\rho\eta$ bzw. der Materialfunktion h :

$$\frac{\partial \rho\psi}{\partial T} = -\rho\eta \quad \text{und} \quad \frac{\partial \rho\psi}{\partial A} = -\frac{1}{T} \frac{\partial h}{\partial A} \quad \text{für} \quad A \in \{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N, \mathbf{F}^{\text{uni}}, \mathbf{P}, \mathbf{M}\} . \quad (5.53)$$

Aus der Definition (5.51) und den Transformationsvorschriften (5.53) erhält man folgende Beziehung zwischen innerer Energiedichte und freier Energiedichte:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho\psi}{T} \right) = -\frac{\rho u + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}}{T^2} . \quad (5.54)$$

Wärmeleitungsgleichung. Die innere Energiebilanz (4.8) wird nach dem Variablentausch von ρu und T zur Berechnung der Temperaturen T genutzt. Um diesen Unterschied zu verdeutlichen, wird die innere Energiebilanz deshalb im Weiteren als Wärmeleitungsgleichung bezeichnet.

Eine geeignete Darstellung der Wärmeleitungsgleichungen erhält man aus der inneren Energiebilanz in den Versionen (3.28) und der Beziehung (5.54). Die Wärmeleitungsgleichung im Volumen lautet

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial}{\partial t} \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho \psi}{T} \right) \right) - \frac{\partial}{\partial x^i} \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho \psi}{T} \right) v^i \right) + \frac{\partial q^i + (\boldsymbol{\mathcal{E}} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})^i}{\partial x^i} \\ & = \left(t^{ij} + \mathcal{M}^i B^j - \mathcal{E}^i P^j + \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \boldsymbol{P} \delta^{ij} \right) \frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \dot{P}^i \mathcal{E}^i + \dot{\mathcal{M}}^i B^i + \mathcal{E}^i J^{\text{F},i} . \end{aligned} \quad (5.55)$$

5.4.5. Druck und Gibbs-Duhem-Gleichung

Eine wichtige thermodynamische Größe ist der Druck p . Er ist definiert als

$$p = -\frac{1}{3} t^{ii} . \quad (5.56)$$

Aus der Materialgleichung (5.38) des Spannungstensors $\boldsymbol{t}$ folgt, dass Druckänderungen durch vielfältige physikalische Phänomene hervorgerufen werden können. Diese sind Viskosität, Polarisierung, Magnetisierung und chemische Reaktionen.

Wird für die Entropiedichte $\rho \eta = h(\rho u, \rho_1, \dots, \rho_N)$ angenommen und setzt man die Materialgleichung (5.38) für den Spannungstensor $\boldsymbol{t}$ in die Beziehung (5.56) ein, so folgt die Darstellung

$$p = -\rho u + T \rho \eta + \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \mu_{\alpha} - \left(\lambda + \frac{2}{3} \eta \right) \text{div}(\boldsymbol{v}) - \frac{1}{3} \sum_{a=1}^M \left(\sum_{\alpha=1}^N \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) D_a^{CR} . \quad (5.57)$$

Werden zudem noch die Volumenviskosität und die chemischen Reaktionen vernachlässigt, d.h. $\lambda + \frac{2}{3} \eta = 0$ und $D_a^{CR} = 0$, so erhält man die einfache Beziehung

$$p = -\rho u + T \rho \eta + \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \mu_{\alpha} . \quad (5.58)$$

Diese Beziehung ist als Gibbs-Duhem-Gleichung in der Literatur bekannt [20, 58].

5.4.6. Materialgleichungen in der Literatur

Die Literatur zu Materialgleichungen in der Thermodynamik ist sehr umfangreich, deshalb beschränkt sich die anschließende Diskussion auf Arbeiten ausgewählter Autoren.

J. Meixner/H.G. Reik. J. Meixner und H.G. Reik leiten in ihrer Arbeit [55] zur Thermodynamik irreversibler Prozesse Materialgleichungen für viskose Flüssigkeiten mit chemisch reagierenden Komponenten her. Polarisierbare oder magnetisierbare Körper werden bei der Herleitung nicht betrachtet. Das Entropie-Prinzip von Meixner und Reik ist ähnlich zu der hier verwendeten Formulierung, verwendet aber ausschließlich lineare Ansätze für die Materialgleichungen. Für die phänomenologischen Koeffizienten fordern Meixner und Reik die Onsager-Casimirschen Reziprozitätsbeziehungen, welche hier aus einem entropieneutralen Ansatz resultieren.

Ohne elektromagnetische Felder und mit der Entropiedichte

$$\rho\eta = h(\rho u, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N) \quad (5.59)$$

sind die Materialgleichungen von Meixner und Reik, [55, Ziff. 7], identisch zu dieser Arbeit.

S.R. deGroot/P. Mazur. In der Arbeit [20] nutzen S.R. deGroot und P. Mazur ebenfalls ausschließlich lineare Ansätze für die Materialfunktionen, und die phänomenologischen Koeffizienten werden durch die Onsager-Casimirschen Reziprozitätsbeziehungen eingeschränkt.

Im Kapitel IV §2 leiten deGroot und Mazur die Materialgleichungen für Wärme-
fluss, Massenflüsse, Spannungstensor (viskoser Anteil) und Reaktionsraten für eine
viskose Flüssigkeit bestehend aus N Stoffen her. Polarisation oder Magnetisierung
werden hier nicht behandelt und erst im Kapitel XIV diskutiert.

Um die Materialgleichungen dieser Arbeit mit denen von deGroot und Mazur [20,
Kapitels IV] vergleichen zu können, muss die Entropiedichte wie folgt eingeschränkt
werden

$$\rho\eta = h(\rho u, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N) . \quad (5.60)$$

Wählt man für die phänomenologischen Koeffizienten D_α^{TD} in (5.29) und (5.30) fol-
genden Ansatz

$$D_\alpha^{TD} = -\mu_\alpha + \tilde{D}_\alpha^{TD} \quad \text{mit} \quad \tilde{D}_\alpha^{TD} \in \mathbb{R} , \quad (5.61)$$

so lassen sich nach kurzer Rechnung die Materialgleichungen für den Wärmefluss und
die Massenflüsse von deGroot und Mazur in Übereinstimmung mit den Resultaten
dieser Arbeit bringen. Die linearisierte Materialgleichung (5.35) für die Reaktions-
raten und die Materialgleichungen für den Spannungstensor entsprechen denen von
deGroot und Mazur.

Im Kapitel XIV betrachten deGroot und Mazur polarisierbare und magnetisierbare
Stoffe. Die Rechnungen sind sehr aufwendig und deGroot und Mazur beschränken sich
auf die Formulierung einer Materialgleichung für den Polarisationsvektor im Falle
ruhender Materie, d.h. $\mathbf{v} = 0$.

Die Herleitung der Materialfunktionen für die Polarisation $\mathbf{P}$ und Magnetisierung
 $\mathbf{M}$ basiert in dieser Arbeit auf den Gleichungen (4.12)_{1,2}. Im Gegensatz hierzu, nutzen
deGroot und Mazur zwei Bilanzgleichungen für $\mathbf{P}$ und $\mathbf{M}$ die aus der Massenbilanz

für ρ abgeleitet werden, [20, S. 377]. Sie erhalten für ein ruhendes Material, $\mathbf{v} = 0$, die Materialfunktion, siehe [20, S. 400],

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = -\frac{L}{T} \left(\frac{1}{\chi \varepsilon_0} \mathbf{P} - \mathbf{E} \right). \quad (5.62)$$

L ist der positive phänomenologische Koeffizient und χ ist die elektrische Suszeptibilität. Um diese Materialgleichung mit (5.39) vergleichen zu können, muss die Materialfunktion h für die Entropiedichte geeignet gewählt werden. Die Formulierung der Materialgleichungen hierfür ist in Termen der freien Energiedichte $\rho\psi$ wesentlich einfacher. Es wird folgende Materialfunktion für $\rho\psi$ gewählt

$$\rho\psi = \rho\hat{\psi}(T, \rho_1, \dots, \rho_N) + \frac{1}{2} \frac{1}{\chi \varepsilon_0} |\mathbf{P}|^2. \quad (5.63)$$

Unter der Annahme $\mathbf{v} = 0$ folgt aus der Materialgleichung (5.39)

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = -\frac{\tau^P}{T} \left(\frac{1}{\chi \varepsilon_0} \mathbf{P} - \mathbf{E} \right). \quad (5.64)$$

In diesem einfachen Fall sind die beiden Materialfunktionen (5.62) und (5.64) identisch, falls $L = \tau^P$ gilt.

I. Müller. I. Müller behandelt in den Arbeiten [58, 49] das gekoppelte System von Bilanzgleichungen und Maxwell-Gleichungen ausschließlich für einkomponentige polarisierbare und magnetisierbare Materialien ohne freie Ladungsdichten. Die Variablen der Entropiedichte bei I. Müller sind: ρ - Massendichte, $\mathbf{v}$ - baryzentrische Geschwindigkeit, T - Temperatur, $\mathcal{E}$ - elektromotorische Intensität und $\mathbf{B}$ - magnetische Flußdichte. Dagegen ist in dieser Arbeit das elektromagnetische Feld beschrieben durch die Variablen $\mathbf{P}$ - Polarisation und $\mathcal{M}$ - Magnetisierung.

Aus mikroskopischer Sicht ist die letztere Wahl natürlicher, weil hierdurch die Eigenschaften Polarisation und Magnetisierung unmittelbar charakterisiert werden. Polarisation entsteht in einem Material weil es neben freien Ladungen mikroskopische elektrische Dipole gibt, und der Vektor $\mathbf{P}$ gibt die makroskopische Dichte der Dipole an. Bei der Magnetisierung handelt es sich um atomare Kreisströme, deren makroskopische Dichte durch die Magnetisierung $\mathcal{M}$ repräsentiert wird. Treten in einem Material diese Phänomene auf der makroskopischen Ebene nicht auf, gilt $\mathbf{P} = 0$ und $\mathcal{M} = 0$. Selbst in diesem Fall kann es natürlich in dem Material ein elektromagnetisches Feld geben, d.h. $\mathbf{E} \neq 0$ $\mathbf{B} \neq 0$.

Aus Sicht der Thermodynamik gibt es einen weiteren, viel zwingenderen, Grund $\mathbf{P}$ und $\mathcal{M}$ als Variable in der Entropiedichte zu wählen. Dieser Grund soll jetzt diskutiert werden. Die beiden unterschiedlichen Variablensätze $(\mathbf{P}, \mathcal{M})$ und $(\mathcal{E}, \mathbf{B})$ führen zwangsläufig zunächst zu zwei unterschiedlichen Definitionen der freien Energiedichte:

$$\rho\psi^{\text{CG}} := \rho u - T^{\text{CG}} \rho s + \mathcal{M} \cdot \mathbf{B} \quad \text{und} \quad \rho\psi^{\text{IM}} := \rho u - T^{\text{IM}} \rho s - \mathbf{P} \cdot \mathcal{E}. \quad (5.65)$$

Es entstehen natürlich auch zwei unterschiedliche Definitionen der Temperatur, die hier aber nicht diskutiert zu werden brauchen. Die zugehörigen Materialfunktionen lauten dann

$$\rho\psi^{\text{CG}} = \rho\hat{\psi}^{\text{CG}}(T^{\text{CG}}, \rho, \mathbf{P}, \mathbf{M}) \quad \text{und} \quad \rho\psi^{\text{IM}} = \rho\hat{\psi}^{\text{IM}}(T^{\text{IM}}, \rho, \mathbf{E}, \mathbf{B}). \quad (5.66)$$

Im Formalismus dieser Arbeit können für die beiden unterschiedlichen Variablensätze die entsprechenden Entropieproduktionen berechnet werden. Es wird hier nur der Anteil aufgrund von Polarisierung betrachtet. Die Argumente hinsichtlich der Magnetisierung sind analog. In dieser Arbeit wurde hergeleitet

$$\xi_P^{\text{CG}} = \frac{1}{T^{\text{CG}}} \left(\mathcal{E}^i - \frac{\partial \rho\psi^{\text{CG}}}{\partial P^i} \right) \left(\dot{P}^i - \frac{1}{2} P^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) \geq 0, \quad (5.67)$$

und für I. Müller's Wahl folgt

$$\xi_P^{\text{IM}} = -\frac{1}{T^{\text{IM}}} \left(P^i + \frac{\partial \rho\psi^{\text{IM}}}{\partial \mathcal{E}^i} \right) \left(\dot{\mathcal{E}}^i - \frac{1}{2} \mathcal{E}^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) \geq 0. \quad (5.68)$$

Wie üblich folgen hieraus thermodynamisch konsistente Materialgleichungen. In dieser Arbeit lautet die einfachste Möglichkeit

$$\tau_{\text{CG}}^P \left(\dot{P}^i - \frac{1}{2} P^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) = \frac{1}{T^{\text{CG}}} \left(\mathcal{E}^i - \frac{\partial \rho\psi^{\text{CG}}}{\partial P^i} \right) \quad \text{mit} \quad \tau_{\text{CG}}^P \geq 0, \quad (5.69)$$

und nach I. Müller's Variablensatz gilt dann

$$\tau_{\text{IM}}^P \left(\dot{\mathcal{E}}^i - \frac{1}{2} \mathcal{E}^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) = -\frac{1}{T^{\text{IM}}} \left(P^i + \frac{\partial \rho\psi^{\text{IM}}}{\partial \mathcal{E}^i} \right) \quad \text{mit} \quad \tau_{\text{IM}}^P \geq 0. \quad (5.70)$$

Wenn die Polarisationsprozesse im lokalen Gleichgewicht ablaufen, d.h. $\tau_{\text{CG}}^P = 0$ und $\tau_{\text{IM}}^P = 0$ gilt

$$\mathbf{E} = \frac{\partial \rho\psi^{\text{CG}}}{\partial \mathbf{P}} \quad \text{und} \quad \mathbf{P} = -\frac{\partial \rho\psi^{\text{IM}}}{\partial \mathbf{E}}. \quad (5.71)$$

Beide Ansätze sind im lokalen Gleichgewicht äquivalent, wenn die freien Energiedichten derart gewählt werden, so dass in beiden Modellen gilt

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}. \quad (5.72)$$

Allerdings, für $\tau_{\text{CG}}^P > 0$ und $\tau_{\text{IM}}^E > 0$ gibt es keine Äquivalenz mehr. Nur der Ansatz aus dieser Arbeit ist akzeptierbar. Es folgt nämlich mit der Beziehung (5.72)

$$\tau_{\text{CG}}^P \left(\dot{P}^i - \frac{1}{2} P^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) = + \frac{1}{T^{\text{CG}}} \left(\mathcal{E}^i - \frac{1}{\chi} P^i \right), \quad (5.73)$$

$$\tau_{\text{IM}}^P \left(\dot{\mathcal{E}}^i - \frac{1}{2} \mathcal{E}^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) = - \frac{1}{T^{\text{IM}}} \left(P^i - \chi \mathcal{E}^i \right). \quad (5.74)$$

Der Fall $\mathbf{v} = 0$ zeigt sofort das Problem des Variablensatzes von I. Müller, welcher den Ansatz (5.74) nach sich zieht. In der vorliegenden Arbeit folgt für $\mathbf{E} = 0$ eine Relaxation der Variablen $\mathbf{P}$ auf Null, was zu erwarten ist. Hingegen entwickelt das elektrische Feld beim zweiten Ansatz für $\mathbf{P} = 0$ unendlich große Werte.

5.5. Entropie-Prinzip für singuläre Flächen

Die Formulierung des Entropie-Prinzips für singuläre Flächen lässt sich in einfacher Weise vom regulären Volumen übertragen:

Universeller Teil

- I Die Entropiedichte $\rho\eta$, der Entropiefluss $\phi = \phi_\tau^\Delta$ und die Entropieproduktion ξ sind durch Materialgleichungen gegeben, welche die Bilanzgleichung

$$\partial_{t,\nu}(\rho\eta) + (\rho\eta v_\tau^\Delta + \phi_\tau^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu \rho\eta = \xi - \llbracket \rho\eta(v_\nu - v_\nu) \rrbracket - \llbracket \phi_\nu \rrbracket . \quad (5.75)$$

erfüllen.

- II $\rho\eta$ und ξ sind objektive Skalare und ϕ ist ein objektiver Vektor.

- III Die Entropieproduktion ξ besitzt folgende Eigenschaften:

- (i) Die Entropieproduktion ξ ist *nicht-negativ* für jede Lösung der Bilanzgleichungen und der Maxwell-Gleichungen.
- (ii) Die Entropieproduktion ist gegeben durch eine Summe aus binären Produkten

$$\xi = \sum_A N_A P_A \geq 0 , \quad (5.76)$$

wobei N_A ungerade und P_A gerade Parität besitzen. Die Faktoren N_A und P_A eines Produktes $N_A P_A$ sind objektive Tensoren der selben Stufe. Jeder Dissipationsmechanismus wird durch ein Produkt $N_A P_A$ repräsentiert.

- (iii) Die Entropieproduktion ist Null im Gleichgewicht.

Materialabhängiger Teil

- IV Die Entropiedichte $\rho\eta$ ist gegeben durch eine konkave Materialfunktion h von unabhängigen Variablen

$$\rho\eta = h(\rho u, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N, \tau_\Delta^{\text{uni}}) . \quad (5.77)$$

- V Die (absolute) Flächentemperatur T und die chemischen Flächenpotentiale μ_α sind definiert als

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial h}{\partial \rho u} \quad \text{und} \quad \frac{\mu_\alpha}{T} = - \frac{\partial h}{\partial \rho_\alpha} . \quad (5.78)$$

Im Gegensatz zum Volumen wird angenommen, dass die Entropiedichte $\rho\eta$ nicht von elektromagnetischen Feldern abhängig ist. Durch diese Annahme werden ^s tangentiale Flächenbeiträge zur Polarisierung und zur Magnetisierung der Fläche ausgeschlossen.

5.6. Auswertung des Entropie-Prinzips für singuläre Flächen

Ziel dieses Abschnittes ist die Bestimmung der Materialfunktionen des Wärmeflusses $\mathbf{q}$, der Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$, des Spannungstensors $\mathbf{t}$ und der Reaktionsraten R^a . Darüber hinaus müssen noch die Materialfunktionen für die Normalanteile $q_\nu^\pm$, $J_{\nu,\alpha}^\pm$ und $\mathbf{t}^\pm \cdot \boldsymbol{\nu}$ bestimmt werden.

Die Auswertung des Entropie-Prinzips für singuläre Flächen erfolgt analog zum regulären Volumen. Zunächst wird der Entropiefluss ϕ geeignet gewählt, so dass die Entropieproduktion ξ die binäre Struktur (5.76) besitzt. Danach werden thermodynamisch konsistente ^s Materialfunktionen abgeleitet.

5.6.1. Bestimmung der Entropieproduktion

Einsetzen der Materialfunktion (5.77) in die Entropiebilanz (5.75) und ersetzen der Zeitableitungen durch die Bilanzgleichungen (4.13)–(4.15)² liefert nach einigen Um-

²Die Verwendung der Darstellung (3.60) für die innere Energiebilanz empfiehlt sich für die Umformung.

formungen die Identität:

$$\begin{aligned}
\xi_s = & \left(\phi_s^\Delta - \frac{1}{T_s} q_s^\Delta + \frac{1}{T_s} \sum_{\alpha=1}^{N_s} J_{s,\alpha}^\Delta \mu_\alpha \right)_{\parallel \Delta} \\
& + \frac{1}{T_s} \left(S^{\Gamma\Delta} + T_s \frac{\partial h}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Gamma} - \left(\rho u - T h - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \mu_\alpha \rho_\alpha + \frac{1}{2} T_s \frac{\partial h}{\partial \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} \right) g^{\Delta\Gamma} \right) \\
& \quad \cdot \left(\frac{1}{2} (g_{\Gamma\Lambda} v_{s\tau}^\Lambda + g_{\Delta\Lambda} v_{s\tau}^\Lambda) - b_{\Gamma\Delta} v_\nu \right) \\
& - \sum_{\alpha=1}^{N_s-1} J_{s,\alpha}^\Delta \left(\left(\frac{\mu_\alpha}{T_s} - \frac{\mu_{N_s}}{T_s} \right)_{\parallel \Delta} - \frac{1}{T_s} \left(\frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} - \frac{z_{N_s} e_0}{m_{N_s}} \right) g_{\Delta\Gamma} \left(\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}} \right)_\tau^\Gamma \right) \\
& + q_s^\Delta \left(\frac{1}{T_s} \right)_{\parallel \Delta} - \frac{1}{T_s} \sum_{a=1}^{M_s} \left(\sum_{\beta=1}^{N_s} \gamma_\beta^a m_\beta \mu_\beta \right) R_s^a \\
& + \left[\left(q_\nu + (\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})_\nu + (T \rho \eta + \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha \rho_\alpha) (v_\nu - v_{s\nu}) \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \\
& + \frac{1}{T_s} \left[\left(t^{ij} - \varepsilon^i P^j + \mathcal{M}^i B^j - \left(\rho u - T \rho \eta - \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha \rho_\alpha - \varepsilon^k P^k + \mathcal{M}^k B^k \right) \delta^{ij} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + (\mathbf{P} \times \mathbf{B})^i (v^j - v_s^j) - \left(\frac{1}{2} \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v}_s)^2 + T_s \rho \left(\frac{\mu_N}{T} - \frac{\mu_s}{T_s} \right) \right) \delta^{ij} \right) \nu_j (v^i - v_s^i) \right] \\
& - \left[\sum_{\alpha=1}^{N-1} \left(J_{\nu,\alpha} + \rho_\alpha (v_\nu - v_{s\nu}) \right) \left(\frac{1}{T} (\mu_\alpha - \mu_N) - \frac{1}{T_s} (\mu_\alpha - \mu_N) \right) \right] \quad (5.79)
\end{aligned}$$

Für diese Darstellung wurden die Nebenbedingung $\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{J}_\alpha = 0$, $\sum_{\alpha=1}^{N_s} \mathbf{J}_\alpha = 0$, die Symmetriebedingung $S^{\Delta\Gamma} = S^{\Gamma\Delta}$ und die Identitäten

$$\frac{\partial h}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Gamma} = \frac{\partial h}{\partial \tau_{\Gamma}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Delta} \quad \text{und} \quad \frac{\partial h}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \nu_\Sigma^i = 0 \quad (5.80)$$

ausgenutzt. Die Identitäten (5.80) folgen aus dem Prinzip der Materiellen Objektivität und werden im Anhang B.2 bewiesen.

Analog zum Volumen (5.9) wird der Entropiefluss für die Fläche definiert als

$$\phi_s = \frac{\mathbf{q}}{T_s} - \sum_{\alpha} \frac{\mu_\alpha}{T_s} \mathbf{J}_\alpha. \quad (5.81)$$

Diese Wahl des Entropieflusses legt die Entropieproduktion fest. Sie besitzt die binäre Struktur (5.76) und deren Faktoren erfüllen die Transformationseigenschaften

bezüglich euklidischer Transformationen:

$$\begin{aligned}
\xi_s = & \frac{1}{T_s} \left[S^{\Gamma\Delta} + T_s \frac{\partial h_s}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Gamma} - \left(\rho u_s - T h_s - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \mu_{\alpha} \rho_{\alpha} + \frac{1}{2} T_s \frac{\partial h_s}{\partial \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} \right) g^{\Delta\Gamma} \right] \\
& \cdot \left(\frac{1}{2} (g_{\Gamma\Lambda} v_{\tau\|\Delta}^{\Lambda} + g_{\Delta\Lambda} v_{\tau\|\Gamma}^{\Lambda}) - b_{\Gamma\Delta} v_{\nu} \right) \\
& - \sum_{\alpha=1}^{N_s-1} J_{s\tau,\alpha}^{\Delta} \left(\left(\frac{\mu_{\alpha}}{T_s} - \frac{\mu_{N_s}}{T_s} \right)_{\|\Delta} - \frac{1}{T_s} \left(\frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} - \frac{z_{N_s} e_0}{m_{N_s}} \right) g_{\Delta\Gamma} \left(\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}} \right)_{\tau}^{\Gamma} \right) \\
& + q_s^{\Delta} \left(\frac{1}{T_s} \right)_{\|\Delta} - \frac{1}{T_s} \sum_{a=1}^{M_s} \left(\sum_{\beta=1}^{N_s} \gamma_{\beta}^a m_{\beta} \mu_{\beta} \right) R_s^a \\
& + \left[\left(q_{\nu} + (\boldsymbol{\mathcal{E}} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})_{\nu} + (T \rho \eta + \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} \rho_{\alpha}) (v_{\nu} - v_{\nu}^s) \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \\
& + \frac{1}{T_s} \left[\left(t^{ij} - \mathcal{E}^i P^j + \mathcal{M}^i B^j - \left(\rho u - T \rho \eta - \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} \rho_{\alpha} - \mathcal{E}^k P^k + \mathcal{M}^k B^k \right) \delta^{ij} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + (\mathbf{P} \times \mathbf{B})^i (v^j - v_s^j) - \left(\frac{1}{2} \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v}_s)^2 + T_s \rho \left(\frac{\mu_N}{T} - \frac{\mu_s}{T_s} \right) \right) \delta^{ij} \right) \nu_j (v^i - v_s^i) \right] \\
& - \left[\sum_{\alpha=1}^{N-1} \left(J_{\nu,\alpha} + \rho_{\alpha} (v_{\nu} - v_{\nu}^s) \right) \left(\frac{1}{T} (\mu_{\alpha} - \mu_N) - \frac{1}{T_s} (\mu_{\alpha} - \mu_N) \right) \right]. \tag{5.82}
\end{aligned}$$

5.6.2. Wahl der Materialgleichungen

Ein Vergleich der Flächenentropieproduktion (5.82) mit der Volumenentropieproduktion (5.12) zeigt deren große Ähnlichkeit. Die Entropieproduktion des Volumens besitzt zwei weitere Dissipationsmechanismen für Polarisierung und Magnetisierung. Diese wurden im Fall der singulären Fläche durch die Einschränkung, dass die Materialfunktion h_s nicht von elektromagnetischen Feldern abhängt, ausgeschlossen.

Es sind zwei unterschiedliche Klassen von Dissipationsmechanismen auf der Fläche zu unterscheiden. Die erste Klasse enthält ausschließlich Flüsse tangential zur Fläche, während die zweite Klasse durch Flüsse normal zur Fläche gebildet wird. Es besteht die Möglichkeit zwischen den beiden Klassen Kreuzeffekte einzufügen, [9]. So können beispielsweise die Massenflüsse $J_{\nu,\alpha}^{\pm}$ mit den chemischen Produktionsraten R_s^a gekoppelt werden.

Bei der Wahl der Materialfunktionen werden hier nur Kreuzeffekte zwischen dem Wärmefluss $\mathbf{q}_s$ und den Massenflüssen $\mathbf{J}_{\alpha}^s$ betrachtet.

Für die Wahl der Materialgleichungen werden die Entropiebeiträge in ihren kartesischen Koordinaten dargestellt. Beispielsweise wird der Beitrag des Wärmeflusses in

(5.82) dargestellt als

$$q_s^\Delta \left(\frac{1}{T} \right)_{\parallel \Delta} = q_s^i \left(g^{\Gamma \Delta} \left(\frac{1}{T} \right)_{\parallel \Delta} \tau_\Gamma^i \right). \quad (5.83)$$

In dieser Darstellung werden die Materialgleichungen analog zum Volumen mit objektiven Skalaren als phänomenologische Koeffizienten formuliert.

Thermodiffusion tangential zur Fläche. Mithilfe der entropieneutralen linearen Schließung erhält man für den Wärmefluss und die Massenflüsse

$$\begin{aligned} q_s^\Delta = & - \frac{\kappa_s}{T^2} g^{\Delta \Gamma} (T)_s \parallel_\Gamma \\ & - \sum_{\beta=1}^{N_s-1} L_s^\beta \left[g^{\Delta \Gamma} \left(\frac{\mu_\beta}{T} - \frac{\mu_{N_s}}{T} \right)_{\parallel \Gamma} - \frac{1}{T} \left(\frac{z_\beta e_0}{m_\beta} - \frac{z_{N_s} e_0}{m_{N_s}} \right) \left(\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}} \right)_\tau^\Delta \right], \end{aligned} \quad (5.84)$$

$$\begin{aligned} J_{s\tau,\alpha}^\Delta = & - \frac{L_\alpha}{T^2} g^{\Delta \Gamma} (T)_s \parallel_\Gamma \\ & - \sum_{\beta=1}^{N_s-1} M_{\alpha\beta} \left[g^{\Delta \Gamma} \left(\frac{\mu_\beta}{T} - \frac{\mu_{N_s}}{T} \right)_{\parallel \Gamma} - \frac{1}{T} \left(\frac{z_\beta e_0}{m_\beta} - \frac{z_{N_s} e_0}{m_{N_s}} \right) \left(\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}} \right)_\tau^\Delta \right]. \end{aligned} \quad (5.85)$$

Die Matrix der phänomenologischen Koeffizienten

$$\begin{pmatrix} \kappa_s & L_s^\beta \\ L_\alpha & M_{\alpha\beta} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{N_s \times N_s} \quad \text{muss positiv definit sein.} \quad (5.86)$$

Die entropieneutrale Schließung (5.22) liefert, dass diese Matrix symmetrisch ist.

Chemische Reaktionen. Für die Reaktionsraten wird analog zum Volumen ein nicht-linearer Ansatz gewählt,

$$R_s^a = \sum_{b=1}^{M_s} A_{ba} R_0^b \left(1 - \exp \left(\frac{A_s^b}{kT} \sum_{d=1}^{M_s} A_{bd} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_\alpha^d m_\alpha \mu_\alpha \right) \right). \quad (5.87)$$

Die phänomenologischen Koeffizienten A_s^a, R_0^a müssen positiv und die Matrix A_{ab} muss regulär sein.

Viskosität tangential zur Fläche. Entsprechend dem Volumen werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$\mathcal{T}_s^{\Delta\Gamma} = S^{\Gamma\Delta} + T \frac{\partial h}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Gamma} - \left(\rho u - T h - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \mu_{\alpha} \rho_{\alpha} + \frac{1}{2} T \frac{\partial h}{\partial \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} \right) g^{\Delta\Gamma} , \quad (5.88)$$

$$\mathcal{D}_{\Delta\Gamma} = \frac{1}{2} (g_{\Gamma\Lambda} v_{\tau\parallel\Delta}^{\Lambda} + g_{\Delta\Lambda} v_{\tau\parallel\Gamma}^{\Lambda}) - b_{\Gamma\Delta} v_{\nu} . \quad (5.89)$$

Die lineare Schließung liefert für den Spurantel und den Deviator des Oberflächenspannungstensor $S^{\Delta\Gamma}$ die Materialgleichungen:

$$\frac{1}{2} \mathcal{T}_s^{\Delta\Gamma} g_{\Delta\Gamma} = (\lambda + \eta) T \mathcal{D}_{\Delta\Gamma} g^{\Delta\Gamma} \quad (5.90)$$

$$\mathcal{T}_s^{\Delta\Gamma} - \frac{1}{2} \mathcal{T}_s^{\Lambda\Sigma} g_{\Lambda\Sigma} g^{\Delta\Gamma} = 2\eta T \left(\mathcal{D}_{\Lambda\Sigma} g^{\Delta\Lambda} g^{\Gamma\Sigma} - \frac{1}{2} \mathcal{D}_{\Lambda\Sigma} g^{\Lambda\Sigma} g^{\Delta\Gamma} \right) . \quad (5.91)$$

Die phänomenologischen Koeffizienten müssen die Beziehungen $\lambda + \eta \geq 0$ und $\eta \geq 0$ erfüllen.

Einsetzen der Abkürzung von $\mathcal{T}_s^{\Delta\Gamma}$ in die Materialgleichung (5.91) und (5.90) liefert die Materialgleichung für den Oberflächenspannungstensor:

$$\begin{aligned} S^{\Gamma\Delta} = & -T \frac{\partial h}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Gamma} + \left(\rho u - T h - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \mu_{\alpha} \rho_{\alpha} + \frac{1}{2} T \frac{\partial h}{\partial \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} \right) g^{\Delta\Gamma} \\ & + \frac{1}{2} (\lambda + \eta) T \mathcal{D}_{\Lambda\Sigma} g^{\Lambda\Sigma} g^{\Delta\Gamma} + 2\eta T \left(\mathcal{D}_{\Lambda\Sigma} g^{\Delta\Lambda} g^{\Gamma\Sigma} - \frac{1}{2} \mathcal{D}_{\Lambda\Sigma} g^{\Lambda\Sigma} g^{\Delta\Gamma} \right) . \end{aligned} \quad (5.92)$$

Thermodiffusion und Spannungen normal zur Fläche. Für die Wahl der Materialgleichungen für die Flüsse normal zur Fläche müssen zunächst die entsprechenden Entropiebeiträge als binäre Produkte dargestellt werden. Die Definition der Sprungklammern erlaubt zwei unterschiedliche Zerlegungen in Summen binärer Produkte:

$$[[N_A P_A]] = N_A^+ P_A^+ - N_A^- P_A^- \quad \text{oder} \quad [[N_A P_A]] = \bar{N}_A [[P_A]] + [[N_A]] \bar{P}_A^- . \quad (5.93)$$

Die Querstrich $^-$ bezeichnet Mittelwerte, $\bar{x} = \frac{1}{2}(x^+ + x^-)$. Beide Zerlegungen sind gleichberechtigt. Wählt man für beide Zerlegungen eine lineare Schließung mit Kreuzeffekten, so können die entsprechenden Materialgleichungen durch geeignete Wahl der Koeffizientenmatrizen ineinander überführt werden.

Es wird hier die erste Darstellung (5.93)₁ für die lineare Schließung verwendet. Ferner wird angenommen, dass Größen aus V^+ nicht explizit mit Größen aus V^- koppeln:

$$\left(q_{\nu} + (\mathcal{E} \times \mathcal{M})_{\nu} + (T\rho\eta + \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} \rho_{\alpha}) (v_{\nu} - v_{\nu}^s) \right)^{\pm} = \pm \kappa_s^{\pm} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^s} \right)^{\pm} \quad (5.94)$$

$$\begin{aligned}
& \left(t^{ij} \nu_i \nu_j - \mathcal{E}_\nu P_\nu + \mathcal{M}_\nu B_\nu - \left(\rho u - T \rho \eta - \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha \rho_\alpha - \mathcal{E}^k P^k + \mathcal{M}^k B^k \right) \right. \\
& \quad \left. + (\mathbf{P} \times \mathbf{B})_\nu (v_\nu - v_\nu) - \left(\frac{1}{2} \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v})^2 + T \rho \left(\frac{\mu_N}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) \right) \right)^\pm \\
& \quad = \pm \lambda_s^\pm T (v_\nu - v_\nu)^\pm
\end{aligned} \tag{5.95}$$

$$\left(t^{ij} \nu_j g^{\Gamma \Delta} \tau_\Gamma^i - \mathcal{E}_\tau^\Delta P_\nu + \mathcal{M}_\tau^\Delta B_\nu + (\mathbf{P} \times \mathbf{B})_\tau^\Delta (v_\nu - v_\nu) \right)^\pm = \pm \eta_s^\pm T (v_\tau^\Delta - v_\tau^\Delta)^\pm \tag{5.96}$$

$$\left(J_{\nu, \alpha} + \rho_\alpha (v_\nu - v_\nu) \right)^\pm = \mp \sum_{\beta=1}^{N^\pm-1} M_{s, \alpha\beta}^\pm \left(\frac{1}{T} (\mu_\alpha - \mu_N) - \frac{1}{T_s} (\mu_\alpha - \mu_N) \right)^\pm \tag{5.97}$$

Die Koeffizienten $\kappa_s^\pm$, $\eta_s^\pm$ und $\lambda_s^\pm$ sind positiv und die Matrizen $M_{s, \alpha\beta}^\pm$ positiv definit. Wird die entropieneutrale lineare Schließung verwendet, so sind die Matrizen $M_{s, \alpha\beta}$ zudem noch symmetrisch.

5.7. Diskussion und Anmerkungen

5.7.1. Eigenschaft der Temperatur und der chemischen Potentiale im Gleichgewicht

Die Definitionen (5.8) und (5.78) für Temperatur und chemische Potentiale sind derart gewählt, dass sie im Gleichgewicht, d.h. $\xi^\pm = 0$ und $\xi = 0$, an einer singulären Fläche stetig sind:

$$T^+ = T_s = T^- \quad \text{und} \quad \mu_\alpha^+ = \mu_\alpha = \mu_\alpha^- . \tag{5.98}$$

5.7.2. Elektromotorische Intensität der Fläche und die Materialgleichungen der Massenflüsse

Vergleicht man die Materialgleichungen (5.30) und (5.85) für die Massenflüsse im Volumen und auf der Fläche, so sind ihre Strukturen identisch,

$$\mathbf{J}_\alpha = -\frac{L_\alpha}{T^2} \nabla T - \sum_{\beta=1}^{N-1} M_{\alpha\beta} \left(\nabla \left(\frac{\mu_\beta}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_\beta e_0}{m_\beta} - \frac{z_N e_0}{m_N} \right) \boldsymbol{\mathcal{E}} \right), \quad (5.99)$$

$$\begin{aligned} J_{s\tau,\alpha}^\Delta = & -\frac{L_\alpha}{T^2} g^{\Delta\Gamma}(T)_{\parallel\Gamma} \\ & - \sum_{\beta=1}^{N_s-1} M_{s\alpha\beta} \left[g^{\Delta\Gamma} \left(\frac{\mu_\beta}{T} - \frac{\mu_{N_s}}{T} \right)_{\parallel\Gamma} - \frac{1}{T} \left(\frac{z_\beta e_0}{m_\beta} - \frac{z_{N_s} e_0}{m_{N_s}} \right) \left(\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}} \right)_\tau^\Delta \right]. \end{aligned} \quad (5.100)$$

In beiden Fällen werden die Massenflüsse getrieben durch Temperaturgradienten, durch Gradienten der chemischen Potentiale und durch elektromagnetische Felder.

Die Größe $\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}} = \frac{1}{2}(\mathbf{E}^- + \mathbf{E}^+) + \mathbf{v}_s \times \frac{1}{2}(\mathbf{B}^- + \mathbf{B}^+)$ in der Materialgleichung für die Flächenmassenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ ist das entsprechende Gegenstück zur elektromotorischen Intensität $\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ des Volumens.

5.7.3. Oberflächenspannung und Gibbs-Duhem-Gleichung

Eine wichtige thermodynamische Flächengröße ist die Oberflächenspannung. Sie ist definiert als

$$\sigma = \frac{1}{2_s} t^{ii} = \frac{1}{2} S^{\Gamma\Delta} g_{\Gamma\Delta}. \quad (5.101)$$

Einsetzen der Materialgleichung (5.92) für den Oberflächenspannungstensors $S^{\Gamma\Delta}$ liefert

$$\sigma = \left(\rho u - T \rho \eta - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \mu_\alpha \rho_\alpha \right) + (\lambda + \eta) T \mathcal{D}_{\Lambda\Sigma} g^{\Lambda\Sigma}. \quad (5.102)$$

Ist der Beitrag der Oberflächenviskosität zur Oberflächenspannung sehr klein, so kann $\lambda = 0$ und $\eta = 0$ angenommen werden. Die Materialgleichung (5.102) vereinfacht sich zu

$$\sigma = \rho u - T h - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \mu_\alpha \rho_\alpha. \quad (5.103)$$

Diese Beziehung zwischen Oberflächenspannung und chemischen Potentialen ist die Gibbs-Duhem-Gleichung der Fläche.

Treten keine elektromagnetischen Felder auf, so existiert zwischen dem Druck p des Volumens und der Oberflächenspannung σ im Gleichgewicht eine wichtige Beziehung:

$$[p] = 2\sigma k_M. \quad (5.104)$$

Sie folgt direkt aus der Flächenbilanzgleichung (4.14). Die Beziehung (5.104) wird beispielsweise dazu genutzt die Oberflächenspannung über Druck- und Krümmungsmessungen zu bestimmen.

5.7.4. Slip-Randbedingungen

In der Strömungsmechanik spielt die Randbedingung (5.96) für die Tangentialkomponenten des Geschwindigkeitsfeldes $\mathbf{v}$ eine wichtige Rolle [46]. Sie wird als Slip-Randbedingung bezeichnet. Oft wird sie in einer vereinfachten Form angegeben. Um diese zu erhalten, betrachtet man die Phasengrenze zwischen zwei viskosen Flüssigkeiten. Weiterhin wird angenommen, dass keine elektromagnetischen Felder auftreten und die Temperatur stetig ist.

Setzt man unter diesen Annahmen die Materialgleichungen (5.36) und (5.37) für den Spannungstensor $\mathbf{t}$ in die Materialgleichungen (5.96) ein, so erhält man nach kurzer Rechnung:

$$\left(\eta \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^l} + \frac{\partial v^l}{\partial x^i} \right) \nu^l (\delta^{ij} - \nu^i \nu^j) \right)^\pm = \pm \eta^\pm (v_\tau^\Delta - v_\tau^\pm)^\pm \tau_\Delta^j . \quad (5.105)$$

Im Fall $\eta^\pm / \eta_s^\pm \rightarrow 0$ wird die Randbedingung auch als No-Slip-Randbedingung bezeichnet.

Es ist zu beachten, dass für die Darstellung (5.105) der Slip-Randbedingung die Materialgleichungen (5.36) und (5.37) des Spannungstensor $\mathbf{t}$ des Volumens verwendet wurde. D.h. werden die Materialgleichungen für $\mathbf{t}$ geändert, so muss auch die Gleichung (5.105) geändert werden. Diese ist beispielsweise dann der Fall, wenn elektromagnetische Felder vorhanden sind.

5.7.5. Anmerkung zu den phänomenologischen Koeffizienten

Die Wahl der Materialfunktionen für die Fläche erfolgte analog zum Volumen. Für die Schliessung wurden nur objektive Skalare als phänomenologische Koeffizienten verwendet. Entsprechend zum Volumen können objektiven Tensoren zweiter oder vierter Stufe zur Schließung genutzt werden. Die Tensoren sind aber dahingehend eingeschränkt, dass sie nur tangentielle Komponenten besitzen.

Als Beispiel betrachte man den Beitrag der Wärmedissipation zur Entropieproduktion (5.82):

$$q_s^i \left(g^{\Gamma\Delta} \left(\frac{1}{T} \right)_{\parallel\Delta} \tau_\Gamma^i \right) \geq 0 . \quad (5.106)$$

Analog zum Volumen wird eine positiv definite Matrix K^{ij} für die Schließung gewählt um die Ungleichung zu erfüllen,

$$q_s^i = K^{ij} \tau_\Gamma^j g^{\Gamma\Delta} \left(\frac{1}{T} \right)_{\parallel\Delta} . \quad (5.107)$$

Die Matrix K^{ij} muss ein objektiver Tensor zweiter Stufe sein und ihre Beiträge dürfen nur tangential Komponenten besitzen,

$$K^{ij} = K^{\Delta\Gamma} \tau_{\Delta}^i \tau_{\Gamma}^j . \quad (5.108)$$

Wählt man für die Matrix $K^{\Delta\Gamma}$ den Ansatz $K^{\Delta\Gamma} = \kappa_s g_s^{\Delta\Gamma}$ so resultiert das isotrope Materialgesetz (5.84) ohne Kreuzeffekte. Neben der Metrik $g_s^{\Delta\Gamma}$ können auch andere Flächengrößen genutzt werden. Wählt man beispielsweise eine Linearkombination aus Metrik $g_s^{\Delta\Gamma}$, Krümmungstensor $b_s^{\Delta\Gamma}$ und Geschwindigkeitstensor $\mathcal{D}_s^{\Delta\Gamma}$ für die Matrix $K^{\Delta\Gamma}$,

$$K^{\Delta\Gamma} = (\kappa_1 g_s^{\Delta\Gamma} + \kappa_2 b_s^{\Delta\Gamma} + \kappa_3 \mathcal{D}_s^{\Delta\Gamma}) , \quad (5.109)$$

so erhält man

$$q_s^{\Delta} = (\kappa_1 g_s^{\Delta\Gamma} + \kappa_2 b_s^{\Delta\Gamma} + \kappa_3 \mathcal{D}_s^{\Delta\Gamma}) \left(\frac{1}{T} \right)_{\parallel\Gamma} . \quad (5.110)$$

5.7.6. Freie Energiedichte und Wärmeleitungsgleichung

Analog zum Volumen wird die Temperatur T_s als unabhängig Variable eingeführt. Hierzu wird die freie Energiedichte $\rho_s \psi_s$ der Fläche definiert:

$$\rho_s \psi_s = \rho_s u_s - T_s \rho_s \eta_s . \quad (5.111)$$

Mithilfe einer Legendre-Transformation wird die innere Energiedichte als Variable durch die Temperatur ersetzt. Die innere Energiedichte $\rho_s u_s$ ist dann eine Funktion der Variablen

$$(T_s, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N_s}, \tau_{\Delta}^{\text{uni}}) . \quad (5.112)$$

Setzt man die innere Energiedichte in die Definition (5.111) der freien Energiedichte ein, so ist die freie Energiedichte auch eine Funktion der Variablen (5.112).

Die Legendre-Transformation liefert folgende Zusammenhänge zwischen der freien Energiedichte und der Entropiedichte $\rho_s \eta_s$ bzw. der Materialfunktion h_s :

$$\frac{\partial \rho_s \psi_s}{\partial T_s} = -\rho_s \eta_s \quad \text{und} \quad \frac{\partial \rho_s \psi_s}{\partial A_s} = -\frac{1}{T_s} \frac{\partial h_s}{\partial A_s} \quad \text{für} \quad A_s \in \{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N_s}, \tau_{\Delta}^{\text{uni}}\} . \quad (5.113)$$

Aus der Definition (5.111) und den Transformationsvorschriften (5.113) erhält man folgende Beziehung zwischen der freien Energiedichte und der inneren Energiedichte:

$$\frac{\partial}{\partial T_s} \left(\frac{\rho_s \psi_s}{T_s} \right) = -\frac{\rho_s u_s}{T_s^2} . \quad (5.114)$$

Wärmeleitungsgleichung. Analog zum Volumen wird die innere Energiebilanz nach dem Variablentausch von ρu und T als Wärmeleitungsgleichung der Fläche bezeichnet. Eine geeignete Darstellung der Wärmeleitungsgleichung erhält man aus der inneren Energiebilanz in der Version (3.60) und der Darstellung (5.114):

$$\begin{aligned}
& -\partial_{t,\nu} \left(T_s^2 \frac{\partial}{\partial T_s} \left(\frac{\rho \psi}{T_s} \right) \right) - \left(T_s^2 \frac{\partial}{\partial T_s} \left(\frac{\rho \psi}{T_s} \right) v_\tau^\Delta \right)_{\parallel \Delta} + (q_s^\Delta)_{\parallel \Delta} - 2k_M v_\nu \rho u \\
& = t_s^{i\Delta} v_s^i_{\parallel \Delta} + J_s^{F,i} (\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v} \times \bar{\mathbf{B}})^i \\
& - \left[\left(u + \frac{1}{2} (v_s - v_\nu)^2 \right) \rho (v_\nu - v_\nu) - (v^i - v_s^i) t^{ij} \nu_j + (\mathbf{q} + \boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})_\nu \right] \\
& + \left[(\mathbf{P}(v_\nu - v_\nu) - P_\nu(\mathbf{v} - \mathbf{v}_s)) \cdot (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \right] \\
& - \left[(\mathbf{B}(v_\nu - v_\nu) - B_\nu(\mathbf{v} - \mathbf{v}_s)) \cdot \boldsymbol{\mathcal{M}} \right]. \tag{5.115}
\end{aligned}$$

5.7.7. Materialgleichungen in der Literatur

Allgemeine Bemerkungen. In der Literatur ist die thermodynamische Behandlung von singuläre Flächen nicht in der Ausführlichkeit geschehen wie die Behandlung der Thermodynamik für Volumina. Die Herleitung der Materialgleichungen beschränkt sich oft auf Spezialfälle oder vernachlässigt die elektromagnetischen Felder [33, 4, 9, 69]. In den beiden Arbeiten [58, 1] wurden die elektromagnetischen Felder bei der Auswertung des Entropie-Prinzips berücksichtigt. Hierbei beschränkt sich I. Müller in [58] auf die Herleitung von Gleichgewichtsbeziehungen. A.M. Albano und D. Bedeaux nutzen in [1] für ihre Herleitungen einen anderen Satz von Flächengleichungen für die elektromagnetischen Felder, so dass andere Materialgleichungen resultieren.

Ein Besonderheit der vorliegenden Arbeit betrifft die Mitnahme der elektromagnetischen Felder. Die Materialgleichungen (5.100) für die Massenflüsse der Fläche $\mathbf{J}_\alpha$ hängen direkt von den elektromagnetischen Feldern ab, wobei eine auffallende Analogie zu den Materialgleichungen (5.99) der Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ des Volumens besteht. In keiner der zur Verfügung stehenden Arbeiten lässt sich diese oder eine ähnliche Abhängigkeit von den elektromagnetischen Feldern finden.

Ein weitere Besonderheit, sind in dieser Arbeit die nicht-linearen Ansätze (5.87) für die Reaktionsraten R^a/R_s^a . In allen Arbeiten der Literatur werden ausschließlich lineare Ansätze verfolgt. Der hier verwendete nicht-lineare Ansatz liefert die Grundlage für die in der Elektrochemie unter den Namen Butler-Volmer-Gleichung bekannten Ansätze für den Zusammenhang zwischen elektrischem Strom und elektrischer Überspannung. Es sei hierzu auf das nachfolgende Kapitel 7 verwiesen.

I. Müller. Bei der Behandlung von elektromagnetischen Feldern in [58] beschränkte sich I. Müller auf die Gleichgewichtsbeziehungen an der Grenzfläche zwischen der flüssigen und gasförmigen Phasen eines Reinstoffes. Er leitet keine Materialgleichungen

gen für singuläre Flächen ab, sondern gibt nur die Gleichgewichtsbedingungen $\xi = 0$ unter den Annahmen $T^\pm = T_s$ und $[\![\rho(v_\nu - v_\nu)]\!] = 0$ an [58, S. 342],

$$0 = \llbracket u - T\eta + \frac{1}{2}(v_\nu - v_\nu)^2 - \frac{1}{\rho}t^{ij}\nu_i\nu_j + \frac{1}{\rho}(\mathcal{E}_iP_j - B_i\mathcal{M}_j)(\nu_i\nu_j - \delta_{ij}) - \frac{1}{\rho}(\mathbf{P} \times \mathbf{B})^i\nu_i(v_\nu - v_\nu) \rrbracket . \quad (5.116)$$

Ein Vergleich mit der Entropieproduktion (5.82) für $\xi = 0$ zeigt, dass die Beziehungen (5.116) von Müller als Spezialfall resultieren, wenn (i) die Phasengrenze eines Reinstoffes betrachtet wird, (ii) die Entropieproduktionen der tangentialen Flächenflüsse vernachlässigt werden, und (iii) $T^\pm = T_s$, $[\![\rho(v_\nu - v_\nu)]\!] = 0$, $v_\tau^{\Delta,\pm} = v_\tau^\Delta$ und $\partial\rho\eta/\partial\rho = \partial\rho\eta/\partial\rho$ gilt.

A. Grauel. Die umfangreiche Arbeit [33] von A. Grauel behandelt die Thermodynamik von Flächen für Mischungen ohne elektromagnetische Felder. Grauel verwendet für jede Komponente der Mischung Partialflächenimpulsbilanzen zur Beschreibung der Oberflächenphänomene. Hierfür werden Partialflächenimpulsdichten $\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha$ eingeführt. Die Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ sind in diesem Fall nicht durch konstitutiven Funktionen gegeben, sondern sind mit den Variablen $\mathbf{v}_\alpha$ verknüpft durch

$$J_\alpha^\Delta = \rho_\alpha(v_s^\Delta - v_s^\Delta) \quad \text{mit} \quad \rho \mathbf{v} = \sum_{\alpha=1}^{N_s} \rho \mathbf{v}_\alpha . \quad (5.117)$$

Ein direkter Vergleich der Materialgleichungen von Grauel mit dieser Arbeit ist deshalb für Mischungen nicht möglich. Die nachfolgende Diskussion beschränkt sich ausschließlich auf Materialgleichungen für einen Reinstoff.

Grauel betrachtet zunächst für alle Materialfunktionen den Ansatz

$$C = \mathcal{C}(\rho, T, T_{\parallel\Delta}, d_{\Delta\Gamma}, g_{\Delta\Gamma}, b_{\Delta\Gamma}) \quad (5.118)$$

mit $d_{\Delta\Gamma} = \mathcal{D}_{\Delta\Gamma} = \frac{1}{2}(g_{\Gamma\Lambda}v_{s\tau\parallel\Delta}^\Lambda + g_{\Delta\Lambda}v_{s\tau\parallel\Gamma}^\Lambda) - b_{\Delta\Gamma}v_\nu$. Die Auswertung des Entropieprinzips erfolgt mithilfe der Methode der Lagrange-Multiplikatoren von I-S. Liu [48]. Das Prinzip der Materiellen Objektivität schränkt den zulässigen Variablensatz (5.118) weiter ein. Für die innere Energiedichte ρu und die Entropiedichte $\rho\eta$ erhält Grauel den Variablensatz

$$(\rho, T, k_M, k_G, \text{tr}(\mathbf{d}), \text{tr}(\mathbf{d}\mathbf{b})) . \quad (5.119)$$

Für den Wärmefluss q_s^Δ und den Oberflächenspannungstensor $S^{\Delta\Gamma}$ wählt Grauel einen reduzierten Variablensatz. Er gibt für den Wärmefluss folgenden Ansatz an,

$$q_s^\Delta = -(\kappa_1 g^{\Delta\Gamma} + \kappa_2 b^{\Delta\Gamma} - \kappa_3 d^{\Delta\Gamma})T_{\parallel\Gamma} . \quad (5.120)$$

Die Auswertung des Entropie-Prinzips mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren ist sehr aufwendig. Grauel erhält nach langen Rechnungen folgende Materialgleichungen für die Entropiedichte und die innere Energiedichte

$$\underset{s}{\rho}\underset{s}{\eta} = \underset{s}{\rho}\underset{s}{\eta}(\underset{s}{\rho}, \underset{s}{T}) \quad \text{und} \quad \underset{s}{\rho}\underset{s}{u} = \underset{s}{\rho}\underset{s}{u}(\underset{s}{\rho}, \underset{s}{T}) . \quad (5.121)$$

Bei Grauel sind die Materialfunktionen mit der Temperatur anstelle der inneren Energie als Variable angegeben. Für einen Vergleich müssen die Materialgleichungen dieser Arbeit deshalb erst transformiert werden. Siehe hierzu den nachfolgenden Abschnitt 5.4.4 zur Einführung der freien Energiedichte $\underset{s}{\rho}\underset{s}{\psi}$. Die transformierten Materialgleichungen sind im Kapitel 6 zusammengefasst.

Schränkt man die Entropiefunktion h auf die Variablen $(\underset{s}{\rho}\underset{s}{u}, \underset{s}{\rho})$ ein, so ist die freie Energiedichte gegeben als $\underset{s}{\rho}\underset{s}{\psi} = \underset{s}{\rho}\underset{s}{\psi}(\underset{s}{T}, \underset{s}{\rho})$. In diesem Fall sind die Materialfunktionen (6.19)_{1,2} für Entropiedichte $\underset{s}{\rho}\underset{s}{\eta}$ und innere Energiedichte $\underset{s}{\rho}\underset{s}{u}$ identisch mit denen von Grauel.

Die Materialgleichungen von Grauel für den Wärmefluss $\underset{s}{q}^\Delta$, den Entropiefluss $\underset{s}{\phi}^\Delta$ und den Spannungstensor $S^{\Delta\Gamma}$ sind allgemeiner als die Materialgleichungen die im Kapitel 6 angegebenen sind. Die Ursache hierfür liegt in der Wahl der phänomenologischen Koeffizienten. Wählt man, wie im Abschnitt 5.7.5 beschrieben, objektive Tensoren zweiter oder vierter Stufe als phänomenologische Koeffizienten, so erhält man Materialgleichungen die mit denen von Grauel identisch sind. Vergleiche hierzu die Materialgleichungen (5.110) und (5.120) für den Wärmefluss $\underset{s}{q}$.

Durch das Entropie-Prinzip werden die phänomenologischen Koeffizienten eingeschränkt. Grauel nutzt hier die Eigenschaft aus, dass die Entropieproduktion im Gleichgewicht ein Minimum annimmt und erhält beispielsweise für die Koeffizienten in (5.120) die Beziehung

$$(\kappa_1 g^{\Delta\Gamma} + \kappa_2 b^{\Delta\Gamma})|_E \quad \text{positiv definit} . \quad (5.122)$$

Diese Beziehung gilt aber ausschließlich für das Gleichgewicht. Eine Verallgemeinerung fehlt in Grauels Arbeit. In dieser Arbeit wurde der Ansatz (5.109) für den entsprechenden phänomenologischen Koeffizienten gewählt:

$$(\kappa_1 g^{\Delta\Gamma} + \kappa_2 b^{\Delta\Gamma} + \kappa_3 d^{\Delta\Gamma}) \quad \text{positiv definit} . \quad (5.123)$$

Im Gleichgewicht geht die Beziehung (5.123) dieser Arbeit mit $d^{\Delta\Gamma}|_E = 0$ in die Beziehung (5.122) von Grauel über.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zu dieser Arbeit findet sich beim Vergleich der Entropieproduktionen. Als Entropieproduktion der Fläche identifiziert Grauel den Term

$$\left(-\underset{s}{\rho}^2 \left(\underset{s}{\frac{\partial \eta}{\partial \rho}} - \Lambda^{u_s} \underset{s}{\frac{\partial u}{\partial \rho}} \right) g^{\Delta\Gamma} + \Lambda^{u_s} S^{\Delta\Gamma} \right) d_{\Delta\Gamma} + \frac{\partial \Lambda^{u_s}}{\partial T_s} q_s^\Delta T_{\parallel\Delta} \geq 0 . \quad (5.124)$$

Die Funktion Λ^{us} ist eine Funktion der Flächentemperatur T . Ein Vergleich der Entropieproduktion (5.124) von Grauel mit der Produktion (5.82) zeigt aber, dass die Produktionsterme für $\mathbf{t}^\pm \cdot \boldsymbol{\nu}$ und $q_\nu^\pm$ bei Grauel fehlen. Entsprechend werden in der gesamten Arbeit [33] keine Materialgleichungen für die Normalanteile des Spannungstensor $\mathbf{t}^\pm \cdot \boldsymbol{\nu}$ und des Wärmeflusses $q_\nu^\pm$ formuliert.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Für einen Reinstoff sind die Materialgleichungen der (tangentialen) Flächenflüsse von Grauel Spezialfälle dieser Arbeit. Grauel zeigt, dass seine Materialgleichungen nahe einem Gleichgewichtszustand thermodynamisch konsistent sind. Materialgleichungen für die Flüsse $\mathbf{t}^\pm \cdot \boldsymbol{\nu}$ und $q_\nu^\pm$ fehlen bei Grauel, so dass das Gleichungssystem unterbestimmt ist.

T. Alts/K. Hutter T. Alts und K. Hutter befassen sich in ihrer Arbeit [4] mit der Phasengrenze zwischen Eis und Wasser. Bei der Formulierung des Entropie-Prinzips nutzen die Autoren zunächst einen allgemeinen Ansatz für die Materialgleichungen, nämlich

$$C = \mathcal{C}_s(\rho, T, T_{\parallel\Delta}, d_{\Delta\Gamma}, g_{\Delta\Gamma}, b_{\Delta\Gamma}) . \quad (5.125)$$

Dieser Ansatz ist identisch mit dem Ansatz von A. Grauel (5.118). Die Auswertung des Entropie-Prinzips erfolgt mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren. Um die Auswertung zu vereinfachen, schränken Alts und Hutter die Materialfunktionen weiter ein.

Die von Alts und Hutter abgeleiteten Materialfunktionen für den Spannungstensor $S^{\Delta\Gamma}$, den Wärmefluss q^Δ und den Entropiefluss ϕ^Δ sind identisch zu dieser Arbeit wenn darüber hinaus die Entropiedichte (5.77) eingeschränkt wird auf $\rho\eta = h(\rho u, \rho)$ und als phänomenologische Koeffizienten objektive Tensoren zweiter und vierter Stufe genutzt werden.

Die Behandlung des Themas bei Alts/Hutter und Grauel ist sehr ähnlich. Anders als Grauel erhalten Alts und Hutter eine Entropieproduktion mit Beiträgen zu den Flüssen $\mathbf{t}^\pm \cdot \boldsymbol{\nu}$ und $q_\nu^\pm$. Unter der Materialannahme $\rho\eta = h(\rho u, \rho)$ ist die Entropieproduktion (5.82) dieser Arbeit identisch mit der von Alts und Hutter.

Alts und Hutter geben Materialgleichungen für den Spannungstensor $\mathbf{t}^\pm \cdot \boldsymbol{\nu}$ und den Wärmefluss $q_\nu^\pm$ an. Sie leiten aber aus diesen Beiträgen keine Materialgleichungen ab.

D. Bedeaux In der Arbeit [1] von A.M. Albano und D. Bedeaux werden Materialgleichungen für polarisierbare Mischungen mit Phasengrenzflächen hergeleitet. Die von Albano und Bedeaux verwendeten elektromagnetischen Flächengleichungen werden aus den Maxwell-Gleichungen des Volumens an einer singulären Fläche abgeleitet, und nicht wie in dieser Arbeit aus dem Faraday'schen Induktionsgesetz [2]. Die Maxwell-Gleichungen für die Fläche bei Albano und Bedeau unterscheiden sich von den Flächengleichung dieser Arbeit dadurch, dass zusätzliche elektromagnetische Flächengrößen auftreten. Die Auswertung des Entropie-Prinzips bei Albano und Bedeaux

in [1] liefert deshalb andere Materialgleichungen für die konstitutiven Größen. Beispielsweise fehlt bei Albano und Bedeaux der elektromagnetische Beitrag $\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}}$ in den Materialgleichungen (5.100) der Flächenmassenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$. Albano und Bedeaux nutzen ausschließlich lineare Ansatz für die Wahl der Materialgleichungen.

In [9] behandelt Bedeaux eine chemisch reagierende Mischung ohne elektromagnetische Felder. In diesem Fall sind die Flächengleichungen identisch zu dieser Arbeit. Bedeaux leitet zunächst aus den Flächenbilanzen eine Darstellung für die Entropieproduktion her. Diese ist identisch mit (5.82), falls für die Materialfunktion h_s der Entropiedichte $\rho\eta_{ss}$ der folgende Ansatz gewählt wird,

$$\rho\eta_{ss} = h_s(\rho u_s, \rho_1, \dots, \rho_{N_s}) . \quad (5.126)$$

Zur Bestimmung der Materialgleichungen zerlegt Bedeaux die Entropieproduktion in objektive Tensoren nullter, zweiter und vierter Stufe. Er nutzt einen linearen Ansatz für die Materialgleichungen und beachtet hierbei alle theoretisch möglichen Kreuzeffekte. Für die phänomenologischen Koeffizienten fordert er, dass diese die Onsager-Casimirschen Reziprozitätsbeziehungen erfüllen müssen.

Nutzt man im Abschnitt 5.6.2 nur die entropie-neutrale lineare Schließung und berücksichtigt alle möglichen Kreuzeffekte, so sind die resultierenden Materialgleichungen identisch mit denen von Bedeaux in [9].

6. Zusammenfassung – Materialgleichungen

Im Kapitel 5 sind thermodynamisch konsistente Materialgleichungen hergeleitet worden. Zusammen mit den Bilanzgleichungen und den Maxwell-Gleichungen, Kapitel 4, bilden diese ein abgeschlossenes Differentialgleichungssystem. Dieses Kapitel fasst alle Materialgleichungen des Kapitels 5 zusammen.

Die Materialgleichungen sind derart bestimmt worden, dass sie eine möglichst große Klasse von Materialien beschreiben. Die Materialgleichungen besitzen keine Allgemeingültigkeit, d.h. andere Materialgleichungen sind durchaus zulässig, insofern sie das Prinzip der Materiellen Objektivität und das Entropie-Prinzip erfüllen und das Gleichgewicht richtig beschreiben.

Die phänomenologischen Koeffizienten der Materialgleichungen sind ebenfalls konstitutive Funktionen und werden durch das Prinzip der Materiellen Objektivität und das Entropie-Prinzip eingeschränkt. Die phänomenologischen Koeffizienten können aber mittels der hier vorgestellten Theorie nicht weiter konkretisiert werden. Sie werden mithilfe von Experimenten bestimmt oder mikroskopische Theorien liefern Aufschluss über ihre konkrete Gestalt.

Es ist üblich die Materialgleichungen als Funktionen der Temperatur anzugeben. Es wurde deshalb die innere Energiedichte als Variable durch die freie Energiedichte in den Materialgleichungen ersetzt.

6.1. Materialgleichungen in regulären Punkten

Freie Energiedichte, Entropiefluss und Entropieproduktion. Sind die freie Energiedichte (Seite 64) und der Entropiefluss (54) vom Typ

$$\rho\psi = \rho\psi(T, \rho_1, \dots, \rho_N, \mathbf{F}^{\text{uni}}, \mathbf{P}, \mathcal{M}) \quad \text{und} \quad \phi = \frac{\mathbf{q} + \boldsymbol{\varepsilon} \times \mathcal{M}}{T} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mu_\alpha}{T} \mathbf{J}_\alpha, \quad (6.1)$$

dann ist die Entropieproduktion (Seite 55) eindeutig gegeben durch

$$\begin{aligned}
\xi = & \frac{1}{T} \left[t^{ij} + \frac{1}{2} (\mathcal{M}^i B^j + \mathcal{M}^j B^i) - \frac{1}{2} (\mathcal{E}^i P^j + \mathcal{E}^j P^i) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \rho \psi}{\partial F_{ik}^{\text{uni}}} F_{jk}^{\text{uni}} + \frac{\partial \rho \psi}{\partial F_{jk}^{\text{uni}}} F_{ik}^{\text{uni}} \right) \right. \\
& - \left(\rho \psi - \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \mu_{\alpha} - \frac{1}{3} \frac{\partial \rho \psi}{\partial F_{kl}^{\text{uni}}} F_{kl}^{\text{uni}} - \mathcal{E}^k P^k \right) \delta^{ij} \left. \right] \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \\
& + (q^i + (\mathcal{E} \times \mathcal{M})^i) \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{1}{T} \right) \\
& - \sum_{\alpha=1}^{N-1} J_{\alpha}^i \left(\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{\mu_{\alpha}}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} - \frac{z_N e_0}{m_N} \right) \mathcal{E}^i \right) \\
& - \frac{1}{T} \sum_{a=1}^M \left(\sum_{\beta=1}^N \gamma_{\beta}^a m_{\beta} \mu_{\beta} \right) R^a \\
& + \frac{1}{T} \left(\mathcal{E}^i - \frac{\partial \rho \psi}{\partial P^i} \right) \left(\dot{P}^i - \frac{1}{2} P^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) \\
& + \frac{1}{T} \left(B^j - \frac{\partial \rho \psi}{\partial \mathcal{M}^j} \right) \left(\dot{\mathcal{M}}^j + \frac{1}{2} \mathcal{M}^i \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) \geq 0 .
\end{aligned} \tag{6.2}$$

Die freie Energiedichte (6.1) muss folgende Symmetriebeziehung (Seite 54) erfüllen:

$$\frac{\partial \rho \psi}{\partial F_{ik}^{\text{uni}}} F_{jk}^{\text{uni}} + \frac{\partial \rho \psi}{\partial \mathcal{M}^i} \mathcal{M}^j + \frac{\partial \rho \psi}{\partial P^i} P^j = \frac{\partial \rho \psi}{\partial F_{jk}^{\text{uni}}} F_{ik}^{\text{uni}} + \frac{\partial \rho \psi}{\partial \mathcal{M}^j} \mathcal{M}^i + \frac{\partial \rho \psi}{\partial P^j} P^i . \tag{6.3}$$

Chemische Potentiale (Seite 52 und 64).

$$\mu_{\alpha} = \frac{\partial \rho \psi}{\partial \rho_{\alpha}} \tag{6.4}$$

Innere Energiedichte und Entropiedichte (Seite 64).

$$\rho \eta = - \frac{\partial \rho \psi}{\partial T} \quad \text{und} \quad \rho u = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho \psi}{T} \right) - \mathcal{M} \cdot \mathbf{B} \tag{6.5}$$

Wärmefluss und Massenflüsse (Seite 60).

$$\mathbf{q} = - \frac{\kappa}{T^2} \nabla T - \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{\beta} \left(\nabla \left(\frac{\mu_{\beta}}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_{\beta} e_0}{m_{\beta}} - \frac{z_N e_0}{m_N} \right) \mathcal{E} \right) - (\mathcal{E} \times \mathcal{M}) \tag{6.6}$$

$$\mathbf{J}_{\alpha} = - \frac{L_{\alpha}}{T^2} \nabla T - \sum_{\beta=1}^{N-1} M_{\alpha\beta} \left(\nabla \left(\frac{\mu_{\beta}}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_{\beta} e_0}{m_{\beta}} - \frac{z_N e_0}{m_N} \right) \mathcal{E} \right)$$

$\alpha = 1, \dots, N-1$ (6.7)

$$\begin{pmatrix} \kappa & L_{\beta} \\ L_{\alpha} & M_{\alpha\beta} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{N \times N} \text{ symmetrisch und positiv definit} \tag{6.8}$$

Reaktionsraten und Spannungstensor (Seite 61).

$$R^a = \sum_{b=1}^M A_{ba} R_0^b \left(1 - \exp \left(\frac{A^b}{kT} \sum_{d=1}^M A_{bd} \sum_{\alpha=1}^N \gamma_{\alpha}^d m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) \right) + \frac{1}{3} D_a^{CR} \operatorname{div}(\mathbf{v}) \quad (6.9)$$

$$\begin{aligned} t^{ij} = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \rho \psi}{\partial F_{ik}^{\text{uni}}} F_{jk}^{\text{uni}} + \frac{\partial \rho \psi}{\partial F_{jk}^{\text{uni}}} F_{ik}^{\text{uni}} \right) + \left(\rho \psi - \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \mu_{\alpha} - \frac{1}{3} \frac{\partial \rho \psi}{\partial F_{kl}^{\text{uni}}} F_{kl}^{\text{uni}} \right) \delta^{ij} \\ & + \frac{1}{2} (\mathcal{E}^i P^j + \mathcal{E}^j P^i) - \frac{1}{2} (\mathcal{M}^i B^j + \mathcal{M}^j B^i) - \mathcal{E}^k P^k \delta^{ij} \\ & + \lambda T \operatorname{div}(\mathbf{v}) \delta^{ij} + \eta T \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) + \frac{1}{3} \sum_{a=1}^M \left(\sum_{\alpha=1}^N \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) D_a^{CR} \delta^{ij} \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$R_0^b, A^b \geq 0, \quad A_{ab} \in \mathbb{R}^{M \times M} \text{ regulär}, \quad D_a^{CR} \in \mathbb{R}, \quad \lambda + \frac{2}{3} \eta \geq 0 \quad \text{und} \quad \eta \geq 0 \quad (6.11)$$

Polarisation und Magnetisierung (Seite 61).

$$\tau^P \left(\dot{P}^i - \frac{1}{2} P^j \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) = \frac{1}{T} \left(\mathcal{E}^i - \frac{\partial \rho \psi}{\partial P^i} \right) \quad (6.12)$$

$$\tau^M \left(\dot{\mathcal{M}}^j + \frac{1}{2} \mathcal{M}^i \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \right) = \frac{1}{T} \left(B^j - \frac{\partial \rho \psi}{\partial \mathcal{M}^j} \right) \quad (6.13)$$

$$\tau^P \geq 0 \quad \text{und} \quad \tau^M \geq 0 \quad (6.14)$$

6.2. Materialgleichungen in singulären Punkten

Freie Energiedichte, Entropiefluss und Entropieproduktion. Sind die freie Energiedichte (Seite 78) und der Entropiefluss (71) vom Typ

$$\rho \psi = \rho \psi \left(T_s, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N_s}, \boldsymbol{\tau}_{\Delta}^{\text{uni}} \right) \quad \text{und} \quad \phi = \frac{\mathbf{q}_s}{T_s} - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{T_s} \mathbf{J}_{\alpha}, \quad (6.15)$$

dann ist die Entropieproduktion (Seite 72) eindeutig gegeben durch

$$\begin{aligned}
\xi_s = & \frac{1}{T_s} \left(S^{\Gamma\Delta} + T_s \frac{\partial h_s}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Gamma} - \left(\rho\psi - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \mu_{\alpha} \rho_{\alpha} + \frac{1}{2} T_s \frac{\partial h_s}{\partial \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} \right) g^{\Delta\Gamma} \right) \\
& \cdot \left(\frac{1}{2} (g_{\Gamma\Lambda} v_{\tau\|\Delta}^{\Lambda} + g_{\Delta\Lambda} v_{\tau\|\Gamma}^{\Lambda}) - b_{\Gamma\Delta} v_{\nu} \right) \\
& - \sum_{\alpha=1}^{N_s-1} J_{s\tau,\alpha}^{\Delta} \left(\left(\frac{\mu_{\alpha}}{T_s} - \frac{\mu_{N_s}}{T_s} \right)_{\|\Delta} - \frac{1}{T_s} \left(\frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} - \frac{z_{N_s} e_0}{m_{N_s}} \right) g_{\Delta\Gamma} \left(\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}} \right)_{\tau}^{\Gamma} \right) \\
& + q_{\tau}^{\Delta} \left(\frac{1}{T_s} \right)_{\|\Delta} - \frac{1}{T_s} \sum_{a=1}^{M_s} \left(\sum_{\beta=1}^{N_s} \gamma_{\beta}^a m_{\beta} \mu_{\beta} \right) R_s^a \\
& + \left[\left(q_{\nu} + (\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\mathcal{M}})_{\nu} + (T\rho\eta + \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} \rho_{\alpha}) (v_{\nu} - v_{\nu}^s) \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \\
& + \frac{1}{T_s} \left[\left(t^{ij} - \mathcal{E}^i P^j + \mathcal{M}^i B^j - \left(\rho\psi - \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} \rho_{\alpha} - \mathcal{E}^k P^k \right) \delta^{ij} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + (\mathbf{P} \times \mathbf{B})^i (v^j - v_s^j) - \left(\frac{1}{2} \rho (\mathbf{v}_s - \mathbf{v})^2 + T_s \rho \left(\frac{\mu_N}{T} - \frac{\mu_s}{T} \right) \right) \delta^{ij} \right) \nu_j (v^i - v_s^i) \right] \\
& - \left[\sum_{\alpha=1}^{N-1} \left(J_{\nu,\alpha} + \rho_{\alpha} (v_{\nu} - v_{\nu}^s) \right) \left(\frac{1}{T} (\mu_{\alpha} - \mu_N) - \frac{1}{T_s} (\mu_{\alpha} - \mu_N) \right) \right] \geq 0 . \quad (6.16)
\end{aligned}$$

Die freie Energiedichte (6.15) muss folgende Bedingungen (Seite 71) erfüllen,

$$\frac{\partial \rho\psi}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Gamma} = \frac{\partial \rho\psi}{\partial \tau_{\Gamma}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Delta} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \rho\psi}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \nu_{\Sigma}^i = 0 . \quad (6.17)$$

Chemische Potentiale (Seite 69 und 78).

$$\mu_{\alpha} = \frac{\partial \rho\psi}{\partial \rho_{\alpha}} \quad (6.18)$$

Innere Energiedichte und Entropiedichte (Seite 78).

$$\rho\eta = - \frac{\partial \rho\psi}{\partial T_s} \quad \text{und} \quad \rho u = - T_s^2 \frac{\partial}{\partial T_s} \left(\frac{\rho\psi}{T_s} \right) \quad (6.19)$$

Wärmefluss und Massenflüsse tangential zur Fläche(Seite 73).

$$q_s^\Delta = -\frac{\kappa_s}{T^2} g^{\Delta\Gamma}(T)_{\parallel\Gamma} - \sum_{\beta=1}^{N_s-1} L_s^\beta \left[g^{\Delta\Gamma} \left(\frac{\mu_\beta}{T_s} - \frac{\mu_{N_s}}{T_s} \right)_{\parallel\Gamma} - \frac{1}{T_s} \left(\frac{z_\beta e_0}{m_\beta} - \frac{z_{N_s} e_0}{m_{N_s}} \right) \left(\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}} \right)_\tau^\Delta \right], \quad (6.20)$$

$$J_{s,\tau,\alpha}^\Delta = -\frac{L_\alpha}{T^2} g^{\Delta\Gamma}(T)_{\parallel\Gamma} - \sum_{\beta=1}^{N_s-1} M_{s,\alpha\beta} \left[g^{\Delta\Gamma} \left(\frac{\mu_\beta}{T_s} - \frac{\mu_{N_s}}{T_s} \right)_{\parallel\Gamma} - \frac{1}{T_s} \left(\frac{z_\beta e_0}{m_\beta} - \frac{z_{N_s} e_0}{m_{N_s}} \right) \left(\bar{\mathbf{E}} + \mathbf{v}_s \times \bar{\mathbf{B}} \right)_\tau^\Delta \right]. \quad (6.21)$$

$$\begin{pmatrix} \kappa_s & L_s^\beta \\ L_\alpha & M_{s,\alpha\beta} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{N_s \times N_s} \text{ symmetrisch und positiv definit} \quad (6.22)$$

Flächenreaktionsraten (Seite 73).

$$R_s^a = \sum_{b=1}^{M_s} A_{ba} R_0^b \left(1 - \exp \left(\frac{A_s^b}{k_s T_s} \sum_{d=1}^{M_s} A_{bd} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_\alpha^d m_\alpha \mu_\alpha \right) \right) \quad (6.23)$$

$$R_0^b, A_s^b \geq 0 \quad \text{und} \quad A_{ab} \in \mathbb{R}^{M_s \times M_s} \text{ regulär} \quad (6.24)$$

Oberflächenspannungstensor (Seite 74).

$$S^{\Gamma\Delta} = \frac{\partial \rho \psi}{\partial \tau_\Delta} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Gamma} + \left(\rho \psi - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \mu_\alpha \rho_\alpha - \frac{1}{2} \frac{\partial \rho \psi}{\partial \tau_\Sigma} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} \right) g^{\Delta\Gamma} + \lambda T \mathcal{D}_{\Lambda\Sigma} g^{\Lambda\Sigma} g^{\Delta\Gamma} + 2\eta T \mathcal{D}_{\Lambda\Sigma} g^{\Delta\Lambda} g^{\Gamma\Sigma} \quad (6.25)$$

$$\text{mit} \quad \mathcal{D}_{\Delta\Gamma} = \frac{1}{2} (g_{\Gamma\Lambda} v_{\tau\parallel\Delta}^\Lambda + g_{\Delta\Lambda} v_{\tau\parallel\Gamma}^\Lambda) - b_{\Gamma\Delta} v_\nu \quad (6.26)$$

$$\lambda + \eta \geq 0 \quad \text{und} \quad \eta \geq 0 \quad (6.27)$$

Wärmefluss normal zur Fläche (Seite 74).

$$q_\nu^\pm + (\mathcal{E} \times \mathcal{M})_\nu^\pm = \pm \kappa_s^\pm \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right)^\pm - \left((T \rho \eta + \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha \rho_\alpha) (v_\nu - v_s) \right)^\pm \quad (6.28)$$

$$\kappa_s^\pm \geq 0 \quad (6.29)$$

Massenflüsse normal zur Fläche (Seite 75).

$$\left(J_{\nu,\alpha} + \rho_\alpha(v_\nu - v_{\nu_s})\right)^\pm = \mp \sum_{\beta=1}^{N^\pm-1} M_{\alpha\beta}^\pm \left(\frac{1}{T}(\mu_\beta - \mu_N) - \frac{1}{T_s}(\mu_\beta - \mu_N)\right)^\pm \quad (6.30)$$

$$M_{\alpha\beta}^\pm \in \mathbb{R}^{(N^\pm-1) \times (N^\pm-1)} \text{ symmetrisch und positiv definit} \quad (6.31)$$

Spannungstensor normal zur Fläche (Seite 75).

$$\begin{aligned} & \left(t^{ij} \nu_i \nu_j - \mathcal{E}_\nu P_\nu + \mathcal{M}_\nu B_\nu - \left(\rho \psi - \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha \rho_\alpha - \mathcal{E}^k P^k \right) \right. \\ & \quad \left. + (\mathbf{P} \times \mathbf{B})_\nu (v_\nu - v_{\nu_s}) - \left(\frac{1}{2} \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v}_s)^2 + T_s \rho \left(\frac{\mu_N}{T} - \frac{\mu_N}{T_s} \right) \right) \right)^\pm \\ & \quad = \pm \lambda_s^\pm T (v_\nu - v_{\nu_s})^\pm \end{aligned} \quad (6.32)$$

$$\left(t^{ij} \nu_j g^{\Gamma\Delta} \tau_\Gamma^i - \mathcal{E}_\tau^\Delta P_\nu + \mathcal{M}_\tau^\Delta B_\nu + (\mathbf{P} \times \mathbf{B})_\tau^\Delta (v_\nu - v_{\nu_s}) \right)^\pm = \pm \eta_s^\pm T (v_\tau^\Delta - v_{\tau_s}^\Delta)^\pm \quad (6.33)$$

$$\eta_s^\pm \geq 0 \quad \text{und} \quad \lambda_s^\pm \geq 0 \quad (6.34)$$

7. Elektrochemische Doppelschicht

Die elektromagnetischen Felder erzeugen an der singulären Fläche zwischen einer Elektrode (Elektronenleiter) und einem Elektrolyt (Ionenleiter) Schichten freier Ladungsträger mit entgegengesetzter Ladung. Die singuläre Fläche und die zugehörigen Ladungsschichten wird als *elektrochemische Doppelschicht* bezeichnet [61].

Im Wesentlichen werden die Prozesse in einem elektrochemischen System durch die Vorgänge in der elektrochemischen Doppelschicht bestimmt. Deshalb tragen die Resultate aus der mathematischen Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht wesentlich zum Verständnis eines elektrochemischen Systems bei.

Die Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht erfolgt hier durch die Gleichungen der Materie und der elektromagnetischen Felder, die in den Kapiteln 4 und 6 zusammengefasst sind. Dieses Gleichungssystem ist sehr umfangreich. In den ersten Abschnitten dieses Kapitels steht deshalb deren Reduktion mithilfe mathematischer Methoden im Vordergrund. Insbesondere werden die in der Elektrochemie gängigen Modellannahmen *Elektrostatik* und *lokale Elektroneutralität* mathematisch gerechtfertigt. Ein besonderer Schwerpunkt liegt hierbei auf der Formulierung von Voraussetzungen unter denen diese Annahmen gelten.

In der Elektrochemie haben sich wichtige Gleichungen etabliert, u.a. Nernst-Planck-Gleichung, Lippmann-Gleichung und Butler-Volmer-Gleichung. Ihre mathematische Herleitung aus den Gleichungen der Kapitel 4 und 6 und ihre Verallgemeinerung stehen im Vordergrund des zweiten Teils dieses Kapitels.

Die Analyse des thermodynamisch konsistenten Modells der Kapitel 4 und 6 zeigt, dass unterschiedlichen Raum und Zeitskalen im Modell auftreten. Die mathematische Behandlung dieser Skalen führt zu unterschiedlichen Modellen. Um diese Modelle leichter voneinander unterscheiden zu können, werden geeignete Bezeichnungen eingeführt. Diese sind

- *Vollständiges thermodynamisches Modell* oder kurz *thermodynamisches Modell* – Diese Bezeichnung bezieht sich auf das thermodynamisch konsistente Modell der Kapitel 4 und 6.
- *Quasi-statisches Modell* – Dieses Modell ist durch quasi-statische Impulsbilanzen und quasi-statische Maxwell-Gleichungen gekennzeichnet. Es wird im Abschnitt 7.4 hergeleitet.
- *Isothermes Modell* – Dieses Modell ist durch eine konstante Temperatur gekennzeichnet, d.h. $\nabla T = 0$, $T_{\parallel\Delta} = 0$ und $T = T_s$. Es wird im Abschnitt 7.5 hergeleitet.

- *Reduziertes thermodynamisches Modell* oder kurz *reduziertes Modell* – Dieses Modell ist durch lokale Elektroneutralität im Volumen und auf der Fläche und durch neue resultierende Flächengleichungen gekennzeichnet. Es wird im Abschnitt 7.6 hergeleitet.

In der Elektrochemie wird der Begriff der singulären Fläche im Allgemeinen nicht verwendet. Deshalb wird die singuläre Fläche zwischen Elektrode und Elektrolyt im Weiteren als *Grenzfläche* bezeichnet.

7.1. Allgemeine Modellannahmen

In der Elektrochemie spielt die Magnetisierung eine untergeordnete Rolle. Deshalb wird für den phänomenologischen Koeffizienten τ^M der Ansatz $\tau^M \rightarrow \infty$ gewählt und es wird angenommen, dass die freie Energiedichte $\rho\psi$ nicht von der Magnetisierung $\mathcal{M}$ abhängig ist. Unter diesen Voraussetzungen gilt für die Magnetisierung $\mathcal{M} = 0$.

Weiter wird angenommen, dass die freie Energiedichte $\rho\psi$ unabhängig vom Deformationsgradienten $\mathbf{F}^{\text{uni}}$ und die freie Energiedichte der Fläche $\rho\psi_{ss}$ unabhängig von den Tangentialvektoren $\boldsymbol{\tau}_{\Delta}^{\text{uni}}$ ist:

$$\rho\psi = \rho\psi(T, \rho_1, \dots, \rho_N, \mathbf{P}) \quad \text{und} \quad \rho\psi_{ss} = \rho\psi_{ss}(T, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N_s}) . \quad (7.1)$$

Alle Kreuzeffekte der Materialgleichungen des Kapitels 6 werden ignoriert, d.h. $M_{\alpha\beta} = M_{\alpha\alpha}\delta_{\alpha\beta}$, $D_{\alpha}^{TD} = 0$, $D_a^{CR} = 0$, $A^{bd} = \delta^{bd}$ und entsprechendes wird für die Materialgleichungen der Fläche angenommen.

Weiter wird angenommen, dass die Entropieproduktion durch Polarisation im Volumen vernachlässigbar ist. Deshalb wird in den Materialgleichung (6.12) der Ansatz $\tau^P = 0$ gewählt, so dass gilt

$$\frac{\partial \rho\psi}{\partial \mathbf{P}} = \boldsymbol{\varepsilon} . \quad (7.2)$$

Es wird angenommen, dass die Viskosität auf der Fläche vernachlässigbar ist: $\lambda_s = 0$ und $\eta_s = 0$. Für die phänomenologischen Koeffizienten $\lambda_s^{\pm}$ und $\eta_s^{\pm}$ wird folgender Ansatz gewählt:

$$\lambda_s^{\pm} = (\rho^{\pm})^2 \bar{\lambda}_s^{\pm} \quad \text{und} \quad \eta_s^{\pm} = (\rho^{\pm})^2 \bar{\eta}_s^{\pm} . \quad (7.3)$$

Auf die Kennzeichnung der neuen phänomenologischen Koeffizienten wird im Weiteren verzichtet.

Es wird angenommen, dass die Koeffizienten $M_{\alpha\beta}$ und $M_{\alpha\beta}$ zur Teilchendichte proportional und von der Temperatur linear abhängig sind,

$$M_{\alpha\beta} = M_{\alpha} T m_{\alpha}^2 n_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} \quad \text{und} \quad M_{\alpha\beta} = M_{\alpha} T m_{\alpha_s}^2 n_{\alpha_s} \delta_{\alpha\beta} . \quad (7.4)$$

Die Kombination $M_{\alpha} kT$ ist der Diffusionskoeffizient der Komponente A_{α} in einer Mischung. Er ist für viele Stoffe in Abhängigkeit der Temperatur tabelliert [47].

Im Volumen und auf der Fläche werden für die Reaktionsraten R^a bzw. R_s^a unterschiedliche Ansätze gewählt. Im Volumen wird angenommen, dass die Reaktionen fast im Gleichgewicht sind, so dass die linearisierte Form von (6.9) ausreichend ist,

$$R^a = -\frac{R_0^a}{kT} \sum_{\alpha=1}^N \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} . \quad (7.5)$$

Flächenreaktionen finden häufig nicht in Gleichgewichtsnähe statt. Es wird deshalb keine Linearisierung vorgenommen. Betrachtet man, die Materialgleichung (6.23) für die Flächenreaktionsrate und ruft man sich in Erinnerung, dass die Reaktionsrate R_s^a die Differenz zwischen der Hin- und Rückreaktion angibt, $R_s^a = R_{sf}^a - R_{sb}^a$, so sind die Reaktionsraten gegeben durch

$$R_{sf}^a = R_s^a \quad \text{und} \quad R_{sb}^a = R_s^a \exp \left(\frac{A_s^a}{kT} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) . \quad (7.6)$$

Der Materialansatz (6.23) ist asymmetrisch bezüglich der Hin- und Rückreaktion. Um diese Asymmetrie zu beheben, wird der phänomenologische Koeffizient R_0^a folgendermaßen gewählt,

$$R_0^a = \bar{R}_s^a \exp \left(\frac{-\beta A_s^a}{kT} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) . \quad (7.7)$$

Der hier eingeführte Materialparameter β wird als Symmetriekoeffizient bezeichnet. Einsetzen in die Materialgleichung (6.23) liefert die symmetrische Beziehung

$$R_s^a = \bar{R}_s^a \left(\exp \left(\frac{-\beta A_s^a}{kT} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) - \exp \left(\frac{(1-\beta) A_s^a}{kT} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_{\alpha}^a m_{\alpha} \mu_{\alpha} \right) \right) . \quad (7.8)$$

Auf die Kennzeichnung des neuen phänomenologischen Koeffizienten $\bar{R}_s^a$ wird im Weiteren verzichtet.

Schließlich wird noch der Einfluss der Gravitation vernachlässigt: $\mathbf{f} = 0$ und $\mathbf{f}_s = 0$.

7.2. Diskussion Modellannahmen

Im letzten Abschnitt wurden die Materialgleichungen insoweit vereinfacht, dass Kreuzeffekte ausgeschlossen und einige der phänomenologischen Koeffizienten Null gesetzt werden. Um die Gleichungen weiter zu vereinfachen, werden in der Literatur zusätzliche Annahmen getroffen. Populäre Beispiele hierfür sind:

- Der Elektrolyt ist stark verdünnt, $n_S \gg n_{\alpha}$ für $\alpha \neq S$.
- Der Körper ist inkompressibel, $\nabla \rho = 0$.

- Der Prozess ist isotherm, $\nabla T = 0$.
- Im Elektrolyten gilt lokale Elektroneutralität, $n^F = 0$.

Diese Annahmen stellen aber nicht sicher, dass das resultierende Modell mathematisch und physikalisch konsistent ist.

In den nächsten Abschnitten werden mit der formalen Asymptotik konsistente Modelle hergeleitet, die durch einige der obigen Annahmen charakterisiert sind. Zunächst wird aber an zwei Beispielen gezeigt, welche Probleme auftreten, wenn die obigen Annahmen genutzt werden, um das thermodynamische Modell der Kapitel 4 und 6 zu vereinfachen.

7.2.1. Lokale Elektroneutralität

Um die lokale Elektroneutralität $n^F = 0$ zu motivieren, betrachte man einen Elektrolyten bestehend aus Anionen (A), Kationen (C) und dem neutralen Lösungsmittel (S). Das vollständige thermodynamische Modell liefert im Gleichgewicht die Bedingungen

$$\begin{aligned} \nabla T &= 0, & \nabla \left(\mu_\alpha - \mu_S + \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \varphi \right) &= 0, \\ \sum_{\alpha=A,C,S} \rho_\alpha \nabla \mu_\alpha &= -n^F \nabla \varphi, & -(1 + \chi) \varepsilon_0 \Delta \varphi &= n^F. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Hierfür wurde angenommen, dass der Beitrag durch Polarisierung in der freien Energiedichte gegeben ist durch $\rho\psi = \rho\hat{\psi}(T, \rho_1, \dots, \rho_N) + \frac{1}{2\chi\varepsilon_0}|\mathbf{P}|^2$. Die Suszeptibilität χ sei hier eine Konstante. Aus den Maxwell-Gleichungen resultiert die Poisson-Gleichung (7.9)₄. Die gesuchten Felder sind die Teilchendichten n_α , die Temperatur T und das elektrische Potential φ .

Die lokale Elektroneutralität $n^F = 0$ beruht auf der Beobachtung, dass in einer dimensionslosen Formulierung der Gleichungen (7.9)₄ die dielektrische Konstante $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$ einen sehr kleinen dimensionslosen Parameter generiert. Es wird deshalb die rechte Seite der Poisson-Gleichung Null gesetzt [65, 68]. Setzt man noch die Gleichungen (7.9)₂ in (7.9)₃ ein, so folgt das Gleichungssystem

$$\nabla T = 0, \quad 0 = n^F, \quad \nabla \left(\mu_\alpha + \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \varphi \right) = 0 \quad \text{für } \alpha \in \{A, C, S\}. \quad (7.10)$$

Der Elektrolyt befindet sich zwischen zwei parallelen Elektroden. Die elektrischen Potentiale φ_L und φ_R der beiden Elektroden werden vorgegeben. Mithilfe des Gleichungssystems (7.10) soll nun beschrieben werden, welche Anionen- und Kationendichte sich im Gleichgewicht abhängig von den Elektrodenpotentialen φ_L und φ_R einstellen.

Für den Fall $\varphi_L > \varphi_R$ ist zu erwarten, dass sich an der Elektrode mit dem Potential φ_L eine höhere Anionendichte einstellt als an der Elektrode mit dem geringeren Potential φ_R . Die Kationendichte müsste sich genau entgegengesetzt verhalten.

Um die Gleichung zu lösen, integriert man die Gleichungen (7.10)_{1,3}. Es folgt

$$T = T_0, \quad 0 = n^F, \quad \mu_\alpha + \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \varphi = \mu_\alpha^{e,0} \quad \text{für } \alpha \in \{A, C, S\}, \quad (7.11)$$

wobei T_0 sowie $\mu_\alpha^{e,0}$ Integrationskonstanten sind. Diese werden durch die Randbedingungen bestimmt.

Das (algebraische) Gleichungssystem (7.11) impliziert, dass die Temperatur T , die Teilchendichten n_α und das Potential φ Konstanten sein müssen:

$$\nabla T = 0, \quad \nabla n_\alpha = 0 \quad \text{und} \quad \nabla \varphi = 0. \quad (7.12)$$

Dieses Resultat widerspricht der Intuition. Zudem erzwingt die Lösung, dass die Elektrodenpotentiale identisch sein müssen, d.h. $\varphi_L = \varphi_R$. Dies steht aber im Widerspruch zu den Randwerten $\varphi_L \neq \varphi_R$.

Dieses Problem ist in der Elektrochemie bekannt. Die Ursache hierfür sind sehr schmale Randschichten an den Elektroden, wo das elektrische Potential φ sehr stark variiert [61, 68]. Die Breite der Randschichten wird durch einen Modellparameter λ_0 kontrolliert. Im Abschnitt 7.6 wird gezeigt, dass der Limes $\lambda_0 \rightarrow 0$ die lokale Elektroneutralität außerhalb der Randschichten impliziert und darüber hinaus konsistente Randbedingungen bzw. Flächengleichungen liefert.

7.2.2. Isothermer Prozess

Bei vielen Prozessen stellt sich durch schnellen Wärmetransport ein homogenes Temperaturprofil im Körper ein. Dies motiviert die Annahme, die Temperatur als konstant anzunehmen, $\nabla T = 0$.

Wird angenommen, dass keine Kreuzeffekte zwischen den Massenflüssen $\mathbf{J}_\alpha$ und dem Wärmefluss $\mathbf{q}$ bestehen, und keine elektromagnetischen Felder auftreten, dann ist der Wärmefluss gegeben durch

$$\mathbf{q} = -\frac{\kappa}{T^2} \nabla T. \quad (7.13)$$

Die Annahme $\nabla T = 0$ liefert dann für den Wärmefluss $\mathbf{q} = 0$. Dies widerspricht der Vorstellung, dass die Wärme schnell abgeführt bzw. zugeführt wird. Die Materialgleichung (6.6) erzwingt deshalb immer einen Temperaturgradienten, wenn Wärme fließt.

Das hier auftretende Dilemma lässt sich wie folgt lösen. Nimmt man an, dass der Wärmefluss während des Prozesses immer beschränkt bleibt, so würde für $\kappa \rightarrow \infty$ die Annahme $\nabla T \rightarrow 0$ folgen. D.h. besitzt das Material einen großen Wärmeleitkoeffizienten κ/T^2 , so ist die Annahme $\nabla T \rightarrow 0$ eine gute Approximation für diesen Fall. Die Wärmeleitungsgleichung dient jetzt dazu den Wärmefluss zu bestimmen, der die Annahme $\nabla T = 0$ garantiert.

In diesem Beispiel ist bereits die vollständige Idee dargestellt, wie hier eine Modellvereinfachung erfolgen wird. Es werden keine Aussagen über die thermodynamischen

Größen selbst getroffen, sondern über die unterschiedlichen Größenordnungen der Modellparameter. Um die unterschiedlichen Größenordnungen des Gleichungssystems zu erfassen, wird zunächst eine geeignete Skalierung eingeführt. In einem zweiten Schritt wird dann festgelegt, welche Skalierung betrachtet wird. Hierdurch werden bereits die wesentlichen Eigenschaften des resultierenden Gleichungssystems fixiert. Im letzten Schritt wird mittels der Methode der formalen Asymptotik ein reduziertes und mathematisch konsistentes Modell hergeleitet.

7.3. Skalierung

Zur Identifizierung der unterschiedlichen Skalen des thermodynamischen Modells der Kapiteln 4 und 6, müssen die Gleichungen in eine dimensionslose Form überführt werden. Hierzu wird zunächst eine Skalierungsvorschrift gewählt.

7.3.1. Dimensionlose Modellgleichungen – Volumen

Zur Skalierung des thermodynamisch konsistenten Modells müssen charakteristische Größen für Länge, Zeit, Temperatur usw. eingeführt werden:

$$\begin{aligned}
 L_0 &- \text{Länge}, & t_0 &- \text{Zeit}, & T_0 &- \text{Temperatur}, \\
 n_0 &- \text{Teilchendichte}, & m_0 &- \text{Molekulargewicht}, & n_0 k T_0 &- \text{Energiedichte}, \\
 B_0 &- \text{magnetischer Fluss}, & \frac{k T_0}{e_0 L_0} &- \text{elektrische Feldstärke}, & \frac{\varepsilon_0 k T_0}{e_0 L_0} &- \text{Polarisation}.
 \end{aligned} \tag{7.14}$$

Die Skalierung der Volumengrößen erfolgt dann durch die Vorschriften:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{x} &\rightarrow L_0 \mathbf{x}, & t &\rightarrow t_0 t, & \mathbf{v} &\rightarrow \frac{L_0}{t_0} \mathbf{v}, \\
 m_\alpha &\rightarrow m_0 m_\alpha, & n_\alpha &\rightarrow n_0 n_\alpha, & \rho &\rightarrow n_0 m_0 \rho, \\
 T &\rightarrow T_0 T, & \mu_\alpha &\rightarrow \frac{k T_0}{m_\alpha} \mu_\alpha, & R^a &\rightarrow \frac{n_0}{t_0} R^a, \\
 \mathbf{J}_\alpha &\rightarrow \frac{L_0 n_0 m_\alpha}{t_0} \mathbf{J}_\alpha, & \mathbf{q} &\rightarrow \frac{n_0 k L_0 T_0}{t_0} \mathbf{q}, & \Sigma &\rightarrow n_0 k T_0 \Sigma, \\
 \rho \psi &\rightarrow n_0 k T_0 \rho \psi, & M_\alpha &\rightarrow \frac{L_0^2}{k T_0 t_0} M_\alpha, & R_0^a &\rightarrow \frac{n_0}{k t_0} R_0^a, \\
 \kappa &\rightarrow \frac{n_0 k L_0^2 T_0^2}{t_0} \kappa, & \eta &\rightarrow n_0 k t_0 \eta, & & \\
 \mathbf{E} &\rightarrow \frac{k T_0}{e_0 L_0} \mathbf{E}, & \mathbf{B} &\rightarrow B_0 \mathbf{B}, & \mathbf{P} &\rightarrow \frac{\varepsilon_0 k T_0}{e_0 L_0} \mathbf{P}, \\
 n^{e/F} &\rightarrow n_0 e_0 n^{e/F}, & \mathbf{J}^{e/F} &\rightarrow \frac{\varepsilon_0 n_0 L_0}{t_0} \mathbf{J}^{e/F}.
 \end{aligned} \tag{7.15}$$

Einsetzen der Skalierungsvorschriften in die Volumengleichungen (4.6)-(4.12) des thermodynamischen Modells liefert

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div}(n_\alpha \mathbf{v} + \mathbf{J}_\alpha) = \sum_{a=1}^M \gamma_\alpha^a R^a , \quad (7.16)$$

$$\tau^2 \left(\frac{\partial \rho v^i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) \right) + \lambda_0^2 \beta_0^2 \frac{\partial(\mathbf{E} \times \mathbf{B})}{\partial t} - \operatorname{div} \boldsymbol{\Sigma} = 0 , \quad (7.17)$$

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial}{\partial t} \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho \psi}{T} \right) \right) - \operatorname{div} \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho \psi}{T} \right) \mathbf{v} - \mathbf{q} \right) \\ & - \left(\mathbf{t} - \lambda_0^2 \boldsymbol{\mathcal{E}} \otimes \mathbf{P} \right) : \nabla \mathbf{v} - \lambda_0^2 (\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{P}) \operatorname{div}(\mathbf{v}) - \lambda_0^2 \dot{\mathbf{P}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} - \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{J}^F = 0 , \end{aligned} \quad (7.18)$$

$$\beta_0^2 \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathbf{E} = 0 , \quad (7.19)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0 , \quad (7.20)$$

$$-\lambda_0^2 \frac{\partial \mathbf{E} + \mathbf{P}}{\partial t} + \operatorname{rot}(\delta_0^2 \mathbf{B} - \lambda_0^2 (\mathbf{P} \times \mathbf{v})) = n^F \mathbf{v} + \mathbf{J}^F , \quad (7.21)$$

$$\lambda_0^2 \operatorname{div}(\mathbf{E} + \mathbf{P}) = n^F . \quad (7.22)$$

Durch Skalierung der Gleichungen sind vier dimensionslose Zahlen entstanden,

$$\lambda_0^2 = \frac{kT_0 \varepsilon_0}{e_0^2 n_0 L_0^2} , \quad \beta_0^2 = \frac{B_0 e_0 L_0^2}{kT_0 t_0} , \quad \delta_0^2 = \frac{t_0 B_0}{\mu_0 e_0 n_0 L_0^2} , \quad \tau_0^2 = \frac{m_0 L_0^2}{t_0^2 k T_0} . \quad (7.23)$$

Für die Materialgleichungen (6.1)–(6.14) folgt die Darstellung

$$J_\alpha^i = -M_\alpha T n_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{\mu_\alpha}{T} - \frac{m_\alpha}{m_N} \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(z_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_N} z_N \right) \mathcal{E}^i \right) , \quad (7.24)$$

$$R^a = -\frac{L_a}{T} \sum_{\alpha=1}^N \gamma_\alpha^a \mu_\alpha , \quad (7.25)$$

$$\begin{aligned} \Sigma^{ij} = & \left(\rho \psi - \sum_{\alpha=1}^N n_\alpha \mu_\alpha \right) \delta^{ij} + \lambda_0^2 (\mathcal{E}^i P^j - \mathcal{E}^k P^k \delta^{ij}) + \eta T \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \\ & + (\delta_0^2 \beta_0^2 B^i B^j + \lambda_0^2 E^i E^j) - \frac{1}{2} (\delta_0^2 \beta_0^2 \mathbf{B} \cdot \mathbf{B} + \lambda_0^2 \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \delta^{ij} , \end{aligned} \quad (7.26)$$

$$\mathcal{E}^i = \frac{1}{\lambda_0^2} \frac{\partial \rho \psi}{\partial P^i} , \quad (7.27)$$

$$\mu_\alpha = \frac{\partial \rho \psi}{\partial n_\alpha} , \quad (7.28)$$

$$q^i = \kappa \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{1}{T} \right) , \quad (7.29)$$

Die elektromotorische Intensität $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ ist in den dimensionslosen elektromagnetischen Feldern $\mathbf{E}$ und $\mathbf{B}$ gegeben durch

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathbf{E} + \beta_0^2 (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) . \quad (7.30)$$

7.3.2. Dimensionlose Modellgleichungen – Fläche

Die charakteristischen Größenordnungen (7.14) werden noch um die Größenordnung der

$$n_0 - \text{Teilchendichte} \quad (7.31)$$

erweitert.

Die Skalierung der Flächengrößen erfolgt analog zum Volumen:

$$\begin{aligned} \chi_s &\rightarrow L_0 \chi_s, & t &\rightarrow t_0 t, & \mathbf{v}_s &\rightarrow \frac{L_0}{t_0} \mathbf{v}_s, \\ \boldsymbol{\tau}_\Delta &\rightarrow L_0 \boldsymbol{\tau}_\Delta, & b_{\Delta\Gamma} &\rightarrow L_0 b_{\Delta\Gamma}, & k_M &\rightarrow \frac{1}{L_0} k_M, \\ m_\alpha &\rightarrow m_0 m_\alpha, & n_\alpha &\rightarrow n_0 n_\alpha, & \rho_s &\rightarrow n_0 m_0 \rho_s, \\ T_s &\rightarrow T_0 T_s, & \mu_\alpha &\rightarrow \frac{k T_0}{m_\alpha} \mu_\alpha, & R_s^a &\rightarrow \frac{n_0}{t_0} R_s^a, \\ \mathbf{J}_\alpha &\rightarrow \frac{L_0 n_0 m_\alpha}{t_0} \mathbf{J}_\alpha, & \mathbf{q}_s &\rightarrow \frac{n_0 k L_0 T_0}{t_0} \mathbf{q}_s, & \mathbf{t}_s &\rightarrow n_0 k T_0 \mathbf{t}_s, \\ \rho \psi_{ss} &\rightarrow n_0 k T_0 \rho \psi_s, & M_\alpha &\rightarrow \frac{L_0^2}{k T_0 t_0} M_\alpha, & M_\alpha^\pm &\rightarrow \frac{L_0 n_0 m_\alpha^2}{t_0 k} M_\alpha^\pm, \\ \kappa_s &\rightarrow \frac{n_0 k L_0^2 T_0^2}{t_0} \kappa_s, & \kappa_s^\pm &\rightarrow \frac{n_0 k T_0^2 L_0}{t_0} \kappa_s^\pm, & R_0^a &\rightarrow \frac{n_0}{k t_0} R_0^a, \\ \lambda_s^\pm &\rightarrow \frac{k t_0}{m_0 L_0} \lambda_s^\pm, & \eta_s^\pm &\rightarrow \frac{k t_0}{m_0 L_0} \eta_s^\pm, \\ n_s^{e/F} &\rightarrow n_0 e_0 n_s^{e/F}, & \mathbf{J}^{e/F} &\rightarrow \frac{e_0 n_0 L_0}{t_0} \mathbf{J}_s^{e/F}. \end{aligned} \quad (7.32)$$

Diese Skalierung liefert für die Flächengleichungen (4.13)–(4.18) die dimensionslose Form:

$$\begin{aligned} \partial_{t,\nu} n_\alpha + (n_\alpha v_\tau^\Delta + J_{\tau,\alpha}^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu n_\alpha \\ - \sum_{a=1}^{M_s} \gamma_\alpha^a R_s^a + \frac{1}{\omega_0^2} [J_{\nu,\alpha} + n_\alpha (v_\nu - v_\nu)] = 0, \end{aligned} \quad (7.33)$$

$$\begin{aligned} \tau^2 \left(\partial_{t,\nu} (\rho v^i) + (\rho v^i v_\tau^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu \rho v^i \right) - t_{\parallel\Delta}^i \\ + \frac{1}{\omega_0^2} [\tau_0^2 v^i \rho (v_\nu - v_\nu) - \Sigma^{ij} \nu_j] - \frac{\beta_0^2 \lambda_0^2}{\omega_0^2} [(\mathbf{E} \times \mathbf{B})^i v_\nu] = 0, \end{aligned} \quad (7.34)$$

$$\begin{aligned} -\partial_{t,\nu} \left(T_s^2 \frac{\partial}{\partial T_s} \left(\frac{\rho \psi}{T_s} \right) \right) - \left(T_s^2 \frac{\partial}{\partial T_s} \left(\frac{\rho \psi}{T_s} \right) v_\tau^\Delta \right)_{\parallel\Delta} + (q_s^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu \rho u_s \\ - t_{\parallel\Delta}^i v_s^i - J_s^{F,i} (\bar{\mathbf{E}} + \beta_0^2 \mathbf{v} \times \bar{\mathbf{B}})^i \\ + \frac{1}{\omega_0^2} \left[\left(u + \frac{1}{2} (v - v)^2 \right) \rho (v_\nu - v_\nu) - (v^i - v^i) t^{ij} \nu_j + q_\nu \right] \\ - \frac{\lambda_0^2}{\omega_0^2} \left[(\mathbf{P} (v_\nu - v_\nu) - P_\nu (\mathbf{v} - \mathbf{v})) \cdot (\mathbf{E} + \beta_0^2 \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \right] = 0, \end{aligned} \quad (7.35)$$

$$[\mathbf{B}] \cdot \boldsymbol{\nu} = 0 , \quad (7.36)$$

$$\boldsymbol{\nu} \times [\mathbf{E} + \beta_0^2(\mathbf{v} \times \mathbf{B})] = 0 , \quad (7.37)$$

$$\lambda_0^2 [\mathbf{E} + \mathbf{P}] \cdot \boldsymbol{\nu} - \omega_0^2 n_s^F = 0 , \quad (7.38)$$

$$\boldsymbol{\nu} \times [\delta_0^2 \mathbf{B} - \lambda_0^2(\mathbf{v} \times (\mathbf{E} + \mathbf{P}))] - \omega_0^2(n_s^F \mathbf{v} + \mathbf{J}^F) = 0 . \quad (7.39)$$

Die Skalierung der Flächengleichungen definiert eine weitere dimensionslose Größe

$$\omega_0^2 = \frac{n_0}{n_0 L_0} . \quad (7.40)$$

Die zugehörigen Materialgleichungen (6.15)–(6.33) lauten in ihrer dimensionslosen Form

$$J_{s\tau,\alpha}^\Delta = -M_{s\alpha} T_{ss} n_\alpha \left[g^{\Delta\Gamma} \left(\frac{\mu_\alpha}{T_s} - \frac{m_\alpha}{m_{N_s}} \frac{\mu_{N_s}}{T_s} \right) - \frac{1}{T_s} \left(z_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_{N_s}} z_{N_s} \right) \left(\bar{\mathbf{E}} + \beta_0^2(\mathbf{v} \times \bar{\mathbf{B}}) \right)_\tau^\Delta \right] , \quad (7.41)$$

$$R_s^a = R_{s0}^a \left(\exp \left(-\frac{\beta}{T_s} A_s^a \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_{ss}^a \mu_\alpha \right) - \exp \left(\frac{(1-\beta) A_s^a}{T_s} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_{ss}^a \mu_\alpha \right) \right) , \quad (7.42)$$

$$S^{\Delta\Gamma} = \left(\rho \psi - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \mu_\alpha n_\alpha \right) g^{\Delta\Gamma} , \quad (7.43)$$

$$q_s^\Delta = \kappa_s g^{\Delta\Gamma} \left(\frac{1}{T_s} \right)_{\parallel\Gamma} , \quad (7.44)$$

$$J_{\nu,\alpha}^\pm = \mp M_{s\alpha}^\pm \left(\frac{1}{T_s} (\mu_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_N} \mu_N) - \frac{1}{T_s} (\mu_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_{N_s}} \mu_N) \right)^\pm - (n_\alpha (v_\nu - v_{\nu_s}))^\pm , \quad (7.45)$$

$$\begin{aligned} t^{ij,\pm} \nu_i \nu_j = & \pm \lambda_s^\pm T_s (\rho^2 (v_\nu - v_{\nu_s}))^\pm - \left(-\lambda_0^2 \mathcal{E}_\nu P_\nu - \left(\rho \psi - \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha n_\alpha \right) \right. \\ & \left. + \beta_0^2 \lambda_0^2 (\mathbf{P} \times \mathbf{B})_\nu (v_\nu - v_{\nu_s}) - \left(\frac{1}{2} \tau_0^2 \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v}_s)^2 + T_s \frac{\rho}{m_N} \left(\frac{\mu_N}{T} - \frac{\mu_s}{T_s} \right) \right) \right)^\pm , \end{aligned} \quad (7.46)$$

$$t^{ij,\pm} \nu_j g^{\Gamma\Delta} \tau_\Gamma^i = \pm \eta_s^\pm T_s (\rho^2 (v_\tau^\Delta - v_{\tau_s}^\Delta))^\pm - \left(-\lambda_0^2 \mathcal{E}_\tau^\Delta P_\nu + \beta_0^2 \lambda_0^2 (\mathbf{P} \times \mathbf{B})_\tau^\Delta (v_\nu - v_{\nu_s}) \right)^\pm , \quad (7.47)$$

$$q_\nu^\pm = \pm \kappa_s^\pm \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right)^\pm - \left((T \frac{\partial \rho \psi}{\partial T} + \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha n_\alpha) (v_\nu - v_{\nu_s}) \right)^\pm , \quad (7.48)$$

7.3.3. Anmerkungen zur Skalierung

Die Skalierung der Volumen- und Flächengleichungen generiert fünf dimensionslose Zahlen:

$$\lambda_0^2 = \frac{kT_0\varepsilon_0}{e_0^2 n_0 L_0^2}, \quad \beta_0^2 = \frac{B_0 e_0 L_0^2}{kT_0 t_0}, \quad \delta_0^2 = \frac{t_0 B_0}{\mu_0 e_0 n_0 L_0^2}, \quad \tau_0^2 = \frac{m_0 L_0^2}{t_0^2 k T_0}, \quad \omega_0^2 = \frac{n_0}{n_0 L_0} \cdot \quad (7.49)$$

Die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht wird durch die Größe λ_0^2 bestimmt [61, 68]. Wählt man für die Teilchenzahl n_0 die Salzkonzentration in einer Lösung, so entspricht $\lambda_0 L_0$ der Debye-Länge für einwertige Salze [19].

Die Größe β_0^2 beschreibt den Einfluss der magnetischen Flussdichte $\mathbf{B}$ im System. Die Größe δ_0 kann auch dargestellt werden als

$$\delta_0^2 = \beta_0^2 \lambda_0^2 \frac{c_0^2}{v_0^2} \quad \text{mit} \quad v_0 = \frac{L_0}{t_0}, \quad (7.50)$$

Hier ist v_0 die mittlere Geschwindigkeit im System. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass δ_0 neben β_0 und λ_0 auch noch durch das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit c_0 und der mittleren Massengeschwindigkeit v_0 bestimmt wird.

Die Größe τ_0^2 entspricht der aus der Strömungsmechanik bekannten Mach-Zahl [13]. Hierfür identifiziert man den Referenzdruck mit $p^R = n_0 k T_0$ und die Referenzmasendichte mit $\rho^R = m_0 n_0$.

Das Verhältnis von charakteristischer Flächenteilchendichte und Volumenteilchendichte wird durch ω_0 beschrieben.

7.4. Quasi-statisches Modell

Im letzten Abschnitt wurde das thermodynamisch konsistente Modell in eine dimensionslose Form überführt. Ziel dieses Abschnittes ist die erste Vereinfachung des thermodynamischen Modells. Hierfür wird ausgenutzt, dass die Skalierung für eine konkrete Wahl der charakteristischen Größen L_0, t_0, T_0 usw. sehr kleine Werte für die fünf dimensionlosen Größen $\lambda_0, \beta_0, \delta_0, \tau_0$ und ω_0 erzeugt. Eine formale Entwicklung der Gleichungen liefert dann ein reduziertes Gleichungssystem, welches als *quasi-statisches Modell* bezeichnet wird. Es ist durch eine quasi-stationäre Impulsbilanz und quasi-stationäre Maxwell-Gleichungen charakterisiert. Darüber hinaus entkoppeln die Gleichungen für die magnetische Flussdichte $\mathbf{B}$ von den übrigen Gleichungen, so dass zur Bestimmung der Felder der Materie nur die Gleichungen der Elektrostatik gelöst werden müssen.

Das hier relevante elektrochemische System soll durch eine makroskopische Längenskala und eine kleine magnetische Flussdichte gekennzeichnet sein. Die für den Beobachter relevante Zeitskala sei im Sekundenbereich. Das elektrochemische System

ist durch die folgenden Größen charakterisieren:

$$\begin{aligned} L_0 &= 10^{-2} \text{ m}, & t_0 &= 10 \text{ s}, & T_0 &= 298.15 \text{ K}, & n_0 &= 10^{26} \text{ m}^{-3}, \\ n_{0s} &= 10^{19} \text{ m}^{-2} & m_0 &= 10^{-27} \text{ kg}, & B_0 &= 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{As}}. \end{aligned} \quad (7.51)$$

Die Teilchendichte n_0 entspricht der Ionendichte einer 1-molaren Elektrolytlösung. Der Wert der Dichte n_{0s} entspricht der Oberflächendichte eines Kristall.

Einsetzen der Werte in die Definitionen (7.49) liefert

$$\lambda_0^2 = 1.4 \times 10^{-16}, \quad \beta_0^2 = 4 \times 10^{-8}, \quad \delta_0^2 = 0.5, \quad \tau_0^2 = 2 \times 10^{-13}, \quad \omega_0^2 = 10^{-5}. \quad (7.52)$$

Charakteristisch für die hier gewählte Skalierung (7.51) sind die kleinen Zahlenwerte für λ_0 , τ_0 und β_0 .

Die sehr kleinen Werte von λ_0 , τ_0 und β_0 lassen vermuten, dass Terme, die mit diesen Werten in den Gleichungen skalieren, vernachlässigbar sind. Ein einfaches Wegstreichen dieser Terme ist aber nicht möglich, wie bereits die Diskussion zur lokalen Elektroneutralität im Abschnitt 7.2.1 gezeigt hat. Denn an der Grenzfläche bilden sich Schichten der Dicke $1/\lambda_0$ aus, wo die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$ stark variiert. Im Abschnitt 8.3 wird dieses Phänomen für Elektrolyte untersucht. Die Approximation des Gleichungssystems, die mit dem Parameter λ_0 einhergeht, wird deshalb wegen der Randschichten gesondert im Abschnitt 7.6 betrachtet.

Um das thermodynamische Modell zu vereinfachen, wird zunächst der Grenzübergang für $\tau_0 \rightarrow 0$ und $\beta_0 \rightarrow 0$ untersucht. Es wird angenommen, dass beide Werte durch den selben Kleinheitsparameter ϵ gegeben sind,

$$\tau_0 = \epsilon \hat{\tau}_0 \quad \text{und} \quad \beta_0 = \epsilon \hat{\beta}_0. \quad (7.53)$$

Die Größen $\hat{\tau}_0$ und $\hat{\beta}_0$ seien unabhängig von ϵ und fixiert. Diese Vereinbarung erlaubt, dass nur noch der Limes $\epsilon \rightarrow 0$ betrachtet werden muss.

Es ist wichtig anzumerken, dass die Verknüpfung der Kleinheitsparameter τ_0 und β_0 durch die Vorschrift (7.53) mittels ϵ willkürlich ist. Es sind auch andere Ansätze möglich, zum Beispiel $\tau_0 = \epsilon^2 \hat{\tau}_0$ und $\beta_0 = \epsilon \hat{\beta}_0$. Wichtig ist, dass ein anderer Ansatz als (7.53) im Limes $\epsilon \rightarrow 0$ möglicherweise zu einem anderen reduzierten Gleichungssystem führt. Eine interessante Diskussion zu solchen Mehrskalensproblemen findet man in der Arbeit [36].

Die gesuchten Felder $n_\alpha/n_{\alpha s}$, T , T_s , $\mathbf{v}/\mathbf{v}_s$, $\mathbf{B}$ und $\mathbf{E}$ des (dimensionslosen) thermodynamischen Modells sind vom Kleinheitsparameter ϵ abhängig. Es wird angenommen, dass sich die gesuchten Felder in Potenzreihen von ϵ entwickeln lassen. Für eine generische Funktion u^ϵ gelte

$$u^\epsilon = u^{(0)} + \epsilon u^{(1)} + \epsilon^2 u^{(2)} + \dots \quad (7.54)$$

Die Funktionen $u^{(0)}$, $u^{(1)}$ usw. seien unabhängig von ϵ . Setzt man für die gesuchten Felder die entsprechende Reihenentwicklung in das dimensionslose Gleichungssystem

(7.16)–(7.22) und (7.33)–(7.39) ein und betrachtet den Limes $\epsilon \rightarrow 0$, so erhält man das auf Seite 104 zusammengefasste vereinfachte Gleichungssystem (7.58)–(7.88). Alle Größen dieses Gleichungssystems sind von der Ordnung $\mathcal{O}(1)$. Es wurde deshalb auf die Kennzeichnung der Größen mit ⁽⁰⁾ verzichtet.

Das resultierende Gleichungssystem ist quasi-statisch in Bezug auf die Impulsbilanz (7.59) und die Maxwell-Gleichungen (7.61), denn in diesen Gleichungen tritt keine Zeitableitung mehr auf. Das Gleichungssystem wird deshalb im Weiteren als quasi-statisches Modell bezeichnet.

Der Limes $\epsilon \rightarrow 0$ führt insbesondere dazu, dass die magnetische Flussdichte $\mathbf{B}$ ausschließlich in den Maxwell-Gleichungen (7.63)–(7.64) und den Sprungbedingungen (7.77)–(7.78) auftritt. Hierdurch vereinfacht sich das Gleichungssystem weiter, denn die Felder n_α/n_α , T/T_s , $\mathbf{v}/\mathbf{v}_s$ und $\mathbf{E}$ können nun unabhängig von $\mathbf{B}$ bestimmt werden.

Die vereinfachte Maxwell-Gleichung (7.61) des quasi-statischen Modells impliziert, dass die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$ durch das elektrische Potential φ gegeben ist,

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi . \quad (7.55)$$

Weiterhin liefert der Limes $\epsilon \rightarrow 0$, dass die elektromotorische Intensität $\mathcal{E}$ im quasi-statischen Modell identisch mit der elektrischen Feldstärke $\mathbf{E}$ ist.

7.4.1. Anmerkungen zum quasi-statischen Modell

In der Elektrochemie wird zur Modellierung von elektrochemischen Prozessen die Poisson-Gleichung zur Beschreibung des elektrischen Potentials φ genutzt [68, 61, 6],

$$-\lambda_0^2 \operatorname{div}((1 + \chi)\nabla\varphi) = n^F . \quad (7.56)$$

Die Poisson-Gleichung ergibt sich hier aus den Gleichungen (7.61) und (7.62) für $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ und $\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}$. Die hier vorgestellte Herleitung des quasi-statischen Modells liefert deshalb eine mathematische Rechtfertigung für die Verwendung der Poisson-Gleichung und der Ignorierung der magnetischen Flussdichte $\mathbf{B}$ in den Berechnungen.

Bei der Verwendungen des quasi-statischen Modells, Gleichungen (7.58)–(7.88), sind die Voraussetzung zu beachten, unter denen das Modell hergeleitet wurde. Dies betrifft insbesondere die beiden dimensionslosen Größen τ_0 und β_0 . Beide Größen müssen hinreichend klein sind,

$$0 < \tau_0^2 \ll 1 \quad \text{und} \quad 0 < \beta_0^2 \ll 1 . \quad (7.57)$$

Diese Voraussetzung ist in der Elektrochemie nicht immer erfüllt. Beispielsweise bei der Impedanzspektroskopie werden elektrochemische Systeme mit Frequenzen von wenigen mHz bis zu einigen MHz angeregt [12]. Im MHz-Bereich ist die charakteristische Zeit $t_0 = 10^6 \text{ s}$. Man erhält dann für die Größen τ_0 und β_0 die Werte: $\tau_0^2 = 6.4$ und $\beta_0^2 = 0.38$. In diesem Frequenzbereich werden die Bedingungen (7.57) nicht erfüllt und das quasi-statische Modell, Gleichungen (7.58)–(7.88), kann die Vorgänge in einem solchen System nicht mehr richtig wiedergeben. Insbesondere kann in einem solchen

System nicht die Poisson-Gleichung (7.56) verwendet werden, sondern es muss das vollständige System von Maxwell-Gleichungen genutzt werden.

Die Parameter τ_0 und β_0 hängen nicht nur von der charakteristische Zeit t_0 des Systems ab, sondern noch von weiteren charakteristischen Größen. Soll das quasi-statische Modell genutzt werden um einen Prozess zu beschreiben, so muss immer geprüft werden, ob die Bedingungen (7.57) erfüllt sind.

7.4.2. Volumen- und Flächengleichungen des quasi-statischen Modells

Sind die beiden Größen τ_0 und β_0 , welche die Skalierung des thermodynamischen Modells generiert, hinreichend klein, dann kann gezeigt werden, dass sich die (dimensionslosen) Volumengleichungen des thermodynamischen Modells vereinfachen zu:

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div}(n_\alpha \mathbf{v} + \mathbf{J}_\alpha) = \sum_{a=1}^M \gamma_\alpha^a R^a , \quad (7.58)$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\Sigma} = 0 , \quad (7.59)$$

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial}{\partial t} \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho\psi}{T} \right) \right) - \operatorname{div} \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho\psi}{T} \right) \mathbf{v} - \mathbf{q} \right) \\ & - \left(\mathbf{t} - \lambda_0^2 \mathbf{E} \otimes \mathbf{P} \right) : \nabla \mathbf{v} - \lambda_0^2 (\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}) \operatorname{div}(\mathbf{v}) - \lambda_0^2 \dot{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{E} - \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}^F = 0 , \end{aligned} \quad (7.60)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0 , \quad (7.61)$$

$$\lambda_0^2 \operatorname{div}(\mathbf{E} + \mathbf{P}) = n^F , \quad (7.62)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0 , \quad (7.63)$$

$$\begin{aligned} & -\lambda_0^2 \frac{\partial \mathbf{E} + \mathbf{P}}{\partial t} + \operatorname{rot}(\delta_0^2 \mathbf{B} - \lambda_0^2 (\mathbf{P} \times \mathbf{v})) = n^F \mathbf{v} + \mathbf{J}^F , \\ & \end{aligned} \quad (7.64)$$

$$\rho\psi = \rho\psi(T, n_1, \dots, n_N, \mathbf{P}) , \quad (7.65)$$

$$\mu_\alpha = \frac{\partial \rho\psi}{\partial n_\alpha} , \quad (7.66)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\lambda_0^2} \frac{\partial \rho\psi}{\partial \mathbf{P}} , \quad (7.67)$$

$$J_\alpha^i = -M_\alpha T n_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{\mu_\alpha}{T} - \frac{m_\alpha}{m_N} \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(z_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_N} z_N \right) E^i \right) , \quad (7.68)$$

$$\begin{aligned} \Sigma^{ij} &= \left(\rho\psi - \sum_{\alpha=1}^N n_\alpha \mu_\alpha \right) \delta^{ij} + \eta T \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) \\ &+ \lambda_0^2 E^i (E^j + P^j) - \lambda_0^2 (\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}) \delta^{ij} - \frac{1}{2} \lambda_0^2 (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \delta^{ij} , \end{aligned} \quad (7.69)$$

$$R^a = -\frac{L_a}{T} \sum_{\alpha=1}^N \gamma_\alpha^a \mu_\alpha , \quad (7.70)$$

$$\mathbf{q} = \kappa \nabla \left(\frac{1}{T} \right) . \quad (7.71)$$

Die Flächengleichungen des quasi-statischen Modells lauten:

$$\partial_{t,\nu} n_\alpha + \left(n_\alpha v_\tau^\Delta + J_{\tau,\alpha}^\Delta \right)_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu n_\alpha - \sum_{a=1}^{M_s} \gamma_\alpha^a R_s^a + \frac{1}{\omega_0^2} \llbracket J_{\nu,\alpha} + n_\alpha (v_\nu - v_\nu) \rrbracket = 0 , \quad (7.72)$$

$$-t_{\parallel\Delta}^{i\Delta} - \frac{1}{\omega_0^2} \llbracket \Sigma^{ij} \nu_j \rrbracket = 0 , \quad (7.73)$$

$$\begin{aligned} -\partial_{t,\nu} \left(T_s^2 \frac{\partial}{\partial T_s} \left(\frac{\rho\psi}{T_s} \right) \right) - \left(T_s^2 \frac{\partial}{\partial T_s} \left(\frac{\rho\psi}{T_s} \right) v_\tau^\Delta \right)_{\parallel\Delta} + (q_s^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M v_\nu \rho u \\ - t_{\parallel\Delta}^{i\Delta} v_s^i \parallel_\Delta - J_s^{\text{F},i} \bar{E}^i \\ + \frac{1}{\omega_0^2} \llbracket \left(u + \frac{1}{2} (v - v)^2 \right) \rho (v_\nu - v_\nu) - (v^i - v^i) t^{ij} \nu_j + q_\nu \rrbracket \\ - \frac{\lambda_0^2}{\omega_0^2} \llbracket (\mathbf{P}(v_\nu - v_\nu) - P_\nu(\mathbf{v} - \mathbf{v})) \cdot \mathbf{E} \rrbracket = 0 , \quad (7.74) \end{aligned}$$

$$\boldsymbol{\nu} \times \llbracket \mathbf{E} \rrbracket = 0 , \quad (7.75)$$

$$\lambda_0^2 \llbracket \mathbf{E} + \mathbf{P} \rrbracket \cdot \boldsymbol{\nu} - \omega_0^2 n_s^{\text{F}} = 0 , \quad (7.76)$$

$$\llbracket \mathbf{B} \rrbracket \cdot \boldsymbol{\nu} = 0 , \quad (7.77)$$

$$\boldsymbol{\nu} \times \llbracket \delta_0^2 \mathbf{B} - \lambda_0^2 (\mathbf{v} \times (\mathbf{E} + \mathbf{P})) \rrbracket - \omega_0^2 (n_s^{\text{F}} \mathbf{v} + \mathbf{J}_s^{\text{F}}) = 0 , \quad (7.78)$$

$$\rho\psi = \rho\psi(T_s, n_1, \dots, n_N) , \quad (7.79)$$

$$\mu_\alpha = \frac{\partial \rho\psi}{\partial n_\alpha} , \quad (7.80)$$

$$J_{s\tau,\alpha}^\Delta = -M_\alpha T_s n_\alpha \left[g^{\Delta\Gamma} \left(\frac{\mu_\alpha}{T_s} - \frac{m_\alpha}{m_{N_s}} \frac{\mu_{N_s}}{T_s} \right)_{\parallel\Gamma} - \frac{1}{T_s} \left(z_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_{N_s}} z_{N_s} \right) \bar{E}_\tau^\Delta \right]_{\parallel\Gamma} , \quad (7.81)$$

$$R_s^a = R_0^a \left(\exp \left(-\frac{\beta A_s^a}{T_s} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_\alpha^a \mu_\alpha \right) - \exp \left(\frac{(1-\beta) A_s^a}{T_s} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_\alpha^a \mu_\alpha \right) \right) , \quad (7.82)$$

$$S^{\Delta\Gamma} = \sigma g^{\Delta\Gamma} \quad \text{mit} \quad \sigma = \rho\psi - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \mu_\alpha n_\alpha , \quad (7.83)$$

$$q_\tau^\Delta = \kappa g^{\Delta\Gamma} \left(\frac{1}{T_s} \right)_{\parallel\Gamma} , \quad (7.84)$$

$$J_{\nu,\alpha}^\pm = \mp M_\alpha^\pm \left(\frac{\mu_\alpha}{T_s} - \frac{\mu_N}{T_s} - \frac{m_\alpha}{m_N} \left(\frac{\mu_N}{T_s} - \frac{\mu_N}{T_s} \right) \right)^\pm - (n_\alpha (v_\nu - v_\nu))^\pm , \quad (7.85)$$

$$\begin{aligned}
t^{ij,\pm}\nu_i\nu_j = & \pm \lambda_s^\pm T (\rho^2(v_\nu - v_{\nu_s}))^\pm \\
& + \left(\lambda_0^2 E_\nu P_\nu + \left(\rho\psi - \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha n_\alpha \right) + T_s \frac{\rho}{m_N} \left(\frac{\mu_N}{T} - \frac{\mu_{N_s}}{T_s} \right) \right)^\pm,
\end{aligned} \tag{7.86}$$

$$t^{ij,\pm}\nu_j g^{\Gamma\Delta} \tau_\Gamma^i = \pm \eta_s^\pm T (\rho^2(v_\tau^\Delta - v_{\tau_s}^\Delta))^\pm + (E_\tau^\Delta P_\nu)^\pm, \tag{7.87}$$

$$q_\nu^\pm = \pm \kappa_s^\pm \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right)^\pm - \left(\left(T \frac{\partial \rho\psi}{\partial T} + \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha n_\alpha \right) (v_\nu - v_{\nu_s}) \right)^\pm. \tag{7.88}$$

7.5. Isothermes Modell

Die Herleitung des quasi-statischen Modells setzt voraus, dass die Skalierung sehr kleine Werte für die dimensionslosen Größen τ_0^2 und β_0^2 generiert. Neben diesen Größen wird das Verhalten der gesuchten Felder außerdem durch die phänomenologischen Koeffizienten der Materialfunktionen charakterisiert. Basierend auf den Größenordnungen der phänomenologischen Koeffizienten, kann das quasi-statische Modell weiter vereinfacht werden. Es wird nun gezeigt, dass für große Wärmeleitfähigkeiten das elektrochemische System durch einen isothermes Prozess, d.h. $\nabla T = 0$ und $T_{\parallel\Delta} = 0$, beschrieben wird.

Zunächst soll die Größenordnung der phänomenologischen Koeffizienten des Volumens für eine Elektrolytlösung untersucht werden. Man findet in [47] die Werte:

$$kTM_\alpha \approx 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} , \quad \eta T \approx 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m s}} , \quad R_0 \approx 10^{23} \frac{1}{\text{m}^3 \text{s}} , \quad \frac{\kappa}{T^2} \approx 1 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^3 \text{K}} . \quad (7.89)$$

Mittels der Skalierung des Abschnitts 7.3 lassen sich diese Größen in die entsprechenden dimensionslosen Koeffizienten des skalierten Systems umrechnen. Man erhält

$$M_\alpha = 10^{-4} , \quad \eta = 10^{-10} , \quad R_0 = 10^{-2} , \quad \kappa = 10^2 . \quad (7.90)$$

Die Werte lassen sich wie folgt interpretieren: Die Viskosität besitzt nur einen geringen Einfluss auf den Prozess und die Wärmeleitung ist im Vergleich zu den anderen Effekten relativ groß.

Eingangs wurde diskutiert, dass es oft sinnvoll erscheint, einen Prozess als isotherm anzunehmen, d.h. $\nabla T = 0$. Es soll nun gezeigt werden, wie ein konsistentes Gleichungssystem bestimmt wird, welches die Beziehung $\nabla T = 0$ erfüllt. Analog zur Herleitung des quasi-statischen Modells wird angenommen, dass $1/\kappa$ ein Kleinheitsparameter ist, welcher analog zum letzten Abschnitt mit $\epsilon = \kappa^{-1}$ bezeichnet wird. Weiter wird angenommen, dass die gesuchten Felder $n_\alpha/n_\alpha, T/T, \mathbf{v}/\mathbf{v}, \mathbf{E}$ und $\mathbf{B}$ in Potenzreihen von ϵ entwickelt werden können, siehe Gleichung (7.54).

Der Limes $\epsilon \rightarrow 0$ benötigt eine genauere Betrachtung des Materialgesetzes (7.71)₂ für den Wärmefluss,

$$\mathbf{q}^\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \mathbf{q}^{(-1)} + \mathbf{q}^{(0)} + \mathcal{O}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon} \nabla \left(\frac{1}{T^{(0)}} \right) + \nabla \left(\frac{T^{(1)}}{(T^{(0)})^2} \right) + \mathcal{O}(\epsilon) . \quad (7.91)$$

Der führende Term der Materialgleichung des Wärmeflusses $\mathbf{q}$ beginnt mit ϵ^{-1} . Setzt man die Materialgleichung (7.91) in die Wärmeleitungsgleichung (7.60) ein, so liefert die führende Ordnung die Beziehung

$$0 = \text{div}(\mathbf{q}^{(-1)}) = \Delta T^{(0)} . \quad (7.92)$$

Setzt man voraus, dass die Temperatur T der Grenzfläche konstant ist, so folgt aus dieser Differentialgleichung die gesuchte Beziehung

$$\nabla T^{(0)} = 0 . \quad (7.93)$$

Die Wärmeleitungsgleichung in der Ordnung $\mathcal{O}(1)$ dient zur Bestimmung der Temperatur $T^{(1)}$,

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial}{\partial t} \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho\psi}{T} \right) \right)^{(0)} - \operatorname{div} \left((T^{(0)})^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho\psi}{T} \right)^{(0)} \mathbf{v}^{(0)} - \mathbf{q}^{(0)} \right) \\ & - \left(\mathbf{t}^{(0)} - \lambda_0^2 \boldsymbol{\varepsilon}^{(0)} \otimes \mathbf{P}^{(0)} \right) : \nabla \mathbf{v}^{(0)} - \lambda_0^2 (\boldsymbol{\varepsilon}^{(0)} \cdot \mathbf{P}^{(0)}) \operatorname{div}(\mathbf{v}^{(0)}) \\ & - \lambda_0^2 \dot{\mathbf{P}}^{(0)} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{(0)} - \boldsymbol{\varepsilon}^{(0)} \cdot \mathbf{J}^{\mathbf{F},(0)} = 0 , \end{aligned} \quad (7.94)$$

$$\text{mit } \mathbf{q}^{(0)} = \frac{1}{(T^{(0)})^2} \nabla T^{(1)} . \quad (7.95)$$

Entwickelt man alle Volumengleichungen des quasi-statischen Modells, so stellt man fest, dass in keiner weiteren Gleichung die Temperatur $T^{(1)}$ auftritt, außer in der Wärmeleitungsgleichung (7.94). D.h. durch den Limes $\kappa \rightarrow \infty$ können die Felder $n_\alpha^{(0)}$, $\mathbf{v}^{(0)}$, $\mathbf{E}^{(0)}$ und $\mathbf{B}^{(0)}$ unabhängig von der Lösung der Wärmeleitungsgleichung (7.94) berechnet werden.

Wie ist diese Ergebnis zu interpretieren? Für große Wärmeleitkoeffizienten κ/T^2 ist das Temperaturprofil im Körper annähernd konstant und durch den Wert $T^{(0)}$ gegeben. Die Temperaturschwankungen die im Körper auftreten, sind von der Ordnung $\mathcal{O}(\kappa^{-1})$ und sind gegeben durch die Funktion $\kappa^{-1}T^{(1)}$. Sie werden durch die Wärmeleitungsgleichung (7.94) bestimmt.

Die hier für das Volumen durchgeführten Überlegungen, lassen sich ohne Weiteres auf die Fläche übertragen. Hierfür wird angenommen, dass sich die phänomenologischen Koeffizienten der Wärmeflüsse schreiben lassen gemäß

$$\kappa^{-1} = \epsilon \hat{\kappa}^{-1} , \quad \kappa_s^{-1} = \epsilon \hat{\kappa}_s^{-1} \quad \text{und} \quad \kappa_s^{\pm, -1} = \epsilon \hat{\kappa}_s^{\pm, -1} . \quad (7.96)$$

Im Limes $\epsilon \rightarrow 0$ erhält man aus den Gleichungen (7.71)₁, (7.84) und (7.88) die Beziehungen

$$\nabla T^{(0)} = 0 , \quad T_s^{(0)}|_\Delta = 0 \quad \text{und} \quad T_s^{(0)} = T^{(0), \pm} . \quad (7.97)$$

Die Wärmeleitungsgleichungen (7.60) und (7.74) dienen im Grenzwertmodell $\epsilon \rightarrow 0$ zur Berechnung des Temperaturprofils $T^{(1)}/T_s^{(1)}$ der ersten Ordnung. Insbesondere sind die Felder $n_\alpha^{(0)}/n_\alpha^{(0)}$, $\mathbf{v}^{(0)}/\mathbf{v}_s^{(0)}$, $\mathbf{E}^{(0)}$ und $\mathbf{B}^{(0)}$ unabhängig von der Wärmeleitungsgleichung (7.60) und (7.74) zu bestimmen.

Das Modell welche im Limes $\epsilon \rightarrow 0$ aus dem quasi-statischen Modell resultiert, wird im Weiteren als isothermes Modell bezeichnet.

Das hier gewonnene Gleichungssystem setzt voraus, dass der Parameter ϵ die Beziehung $\epsilon \ll 1$ erfüllt. Betrachtet man aber den Wert für ϵ , welcher sich aus der Skalierung (7.90)₄ ergibt, so ist die Beziehung nur unzureichend erfüllt. Es muss deshalb im konkreten Fall geprüft werden, ob das isotherme Modell eine gute Approximation ist.

7.6. Reduziertes thermodynamisches Modell

Am Beispiel zweier Elektroden in einem Elektrolyt, Abschnitt 7.2.1, lässt sich durch die Ausbildung von Randschichten an den Elektroden erklären. Die Breite dieser Randschichten wird durch den Parameter λ_0 kontrolliert. Dieses Randschicht-Phänomen ist für elektrochemische System bekannt, und ist Gegenstand der aktuellen Forschung [68, 61, 40, 41].

Insbesondere sind die Resultate dieses Abschnittes bereits in der gemeinsamen Arbeit [25] von W. Dreyer, R. Müller und mir veröffentlicht worden.

Aus dem quasi-statischen Modell (7.58)–(7.88) für isotherme Prozesse werden nun zwei Modelle hergeleitet. Nämlich ein reduziertes Modell für das Volumen ohne Randschichten, und ein Modell, welches die Randschichten beschreibt. Beide Modelle folgen aus dem quasi-statischen Modell mithilfe der Methode der formalen Asymptotik. Am Ende diesen Abschnittes, Seite 117 und Seite 118, sind die Gleichungen des reduzierten thermodynamischen Modells und des Randschicht-Modells übersichtlich zusammengefasst.

Die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode wird mit S , das Gebiet der Elektrode mit V^- und das Gebiet des Elektrolyts mit V^+ bezeichnet.

Zur Vereinfachung wird vorausgesetzt, dass die Grenzfläche eben ist und keine Transportprozesse tangential zur Fläche S stattfinden. Die Geometrie erlaubt dann, dass der Prozess als eindimensional vorausgesetzt werden kann. Die Ortskoordinate wird mit x und die Position der Grenzfläche mit x_s bezeichnet. Die gesuchten Größen sind die Felder $n_\alpha, n_\alpha, v, v, \mathbf{E}$ und die Lage der Grenzfläche x_s .

Weiterhin wird folgende Abhängigkeit der (dimensionslosen) freien Energiedichte von der Polarisierung $\mathbf{P}$ betrachtet,

$$\rho\psi = \rho\hat{\psi}(T, n_1, \dots, n_N) + \frac{1}{2\chi}\lambda_0^2|\mathbf{P}|^2. \quad (7.98)$$

Hier ist χ die elektrische Suszeptibilität. Sie wird als konstant vorausgesetzt. Dann sind die chemischen Potentiale μ_α unabhängig von der Polarisierung $\mathbf{P}$.

Die hier gewählte Skalierung (7.51) zeigt, dass der phänomenologische Koeffizient für die (dimensionslose) Viskosität η sehr klein ist, $\eta = 10^{-10}$. Es wird deshalb angenommen, dass für die Viskosität gilt $\eta = 0$. Diese Annahme impliziert sofort, dass die Materialgleichung (7.86) für den Spannungstensor $\mathbf{t}$ bzw. Σ auf der Fläche S sich zu einer Randbedingung für $v_\nu^\pm$ vereinfacht,

$$\pm \lambda_s^\pm (\rho^2(v_\nu - v_\nu))|_S^\pm = \left(\frac{\rho}{m_N} \left(\frac{\mu_N}{T} - \frac{\mu_N}{T_s} \right) \right) \Big|_S^\pm. \quad (7.99)$$

Unter diesen Voraussetzungen vereinfacht sich das quasi-statische Modell (7.58)–(7.88) für einen isothermen Prozess zu den Volumen- und Flächengleichungen (7.100)–(7.113) der nachfolgenden Seite.

Volumengleichungen für die Volumina $V^\pm$

$$\partial_t \rho + \partial_x (\rho v) = 0 \quad (7.100)$$

$$\partial_t n_\alpha + \partial_x (n_\alpha v + J_\alpha) = \sum_{a=1}^M \gamma_\alpha^a R^a \quad \alpha = 1, \dots, N^\pm - 1 \quad (7.101)$$

$$\partial_x \Sigma = 0 \quad (7.102)$$

$$-\lambda_0^2 \partial_x ((1 + \chi) \partial_x \varphi) = n^F \quad (7.103)$$

$$J_\alpha = -M_\alpha n_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_N} \mu_N \right) + \left(z_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_N} z_N \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \alpha = 1, \dots, N^\pm - 1 \quad (7.104)$$

$$R^a = -\frac{L_a}{T} \sum_{\alpha=1}^N \gamma_\alpha^a \mu_\alpha \quad (7.105)$$

$$\Sigma = \left(\rho \hat{\psi} - \sum_{\alpha=1}^N n_\alpha \mu_\alpha \right) + \frac{1}{2} \lambda_0^2 (1 + \chi) (\partial_x \varphi)^2 \quad (7.106)$$

Flächengleichungen für die Fläche S

$$\partial_t \rho + \frac{1}{\omega_0^2} \llbracket \rho(v - v) \rrbracket = 0 \quad (7.107)$$

$$\partial_t n_\alpha + \frac{1}{\omega_0^2} \llbracket J_\alpha + n_\alpha(v - v) \rrbracket = \sum_{a=1}^{M_s} \gamma_\alpha^a R_s^a \quad \alpha = 1, \dots, N_S - 1 \quad (7.108)$$

$$\llbracket \Sigma \rrbracket = 0 \quad (7.109)$$

$$-\lambda_0^2 \llbracket (1 + \chi) \partial_x \varphi \rrbracket = \omega_0^2 n_s^F \quad (7.110)$$

$$R_s^a = R_0^a \left(\exp \left(-\frac{\beta A_s^a}{T} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_\alpha^a \mu_\alpha \right) - \exp \left(\frac{(1 - \beta) A_s^a}{T} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_\alpha^a \mu_\alpha \right) \right) \quad (7.111)$$

$$J_\alpha|_S^\pm = \mp M_\alpha^\pm \frac{1}{T} \left(\left(\mu_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_N} \mu_N \right) - \left(\mu_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_N} \mu_N \right) \right) \Big|_S^\pm - \left(n_\alpha(v - v) \right) \Big|_S^\pm \quad \alpha = 1, \dots, N_S - 1 \quad (7.112)$$

$$\lambda_s^\pm (\rho^2(v - v))|_S^\pm = \mp \left(\frac{\rho}{m_N} \left(\frac{\mu_N}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) \right) \Big|_S^\pm \quad (7.113)$$

In der quasi-statische Approximation wird die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$ durch das elektrische Potential φ als Unbekannte ersetzt. Betrachtet man die Gleichungen (7.100)–(7.113) für Fläche und Volumen, so stellt man fest, dass das elektrische Potential φ bis auf eine Konstante durch die Gleichungen festgelegt wird. Um ein eindeutig bestimmtes Potential φ zu erhalten, wird angenommen, dass φ an der Fläche S stetig ist,

$$[\![\varphi]\!] = 0 . \quad (7.114)$$

Der Wert des elektrischen Potentials φ auf der Fläche S wird mit φ_s bezeichnet,

$$\varphi = \varphi|_S^\pm . \quad (7.115)$$

Für die nachfolgenden Betrachtungen sind die Bilanzgleichungen für die elektrischen Ladungsdichten n^e und n_s^e von Bedeutung. Sie lauten

$$\partial_t n^e + \partial_x (n^e v + J^e) = 0 \quad \text{und} \quad \partial_t n_s^e + \frac{1}{\omega_0^2} [J^e + n^e (v - v_s)] = 0 . \quad (7.116)$$

Die Ladungsdichten n^e und n_s^e sind unter den obigen Annahmen gegeben durch

$$n^e = n^F + \lambda_0^2 \partial_x (\chi \partial_x \varphi) \quad \text{und} \quad n_s^e = n_s^F + \frac{1}{\omega_0^2} \lambda_0^2 [\chi \partial_x \varphi] . \quad (7.117)$$

Die elektrische Stromdichte $j^e = n^e v + J^e$ besitzt hier die Darstellung:

$$j^e = \sum_{\alpha=1}^N z_\alpha J_\alpha + n^F v + \lambda_0^2 \chi \partial_{tx} \varphi . \quad (7.118)$$

7.6.1. Methode der formalen Asymptotik

Die gesuchten Größen in den Volumina $V^\pm$ bzw. auf der Fläche S sind nach den obigen Voraussetzungen $n_\alpha^\lambda, n_s^\lambda, v^\lambda, v_s^\lambda, \varphi^\lambda, \varphi_s^\lambda$ und x^λ . Mit der Bezeichnung $^\lambda$ wird die Abhängigkeit der Felder vom Parameter λ_0 verdeutlicht.

Im Folgenden sei u^λ eine Funktion, welche stellvertretend für eine der gesuchten Volumengrößen steht und u_s^λ ist die zugehörige Flächengröße. Die Abbildung 7.1_{links} zeigt einen möglichen Verlauf der generischen Funktion u^λ an der Grenzfläche S . Die Variation von u^λ in den Gebieten $V^\pm$ wird durch die Volumengleichungen (7.100)–(7.106) beschrieben. Der Sprung $[\![u^\lambda]\!]$ an der Grenzfläche S wird durch die Flächengleichungen (7.107)–(7.113) festgelegt.

Die Größe λ_0 erzeugt für den Fall $0 < \lambda_0 \ll 1$ große Gradienten von u^λ in der unmittelbaren Umgebung von S . Es bilden sich Randschichten in den Gebieten V^+ und V^- der Breite λ_0 aus. Die Abbildung 7.1_{mitte} veranschaulicht diese Situation.

Im Folgenden soll das Gleichungssystem (7.100)–(7.113) durch den Limes $\lambda_0 \rightarrow 0$ reduziert werden. Hierfür wird die Methode der formalen Asymptotik verwendet.

Diese Methode basiert auf der Existenz von zwei unterschiedlichen Reihenentwicklungen der Funktion u^λ und einer Reihenentwicklung der Flächengröße u_s^λ . *Äußere Reihenentwicklung* approximiert u^λ im Volumen außerhalb der Randschichten und die *innere Reihenentwicklung* approximiert u^λ in den Randschichten. Die äußere und innere Entwicklung von u^λ sind über *Matching-Bedingungen* miteinander verknüpft. Die Abbildung 7.1_{mitte} veranschaulicht diese Approximation.

Die Methode der formalen Asymptotik liefert approximierte Flächen- und Volumengleichungen, woraus neue Flächengleichungen hergeleitet werden. Die zugehörige „neue“ Grenzfläche wird mit I bezeichnet, Abbildung 7.1_{rechts}. Um die Unstetigkeiten an der Fläche S von denen der neuen Fläche I zu unterscheiden, werden dreifachen Sprungklammern $\llbracket \cdot \rrbracket$ eingeführt.

Eine detaillierte Einführung in die Methode der formalen Asymptotik findet sich in [16].

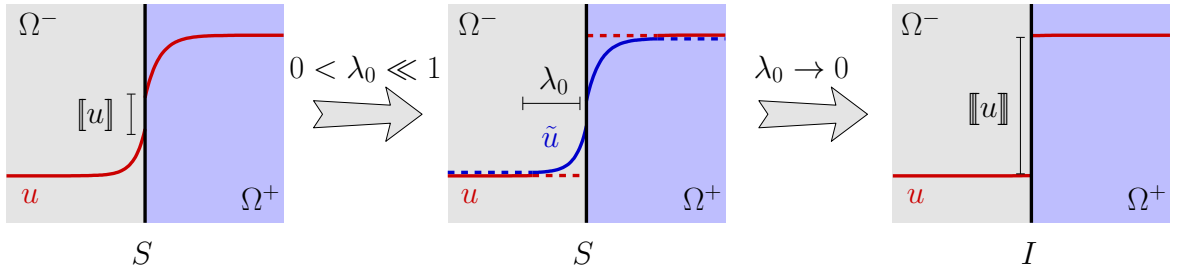


Abbildung 7.1.: Links: Verlauf einer generischen Funktion u in der elektrochemischen Doppelschicht. Mitte: Äußere und Innere Entwicklung der Funktion u . Rechts: Verlauf der generischen Funktion u im Limes $\lambda_0 \rightarrow 0$. Die Randschichten werden nicht mehr aufgelöst, sondern durch neue Flächengleichungen wiedergegeben.

Innere und äußere Entwicklung. Im Volumen ohne die Randschichten wird die Funktion u^λ entwickelt durch

$$u^\lambda(t, x) = u^{(0)}(t, x) + u^{(1)}(t, x)\lambda_0 + u^{(2)}(t, x)\lambda_0^2 + \mathcal{O}(\lambda_0^3) . \quad (7.119)$$

Die Funktionen $u^{(0)}, u^{(1)}$ usw. sind unabhängig vom Parameter λ_0 . In der Nähe der Grenzfläche $S = \{x_s^\lambda\}$ wird eine innere Koordinate z eingeführt,

$$z = \frac{x - x_s^\lambda(t)}{\lambda_0} . \quad (7.120)$$

Die Funktion u^λ in der inneren Koordinate ist definiert durch

$$\tilde{u}^\lambda(t, z) = u^\lambda(t, x_s^\lambda(t) + \lambda_0 z) . \quad (7.121)$$

Wie im Volumen wird die Existenz einer Reihenentwicklung angenommen,

$$\tilde{u}^\lambda(t, z) = \tilde{u}^{(0)}(t, z) + \tilde{u}^{(1)}(t, z)\lambda_0 + \tilde{u}^{(2)}(t, z)\lambda_0^2 + \mathcal{O}(\lambda_0^3) . \quad (7.122)$$

Die Funktionen $\tilde{u}^{(0)}, \tilde{u}^{(1)}$ usw. sind unabhängig vom Parameter λ_0 . Für die Flächengröße u^λ und die Flächenposition x^λ wird eine entsprechende Reihenentwicklung angenommen,

$$u_s^\lambda = u_s^{(0)} + u_s^{(1)}\lambda_0 + \mathcal{O}(\lambda_0^2) , \quad (7.123)$$

$$x_s^\lambda = x_s^{(0)} + x_s^{(1)}\lambda_0 + \mathcal{O}(\lambda_0^2) . \quad (7.124)$$

Die Transformation (7.120) führt dazu, dass die Sprungklammer $\llbracket u^\lambda \rrbracket$ folgende Darstellung besitzt:

$$\llbracket \tilde{u}^\lambda \rrbracket = \tilde{u}^\lambda|_{z=0}^+ - \tilde{u}^\lambda|_{z=0}^- = \lim_{z \in (0, +\infty) \rightarrow 0} \tilde{u}^\lambda(t, z) - \lim_{z \in (-\infty, 0) \rightarrow 0} \tilde{u}^\lambda(t, z) . \quad (7.125)$$

Matching-Bedingung. Die Beziehung (7.121) impliziert Matching-Beziehungen zwischen den inneren und äußeren Größen. In [16, 64] werden die Matching-Bedingungen eingeführt (i) durch Einsetzen der Reihenentwicklung (7.119) und (7.122) in die Beziehung (7.121) und (ii) durch Vergleich der Potenzen von λ_0 . Man erhält

$$\tilde{u}^{(0)}(t, z) \xrightarrow{z \rightarrow \pm\infty} u^{(0), \pm}(t, x_s^{(0)}) , \quad (7.126)$$

$$\partial_z \tilde{u}^{(0)}(t, z) \xrightarrow{z \rightarrow \pm\infty} 0 , \quad (7.127)$$

$$\partial_{zz} \tilde{u}^{(0)}(t, z) \xrightarrow{z \rightarrow \pm\infty} 0 , \quad (7.128)$$

$$\tilde{u}^{(1)}(t, z) - \partial_x u^{(0), \pm}(t, x_s^{(0)})(z + x_s^{(1)}) \xrightarrow{z \rightarrow \pm\infty} u^{(1), \pm}(t, x_s^{(0)}) , \quad (7.129)$$

$$\partial_z \tilde{u}^{(1)}(t, z) \xrightarrow{z \rightarrow \pm\infty} \partial_x u^{(0), \pm}(t, x_s^{(0)}) , \quad (7.130)$$

$$\tilde{u}^{(2)}(t, z) - \partial_x u^{(1), \pm}(t, x_s^{(0)})(z + x_s^{(1)}) \xrightarrow{z \rightarrow \pm\infty} u^{(2), \pm}(t, x_s^{(0)}) . \quad (7.131)$$

Die äußeren Gleichungen der führenden Ordnung. Werden die Reihenentwicklung (7.119) für die Volumengrößen in (7.100)–(7.106) eingesetzt, so erhält man in der führenden Ordnung das Gleichungssystem

$$\partial_t n_\alpha^{(0)} + \partial_x (n_\alpha^{(0)} v^{(0)}) + \partial_x J_\alpha^{(0)} = \sum_{i=1}^M \gamma_\alpha^i R^{i, (0)} \quad \text{für } \alpha = 1, \dots, N^\pm , \quad (7.132)$$

$$\partial_x \Sigma^{(0)} = 0 , \quad (7.133)$$

$$0 = n^{F, (0)} . \quad (7.134)$$

Die zugehörigen Materialgleichungen sind

$$\mu_\alpha^{(0)} = \frac{\partial \rho \psi^{(0)}}{\partial n_\alpha} , \quad (7.135)$$

$$J_\alpha^{(0)} = -M_\alpha n_\alpha^{(0)} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_\alpha^{(0)} - \frac{m_\alpha}{m_N} \mu_N^{(0)} \right) + \left(z_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_N} z_N \right) \frac{\partial \varphi^{(0)}}{\partial x} \right) \quad \alpha = 1, \dots, N^\pm - 1 , \quad (7.136)$$

$$R^{i,(0)} = -\frac{L_i}{T} \sum_{\alpha=1}^{N^\pm} \gamma_\alpha^i \mu_\alpha^{(0)} , \quad (7.137)$$

$$\Sigma^{(0)} = (\rho \hat{\psi})^{(0)} - \sum_{\alpha=1}^N n_\alpha^{(0)} \mu_\alpha^{(0)} . \quad (7.138)$$

Die inneren Gleichungen der führenden Ordnung. Für die inneren Gleichungen werden die Volumengleichungen (7.100)–(7.106) bezüglich der inneren Koordinate z transformiert. Einsetzen der Reihenentwicklung (7.122) für die Volumengrößen in der inneren Koordinate liefert in führender Ordnung

$$\partial_z (\tilde{\rho}^{(0)} (\tilde{v}^{(0)} - v_s^{(0)})) = 0 , \quad (7.139)$$

$$\partial_z \tilde{J}_\alpha^{(-1)} = 0 \quad \alpha = 1, \dots, N-1 , \quad (7.140)$$

$$\partial_z \tilde{\Sigma}^{(0)} = 0 , \quad (7.141)$$

$$-(1 + \chi) \partial_{zz} \tilde{\varphi}^{(0)} = \tilde{n}^{F,(0)} . \quad (7.142)$$

Die Gleichungen der inneren Entwicklung sind in den Gebieten $\tilde{V}^- = (-\infty, 0]$ bzw. $\tilde{V}^+ = [0, +\infty)$ zu lösen. Die zugehörigen Materialgleichungen sind

$$\tilde{J}_\alpha^{(-1)} = -M_\alpha \tilde{n}_\alpha^{(0)} \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\tilde{\mu}_\alpha^{(0)} - \frac{m_\alpha}{m_N} \tilde{\mu}_N^{(0)} \right) + \left(z_\alpha - \frac{m_\alpha}{m_N} z_N \right) \frac{\partial \tilde{\varphi}^{(0)}}{\partial z} \right) \quad \alpha = 1, \dots, N^\pm - 1 , \quad (7.143)$$

$$\tilde{\Sigma}^{(0)} = \left(\tilde{\rho} \hat{\psi} - \sum_{\alpha=1}^N \tilde{n}_\alpha \tilde{\mu}_\alpha \right)^{(0)} + \frac{1}{2} (1 + \chi) (\partial_z \tilde{\varphi}^{(0)})^2 . \quad (7.144)$$

Aus den Matching-Bedingungen (7.126)–(7.131) folgt für die inneren Größen

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{n}_\alpha^{(0)}(t, z) = n_\alpha^{(0),\pm}(t, x_s^{(0)}) , \quad \lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{v}^{(0)}(t, z) = v^{(0),\pm}(t, x_s^{(0)}) , \quad (7.145)$$

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{\varphi}^{(0)}(t, z) = \varphi^{(0),\pm}(t, x_s^{(0)}) , \quad \lim_{z \rightarrow \pm\infty} \partial_z \tilde{n}_\alpha^{(0)}(t, z) = 0 , \quad (7.146)$$

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} \partial_z \tilde{v}^{(0)}(t, z) = 0 , \quad \lim_{z \rightarrow \pm\infty} \partial_z \tilde{\varphi}^{(0)}(t, z) = 0 . \quad (7.147)$$

Hieraus folgt für die Materialgleichungen (7.143) und (7.144)

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{J}_\alpha^{(-1)}(t, z) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{\Sigma}^{(0)}(t, z) = \Sigma^{(0),\pm}(t, x_s^{(0)}) . \quad (7.148)$$

Die inneren Gleichungen in höheren Ordnungen. Für die weitere Auswertung ist nur die nullte Ordnung der Massenbilanzen interessant,

$$\partial_z(\tilde{n}_\alpha^{(0)}(\tilde{v}^{(0)} - v_s^{(0)}) + \tilde{J}_\alpha^{(0)}) = 0 \quad \alpha = 1, \dots, N-1. \quad (7.149)$$

Die konkrete Gestalt der Materialgleichung für $\tilde{J}_\alpha^{(0)}$ ist hier nicht wichtig. Es ist ausreichend zu wissen, welche Beziehungen die Matching-Bedingung (7.126)–(7.131) für die konstitutiven Funktionen $\tilde{J}_\alpha^{(0)}$ liefern. Es gilt

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{J}_\alpha^{(0)}(t, z) = J_\alpha^{(0), \pm}(t, x_s^{(0)}) . \quad (7.150)$$

Die detaillierte Rechnung zum Nachweis dieser Matching-Bedingung ist aufwendig, man findet sie unter anderem in [22].

Führende Ordnung der Flächengleichungen. Die Volumengrößen, welche in den Flächengleichungen (7.107)–(7.113) auftreten, müssen durch die inneren Volumengrößen bezüglich der inneren Koordinaten z ausgedrückt werden. Setzt man die Reihenentwicklung (7.122) und (7.123) in die Flächengleichungen ein, so erhält man in der führenden Ordnung die Flächengleichungen

$$\partial_t \rho_s^{(0)} + \frac{1}{\omega_0^2} [\tilde{\rho}^{(0)}(\tilde{v}^{(0)} - v_s^{(0)})] = 0 , \quad (7.151)$$

$$\partial_t n_\alpha^{(0)} + \frac{1}{\omega_0^2} [\tilde{J}_\alpha^{(0)} + \tilde{n}_\alpha^{(0)}(\tilde{v}^{(0)} - v_s^{(0)})] = \sum_{a=1}^{M_s} \gamma_\alpha^a R_s^{a,(0)} \quad \alpha = 1, \dots, N_S - 1 , \quad (7.152)$$

$$[\tilde{\Sigma}^{(0)}] = 0 , \quad (7.153)$$

$$0 = n_s^{F,(0)} \quad (7.154)$$

und die Beziehung

$$\tilde{\varphi}^{(0)}|_{z=0} = \varphi_s^{(0)} . \quad (7.155)$$

Die Materialgleichungen lauten

$$R_s^{a,(0)} = R_{s0}^a \left(\exp \left(- \frac{\beta A_s^a}{T} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_\alpha^a \mu_\alpha^{(0)} \right) - \exp \left(\frac{(1-\beta) A_s^a}{T} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_\alpha^a \mu_\alpha^{(0)} \right) \right) , \quad (7.156)$$

$$\left(\tilde{J}_\alpha + \tilde{n}_\alpha(\tilde{v} - v_s) \right)^{(0)} \Big|_{z=0}^\pm = \mp M_\alpha^\pm \frac{1}{T} \left(\left(\tilde{\mu}_\alpha^{(0)} - \frac{m_\alpha}{m_N} \tilde{\mu}_N^{(0)} \right) - \left(\mu_\alpha^{(0)} - \frac{m_\alpha}{m_N} \mu_N^{(0)} \right) \right) \Big|_{z=0}^\pm \\ \alpha = 1, \dots, N_S - 1 , \quad (7.157)$$

$$\lambda_s^\pm \left(\tilde{\rho}^{(0)}(\tilde{v}^{(0)} - v_s^{(0)}) \right) \Big|_{z=0}^\pm = \mp \left(\frac{1}{m_N} \left(\frac{\tilde{\mu}_\alpha^{(0)}}{T} - \frac{\mu_\alpha^{(0)}}{T} \right) \right) \Big|_{z=0}^\pm . \quad (7.158)$$

Folgerung aus den Gleichungen der inneren Entwicklung. Aus der Kombination von Impulsbilanz (7.141), der Materialgleichung (7.144) des totalen Spannungstensors und der Poisson-Gleichung (7.142) folgt die Identität

$$0 = \sum_{\alpha=1}^N \tilde{n}_{\alpha}^{(0)} \partial_z \left(\tilde{\mu}_{\alpha}^{(0)} + z_{\alpha} \tilde{\varphi}^{(0)} \right) . \quad (7.159)$$

Die Massenbilanzen (7.140), die Materialgleichungen (7.143) der Massenflüsse und die Matching-Bedingung (7.147) liefern die Beziehungen

$$0 = \frac{\partial}{\partial z} \left(\tilde{\mu}_{\alpha}^{(0)} + z_{\alpha} \tilde{\varphi}^{(0)} \right) - \frac{m_N}{m_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial z} \left(\tilde{\mu}_N^{(0)} + z_N \tilde{\varphi}^{(0)} \right) , \quad \alpha = 1, \dots, N-1 . \quad (7.160)$$

Aus den N Gleichungen (7.159) und (7.160) erhält man

$$0 = \partial_z \left(\tilde{\mu}_{\alpha}^{(0)} + z_{\alpha} \tilde{\varphi}^{(0)} \right) \quad \text{für} \quad \alpha = 1, \dots, N . \quad (7.161)$$

Dies bedeutet, dass die Kombinationen $\tilde{\mu}_{\alpha} + z_{\alpha} \tilde{\varphi}$ aus chemischem und elektrischem Potential konstant bezüglich z sind.

Flächengleichungen für die neue Grenzfläche I . Die Position x_s^{λ} der ursprünglichen Fläche S wird in der führenden Ordnung durch $x_s^{(0)}$ approximiert. Die hierdurch definierte Grenzfläche wird mit $I = \{x_s^{(0)}\}$ bezeichnet.

Die Entwicklung der Flächengleichungen (7.151)–(7.158) hängen von den Sprüngen $\llbracket \cdot \rrbracket$ und somit von den Volumengrößen der inneren Entwicklung ab. Insbesondere sind hier die Sprünge bei $z = 0$ auszuwerten, siehe Gleichung (7.155). Das Ziel ist die inneren Entwicklungen der Volumengrößen in den Flächengleichungen bei $z = 0$ durch die äußere Entwicklung der Volumengrößen bei $I = \{x^{(0)}\}$ auszudrücken.

Um zwischen den Sprüngen $\llbracket \cdot \rrbracket$ der ursprünglichen Fläche S und den Sprüngen der neuen Grenzfläche I zu unterscheiden, wird folgende Bezeichnung für eine generische Funktion u eingeführt

$$u^{(0)}|_I^{\pm} = u^{(0),\pm}(t, x_s^{(0)}) = \lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{u}^{(0)} \quad \text{und} \quad \llbracket u^{(0)} \rrbracket = u^{(0)}|_I^+ - u^{(0)}|_I^- . \quad (7.162)$$

Betrachtet man die inneren Gleichungen (7.139), (7.141), (7.149) und die Matching-Bedingungen (7.145)–(7.148), (7.150) so lassen sich die Sprungklammern $\llbracket \cdot \rrbracket$ der Flächengleichungen (7.151)–(7.153) durch die Sprungklammern $\llbracket \cdot \rrbracket$ für I ersetzen. Weiterhin werden die Materialgleichungen (7.157) und (7.158) durch die Beziehungen (7.161) auf die Fläche I fortgesetzt.

Die hieraus resultieren Flächengleichungen für die Fläche I und die zugehörigen Volumengleichungen sind im nachfolgenden Abschnitt zusammengefasst. Auf die Kennzeichnung der führenden Ordnung mit $^{(0)}$ ist verzichtet worden.

7.6.2. Reduziertes Modell für Volumen und Fläche

Die nachfolgenden Volumen- und Flächengleichungen approximieren für $0 < \lambda_0 \ll 1$ die ursprünglichen Gleichungen (7.100)–(7.113).

Bei dieser Darstellung wurde bereits ausgenutzt, dass chemische Reaktionen die elektrische Ladung erhalten, Gleichung (2.18) und (2.66)₂.

Volumengleichungen für $V^\pm$.

$$\partial_t n_\alpha + \partial_x(n_\alpha v) + \partial_x J_\alpha = \sum_{a=1}^M \gamma_\alpha^a R^a \quad \text{für } \alpha \in \{1, \dots, N^\pm\} , \quad (7.163)$$

$$\partial_x \Sigma = 0 , \quad (7.164)$$

$$0 = n^F . \quad (7.165)$$

$$\mu_\alpha = \frac{\partial \rho \psi}{\partial n_\alpha} \quad \text{mit } \rho \psi = \rho \hat{\psi}(T, n_1, \dots, n_N) , \quad (7.166)$$

$$J_\alpha = -M_\alpha n_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_\alpha + z_\alpha \varphi - \frac{m_\alpha}{m_N} (\mu_N + z_N \varphi) \right) \right) \quad \alpha = 1, \dots, N^\pm - 1 , \quad (7.167)$$

$$R^i = -\frac{L_i}{T} \sum_{\alpha=1}^{N^\pm} \gamma_\alpha^i (\mu_\alpha + z_\alpha \varphi) , \quad (7.168)$$

$$\Sigma = \rho \hat{\psi} - \sum_{\alpha=1}^{N^\pm} n_\alpha (\mu_\alpha + z_\alpha \varphi) . \quad (7.169)$$

Flächengleichungen für I .

$$\partial_t n_\alpha + \frac{1}{\omega_0^2} \llbracket J_\alpha + n_\alpha (v - v) \rrbracket = \sum_{a=1}^{M_s} \gamma_\alpha^a R_s^a \quad \alpha = 1, \dots, N_S \quad (7.170)$$

$$\llbracket \Sigma \rrbracket = 0 \quad (7.171)$$

$$0 = n_s^F . \quad (7.172)$$

$$\mu_\alpha = \frac{\partial \rho \psi}{\partial n_\alpha} \quad \text{mit} \quad \rho \psi = \rho \hat{\psi}(T, n_1, \dots, n_N) , \quad (7.173)$$

$$R_s^a = R_s^a \left(\exp \left(- \frac{\beta A^a}{T} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_\alpha^a (\mu_\alpha + z_\alpha \varphi) \right) - \exp \left(\frac{(1-\beta) A^a}{T} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \gamma_\alpha^a (\mu_\alpha + z_\alpha \varphi) \right) \right) , \quad (7.174)$$

$$\begin{aligned} (J_\alpha + n_\alpha(v - v)) \Big|_I^\pm = \mp M_\alpha^\pm \frac{1}{T} \left((\mu_\alpha + z_\alpha \varphi - \frac{m_\alpha}{m_N} (\mu_N + z_N \varphi)) \Big|_I^\pm \right. \\ \left. - (\mu_\alpha + z_\alpha \varphi - \frac{m_\alpha}{m_N} (\mu_N + z_N \varphi)) \right) \\ \text{für } \alpha = 1, \dots, N_S - 1 , \end{aligned} \quad (7.175)$$

$$\lambda_s^\pm (\rho(v - v)) \Big|_I^\pm = \mp \left(\frac{1}{m_N T} (\mu_\alpha + z_\alpha \varphi - (\mu_\alpha + z_\alpha \varphi)) \right) \Big|_I^\pm . \quad (7.176)$$

7.6.3. Modell für die Randschicht

Das Verhalten der Felder n_α, v_α und φ in den Randschichten von S wird durch die reduzierten Gleichungen (7.163)–(7.176) nicht mehr aufgelöst, sondern wird durch die neuen Flächengleichungen (7.170)–(7.176) für I wiedergegeben. Das Verhalten der gesuchten Größen in den Randschichten wird durch die inneren Größen $\tilde{n}_\alpha, \tilde{v}_\alpha$ und $\tilde{\varphi}$ beschrieben. Sie werden durch die inneren Gleichungen (7.139)–(7.144) bestimmt,

$$\partial_z (\tilde{\rho}(\tilde{v} - v)) = 0 , \quad (7.177)$$

$$\partial_z \left(\tilde{\mu}_\alpha + z_\alpha \tilde{\varphi} - \frac{m_\alpha}{m_N} (\tilde{\mu}_N + z_N \tilde{\varphi}) \right) = 0 \quad \text{für } \alpha = 1, \dots, N , \quad (7.178)$$

$$\partial_z \tilde{\Sigma} = 0 , \quad (7.179)$$

$$-(1 + \chi) \partial_{zz} \tilde{\varphi} = \tilde{n}^F . \quad (7.180)$$

mit

$$\tilde{\mu}_\alpha = \frac{\partial \tilde{\rho} \tilde{\psi}}{\partial \tilde{n}_\alpha} \quad \text{mit} \quad \tilde{\rho} \tilde{\psi} = \tilde{\rho} \hat{\psi}(T, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_N) + \frac{1}{2} \chi |\partial_z \tilde{\varphi}|^2 , \quad (7.181)$$

$$\tilde{\Sigma} = \tilde{\rho} \hat{\psi} - \sum_{\alpha=1}^N \tilde{n}_\alpha \tilde{\mu}_\alpha + \frac{1}{2} (1 + \chi) (\partial_z \tilde{\varphi})^2 . \quad (7.182)$$

Die zugehörigen Randbedingungen sind durch die Stetigkeit des elektrischen Potentials und die Matching-Bedingungen gegeben,

$$\tilde{\varphi}|_{z=0}^\pm = \varphi , \quad \lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{\varphi} = \varphi|_I^\pm , \quad (7.183)$$

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{\mu} = \mu|_I^\pm , \quad \lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{\Sigma} = \Sigma|_I^\pm , \quad \lim_{z \rightarrow \pm\infty} \tilde{v} = v|_I^\pm . \quad (7.184)$$

7.6.4. Anmerkungen zum reduzierten Modell

Mithilfe der formalen Asymptotik konnte aus dem quasi-statisch isothermen Modell für den Fall $0 < \lambda_0 \ll 1$ ein reduziertes Modell hergeleitet werden. Es besteht aus reduzierten Volumengleichungen und neuen Flächengleichungen. Die resultierenden Gleichungen sind durch lokale Elektroneutralität im Volumen $n^F = 0$ und auf der Fläche $n_s^F = 0$ gekennzeichnet.

Insbesondere löst das reduzierte Modell die gesuchten Felder in den Randschichten nicht mehr räumlich und zeitlich auf, was durch neue Flächengleichungen berücksichtigt wird. Das Verhalten der Felder innerhalb der Randschichten wird durch das Randschicht-Modell beschrieben, Abschnitt 7.6.3. Dieses Randschicht-Modell ist dadurch charakterisiert, dass alle Gleichungen stationär sind und die Zeitabhängigkeit der Felder nur über die Randbedingungen einfließt.

Von zentraler Bedeutung für die Herleitung des reduzierten Modells sind die *elektrochemischen Potentiale*. Diese sind im Volumen und auf der Fläche definiert als

$$\mu_\alpha^e = \mu_\alpha + z_\alpha \varphi \quad \text{und} \quad \mu_{\alpha,s}^e = \mu_\alpha + z_\alpha \varphi_s . \quad (7.185)$$

Die elektrochemischen Potentiale μ_α^e besitzen im Limes $\lambda_0 \rightarrow 0$ die Eigenschaft, dass sie in der Randschicht konstant sind. Diese Eigenschaft ermöglicht erst die Formulierung des reduzierten Modells.

Es ist zu beachten, dass die Abhängigkeit der Reaktionsraten in (7.168) und (7.174) sowie des Spannungstensors in (7.169) vom elektrischen Potential φ/φ_s nur scheinbar vorhanden ist. Das elektrische Potential fällt aus diesen Gleichungen wegen der Erhaltung der elektrischen Ladung bei chemischen Reaktionen (2.18) bzw. (2.66)₂ und aufgrund von Elektroneutralität, (7.165), wieder heraus.

Neben der lokalen Elektroneutralität besitzt das reduzierte Modell im Volumen weitere günstige Eigenschaften. Der totale Spannungstensor Σ und die freie Energiedichte $\rho\psi$ sind nicht mehr abhängig von der elektrischen Feldstärke $E = -\partial_x \varphi$. In den Volumengleichungen tritt die elektrische Feldstärke E ausschließlich in den Materialgleichungen der Massenflüsse J_α , (7.167), auf.

Im quasi-statischen Modell wurde festgelegt, dass das elektrische Potential an der Grenzfläche S stetig ist, Gleichung (7.114). Diese Eigenschaft geht im reduzierten Modell verloren. Der Wert des Sprunges $\llbracket \varphi \rrbracket$ muss aus den Flächengleichungen für I bestimmt werden.

Abschließend werden noch die Bilanzgleichungen der elektrischen Ladung für Volumen und Fläche des reduzierten Modells angegeben werden. Im Volumen folgen aus den Beziehungen (7.117) und (7.118) für Ladungsdichte n^e und Stromdichte j^e die Beziehungen

$$n^e = n^F = 0 \quad \text{und} \quad j^e = J^e + n^e v = \sum_{\alpha=1}^N z_\alpha J_\alpha . \quad (7.186)$$

Hierdurch vereinfacht sich die Bilanzgleichung (7.116)₁ der elektrischen Ladung zu

$$\partial_x j^e = 0 . \quad (7.187)$$

Im reduzierten Modell ist folglich die elektrische Stromdichte j^e im Volumen konstant.

Die Darstellung (7.117)₂ der Flächenladungsdichte n_s^e impliziert im reduzierten Modell:

$$n_s^e = n_s^F = 0 . \quad (7.188)$$

Weiter folgt aus der Flächenbilanz (7.116)₂, dass im reduzierten Modell die elektrische Stromdichte j^e an der Fläche I stetig ist,

$$\llbracket j^e \rrbracket = 0 . \quad (7.189)$$

7.7. Butler-Volmer-Gleichung

Anfang des 20. Jahrhunderts stellte J. Tafel in seinen experimentellen Studien zur Wasserstoffbildung an Metallelektroden fest, dass zwischen der Potentialdifferenz U von Elektrode und Elektrolyt und der elektrischen Stromdichte j^e ein logarithmischer Zusammenhang existiert [71, 72],

$$\eta = a + b \ln(j^e) \quad \text{mit} \quad \eta = U - U_0 \quad (7.190)$$

Diese Gleichung ist als Tafel-Gleichung bekannt [12, 61]. Das Potential η wird als Überspannung bezeichnet. U ist die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt und U_0 die entsprechende Differenz für den stromlosen Zustand $j^e = 0$. Die Koeffizienten a und b sind abhängig vom verwendeten Elektrolyt und dem Elektrodenmaterial.

In den nachfolgenden Jahren leiteten J.A.V. Butler und M. Volmer mathematische Modelle zur Beschreibung des experimentellen Zusammenhangs zwischen Überspannung η und elektrischer Stromdichte j^e her [14, 15, 28, 29]. Ihre Modelle basieren auf einem kinetischen Ansatz, welcher folgende Beziehung liefert:

$$j^e = k_C \exp\left(\frac{e_0}{kT} \alpha_C \eta\right) - k_A \exp\left(-\frac{e_0}{kT} \alpha_A \eta\right) . \quad (7.191)$$

Die Koeffizienten k_A, k_C sind abhängig von den Massendichten des Elektrolyts und der Elektrode. Sie sind aber unabhängig von der Überspannung η . Die Größen α_A, α_C werden als Transferkoeffizienten bezeichnet und werden meist als konstant angenommen.

Die von Butler und Volmer gefundene Gleichung (7.191) ist in der Literatur als Butler-Volmer-Gleichung bekannt [61, 12, 50]. Für große Überspannungen η kann eine der beiden Exponentialfunktionen in der Butler-Volmer-Gleichung, abhängig vom Vorzeichen von η , vernachlässigt werden. In diesem Fall geht die Butler-Volmer-Gleichung (7.191) in die Tafel-Gleichungen (7.190) über.

Bei der Modellierung von modernen Lithium-Ionen-Batterien spielt die Butler-Volmer-Gleichung eine zentrale Rolle, da sie im wesentlichen die Strom-Spannungskennlinien der Batterie bestimmt. In der Literatur werden deshalb unterschiedliche Verallgemeinerungen der Butler-Volmer-Gleichung (7.191) beschrieben um die komplexen Vorgänge innerhalb einer Batterie adäquat wiederzugeben. Zum einem wird

versucht die Abhängigkeit der Koeffizienten k_A, k_C von den Massendichten geeignet zu modellieren und zum anderen wird die Definition des Überpotentials η variiert [44, 31, 67, 11]. Nur in wenigen Arbeiten wird sich mit einer thermodynamischen Rechtfertigung der Butler-Volmer-Gleichungen beschäftigt. A. Latz und L. Zausch zeigen in ihrer Arbeit [45], dass die Koeffizienten der Butler-Volmer-Gleichung durch den zweiten Hauptsatz eingeschränkt werden und nicht beliebig wählbar sind.

Einen weiteren Ansatz zur thermodynamischen Herleitung verfolgen J.M. Rubi und S. Kjelstrup in [67]. Sie leiten die Butler-Volmer-Gleichung innerhalb der mesoskopischen Thermodynamik her. Hierbei wird davon ausgegangen, dass alle Phänomene mit Volumengleichungen beschrieben werden können. Die Grenzflächenphänomene werden durch Singularitäten in den Materialkoeffizienten berücksichtigt. Werden die Volumengleichungen über die Singularitäten integriert, so erhält man ein System aus Volumen- und Flächengleichungen. Eine der neu auftretenden Flächengrößen identifizieren Rubi und Kjelstrup als die Überspannung η . Sie ist durch eine Integral über die Singularität gegeben.

Eine Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung innerhalb der Thermodynamik irreversibler Prozesse basierend auf Volumen- und Flächengleichungen existiert in der Literatur nicht. Ziel dieses Abschnittes ist deshalb die konsistente Herleitung und Verallgemeinerung der Butler-Volmer-Gleichung (7.191) aus den Gleichungen der Thermodynamik und Elektrodynamik, Kapitel 4 und 6.

Für die Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung müssen zwei zentrale Fragen beantwortet werden:

- Die Gleichungen der Thermodynamik und der Elektrodynamik stellen bereits ein vollständiges Gleichungssystem dar. Welche Gleichungen der Kapitel 4 und 6 implizieren die Butler-Volmer-Gleichung?
- In den Gleichungen der Thermodynamik und der Elektrodynamik, Kapitel 4 und 6, tritt das elektrostatische Potential φ niemals direkt auf, sondern nur als Gradient $\nabla\varphi$. Es existiert deshalb kein direkter Zusammenhang zwischen dem elektrischen Potential φ und der elektrischen Stromdichte $\mathbf{j}^e$. Wie ist dieser Zusammenhang also zu erklären?

Zur Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung müssen geeignete Modellannahmen formulieren werden. Diese Annahmen sind im nachfolgenden Abschnitt 7.7.1 zusammengefasst. Im Abschnitt 7.7.2 wird zunächst der Gleichgewichtsfall diskutiert, welcher die zentrale Idee für die Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung beinhaltet und zur Nernst-Gleichung führt. Die Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung folgt im Abschnitt 7.7.3. Im letzten Abschnitt 7.7.4 werden die Butler-Volmer-Gleichung und die hierfür notwendigen Modellannahmen diskutiert.

7.7.1. Modellannahmen zur Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung

Die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt wird mit S bezeichnet. Die Elektrode nimmt das Gebiet V^- und der Elektrolyt das Gebiet V^+ ein. Die Normale ν der Grenzfläche zeigt in das Gebiet V^+ .

Die Indexmenge der Komponenten der Mischung in V^+ bzw. V^- wird mit $\mathcal{M}^+$ bzw. $\mathcal{M}^-$ bezeichnet. Die Komponenten, welche ausschließlich auf der Grenzfläche existieren, sind in der Indexmenge $\mathcal{M}_S$ enthalten.

Um die Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung zu vereinfachen, werden Annahmen getroffen, die sich an Experimenten zum Nachweis der Butler-Volmer-Gleichung orientieren. Diese Experimente sind dadurch charakterisiert, dass (i) nur eine chemische Reaktion an der Elektrode stattfindet, (ii) die Prozesse stationär sind, (iii) die Temperatur konstant ist, (iv) die Prozesse homogen auf der Oberfläche der Elektrode ablaufen und (v) die Elektrode relativ groß ist. Ferner werden folgende Voraussetzungen für die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt vereinbart:

- A1 Zeitableitungen entfallen in den Gleichungen. Die Gleichungen sind stationär.
- A2 Die Grenzfläche ist eben und die tangentialen Flüsse sind Null.
- A3 Es findet nur eine chemische Reaktion auf der Grenzfläche statt, d.h. $M_S = 1$.
- A4 Keine Komponente kommt gleichzeitig in beiden Mischungen vor, d.h. $\mathcal{M}^+ \cap \mathcal{M}^- = \emptyset$. Alle Komponenten auf der Fläche existieren auch im Volumen, d.h. $\mathcal{M}_S = \emptyset$.
- A5 Die Voraussetzungen für die quasi-statische Approximation sind erfüllt, d.h. $\tau_0^2 \ll 1$ und $\beta_0^2 \ll 1$.
- A6 Die Voraussetzungen für einen isothermen Prozess sind erfüllt, d.h. $\kappa \gg 1$, $\kappa_s \gg 1$ und $\kappa_s^\pm \gg 1$.
- A7 Die Voraussetzungen für die Approximation der Randschichten sind erfüllt, siehe Abschnitt 7.6. Insbesondere gelte $0 < \lambda_0^2 \ll 1$.

Unter diesen Annahmen können die Gleichungen des reduzierten Modells, Abschnitt 7.6.2 Seite 117, verwendet werden. Es ist zu beachten, dass die Gleichungen in den nachfolgenden Abschnitten in ihrer dimensionsbehafteten Form verwendet werden.

7.7.2. Herleitung Nernst-Gleichung

Bevor der dynamische Fall diskutiert wird, soll das Gleichgewicht betrachtet werden. Im Gleichgewicht gilt für die Reaktionsrate $R = 0$. Die Materialgleichung (7.174) für die Reaktionsrate liefert die notwendige Beziehung für das chemische Gleichgewicht,

$$\sum_{\sigma=1}^{N_s} \gamma_{\sigma} (m_{\sigma} \mu_{\sigma}^0 + z_{\sigma} e_0 \varphi^0) = 0 . \quad (7.192)$$

Der Index 0 dient zur Kennzeichnung des Gleichgewichts. Beachte, die Gleichung (7.192) ist wegen des Erhalts der elektrischen Ladung, $\sum_{\sigma=1}^{N_s} \gamma_{\sigma} z_{\sigma} = 0$, unabhängig von φ_s^0 .

Wegen der Annahme A4 kann die Summe (7.192) eindeutig zerlegt werden in

$$\sum_{\sigma \in \mathcal{M}^-} \gamma_{\sigma} (m_{\sigma} \mu_{\sigma}^0 + z_{\sigma} e_0 \varphi_s^0) + \sum_{\sigma \in \mathcal{M}^+} \gamma_{\sigma} (m_{\sigma} \mu_{\sigma}^0 + z_{\sigma} e_0 \varphi_s^0) = 0 . \quad (7.193)$$

Im nächsten Schritt werden die elektrochemischen Potentiale $\mu_{\sigma} + \frac{z_{\sigma} e_0}{m_{\sigma}} \varphi_s$ der Flächen durch die elektrochemischen Potentiale $\mu_{\sigma} + \frac{z_{\sigma} e_0}{m_{\sigma}} \varphi$ des Volumens ersetzt. Hierfür werden die Materialgleichungen (7.175) und (7.176) genutzt. Im Gleichgewicht liefern diese Materialgleichungen die Stetigkeit der elektrochemischen Potentiale an der Grenzfläche I ,

$$\mu_{\alpha}^0 + \frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} \varphi_s^0 = \left(\mu_{\alpha}^0 + \frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} \varphi^0 \right) \Big|_I^{\pm} \quad \text{für } \alpha \in \mathcal{M}^{\pm} . \quad (7.194)$$

Setzt man diese Beziehungen in (7.193) ein, so folgt

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{M}^- \cup \mathcal{M}^+} \gamma_{\alpha} m_{\alpha} \mu_{\alpha}^0 \Big|_I^{\pm} = \left(\sum_{\alpha \in \mathcal{M}^-} \gamma_{\alpha} z_{\alpha} e_0 \right) (\varphi^0|_I^+ - \varphi^0|_I^-) . \quad (7.195)$$

Hierbei wurde der Erhalt der elektrischen Ladung in chemischen Reaktionen ausgenutzt, $\sum_{\alpha \in \mathcal{M}^-} \gamma_{\alpha} z_{\alpha} = - \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} \gamma_{\alpha} z_{\alpha}$.

Im Gegensatz zur Gleichgewichtsbeziehung (7.192) fallen die Potentiale $\varphi^0|_I^{\pm}$ nicht aus der Beziehung (7.195) heraus.

Die chemischen Potentiale des reduzierten Modells sind unabhängig von der elektrischen Feldstärke $\mathbf{E}$ und insbesondere vom elektrischen Potential φ , vergleiche hierzu Abschnitt 7.6.4. Die hier gefundene Beziehung (7.193) stellt somit eine Beziehung zwischen den Massendichten ρ_{α}^0 des Volumens und der Potentialdifferenz U_0 her,

$$U_0 = \varphi^0|_I^+ - \varphi^0|_I^- . \quad (7.196)$$

Die Potentialdifferenz U_0 zwischen Elektrolyt und Elektrode wird als Gleichgewichtspotential U_0 bezeichnet.

Die Beziehung (7.195) zwischen chemischen Potentialen μ_{α} und dem Gleichgewichtspotential U_0 wird als *Nernst-Gleichung* bezeichnet [61].

Im Abschnitt 8.5 wird an einer Metall-Elektrolyt-Grenzschicht gezeigt, wie die Nernst-Gleichung genutzt werden kann um das Potential U_0 als Funktion der Elektrolytkonzentration zu berechnen.

Der wesentliche Schritt für die Herleitung der Nernst-Gleichung ist die Fortsetzung der elektrochemischen Potentiale von der Fläche in das Volumen hinein. Dieser Schritt führt nur im reduzierten Modell zur Definition des Gleichgewichtspotentials U_0 und

somit zur Nernst-Gleichung. Zum Vergleich, im quasi-statischen Modell liefern die entsprechenden Materialgleichungen für die Fläche S die Beziehung

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{M}^- \cup \mathcal{M}^+} \gamma_\alpha m_\alpha \mu_\alpha^0 \Big|_S^\pm = 0 . \quad (7.197)$$

Diese Gleichung besitzt aber im Gegensatz zu (7.195) keine direkte Abhängigkeit vom elektrischen Potential φ .

7.7.3. Herleitung Butler-Volmer-Gleichung

Die Überlegungen die zur Nernst-Gleichung im Gleichgewicht führen, lassen sich auf das Nichtgleichgewicht übertragen. Hieraus resultiert die Butler-Volmer-Gleichung.

Zunächst wird die elektrische Stromdichte j^e im reduzierten Modell betrachtet. Sie ist dadurch charakterisiert, dass sie konstant im Volumen und stetig an der Grenzfläche I ist, Gleichungen (7.187) und (7.189),

$$\partial_x j^e = 0 \quad \text{in} \quad V^\pm \quad \text{und} \quad j^e|_I^+ = j^e|_I^- . \quad (7.198)$$

Die elektrische Stromdichte wird deshalb überall einheitlich mit j^e bezeichnet.

Die elektrische Stromdichte j^e wird im reduzierten Modell ausschließlich durch die Bewegung der freien Ladungsträger hervorgerufen, Gleichung (7.186),

$$j^e = \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} J_\alpha . \quad (7.199)$$

Die (stationären) Flächenmassenbilanzen (7.170) liefern die Darstellung

$$j^e = \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} J_{\nu, \alpha} \Big|_I^+ = \left(\sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} z_\alpha e_0 \gamma_\alpha \right) R_s . \quad (7.200)$$

Beachte, dass die Volumenbeiträge der Elektrodenseite entfallen, wegen der Annahme A4.

Einsetzen der Materialgleichung (7.174) für die Reaktionsrate R_s liefert

$$j^e = R_0 \left(\sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} z_\alpha e_0 \gamma_\alpha \right) \left(\exp \left(\frac{-\beta A_s}{kT_s} \sum_{\sigma=1}^{N_s} \gamma_\sigma (m_\sigma \mu_\sigma + z_\sigma e_0 \varphi) \right) - \exp \left(\frac{(1-\beta) A_s}{kT_s} \sum_{\sigma=1}^{N_s} \gamma_\sigma (m_\sigma \mu_\sigma + z_\sigma e_0 \varphi) \right) \right) \quad (7.201)$$

Analog zur Herleitung der Nernst-Gleichung werden die Materialgleichungen (7.175) und (7.176) genutzt um die elektrochemischen Potentiale der Fläche ins Volumen fortzusetzen. Zur Vereinfachung der Herleitung wird die spezielle Wahl $M_\alpha \rightarrow \infty$

und $\lambda_s^\pm = 0$ der phänomenologischen Koeffizienten in (7.175) und (7.176) betrachtet. Man erhält dann aus den Materialgleichungen (7.175) und (7.176) die Beziehungen

$$\mu_\alpha + \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \varphi = \left(\mu_\alpha + \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \varphi \right) \Big|_I^\pm \quad \text{für } \alpha \in \mathcal{M}^\pm. \quad (7.202)$$

Einsetzen in (7.174) liefert

$$\begin{aligned} j_s^e = & R_0 \left(\sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} z_\alpha e_0 \gamma_\alpha \right) \\ & \left[\exp \left(\frac{-\beta A}{kT_s} \left(\sum_{\sigma \in \mathcal{M}^-} \gamma_\sigma (m_\sigma \mu_\sigma + z_\sigma e_0 \varphi) \Big|_I^- + \sum_{\sigma \in \mathcal{M}^+} \gamma_\sigma (m_\sigma \mu_\sigma + z_\sigma e_0 \varphi) \Big|_I^+ \right) \right) \right. \\ & \left. - \exp \left(\frac{(1-\beta)A}{kT_s} \left(\sum_{\sigma \in \mathcal{M}^-} \gamma_\sigma (m_\sigma \mu_\sigma + z_\sigma e_0 \varphi) \Big|_I^- + \sum_{\sigma \in \mathcal{M}^+} \gamma_\sigma (m_\sigma \mu_\sigma + z_\sigma e_0 \varphi) \Big|_I^+ \right) \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.203)$$

Im letzten Schritt wird die Nernst-Gleichung (7.195) in (7.203) eingesetzt. Nach einer kurzen Umformung erhält man eine zur Butler-Volmer-Gleichung (7.191) entsprechende Beziehung

$$j_s^e = k_C \exp \left(- \frac{e_0 a_C}{kT_s} \eta \right) - k_A \exp \left(\frac{e_0 a_A}{kT_s} \eta \right) \quad (7.204)$$

mit den zugehörigen Koeffizienten

$$\eta = \varphi|_I^+ - \varphi|_I^- - (\varphi^0|_I^+ - \varphi^0|_I^-), \quad (7.205)$$

$$a_C = \beta A \sum_{\sigma \in \mathcal{M}^+} \gamma_\sigma z_\sigma, \quad (7.206)$$

$$a_A = (1-\beta) A \sum_{\sigma \in \mathcal{M}^+} \gamma_\sigma z_\sigma, \quad (7.207)$$

$$k_C = R_0 \left(\sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} z_\alpha e_0 \gamma_\alpha \right) \exp \left(\frac{-\beta A}{kT_s} \left(\sum_{\sigma \in \mathcal{M}^- \cup \mathcal{M}^+} \gamma_\sigma m_\sigma (\mu_\sigma|_I^\pm - \mu_\sigma^0|_I^\pm) \right) \right), \quad (7.208)$$

$$k_A = R_0 \left(\sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} z_\alpha e_0 \gamma_\alpha \right) \exp \left(\frac{(1-\beta)A}{kT_s} \left(\sum_{\sigma \in \mathcal{M}^- \cup \mathcal{M}^+} \gamma_\sigma m_\sigma (\mu_\sigma|_I^\pm - \mu_\sigma^0|_I^\pm) \right) \right). \quad (7.209)$$

Die Koeffizienten k_A und k_C besitzen die Eigenschaft, dass sie unabhängig vom elektrischen Potential φ sind und nur von den Massendichten $\rho_\alpha|_I$ abhängig sind. Das elektrische Potential φ fließt in die Butler-Volmer-Gleichung (7.204) nur über die Spannung η ein.

7.7.4. Anmerkungen zur Butler-Volmer-Gleichung

Die thermodynamische Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung basiert hier einerseits auf der speziellen Wahl der Materialgleichungen (7.174) für die chemische Reaktionsraten und der Materialgleichungen (7.175) für die Massenflüsse auf der Fläche I und andererseits auf der speziellen Struktur dieser Gleichungen im reduzierten Modell. Erst im reduzierten Modell gelingt es eine sinnvolle Definition der Überspannung η zu finden.

Die Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung basiert auf den Annahmen A1–A7, Seite 122. Hierbei ist die Forderung eines stationären Prozesses und die Einschränkung auf eine einzelne Flächenreaktion nicht notwendig. Beide Annahmen wurden gewählt, um die Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung zu vereinfachen. Die Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung für den mehrdimensionalen und nicht-isothermen Fall ist ebenfalls ohne Weiteres möglich.

Die Voraussetzungen des reduzierten Modells liefern Einschränkungen an die Gültigkeit der Butler-Volmer-Gleichung (7.204). Einen Zusammenhang zwischen elektrischer Stromdichte und Überspannung, wie er durch die Butler-Volmer-Gleichung (7.204) gegeben ist, ist unter anderem nicht zu erwarten, wenn

- das elektrochemische System mit hohen Frequenzen angeregt wird
oder/und
- große magnetische Flussdichten auftreten oder
oder/und
- die charakteristische Länge des Systems im Nanometerbereich liegt.

In diesen Fällen kann die Butler-Volmer-Gleichung nicht genutzt werden, sondern die Beschreibung des elektrochemischen Systems muss über das thermodynamische konsistente Modell erfolgen.

Die Herleitung der klassischen Butler-Volmer-Gleichung (7.191) erfolgt für elektrochemische Systeme mit Metallelektroden. In diesem einfachen Fall sind die Koeffizienten k_A und k_C proportional zu den Massendichten des Elektrolyts [14, 28, 61]. Im Allgemeinen ist die Abhängigkeit der Koeffizienten k_A und k_C von den Massendichten viel komplexer. In der hier hergeleiteten Butler-Volmer-Gleichung (7.204) wird diese Abhängigkeit von den Massendichten durch die chemischen Potentiale berücksichtigt. Im Abschnitt 8 wird die Butler-Volmer-Gleichung für eine Elektronentransferreaktion an einer Metall-Elektrolyt-Grenzfläche betrachtet.

Die Abhängigkeit der Koeffizienten k_A und k_C von den chemischen Potentialen zeigt aber auch, dass die einzelnen Prozesse wie Diffusion, elastische Deformation und chemische Reaktionen untereinander gekoppelt sind, denn alle zugehörigen Materialgleichungen hängen von den chemischen Potentialen ab.

Zudem zeigt die thermodynamisch konsistente Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung, dass die Koeffizienten k_A und k_C und die Transferkoeffizienten a_A und a_C nicht unabhängig voneinander sind. Alle Koeffizienten sind über den phänomenologischen

Koeffizienten A_s miteinander gekoppelt. Die Struktur der Koeffizienten k_A und k_C ist sehr ähnlich, sie hängen beide von der selben Kombination $\sum_{\sigma \in \mathcal{M}^\pm} \gamma_\sigma m_\sigma (\mu_\sigma|_I^\pm - \mu_\sigma^0|_I^\pm)$ ab. Wird als Symmetriekoeffizient $\beta = 1/2$ gewählt, dann sind die beiden Transferkoeffizienten a_A und a_C identisch.

Die hier beschriebene Herleitung zeigt, dass die Butler-Volmer-Gleichung keine weitere oder unabhängige Gleichung ist, sondern sie ist indirekter Bestandteil der Flächen- und Volumengleichungen des thermodynamischen Modells. Bei der Modellierung eines elektrochemischen Systems kann also auf eine konkrete Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung verzichtet werden. Die Butler-Volmer-Gleichung erweist sich aber als sehr nützlich bei der experimentellen Bestimmung des phänomenologischen Koeffizienten A_s , des Symmetriekoeffizienten β und der Reaktionsrate R_0 . Denn die Butler-Volmer-Gleichung stellt einen einfachen Zusammenhang her zwischen zwei gut messbaren Größen, nämlich zwischen der elektrischen Stromdichte j^e und dem Überpotential η . Im Abschnitt 8.5.2 wird für eine Elektronentransferreaktion gezeigt, wie die Bestimmung dieser Materialgrößen erfolgt.

7.8. Elektrische Ladung und Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht

Der elektrische Strom J , der durch die elektrochemische Doppelschicht fließt, wird von unterschiedlichen Phänomenen generiert [6]. Diese sind: 1. Veränderung der Ladungsdichten n^e und n^e in der Doppelschicht, 2. Oberflächenreaktionen und 3. Polarisierung. Die zugehörigen Teilströme werden als kapazitiver Strom J_C , Faraday-Strom J_F und Polarisationsstrom J_P bezeichnet.

Ziel dieses Abschnitts ist die Charakterisierung der Ströme J_C , J_F und J_P . Der kapazitive Strom J_C führt zur Definition der elektrischen Ladung Q und der Kapazität C der Doppelschicht.

Die nachfolgenden Betrachtungen beschränken sich wieder auf den eindimensionalen Fall. Hierdurch vereinfachen sich die Gleichungen und das reduzierte thermodynamische Modell ist anwendbar, Abschnitt 7.6.2. Weiterhin wird angenommen, dass die Komponenten der Elektrode und des Elektrolyts disjunkt sind, d.h. $\mathcal{M}^+ \cap \mathcal{M}^- = \emptyset$.

Wie bisher wird das Gebiet der Elektrode mit V^- und das Gebiet des Elektrolyts mit V^+ bezeichnet. Die Grenzfläche wird im thermodynamischen Modell mit S und im reduzierten Modell mit I bezeichnet.

Seien $A^+ \subset V^+$ und $A^- \subset V^-$ zwei zu S parallele Flächen. Der Abstand d von A^+ bzw. A^- zu S sei hinreichend groß, $d \gg \lambda_0 L_0$. Die Normalen der Flächen A^+ , A^- und S besitzen die selbe Orientierung. Das Volumina zwischen A^+, A^- und S werden mit $\tilde{V}^+$ bzw. $\tilde{V}^-$ bezeichnet. Die Abbildung 7.2 veranschaulicht die verwendeten Bezeichnungen. Es wird zunächst der elektrische Strom J betrachtet, der durch die

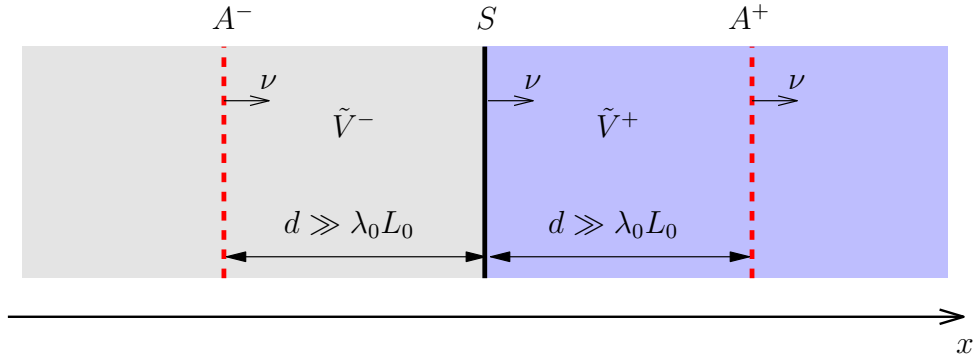


Abbildung 7.2.: Lage der Flächen A^+ und A^- zur Grenzfläche S .

Fläche A^+ in die Doppelschicht hineinfließt. Er ist gegeben durch

$$J = - \int_{A^+} (n^e(\mathbf{v} - \mathbf{v}_s) + \mathbf{J}^e) \cdot \boldsymbol{\nu} da . \quad (7.210)$$

Zur Identifizierung der Ströme J_C , J_F und J_P , aus denen sich der Gesamtstrom J zusammensetzt, wird die Darstellung (7.210) umgeformt. Hierfür werden die Massenbilanzen (4.6) und (4.13) genutzt. Man erhält nach kurzer Rechnung

$$\begin{aligned} J = & \frac{d}{dt} \left(\int_{\tilde{V}^+} n^F dx + \int_S \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} z_\alpha e_0 n_\alpha da \right) \\ & - \int_S \sum_{a=1}^{M_S} \left(\sum_{\beta \in \mathcal{M}^+} z_\beta e_0 \gamma_\beta^a \right) R_s^a da \\ & + \frac{d}{dt} \left(\int_{\tilde{V}^+} n^P dx \right) - \int_S (n^P(\mathbf{v} - \mathbf{v}_s) + \mathbf{J}^P)^+ \cdot \boldsymbol{\nu} da . \end{aligned} \quad (7.211)$$

Die Änderung des elektrischen Stroms J lässt sich also wie folgt zerlegen: Ein elektrischer Strom wird induziert durch i) Änderung der Ladung in der Randschicht $\tilde{V}^+$ und auf der Grenzfläche S , ii) durch Flächenreaktionen und iii) durch Polarisierung. Diese Aufteilung motiviert die folgenden Definitionen: Der kapazitive Strom ist definiert durch

$$J_C = \frac{d}{dt} \left(\int_{\tilde{V}^+} n^F dx + \int_S \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} z_\alpha e_0 n_\alpha da \right) , \quad (7.212)$$

der Faraday-Strom durch

$$J_F = - \int_S \sum_{a=1}^{M_S} \left(\sum_{\beta \in \mathcal{M}^+} z_\beta e_0 \gamma_\beta^a \right) R_s^a da \quad (7.213)$$

und der Polarisationsstrom hat die Darstellung

$$J_P = \frac{d}{dt} \left(\int_{\tilde{V}^+} n^P dx \right) - \int_S (n^P(\mathbf{v} - \mathbf{v}_s) + \mathbf{J}^P)^+ \cdot \boldsymbol{\nu} da . \quad (7.214)$$

Anmerkung zum reduzierten Modell. Das reduzierte Modell approximiert das thermodynamische Modell für $\lambda_0^2 \ll 1$. Die Ladungsdichten und die Stromdichten besitzen im reduzierten Modell folgende Eigenschaften:

E1 Es gilt Elektroneutralität im Volumen ohne Randschichten, also links von A^- und rechts von A^+ , und auf der Fläche,

$$n^P = n^F = 0 \quad \text{und} \quad n_s^P = n_s^F = 0 . \quad (7.215)$$

E2 Die (gesamte) elektrische Stromdichte j^e ist ausschließlich gegeben durch die Bewegung der freien Ladungsträger im Volumen,

$$j^e = \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} J_\alpha . \quad (7.216)$$

E3 Die Bilanzgleichungen der elektrischen Ladung sind gegeben durch

$$\partial_x j^e = 0 \quad \text{und} \quad \llbracket j^e \rrbracket = 0. \quad (7.217)$$

Die Eigenschaft E3 impliziert, dass der elektrische Strom J unabhängig von der Wahl der Fläche A^+ ist. Insbesondere ist J identisch mit dem Strom der durch die Grenzfläche I fließt. Weiter liefern die Eigenschaften E1 und E2, dass der Polarisationsstrom J_P im reduzierten Modell Null ist,

$$J_P = 0 . \quad (7.218)$$

Wendet man die formale Asymptotik auf die Darstellung des kapazitiven Stroms J_C an, so erhält man

$$J_C = \frac{d}{dt} \left(\int_S \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} z_\alpha e_0 n_\alpha^s da \right) . \quad (7.219)$$

7.8.1. Definition – elektrische Ladung der Doppelschicht

Die elektrische Ladung Q der Doppelschicht wird durch den kapazitiven Strom J_C definiert. Zwischen dem Strom J_C und der elektrischen Ladung Q gilt die Beziehung

$$J_C = \frac{dQ}{dt} . \quad (7.220)$$

Die Darstellung (7.212) für J_C liefert dann

$$Q = \left(\int_{\tilde{V}^+} n^F dx + \int_S \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} z_\alpha e_0 n_\alpha^s da \right) . \quad (7.221)$$

Alternative Darstellung der elektrischen Ladung im reduzierten Modell. Die elektrische Ladung Q ist in (7.221) als Funktion der Teilchendichten des Elektrolyts dargestellt worden. Es ist möglich die Ladung Q als Funktion der Teilchendichten der Elektrode auszudrücken. Hierzu nimmt man an, dass eine Fläche A^- im Volumen V^- existiert, welche einen hinreichend großen Abstand d , d.h. $d \gg \lambda_0 L_0$ zu S besitzt, siehe Abbildung 7.2.

Mithilfe der Maxwell-Gleichungen wird die Darstellung (7.221) für Q umgeformt in

$$Q = - \left(\int_{\tilde{V}^-} n^F da - \int_S \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^-} z_\alpha e_0 n_\alpha da \right) - \int_{A^-} (D + P) \nu da + \int_{A^+} (D + P) \nu da \quad (7.222)$$

Im reduzierten Modell entfallen die Integrale über A^+ , A^- und $\tilde{V}^-$, und man erhält folgende Darstellung der elektrischen Ladung im reduzierten Modell

$$Q = - \int_S \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^-} z_\alpha e_0 n_\alpha da . \quad (7.223)$$

7.8.2. Definition – Kapazität der Doppelschicht

Die Kapazität C der Doppelschicht ist definiert als

$$C = \frac{dQ}{dU} . \quad (7.224)$$

Die Größe U ist die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt [61, Seite 183].

Um eine wohldefinierte Definition der Kapazität zu erhalten, muss zunächst eine Definition der Potentialdifferenz U gefunden werden. Im thermodynamischen Modell ist das elektrische Potential φ im Elektrolyten und in der Elektrode ortsabhängig und stetig an der Grenzfläche S . Es existieren deshalb im thermodynamischen Modell keine charakteristischen Potentiale im Elektrolyt und in der Elektrode, die zur Definition der Potentialdifferenz U herangezogen werden könnten. Erst im reduzierten thermodynamischen Modell, wo das elektrische Potential φ nicht mehr stetig an der Grenzfläche I ist, kann eine Potentialdifferenz U definiert werden:

$$U = \varphi|_I^- - \varphi|_I^+ . \quad (7.225)$$

Die Ableitung in (7.224) kann erst gebildet werden, nachdem Q aus (7.221) über ein Randwertproblem für I als Funktion von U bestimmt werden.

7.9. Lippmann-Gleichung

Finden auf der Grenzfläche keine chemischen Reaktionen statt, d.h. $M_S = 0$, und befindet sich das elektrochemische System im Gleichgewicht, dann existiert zwischen

der Flächenladung der Elektrode und der Oberflächenspannung σ folgender Zusammenhang:

$$\frac{d\sigma}{dU} = - \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^-} z_{\alpha} e_0 n_{\alpha} . \quad (7.226)$$

Diese Gleichung wird als *Lippmann-Gleichung* bezeichnet [61, Seite 182],[12, Seite 858],[32]. Sie beschreibt insbesondere, wie sich die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz U verändern muss.

Die Lippmann-Gleichung verlangt eine wohldefinierte Potentialdifferenz U zwischen Elektrode und Elektrolyt, deshalb kann die Herleitung der Lippmann-Gleichung innerhalb der hier vorgestellten Theorie nur im reduzierten Modell gelingen. Zur Herleitung wird zunächst die Materialgleichung (5.103) für die Oberflächenspannung betrachtet:

$$\sigma = \rho\psi - \sum_{\alpha=1}^{N_S} \rho_{\alpha} \left(\mu_{\alpha} + \frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} \varphi \right) \quad \text{mit } \rho\psi = \rho\psi(T, \rho_1, \dots, \rho_{N_S}) \quad (7.227)$$

Es sei wieder daran erinnert, dass das Potential φ aus dieser Darstellung, wegen der Elektroneutralitätsbedingung $n_s^F = 0$, herausfällt. Wie bereits bei der Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung, ist auch hier das Ziel, die elektrochemischen Potentiale der Fläche durch die elektrochemischen Potentiale des Volumens zu ersetzen. Hierfür liefern die Materialgleichungen (7.175) und (7.176) des reduzierten thermodynamischen Modells im Gleichgewicht die Beziehungen:

$$\mu_{\alpha} + \frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} \varphi = \mu_{\alpha}|_I^{\pm} + \frac{z_{\alpha} e_0}{m_{\alpha}} \varphi|_I^{\pm} \quad \text{für } \alpha \in \mathcal{M}^{\pm} . \quad (7.228)$$

Setzt man diese Beziehungen in (7.227) ein und nutzt die Elektroneutralität $n_s^F = 0$ aus, so erhält man

$$\sigma = \rho\psi - \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^{\pm}} \rho_{\alpha} \mu_{\alpha}|_I^{\pm} - \left(\sum_{\alpha \in \mathcal{M}^-} n_{\alpha} z_{\alpha} e_0 \right) U \quad \text{mit } U = \varphi|_I^{-} - \varphi|_I^{+} . \quad (7.229)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die chemischen Potentiale μ_{α} im reduzierten Modell nur von der Temperatur T und den Massendichten ρ_{α} abhängig sind, siehe Abschnitt 7.6.4. Im reduzierten Modell sind im Gleichgewicht die Temperatur T und die Massendichten ρ_{α} konstant im Volumen. Insbesondere sind deren Werte unabhängig vom elektrischen Potential φ . Im Gegensatz hierzu sind die Massendichten ρ_{α} der Flächen abhängig von der Potentialdifferenz U .

Differenziert man nun die Gleichung (7.229) nach U , so erhält man nach kurzer Rechnung die Lippmann-Gleichung (7.226), wobei man die Beziehungen (7.228) und die Elektroneutralität $n_s^F = 0$ verwenden muss.

7.9.1. Anmerkungen zur Beziehung zwischen Kapazität und Lippmann-Gleichung

Differenziert man die Lippmann-Gleichung (7.226) nach U , so folgt aus der Darstellung (7.223) nach kurzer Rechnung eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung σ und der Kapazität C ,

$$\frac{d^2\sigma}{dU^2} = C . \quad (7.230)$$

In der Elektrochemie wird diese Beziehung genutzt um die Kapazität einer Quecksilberelektrode zu bestimmen [32]. Hierzu muss die Oberflächenspannung σ als Funktion der Potentialdifferenz vermessen werden. Die Bestimmung der Oberflächenspannung σ geschieht indirekt über die Flächenimpulsbilanz (7.73). Sie lautet in der quasi-statischen Version und für gekrümmte Flächen

$$2\sigma k_M = \llbracket p \rrbracket . \quad (7.231)$$

Der Druck p^+ im Elektrolyt, der Druck p^- in der Elektrode und die mittlere Krümmung k_M werden experimentell bestimmt.

8. Modellierung von Elektrolyten und Metallelektroden

Die bisher verwendeten allgemeinen Materialgleichungen für die freien Energien

$$\rho\psi = \rho\psi(T, \rho_1, \dots, \rho_N, \mathbf{F}^{\text{uni}}, \mathbf{P}, \mathbf{M}) \quad \text{und} \quad \rho\psi = \rho\psi(T, \rho_1, \dots, \rho_N, \boldsymbol{\tau}_{\Delta}^{\text{uni}}) \quad (8.1)$$

lassen die Beschreibung einer großen Klasse von Materialien zu. Erst durch die konkrete Wahl einer freien Energiedichte, wird aus dem thermodynamisch konsistenten Modell ein Modell zur Beschreibung eines Flüssigelektrolyten oder einer Metallelektrode.

Die Modellierung in dieser Arbeit beschränkt sich auf die freien Energiedichten des Volumens für Elektrolyt und Elektrode. Auf eine Modellierung der freien Energiedichte $\rho\psi$ der Elektrolyt-Metall-Grenzfläche wird verzichtet, da deren explizite Gestalt für die nachfolgenden Betrachtungen nicht notwendig ist.

Um die Resultate des letzten Kapitels verwenden zu können, gelten auch hier die Modellannahmen des Abschnittes 7.1. Insbesondere wird verlangt, dass die freie Energiedichte $\rho\psi$ nicht von der Magnetisierung $\mathbf{M}$ und nicht vom Deformationsgradienten $\mathbf{F}^{\text{uni}}$ abhängig ist. Hierdurch wird Magnetisierung ausgeschlossen, und es werden ausschließlich Volumenänderungen berücksichtigt.

Eine weitere Einschränkung, die hier getroffen wird, betrifft die Viskosität. Es wird verlangt, dass für die phänomenologischen Koeffizienten λ und η in der Materialgleichung (6.10) des Spannungstensors $\mathbf{t}$ gilt:

$$\lambda = 0 \quad \text{und} \quad \eta = 0 . \quad (8.2)$$

Zur Modellierung der freien Energiedichte $\rho\psi$ des Elektrolyten und der Elektrode wird ein neuer Variablensatz $(T, \rho, y_1, \dots, y_{N-1}, \mathbf{P})$ eingeführt. Die Molenbrüche y_α sind definiert durch

$$y_\alpha = \frac{n_\alpha}{n} \quad \text{für } \alpha = 1, \dots, N \quad \text{mit} \quad n = \sum_{\beta=1}^N n_\beta . \quad (8.3)$$

Hier ist n die Gesamtteilchendichte. Die Molenbrüche y_α erfüllen die Nebenbedingung

$$\sum_{\alpha=1}^N y_\alpha = 1 . \quad (8.4)$$

Mithilfe der Molenbrüche erhält man eine alternative Darstellung der freien Energiedichte:

$$\rho\psi = \rho\psi(T, \rho_1, \dots, \rho_N, \mathbf{P}) = \rho\check{\psi}(T, \rho, y_1, \dots, y_{N-1}, \mathbf{P}) . \quad (8.5)$$

Der neue Variablensatz $(T, \rho, y_1, \dots, y_{N-1}, \mathbf{P})$ besitzt die günstige Eigenschaft, dass die innere Energiedichte, die Entropiedichte, der Druck und die Materialgleichung für die Polarisierung eine besonders einfache Darstellung besitzen, nämlich

$$\begin{aligned} \rho u &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho\check{\psi}}{T} \right) , & \rho\eta &= -\frac{\partial \rho\check{\psi}}{\partial T} , \\ p &= \rho^2 \frac{\partial \rho\check{\psi}}{\partial \rho} + \frac{2}{3} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{P} , & \boldsymbol{\varepsilon} &= \frac{\partial \rho\check{\psi}}{\partial \mathbf{P}} . \end{aligned} \quad (8.6)$$

Diese Darstellungen werden im Folgenden zur Berechnung der freien Energiedichte benutzt. Hierzu werden Materialgleichungen für die innere Energiedichte, den Druck, die Entropiedichte und die Polarisierung vorgegeben, welche aus Experimenten oder intuitiven Vorstellungen gewonnen werden. In einem zweiten Schritt folgt dann die freie Energiedichte durch Integration der Gleichungen (8.6).

8.1. Freie Energiedichte – Elektrolyt

Der Elektrolyt bestehe aus N freibeweglichen Komponenten. Insbesondere setzt sich der Elektrolyt aus negativ geladenen Anionen (A), positiv geladenen Kationen (C) und einem Lösungsmittel (S) zusammen. Weiterhin können im Elektrolyt weitere Komponenten vorkommen, beispielsweise ein nicht dissoziiertes Salz (E).

Die freie Energiedichte $\rho\psi$ eines Elektrolyten setzt sich additiv aus fünf Anteilen zusammen:

$$\rho\psi = \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \psi_{\alpha}^R + \rho\psi^E + \rho\psi^T + \rho\psi^M + \rho\psi^P . \quad (8.7)$$

Der Index R bezeichnet die Referenzwerte der einzelnen Komponenten der Mischung. Die anderen Beiträge der freien Energiedichte resultieren aus: Elastizität (E), Temperatur (T), Mischungsentropie (M) und Polarisierung (P). Das Ergebnis der nachfolgenden Materialtheorie lautet:

$$\rho\psi^P = \frac{1}{2\chi\epsilon_0} |\mathbf{P}|^2 , \quad (8.8)$$

$$\rho\psi^E = (K_E - p_R)(1 - nH) + K_E nH \ln(nH) , \quad (8.9)$$

$$\rho\psi^M = kT \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} \ln(y_{\alpha}) , \quad (8.10)$$

$$\rho\psi^T = \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} c_{\alpha} \left((T - T_R) - T \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) \right) . \quad (8.11)$$

Hier sind $\chi = \hat{\chi}(T, y_1, \dots, y_N)$ die elektrische Suszeptibilität, $K_E = \hat{K}_E(T, y_1, \dots, y_N)$ der Kompressionsmodul des Elektrolyten, p_R ein Referenzdruck, $c_\alpha = \hat{c}_\alpha(y_1, \dots, y_N)$ die spezifische Wärmekapazität bei konstanten Volumen der Komponente A_α und $H = \hat{H}(T, y_1, \dots, y_N)$ das spezifische Volumen des Elektrolyten beim Druck p_R .

Die freie Energiedichte (8.7) setzt sich somit aus einem materiellen Anteil, $\rho\hat{\psi} = \rho\psi^M + \rho\psi^E + \rho\psi^T$, und einen elektromagnetischen Anteil, $\rho\psi^P$, zusammen,

$$\rho\psi = \rho\hat{\psi}(T, \rho_1, \dots, \rho_N) + \frac{1}{2\chi\varepsilon_0}|\mathbf{P}|^2. \quad (8.12)$$

Polarisation. Im ersten Schritt wird der Polarisationsanteil $\rho\psi^P$ bestimmt. Mikroskopische Ansätze liefern für den Polarisationsvektor $\mathbf{P}$ [8, Abschnitt 2.2] den Ansatz:

$$\mathbf{P} = \chi\varepsilon_0\boldsymbol{\mathcal{E}}. \quad (8.13)$$

Der Polarisationsvektor $\mathbf{P}$ ist nach diesem Ansatz proportional zur elektrischen Intensität $\boldsymbol{\mathcal{E}}$. Die elektrische Suszeptibilität χ sei eine Funktion der Temperatur und der Molenbrüche, d.h. $\chi = \hat{\chi}(T, y_1, \dots, y_N)$. Nutzt man die Materialgleichung (8.6)₄ so erhält man für die freie Energiedichte

$$\rho\check{\psi} = \frac{1}{2\chi\varepsilon_0}|\mathbf{P}|^2 + C_P(T, \rho, y_1, \dots, y_{N-1}). \quad (8.14)$$

C_P ist eine von $\mathbf{P}$ unabhängige Funktion. Der Beitrag der Polarisation zur freien Energiedichte wird identifiziert mit

$$\rho\psi^P = \frac{1}{2\chi\varepsilon_0}|\mathbf{P}|^2. \quad (8.15)$$

Weiterhin folgt aus der Darstellung (8.14) der freien Energiedichte $\rho\psi$, dass die restlichen freien Energiebeiträge durch C_P gegeben sind, denn es gilt

$$C_P(T, \rho, y_1, \dots, y_{N-1}) = \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \psi_\alpha^R + \rho\psi^M + \rho\psi^T + \rho\psi^E. \quad (8.16)$$

Elastische Volumenänderung. Im zweiten Schritt wird der mechanische Anteil $\rho\psi^E$ hergeleitet. Die Materialgleichung (8.6)₃ für den Druck p lässt sich wegen (8.14) zerlegen in einen elastischen Anteil und einen elektromagnetischen Anteil:

$$p = \rho^2 \frac{\partial(C_P)}{\partial \rho} + \frac{2}{3}\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{P}. \quad (8.17)$$

Der elastische Anteil $p_E = \rho^2 \frac{\partial(C_P)}{\partial \rho}$ des Drucks p ist unabhängig von $\mathbf{P}$. Es wird gefordert, dass dieser einem einfachen linearen elastischen Gesetz genügt:

$$p_E = \rho^2 \frac{\partial(C_P)}{\partial \rho} = p_R + K_E \left(\frac{V^R}{V} - 1 \right). \quad (8.18)$$

Hier ist V das aktuelle Volumen der Mischung und V^R ist das Volumen der Mischung beim Druck p_R . K_E ist der Kompressionsmodul des Elektrolyten. Er ist von den Molenbrüchen und der Temperatur abhängig, d.h. $K_E = K_E(T, y_1, \dots, y_N)$.

Das Volumen V^R des Elektrolyten beim Druck p_R ist abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung des Elektrolyten, d.h. V^R ist eine Funktion der Temperatur T und der Teilchenzahlen $\mathcal{N}_\alpha$,

$$V^R = H(T, \mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_N) . \quad (8.19)$$

Das Volumen V^R ist eine homogene Funktion ersten Grades in den Teilchenzahlen, d.h. $\lambda H(T, \mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_N) = H(T, \lambda \mathcal{N}_1, \dots, \lambda \mathcal{N}_N)$ für $\lambda \in \mathbb{R}$. Nutzt man diese Eigenschaft, so kann das Volumen V^R als Funktion der Molenbrüche $y_\alpha = \mathcal{N}_\alpha / \mathcal{N}$ und der Gesamtteilchendichte $\mathcal{N} = \sum_{\alpha=1}^N \mathcal{N}_\alpha$ geschrieben werden,

$$V^R = \mathcal{N} H(T, y_1, \dots, y_N) . \quad (8.20)$$

Setzt man diese Beziehung in (8.18) ein, so erhält man

$$\rho^2 \frac{\partial(C_P)}{\partial \rho} = p_R + K_E (nH - 1) . \quad (8.21)$$

Die Integration dieser Gleichung liefert eine neue unbekannte Funktion C_E , die von der Massendichte ρ unabhängig ist:

$$\sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \psi_\alpha^R + \rho \psi^M + \rho \psi^T + \rho \psi^E = (K_E - p_R)(1 - nH) + K_E nH \ln(nH) + \rho C_E(T, y_1, \dots, y_N) . \quad (8.22)$$

Die Funktion C_E wurde so bestimmt, dass für $V = V^R$ der elastische Beitrag $(K_E - p_R)(1 - nH) + K_E nH \ln(nH)$ verschwindet. Die Volumenänderung der Mischung wird durch den elastischen Beitrag $\rho \psi^E$ modelliert. Es gilt also

$$\rho \psi^E = (K_E - p_R)(1 - nH) + K_E nH \ln(nH) . \quad (8.23)$$

Dann folgt aus (8.22)

$$\sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \psi_\alpha^R + \rho \psi^T + \rho \psi^M = \rho C_E(T, y_1, \dots, y_N) . \quad (8.24)$$

D.h. der Ansatz (8.18) impliziert, dass die restlichen Energiebeiträge lineare Funktionen in ρ sind.

Die Bedeutung der Funktion H ergibt sich aus der Gleichung (8.20). Stellt man die Gleichung nach H um, so erkennt man, dass die Funktion H das mittlere spezifische Volumen der Teilchen beim Druck p_R ist. Zudem liefert die Homogenität der Funktion H eine weitere interessante Eigenschaft: $H = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial H}{\partial y_\alpha} y_\alpha$. Einsetzen dieser Beziehung in (8.20) liefert dann

$$V^R = \frac{\partial H}{\partial y_1} \mathcal{N}_1 + \frac{\partial H}{\partial y_2} \mathcal{N}_2 + \dots + \frac{\partial H}{\partial y_N} \mathcal{N}_N . \quad (8.25)$$

Die Bruch $\frac{\partial H}{\partial y_\alpha}$ ist demnach das spezifische Volumina v_α der Komponente A_α beim Druck p^R ,

$$v_\alpha = \frac{\partial H}{\partial y_\alpha} . \quad (8.26)$$

Mischungsentropie. Im nächsten Schritt wird der Beitrag $\rho\psi^M$ der Mischungsentropie bestimmt. In einer flüssigen Mischung aus N Komponenten mit den Teilchenzahlen $\mathcal{N}_\alpha$ wird der Entropie-Beitrag S^{mix} durch das Boltzmann-Gesetz

$$S^{\text{mix}} = k \ln(W) \quad (8.27)$$

bestimmt. k ist hier die Boltzmann-Konstante. W ist die Anzahl möglicher Konfigurationen der $\mathcal{N}$ Teilchen der Mischung, wobei die Teilchen einer Komponente nicht unterscheidbar sind. Man erhält

$$W = \frac{\mathcal{N}!}{\mathcal{N}_1! \mathcal{N}_2! \cdots \mathcal{N}_N!} . \quad (8.28)$$

Einsetzen dieser Beziehung in (8.28) und Verwendung der Stirling-Formel liefert für die Mischungsentropie

$$S^{\text{mix}} = -k \sum_{\alpha=1}^N \mathcal{N}_\alpha \ln \left(\frac{\mathcal{N}_\alpha}{\mathcal{N}} \right) . \quad (8.29)$$

Teilt man die Mischungsentropie durch das Volumen V der Mischung, so erhält man die zugehörige Entropiedichte

$$\rho\eta^M = -k \sum_{\alpha=1}^N n_\alpha \ln(y_\alpha) . \quad (8.30)$$

Hierfür wurden bereits die Teilchenzahlen $\mathcal{N}_\alpha$ durch die Teilchendichten $n_\alpha = \mathcal{N}_\alpha/V$ ersetzt.

Der zugehörige freie Energieanteil $\rho\psi^M$ wird durch die Beziehung (8.6)₂ bestimmt. Man erhält

$$\rho\psi^M = kT \sum_{\alpha=1}^N n_\alpha \ln(y_\alpha) . \quad (8.31)$$

Die Konstante, die bei der Integration von (8.6)₂ auftritt, ist Null gesetzt worden.

Thermische Energie. Aus der Darstellung (8.6)₁ der inneren Energiedichte ρu geht hervor, dass die Polarisierung und die elastische Volumenänderungen durch ihre Energiebeiträge $\rho\psi^P$ und $\rho\psi^E$ zur inneren Energiedichte ρu beitragen. Hingegen erzeugt der Beitrag $\rho\psi^M$ der Mischungsentropie keinen Beitrag zu ρu , da $\rho\psi^M$ linear und homogen in T ist.

Aufgrund der thermischen Energie der Atome/Moleküle ist noch ein weiterer Beitrag zur inneren Energiedichte durch Temperaturänderungen zu erwarten. Dieser wird

durch den freien Energiebeitrag $\rho\psi^T$ berücksichtigt. Es wird ein zum idealen Gas entsprechender linearer Ansatz gewählt:

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho\psi^T}{T} \right) = \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} c_{\alpha} (T - T_R) \quad \text{mit} \quad c_{\alpha} = c_{\alpha}(y_1, \dots, y_N) . \quad (8.32)$$

c_{α} ist die spezifische Wärmekapazität der Komponente A_{α} beim Volumen V_R . Integrieren der Gleichung liefert

$$\rho\psi^T = \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} c_{\alpha} \left((T - T_R) - T \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) \right) . \quad (8.33)$$

Die Integrationskonstante ist so bestimmt worden, dass die freie Energiedichte $\rho\psi^T$ verschwindet für $T = T_R$.

8.2. Freie Energiedichte – Metallelektrode

Die Metallelektrode besteht aus zwei Komponenten: Positiv geladenen Metallionen (M) und negativ geladenen Leitungselektronen (e).

Die Konstruktion der freien Energiedichte $\rho\psi$ für die Metallelektrode basiert, analog zum Elektrolyten, auf den Beziehungen (8.6) zwischen der freien Energiedichte und den Materialgleichungen.

Es wird vorausgesetzt, dass die freie Energiedichte des Metalls sich additiv zerlegen lässt in einen Beitrag der Metallionen $\rho_M \psi_M$ und einen Elektronenanteil $\rho_e \psi_e$:

$$\rho\psi(T, \rho_e, \rho_M) = \rho_e \psi_e(T, \rho_e) + \rho_M \psi_M(T, \rho_M) . \quad (8.34)$$

Bei diesem Ansatz ist bereits vorausgesetzt worden, dass die Polarisation und Magnetisierung des Metalls vernachlässigbar ist.

Der Beitrag der freien Leitungselektronen basiert auf dem Sommerfeld-Modell [70]. Er ist gegeben durch

$$\rho_e \psi_e = \frac{3}{5} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m_e} n_e^{\frac{5}{3}} (1 - F(T, n_e)) \quad (8.35)$$

Hier sind m_e die Molekularmasse der Elektronen, n_e die Teilchendichte der Elektronen und h die Planck-Konstante. Die Funktion F ist gegeben durch

$$F = \frac{5}{12} \frac{(2\pi m_e k T)^2}{h^2} \left(\frac{3n_e}{8\pi} \right)^{-\frac{4}{3}} \quad (8.36)$$

Bei Raumtemperatur ist der Beitrag F klein gegenüber 1 und wird deshalb bei den weiteren Untersuchungen vernachlässigt [70]. Durch diese Vereinfachung ist die freie Energiedichte $\rho_e \psi_e$ unabhängig von der Temperatur T .

Der Energiebeitrag der Metallionen basiert auf dem elastischen Gesetz

$$\rho_M^2 \frac{\partial \psi_M}{\partial \rho_M} = p_R + K_M (n_M H_M - 1) \quad (8.37)$$

und einem einfachen linearen Ansatz für die innere Energiedichte

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho_M \psi_M}{T} \right) = \rho_M c_M (T - T_R) . \quad (8.38)$$

Hier sind $K_M = \hat{K}_M(T)$ der Kompressionsmodul des Metalls, p_R ein Referenzdruck, n_M die Metallionendichte, $H_M = \hat{H}_M(T)$ das spezifische Volumen der Metallionen beim Druck p_R und c_M die spezifische Wärmekapazität der Metallionen bei konstanten Volumina.

Integrieren der Gleichungen (8.37) und (8.38) liefert dann die freie Energiedichte der Metallionen

$$\begin{aligned} \rho_M \psi_M = \rho_M \psi_M^R + (K_M - p_R) (1 - n_M H_M) + K_M n_M H_M \ln (n_M H_M) \\ + \rho_M c_M \left((T - T_R) - T \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) \right) . \end{aligned} \quad (8.39)$$

8.3. Eigenschaften des Elektrolyt-Modells

Das thermodynamische Modell liefert zusammen mit der freien Energiedichte für den Elektrolyten (8.7) ein vollständiges partielles Differentialgleichungssystem. Im Nachfolgenden werden einige Eigenschaften dieses Systems beschrieben und einfache Beispiele betrachtet.

Zur Vereinfachung werden folgende Annahmen getroffen: Der Kompressionsmodul K_E , die spezifische Wärmekapazitäten c_α und die elektrische Suszeptibilität χ seien Konstanten. Die spezifischen Volumina $v_\alpha = \frac{\partial H}{\partial y_\alpha}$ seien konstant, so dass das spezifische Volumen H des Elektrolyten eine lineare Funktion in den Molenbrüchen ist,

$$H = \sum_{\alpha=1}^N v_\alpha y_\alpha . \quad (8.40)$$

Es ist zu beachten, dass die spezifischen Volumina v_α auch unabhängig von der Temperatur sein sollen und somit thermische Ausdehnung des Elektrolyten nicht beachtet wird. Die N -te Komponente der Mischung sei das neutrale Lösungsmittel, so dass gilt

$$z_N = 0 . \quad (8.41)$$

Zunächst werden die Materialgleichungen für die chemischen Potentiale und den Druck angegeben. Hieraus ergibt sich eine wichtige Beobachtung, die von zentraler Bedeutung bei der Beschreibung von Elektrolyten ist: Die Massenflüsse und der Spannungstensor sind über den Druck miteinander gekoppelt. Diese Kopplung besitzt einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten der zu bestimmenden thermodynamischen Felder.

8.3.1. Chemische Potentiale und Druck

Die chemischen Potentiale sind definiert als $\mu_\alpha = \partial \rho \psi / \partial \rho_\alpha$, wobei die freie Energiedichte für diese Definition als Funktion der Variablen $(T, \rho_1, \dots, \rho_N, \boldsymbol{\mathcal{E}})$ gegeben ist. Beachtet man dies, so erhält man aus (8.7)

$$\mu_\alpha = \psi_\alpha^R + c_\alpha \left((T - T_R) - T \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) \right) + \frac{v_\alpha}{m_\alpha} \left(p_R + K_E \ln(nH) \right) + \frac{kT}{m_\alpha} \ln(y_\alpha) . \quad (8.42)$$

Insbesondere sind die chemischen Potential unabhängig von den elektromagnetischen Feldern, dies ist zurückzuführen auf die spezielle Struktur (8.12) der freien Energiedichte $\rho \psi$ und der Annahme $\chi = \text{const.}$.

Der Druck p setzt sich aus einem elastischen Anteil p_E und einen elektromagnetischen Anteil $\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \boldsymbol{P}$ zusammen,

$$p = p_E + \frac{1}{6} \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \boldsymbol{P} \quad \text{mit} \quad p_E = p_R + K_E(nH - 1) . \quad (8.43)$$

Der elastische Druck p_E erfüllt insbesondere die Gibbs-Duhem-Gleichung

$$p_E = -\rho \hat{\psi} + \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \mu_\alpha . \quad (8.44)$$

Hier ist $\rho \hat{\psi} = \rho \hat{\psi}(T, \rho_1, \dots, \rho_N)$ der materielle Anteil der freien Energiedichte, siehe Definition (8.12).

Inkompressibilität. Die Skalierung des Abschnitts 7.3 liefert für die Materialgleichung des Drucks (8.43) folgende dimensionslose Form

$$p = p_R + k_E(nH - 1) + \frac{1}{6} \lambda_0^2 \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \boldsymbol{P} \quad \text{mit} \quad k_E = K_E / (n_0 k T_0) . \quad (8.45)$$

Der Kompressionsmodul K_E eines Elektrolyten liegt in der Größenordnung von 10^9 Pa, so dass die Skalierung mit den Zahlenwerten (7.51) liefert $k_E \approx 10^4$. Der große Zahlenwert von k_E motiviert den Limes $k_E \rightarrow \infty$. Die mathematische Behandlung des Limes erfolgt in derselben Weise wie die Limites für die Herleitungen des quasi-statischen und isothermen Modells.

Um den Limes $k_E \rightarrow \infty$ durchzuführen, müssen die chemischen Potentiale zuvor geeignet umgeformt werden. Ersetzt man die Funktion H in den chemischen Potentialen mittels der Materialgleichung (8.44) für den Druck p_E , so erhält man

$$\mu_\alpha = \psi_\alpha^R + c_\alpha \left((T - T_R) - T \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) \right) + \frac{v_\alpha}{m_\alpha} \left(p_R + K_E \ln \left(\frac{p_E - p_R}{K_E} + 1 \right) \right) + \frac{kT}{m_\alpha} \ln(y_\alpha) . \quad (8.46)$$

Im Limes $k_E \rightarrow \infty$ besitzt das Elektrolyt-Modell folgende Eigenschaften:

i) Aus der Materialgleichung für den Druck (8.43) folgt die Nebenbedingung

$$n = \frac{1}{H} . \quad (8.47)$$

ii) Der elastische Druck p_E ist eine unabhängige Variable des Modells.

iii) Die chemischen Potentiale sind linear in p_E ,

$$\mu_\alpha = \psi_\alpha^R + c_\alpha \left((T - T_R) - T \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) \right) + \frac{v_\alpha p_E}{m_\alpha} + \frac{kT}{m_\alpha} \ln(y_\alpha) . \quad (8.48)$$

Die Nebenbedingung (8.47) ist wie folgt zu deuten: Die Größe $1/n$ ist das (aktuelle) spezifische Volumen des Elektrolyten und es ist identisch mit dem spezifischen Volumen H des Elektrolyten beim Druck p_R . Eine homogene Mischung die durch die Beziehung (8.47) beschrieben wird und alle Komponenten der Mischung das gleiche spezifische Volumen besitzen, d.h. $v_\alpha = v_0$ und somit $H = \text{const.}$, verändert während eines Prozesses ihr Volumen nicht. Die Mischung ist in diesem Fall inkompressibel.

Der Limes $k_E \rightarrow \infty$ zeigt eine weitere Besonderheit des Modells auf. Aus der Darstellung (8.43) geht hervor, dass der Druck und die chemischen Potentiale direkt über den elastischen Druck p_E gekoppelt sind. Erfolgt aufgrund der Impulsbilanz eine Änderung des Drucks p_E , so wirkt sich dies direkt auf die chemischen Potentiale aus.

8.3.2. Nernst-Planck-Fluss

Am Ende des 19. Jahrhunderts veröffentlichten W. Nernst und M. Planck eine Reihe von Publikationen zum Ladungstransport in Elektrolyten u.a. [60, 65, 66]. Die in diesen Arbeiten beschriebenen Modelle zum Ladungstransport und ihre weiteren Entwicklungen sind als Nernst-Planck-Modelle bekannt. Sie basieren auf den Massenbilanzen (4.6), der Poisson-Gleichung (7.56) und den speziellen Massenflüssen

$$\mathbf{J}_\alpha^{\text{NP}} = -M_\alpha^{\text{NP}} (kT \nabla n_\alpha + z_\alpha e_0 n_\alpha \nabla \varphi) . \quad (8.49)$$

Die Flüsse $\mathbf{J}_\alpha^{\text{NP}}$ werden als Nernst-Planck-Flüsse bezeichnet. Sie setzen sich aus einem Diffusionsanteil und einem elektrostatischen Anteil zusammen. Nernst-Planck-Modelle werden auch heutzutage noch zur Beschreibung des Ladungstransports in Elektrolyten eingesetzt [61, 68].

Ein großes Defizit des Nernst-Planck-Modells zeigt sich bei der Berechnung der Ladungsverteilung an geladenen Grenzflächen und bei konzentrierten Elektrolyten. In der Literatur findet man deshalb einige Modifikationen der Nernst-Planck-Flüsse [7, 40, 41]. Diese Modifikationen beheben aber nur einen kleinen Teil der beobachteten Defizite.

In den nachfolgenden Abschnitten zur Poisson-Boltzmann-Gleichung und zur Solvatisierung wird gezeigt, wie alle Defizite des klassischen Nernst-Planck-Modells durch das hier beschriebene Elektrolyt-Modell behoben werden.

Zunächst werden die Massenflüsse des Elektrolyt-Modells mit den Nernst-Planck-Flüssen verglichen. Die thermodynamisch konsistenten Materialgleichungen für die Massenflüsse sind

$$\mathbf{J}_\alpha = -M_\alpha T m_\alpha^2 n_\alpha \left(\nabla \left(\frac{\mu_\alpha}{T} - \frac{\mu_N}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} - \frac{z_N e_0}{m_N} \right) \boldsymbol{\mathcal{E}} \right) \quad (8.50)$$

Einsetzen der chemischen Potentiale (8.48) des Elektrolyt-Modells für den isothermen inkompressiblen Fall, d.h. $T = T_R$ und $k_E \rightarrow \infty$, in (8.50) liefert für die Massenflüsse die explizite Darstellung

$$\mathbf{J}_\alpha = -M_\alpha m_\alpha^2 n_\alpha \left(\frac{kT}{m_\alpha} \nabla \ln(y_\alpha) - \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \boldsymbol{\mathcal{E}} - \frac{kT}{m_N} \nabla \ln(y_N) + \left(\frac{v_\alpha}{m_\alpha} - \frac{v_N}{m_N} \right) \nabla p_E \right) . \quad (8.51)$$

Obwohl die Materialgleichungen bereits durch die Betrachtung des inkompressiblen und isothermen Falls stark vereinfacht wurden, sind die Unterschiede zu den Nernst-Planck-Flüssen erheblich. Den Nernst-Planck-Flüssen fehlen die Beiträge durch den Druck p_E und die Lösungsmitteldichte n_N . Auch die entropischen Beiträge $\nabla \ln y_\alpha$ können nicht ohne Weiteres in die Form der Nernst-Planck-Flüsse überführt werden. Gleiches gilt für den elektromagnetischen Anteil, da die Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ von der elektromotorischen Intensität $\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ abhängig sind.

Vereinfacht man noch die Materialfunktion H für das spezifische Volumen der Mischung, so erhält man bereits eine größere Übereinstimmung der beiden Flüsse. Hierzu müssen die spezifischen Volumina v_α der einzelnen Komponenten identisch sein, d.h. $v_\alpha = v_0$. Aus der Darstellung (8.40) des spezifischen Volumens der Mischung folgt dann, dass die Funktion $H = v_0$ konstant ist. Die Inkompressibilitätsbedingung (8.47) impliziert dann, dass die Gesamteilchendichte konstant und durch das spezifischen Volumen v_0 gegeben ist,

$$n = \frac{1}{v_0} = \text{const.} . \quad (8.52)$$

Nutzt man diese Eigenschaft aus, so vereinfachen sich die Massenflüsse (8.51) zu

$$\mathbf{J}_\alpha = -M_\alpha m_\alpha \left(kT \nabla n_\alpha - z_\alpha e_0 n_\alpha \boldsymbol{\mathcal{E}} - kT \frac{m_\alpha n_\alpha}{m_N n_N} \nabla n_N + v_0 n_\alpha \left(1 - \frac{m_\alpha}{m_N} \right) \nabla p_E \right) . \quad (8.53)$$

Auch in dieser Version besitzen die Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ Beiträge von der Lösungsmitteldichte n_N und dem Druck p_E .

Eine weitere Vereinfachung der Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ im thermodynamischen Modell ist nicht möglich. Erst im quasi-statischen und im reduzierten Modell ergeben sich Vereinfachungen die dazu führen, dass die Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ des Elektrolyt-Modells identisch mit den Nernst-Planck-Flüssen $\mathbf{J}_\alpha^{\text{NP}}$ werden. Die Voraussetzungen hierzu sind am Ende des Abschnitts zusammengefasst.

Quasi-statisches Modell. Im quasi-statischen Modell gilt $\mathcal{E} = -\nabla\varphi$, und die Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ vereinfachen sich zu

$$\mathbf{J}_\alpha = -M_\alpha m_\alpha \left(kT \nabla n_\alpha + z_\alpha e_0 n_\alpha \nabla \varphi - kT \frac{m_\alpha n_\alpha}{m_N n_N} \nabla n_N + v_0 n_\alpha \left(1 - \frac{m_\alpha}{m_N} \right) \nabla p_E \right) . \quad (8.54)$$

Die ersten beiden Beiträge sind identisch mit denen der Nernst-Planck-Flüsse. Setzt man $M_\alpha^{\text{NP}} = M_\alpha m_\alpha$, so existiert folgender Zusammenhang zwischen den Massenflüssen des Elektrolyt- und des Nernst-Planck-Modells

$$\mathbf{J}_\alpha = \mathbf{J}_\alpha^{\text{NP}} + M_\alpha m_\alpha kT \frac{m_\alpha n_\alpha}{m_N n_N} \nabla n_N - M_\alpha m_\alpha v_0 n_\alpha \left(1 - \frac{m_\alpha}{m_N} \right) \nabla p_E . \quad (8.55)$$

Die thermodynamisch konsistenten Flüsse im quasi-statischen Modell unterscheiden sich von den Nernst-Planck-Flüssen immer noch durch die Beiträge des elastischen Drucks p_E und der Lösungsmitteldichte n_N .

Der Druckgradient ∇p_E entfällt nicht in (8.54), denn inhomogene elektrische Feldstärken $\mathbf{E}$ erzeugen einen Druckgradienten ∇p_E . Dies geht unmittelbar aus der Impulsbilanz des quasi-statischen Modells hervor,

$$\text{div} \boldsymbol{\Sigma} = 0 \quad \text{mit} \quad \Sigma^{ij} = -p_E \delta^{ij} + \varepsilon_0 (1 + \chi) \left(E^i E^j - \frac{1}{2} E^k E^k \delta^{ij} \right) . \quad (8.56)$$

Der elastische Druck p_E konkurriert mit den Spannungen, die durch die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$ erzeugt werden. Insbesondere erzeugt eine nicht-konstante elektrische Feldstärke einen Druckgradienten.

Reduziertes Modell. Erst im reduzierten Modell entfallen die elektrischen Beiträge zum totalen Spannungstensor $\boldsymbol{\Sigma}$, und die Impulsbilanz (8.56) vereinfacht sich zu

$$\nabla p_E = 0 . \quad (8.57)$$

Erst jetzt entfällt der Druckgradient in den Massenflüssen $\mathbf{J}_\alpha$, welche sich reduzieren auf

$$\mathbf{J}_\alpha = \mathbf{J}_\alpha^{\text{NP}} + M_\alpha m_\alpha kT \frac{m_\alpha n_\alpha}{m_N n_N} \nabla n_N . \quad (8.58)$$

Aber der Beitrag des Lösungsmittels entfällt im reduzierten Modell nicht. Erst für unendlich verdünnt Elektrolyte, d.h. $n_\alpha \ll n_N$ für $\alpha \neq N$, kann der Beitrag des Lösungsmittels vernachlässigt werden. Die thermodynamisch konsistenten Massenflüsse sind dann identisch mit den Nernst-Planck-Flüssen

$$\mathbf{J}_\alpha = \mathbf{J}_\alpha^{\text{NP}} . \quad (8.59)$$

Das reduzierte Modell ist gekennzeichnet durch neue Flächengleichungen, so dass die Randschichten nicht mehr durch die Volumengleichungen beschrieben werden. Dies entspricht der Beobachtung in der Literatur, dass das Nernst-Planck-Modell gute Ergebnisse im Volumen ohne Randschichten und verdünnte Lösungen liefert, aber nicht für die Randschichten oder für konzentrierte Lösungen.

Damit der Druckbeitrag in (8.55) nicht auftritt, musste sich die Impulsbilanz reduzieren auf (8.57). Sobald aber die Viskosität des Elektrolyten berücksichtigt wird, treten Geschwindigkeitsgradienten in (8.57) auf und der Druckbeitrag p_E in den Massenflüssen J_α entfällt nicht mehr.

Zusammenfassung Nernst-Planck-Fluss. Damit die Flüsse $\mathbf{J}_\alpha$ des thermodynamisch konsistenten Elektrolyt-Modells übereinstimmen mit den Nernst-Planck-Flüssen $\mathbf{J}_\alpha^{\text{NP}}$, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. Die wichtigsten sind hier zusammengefasst:

1. Der Prozess muss isotherm sein, d.h. $T = T_R$.
2. Alle Komponenten der Mischungen besitzen das gleiche spezifische Volumen, d.h. $v_\alpha = v_0$.
3. Die Voraussetzungen für das quasi-statische Modell sind erfüllt, d.h. $\tau_0, \beta_0 \ll 1$. Insbesondere dürfen sich die elektromagnetischen Felder nicht schnell ändern.
4. Die Voraussetzungen für das reduzierte Modell sind erfüllt, d.h. $\lambda_0 \ll 1$.
5. Der Elektrolyt muss verdünnt sein, d.h. $n_\alpha \ll n_N$ für $\alpha \neq N$.

Insbesondere die Voraussetzungen 2 und 5 sind häufig nicht erfüllt. Beispielsweise besitzen solvatisierte Ionen ein viel größeres spezifischen Volumen als die Lösungsmittelmoleküle. In modernen Lithium-Ionen-Batterien ist die Bedingungen $\lambda_0 \ll 1$ für den Elektrolyt zwischen den Elektrodenteilchen nicht mehr erfüllt. Denn die Randschichten der einzelnen Elektrodenteilchen überschneiden sich. Schließlich ist die Annahme 6 für konzentrierte Elektrolyte nicht erfüllt, wie es beispielsweise in einer Bleibatterie der Fall ist.

Die Übereinstimmung der Massenflüsse dieser Arbeit mit den Nernst-Planck-Flüssen konnte nur im reduzierten Modell gezeigt werden. Folglich gelten die Nernst-Planck-Flüsse nur im Volumen ohne Randschichten aber nicht in den Elektrolyt-Randschichten.

8.3.3. Poisson-Boltzmann-Gleichung

Aus der Poisson-Gleichung

$$-(1 + \chi)\varepsilon_0\Delta\varphi = \sum_{\alpha=1}^N z_\alpha e_0 n_\alpha \quad (8.60)$$

wird die Poisson-Boltzmann-Gleichung, falls gilt

$$n_\alpha = n_\alpha^0 \exp\left(-\frac{z_\alpha e_0}{kT}(\varphi - \varphi^0)\right). \quad (8.61)$$

n_α^0 ist eine gegebene (mittlere) Teilchendichte der Komponente A_α und φ^0 ein gegebenes Referenzpotential.

Die Darstellung der Teilchendichte (8.61) wird in der elektrochemischen Literatur Boltzmann-Verteilung genannt [19].

Die Poisson-Boltzmann-Gleichung wird genutzt um die Ladungsverteilung und das elektrische Potential in der Elektrolyt-Randschicht zu bestimmen.

Die Ladungsverteilung und das elektrische Potential im Gleichgewicht werden im thermodynamisch konsistenten Modell durch folgendes gekoppeltes Gleichungssystem beschrieben:

$$\mathbf{J}_\alpha = 0 \quad \text{für } \alpha = 1, \dots, N-1, \quad (8.62)$$

$$\nabla p_E = -n^F \nabla \varphi, \quad (8.63)$$

$$-(1 + \chi)\varepsilon_0 \Delta \varphi = n^F. \quad (8.64)$$

Im Gleichgewicht ist zudem die Temperatur T konstant und es gilt $T = T_R$.

Setzt man für die Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ anstelle der thermodynamisch konsistenten Materialgleichungen für die Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ die Nernst-Planck-Flüsse $\mathbf{J}_\alpha^{NP}$ ein, so erhält man nach kurzer Rechnung aus (8.62) und (8.64) die Poisson-Boltzmann-Gleichungen (8.60). Die Poisson-Boltzmann-Gleichung beschreibt somit den Gleichgewichtszustand des Nernst-Planck-Modells.

Eine wichtige Beobachtung ist, dass die Poisson-Boltzmann-Gleichung, welche mittels des Gleichungssystems (8.62)–(8.64) und den Nernst-Planck-Flüssen hergeleitet wird, unabhängig von der Impulsbilanz (8.63) ist. Die Impulsbilanz ist also in diesem Fall von den Massenbilanzen und der Poisson-Gleichung entkoppelt.

Der exponentielle Zusammenhang (8.60)₂ zwischen den Teilchendichten und dem elektrischen Potential führt bei der Poisson-Boltzmann-Gleichung dazu, dass bereits für moderate elektrische Potentiale die Teilchendichten falsche physikalische Werte annehmen [30, 7]. Die Poisson-Boltzmann-Gleichung kann deshalb nur für sehr kleine Potentiale φ zur Beschreibung der Ladungsverteilung in den Randschichten verwendet werden.

Dieses Defizit der Poisson-Boltzmann-Gleichung wird durch das hier beschriebene thermodynamisch konsistente Elektrolyt-Modell behoben. Die erzielten Resultate sind bereits in [24, 23] veröffentlicht. Einsetzen der thermodynamisch konsistenten Materialgleichungen (8.51) der Massenflüsse $\mathbf{J}_\alpha$ in die Gleichungen (8.62)–(8.64) liefert

$$\nabla \left(\mu_\alpha - \mu_N + \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \varphi \right) = 0 \quad \text{für } \alpha = 1, \dots, N-1, \quad (8.65)$$

$$\nabla p_E = -n^F \nabla \varphi, \quad (8.66)$$

$$-(1 + \chi)\varepsilon_0 \Delta \varphi = n^F. \quad (8.67)$$

Dieses Gleichungssystem lässt sich in eine geeignetere Form überführen. Aus der Gibbs-Duhem-Gleichung (8.44) und der Impulsbilanz (8.66) folgt nach kurzer Rechnung die Identität

$$0 = \sum_{\alpha=1}^{N-1} \rho_\alpha \nabla \left(\mu_\alpha - \mu_N + \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \varphi \right) + \rho \nabla \mu_N. \quad (8.68)$$

Setzt man hier die Massenbilanz (8.65) ein, so erkennt man, dass das chemische Potential μ_N des Lösungsmittels konstant ist,

$$\nabla \mu_N = 0 . \quad (8.69)$$

Aus den Massenbilanzen (8.65) fällt somit μ_N heraus. Mit den Materialgleichungen (8.48) für die chemischen Potentiale führt der inkompressible Fall, d.h. $k_E \rightarrow \infty$, zu dem Gleichungssystem

$$\nabla \left(v_\alpha p_E + kT \ln y_\alpha + z_\alpha e_0 \varphi \right) = 0 \quad \text{für } \alpha = 1, \dots, N , \quad (8.70)$$

$$nH = 1 , \quad (8.71)$$

$$-(1 + \chi) \varepsilon_0 \Delta \varphi = n^F . \quad (8.72)$$

Wegen der Inkompressibilität musste das Gleichungssystem noch um die Nebenbedingung $nH = 1$ ergänzt werden.

Das Gleichungssystem (8.70)–(8.72) wird in Anlehnung an die Poisson-Boltzmann-Gleichung als thermodynamisch konsistentes Poisson-Boltzmann-Modell bezeichnet. Die Unbekannten dieses Modells sind neben dem elektrischen Potential φ , die Teilchendichten n_α und der elastische Druck p_E .

Bereits 1952 hat V. Freise mit Hilfe der Gleichgewichtsthermodynamik ein verbessertes Poisson-Boltzmann-Modell hergeleitet [30]. Dieses Modell ist identisch mit dem hier hergeleiteten thermodynamisch konsistenten Modell (8.70)–(8.72).

Allgemeine Eigenschaften der Lösung. Das thermodynamisch konsistente Poisson-Boltzmann-Modell lässt sich nicht analytisch lösen. Die Integration der Gleichungen (8.70) liefert aber eine nützliche Darstellung der Molenbrüche,

$$y_\alpha = c_\alpha^0 \exp \left(- \frac{v_\alpha}{kT} p_E - \frac{z_\alpha e_0}{kT} \varphi \right) \quad \text{für } \alpha = 1, \dots, N . \quad (8.73)$$

Die Integrationskonstanten c_α^0 sind positiv und werden aus den Randbedingungen bestimmt.

Würde man die Druckabhängigkeit in (8.73) ignorieren und annehmen, dass die Gesamtteilchendichte n konstant ist, d.h. alle Teilchen haben das gleiche spezifische Volumen $v_\alpha = v_0$, so würde die Boltzmann-Verteilung (8.61) resultieren.

Aus der Darstellung (8.73) für das Lösungsmittel und der Nebenbedingung $\sum_{\alpha=1}^N y_\alpha = 1$ folgt, dass alle Molenbrüche positiv und durch 1 beschränkt sind,

$$0 \leq y_\alpha \leq 1 \quad \text{für alle } \alpha = 1, \dots, N . \quad (8.74)$$

Dies bedeutet insbesondere, dass die Teilchendichten n_α , die mithilfe des thermodynamisch konsistenten Modells bestimmt werden, immer beschränkt bleiben und niemals, wie es in der klassischen Poisson-Boltzmann-Gleichungen möglich ist, unbeschränkt wachsen können.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem klassischen und dem thermodynamisch konsistenten Poisson-Boltzmann-Modell ist, die Berücksichtigung des Lösungsmittels und des Druckes im konsistenten Modell.

Numerische Ergebnisse. Zum Vergleich der gesuchten Felder φ, n_α und p_E des thermodynamisch konsistenten Poisson-Boltzmann-Modells (8.70)–(8.72) mit den entsprechenden Größen der klassischen Poisson-Boltzmann-Gleichung (8.60), (8.61) wird die Elektrolyt-Randschicht an einer Elektrode untersucht.

Hierzu wird ein Elektrolyt bestehend aus drei Komponenten betrachtet: Anionen (A), Kationen (C) und ein Lösungsmittel (S). Die Elektrode sei eben, hinreichend groß und orthogonal zur x -Achse. Es wird angenommen, dass die gesuchten Felder nur von der x -Koordinate abhängig sind. Um ein lösbares Gleichungssystem zu erhalten, müssen noch Randbedingungen formuliert werden. Hierzu wird angenommen, dass an einer Stelle im Elektrolyt, mit hinreichend großem Abstand zur Elektrode, die Teilchendichten n_α^E , der Druck p^E und das elektrische Potential φ^E bekannt sind. Ferner sei noch das elektrische Potential der Elektrode φ_S gegeben.

Zur Vereinfachung der Rechnung wird angenommen, dass die spezifischen Volumina der Komponenten gleich sind, d.h. $v_\alpha = v_0$. Aus der Definition (8.40) der Funktion H und der Inkompressibilität (8.71) folgt dann, dass die Gesamteilchendichte n konstant und durch das spezifische Volumen v_0 gegeben ist,

$$n = \frac{1}{v_0} . \quad (8.75)$$

Für eine 0.01 molare KCl-Lösung zeigt die Abbildung 8.1 die elektrischen Potentiale, welche gemäß des klassischen und des thermodynamisch konsistenten Poisson-Boltzmann-Modells berechnet wurden. Beide Potentialkurven zeigen einen ähnlichen

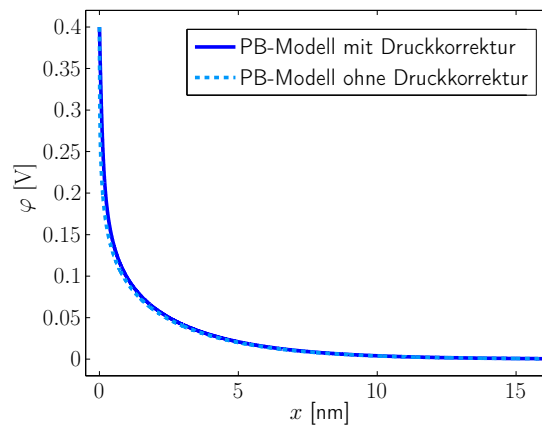


Abbildung 8.1.: Elektrisches Potential in der Elektrolyt-Randschicht für eine 0.01 molare KCl-Lösung.

Verlauf. In beiden Fällen, fällt das elektrische Potential von dem Elektrodenpotential $\varphi_S = 0.4$ V sehr rasch auf das Elektrolytpotential $\varphi^E = 0$ V ab.

Obwohl die elektrischen Potentiale ein sehr ähnliches Verhalten zeigen, sind die Unterschiede bei den Ionendichten sehr groß, Abbildung 8.2. Beide Modelle zeigen qualitativ das zu erwartende Verhalten. An der positiv geladenen Elektrode reichern sich die Anionen an und die Kationen verarmen dort. Die Kationendichten n_C der

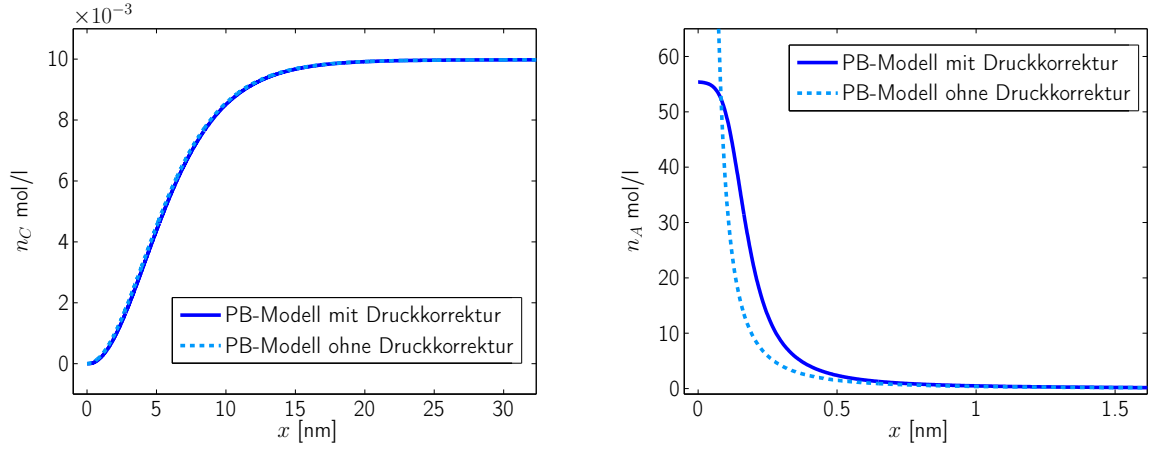


Abbildung 8.2.: Ionendichten in der Elektrolyt-Randschicht einer 0.01 molaren KCl-Lösung bei einer Potentialdifferenz von 0.4 V.

beiden Modelle unterscheiden sich qualitativ kaum voneinander. Hingegen sind die Unterschiede bei der Anionendichte n_A drastisch. Die Anionendichte des thermodynamisch konsistenten Poisson-Boltzmann-Modells bleibt beschränkt, während n_A gemäß der klassischen Poisson-Boltzmann-Gleichung exponentiell zur Elektrode hin wächst und unphysikalische Werte von mehr als 1000 mol/l annimmt.

Setzt man bei der klassischen Poisson-Boltzmann-Gleichung voraus, dass die Gesamteilchendichte n konstant und durch die Beziehung (8.75) gegeben ist, so kann die Lösungsmitteldichte n_S berechnet werden. Die Abbildung 8.3_{links} zeigt die Lösungsmitteldichte beider Modelle. Die unphysikalischen hohen Werte der Anionen-

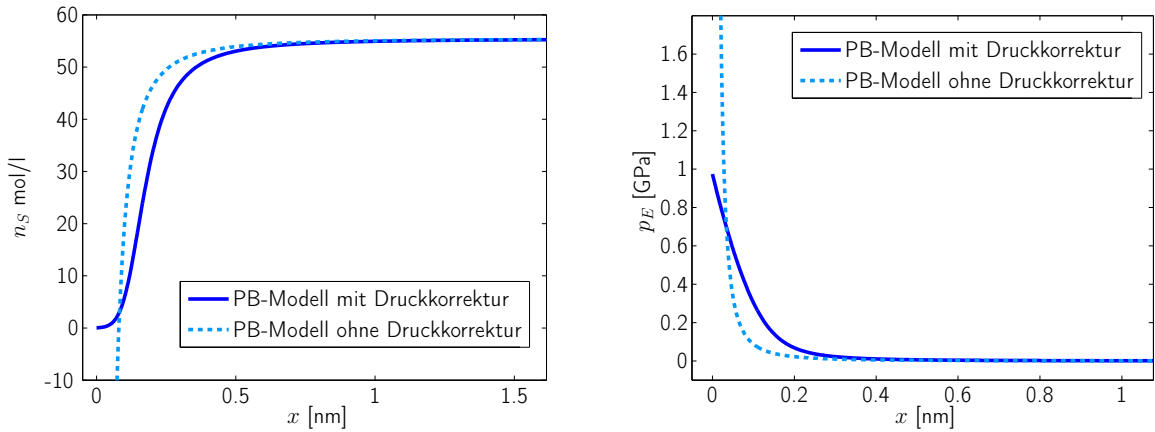


Abbildung 8.3.: Teilchendichte des Lösungsmittels und des elastischen Drucks in der Elektrolyt-Randschicht einer 0.01 molaren KCl-Lösung bei einer Potentialdifferenz von 0.4 V.

dichte an der Elektrode spiegeln sich auch bei der Lösungsmitteldichte wieder. Die Poisson-Boltzmann-Gleichung liefert sogar negative Werte für n_S . Hingegen bleibt im

thermodynamisch konsistenten Modell die Lösungsmitteldichte positiv.

Wie bereits angemerkt, ist die Impulsbilanz (8.63) im klassischen Poisson-Boltzmann-Modell entkoppelt von der Poisson-Gleichung und den Massenbilanzen. Die Impulsbilanz (8.63) kann aber genutzt werden um den elastischen Druck p_E aus der Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichungen (8.60) zu berechnen. Die Abbildung 8.3_{rechts} veranschaulicht den Druckverlaufen von p_E in der Elektrolyt-Randschicht. Beide Modelle zeigen, dass der elastische Druck p_E an der Elektrode große Werte von mehreren GPa annimmt, wobei der Druck der klassischen Poisson-Boltzmann-Gleichung sogar noch um ein Vielfaches höher ist. Die Ursache für die enormen Drücke liegt in der Impulsbilanz. Mit dem totalen Spannungstensor Σ lässt sich die Impulsbilanz (8.63) schreiben als

$$\partial_x \Sigma = 0 \quad \text{mit} \quad \Sigma = -p_E + \frac{1}{2}(1 + \chi)\varepsilon_0(\partial_x \varphi)^2 . \quad (8.76)$$

D.h. die totale Spannung Σ ist überall in der Randschicht konstant und sei gleich 10^5 Pa. Dies führt dazu, dass starke Änderungen des elektrischen Potentials große elastische Drücke hervorrufen. Man erkennt sofort, dass sich diese großen Druckänderungen über die Molenbrüche y_α , Gleichung (8.73), und die Poisson-Gleichung auf das elektrische Potentials φ auswirken. Diese Rückkopplung über den Druck fehlt in der klassischen Poisson-Boltzmann-Gleichung, weshalb diese physikalisch falsche Werte in der Randschicht liefert.

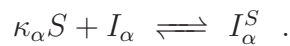
8.3.4. Solvatisierung

Im Elektrolyt wechselwirken die Lösungsmittelmoleküle mit den geladenen Ionen, wodurch sich Lösungsmittelmoleküle um die Ionen anordnen und größere Ionen entstehen. Dieser Prozess wird als Solvatisierung bezeichnet und wird durch van der Waals Kräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den geladenen Ionen hervorgerufen [51].

Die Solvatisierung eines Ions führt dazu, dass die Lösungsmittelmoleküle, die in der Solvathülle gebunden sind, nicht mehr an der entropischen Wechselwirkung mit den anderen Teilchen teilnehmen. Weiter besitzen die solvatisierten Ionen ein viel größeres spezifisches Volumen als die Lösungsmittelmoleküle und die unsolvatisierten Ionen.

Im Folgenden wird gezeigt, wie die Solvatisierung in einfacher Weise in das bestehende Elektrolyt-Modell eingebunden werden kann und welchen Einfluss die Solvatisierung auf das elektrische Potential und die Teilchendichten in der Randschicht hat.

Bei der Solvatisierung vereinigen sich κ_α Lösungsmittelmoleküle S mit einem Ion I_α zu einem neuen solvatisierten Ion I_α^S . Dieser Prozess wird hier durch eine chemische Reaktion beschrieben,



Bei diesem Ansatz müssen neben dem Lösungsmittel S und den Ionen I_α auch die solvatisierten Ionen I_α^S als Komponenten der Mischung berücksichtigt werden. Ein

binärer Elektrolyt besteht deshalb aus dem Lösungsmittel S , den Anionen A , den Kationen C , den solvatisierten Anionen A^S und den solvatisierten Kationen C^S .

Wird angenommen, dass die Ionen vollständig solvatisiert sind, so besteht die Mischung nur noch aus (nicht-gebundenen) Lösungsmittelmolekülen S und den solvatisierten Anionen A^S und Kationen C^S . Für diesen Fall sind in den Abbildungen 8.4 und 8.5 die Lösung des konsistenten Poisson-Boltzmann-Modells (8.70)–(8.72) dargestellt. Der Einfachheit wegen sind die solvatisierten Anionen und Kationen mit den Indizes A bzw. C bezeichnet worden.

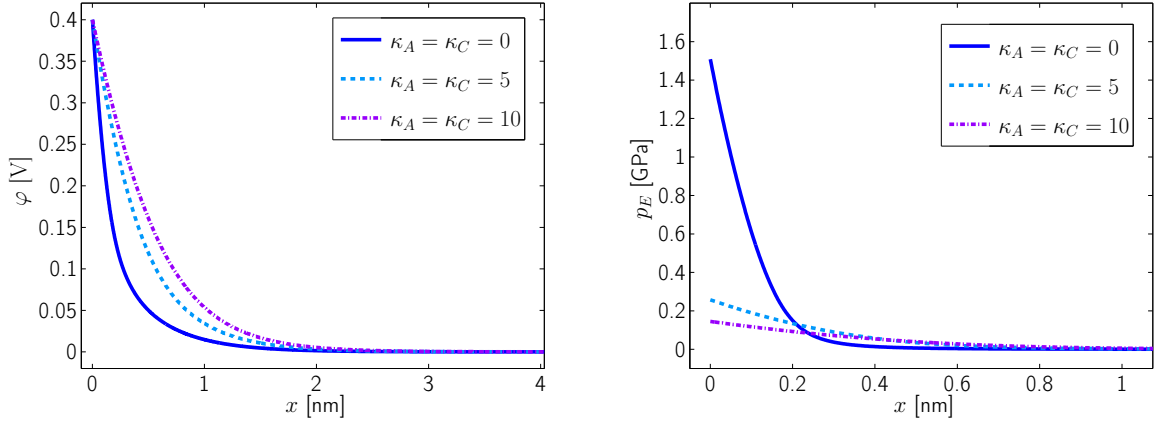


Abbildung 8.4.: Elektrisches Potential und elastischer Druck einer 0.5 molaren KCl-Lösung mit Solvatisierung.

Bei vollständiger Solvatisierung unterscheiden sich die Poisson-Boltzmann-Modelle mit und ohne Solvatisierung nur darin, dass die spezifischen Volumina v_α der Ionen unterschiedlich groß sind. Für die numerische Berechnung ist angenommen worden, dass sich das spezifische Volumen eines solvatisierten Ions additiv zusammensetzt aus dem Volumen $\hat{v}_\alpha$ des unsolvatisierten Ions und den Volumina der Lösungsmittelmoleküle der Solvathülle. Das spezifische Volumen der solvatisierten Ionen ist dann gegeben durch

$$v_\alpha = \hat{v}_\alpha + \kappa_\alpha v_0 \quad \text{für } \alpha = A, C, \quad (8.77)$$

wobei v_0 das spezifische Volumen des Lösungsmittels S ist. Die numerischen Rechnungen wurden mit $\hat{v}_\alpha = v_0$ durchgeführt.

Die Abbildung 8.4 zeigt das elektrische Potential φ und den elastischen Druck p_E in der Randschicht einer 0.5 molaren KCl-Lösung bei unterschiedlichen Solvatisierungszahlen κ_α .

Die Solvatisierung führt dazu, dass das elektrische Potential langsamer vom Elektrodenpotential φ_S auf das Potential des Elektrolyten φ^E abfällt. Der Druck an der Elektrode ist mit Solvatisierung um ein Vielfaches geringer als ohne Solvatisierung. Weiter führt die Solvatisierung dazu, dass sich die Teilchendichten n_A und n_C der solvatisierten Ionen in der Randschicht stark ändern, Abbildung 8.5. Vor allem die Anionendichte n_A ist in der Randschicht stark reduziert. Die Ursache hierfür ist das vergrößerte spezifische Volumen v_α der solvatisierten Ionen. Diese geht unter anderem

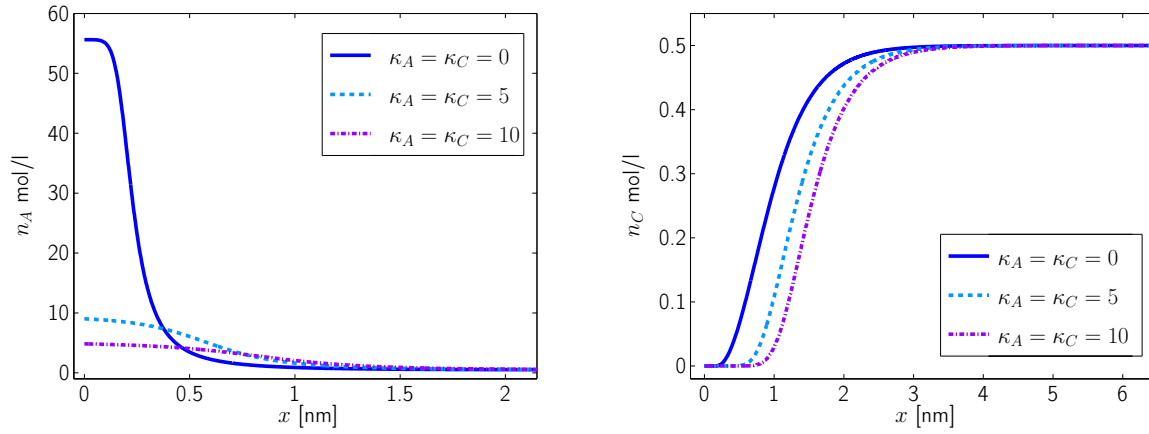


Abbildung 8.5.: Teilchendichten der solvatisierten Ionen in der Randschicht einer 0.5 molaren KCl-Lösung in Abhängigkeit der Solvatisierung.

durch die Inkompressibilitätsbedingung (8.47) in das Modell ein. Die Inkompressibilitätsbedingung lässt sich hier schreiben als

$$v_0 n_S + v_A n_A + v_C n_C = 1 . \quad (8.78)$$

Diese Nebenbedingung beschreibt das Wechselspiel der unterschiedlichen spezifischen Volumina der einzelnen Komponenten des Elektrolyten. Im hier betrachteten Fall, wo an der positiv geladenen Elektrode fast ausschließlich (solvatisierte) Anionen auftreten, vereinfacht sich die Nebenbedingung (8.78) zu

$$v_A n_A \approx 1 . \quad (8.79)$$

Dies bedeutet aber, dass die Teilchendichte n_A der solvatisierten Anionen durch den Wert $1/v_A$ an der Elektrode beschränkt ist. Steigt also die Solvatisierungszahl κ_A und somit das spezifische Volumen v_A , so sinkt unweigerlich die Teilchendichte der solvatisierten Anionen an der Elektrode. Dieses Verhalten spiegelt die Abbildung 8.5_{links} wieder.

Der Einfluss der Solvatisierung auf die Ladungsverteilung und den Verlauf des elektrischen Potentials in der Randschicht ist erheblich. Einen wesentlichen Beitrag besitzt hier das spezifische Volumen der solvatisierten Ionen, welches unmittelbar im Zusammenhang mit der Größenordnung der Ladungsverteilung in der Randschicht steht.

8.3.5. Elektrische Ladung der Elektrolyt-Randschicht

Die elektrische Ladung Q die in der elektrischen Doppelschicht von Elektrode und Elektrolyt gespeichert ist, ist im Abschnitt 7.8 definiert worden als

$$Q = \int_{\tilde{V}^+} n^F dx + \int_S \sum_{\alpha \in \mathcal{M}^+} z_\alpha e_0 n_\alpha da . \quad (8.80)$$

Hier sind $\tilde{V}^+$ das Volumen der Elektrolyt-Randschicht, S die gemeinsame Grenzfläche von Elektrolyt und Elektrode und $\mathcal{M}^+$ die Indexmenge der Elektrolyt-Komponenten.

Mit dem konsistenten Poisson-Boltzmann-Modell (8.70)–(8.72) kann der Volumenanteil $Q_E = \int_{\tilde{V}^+} n^F dx$ der elektrischen Ladung berechnet werden. Die elektrische Ladung Q_E ist abhängig von der Potentialdifferenz $U = \varphi_S - \varphi^E$ zwischen Elektrode und Elektrolyt, der Teilchendichten n_α^E im Elektrolyten und der Solvatisierungszahl κ_α . In Abbildung 8.6 ist die elektrische Ladung Q_E pro Elektrodenoberfläche A als Funktion der Potentialdifferenz U für das thermodynamisch konsistente Poisson-Boltzmann-Modell mit und ohne Solvatisierung und für das klassische Poisson-Boltzmann-Modell dargestellt. Die Berechnung der elektrischen Ladung mit Solvatisierung wurde für $\kappa_A = \kappa_C = 15$ durchgeführt.

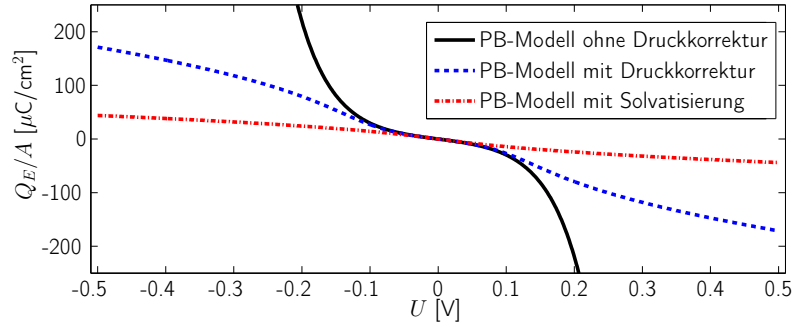


Abbildung 8.6.: Elektrische Ladung Q_E der Elektrolyt-Randschicht pro Elektrodenoberfläche A einer 0.5 molaren KCl-Lösung.

Messungen zeigen, dass die elektrische Ladung Q der elektrischen Doppelschicht pro Elektrodenoberfläche in der Größenordnung von $0\text{--}50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ liegt [32]. In dieser Größenordnung sollte sich auch die elektrische Ladung Q_E der Randschicht befinden. Die Poisson-Boltzmann-Gleichung und das Poisson-Boltzmann-Modell ohne Solvatisierung liegen aber bereits bei Potentialen von mehr als 0.05 V weit über den experimentellen Werten. Erst die Berücksichtigung der Solvatisierung liefert den gewünschten Effekt und reduziert die Ladung auf weniger als $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Zum Vergleich, die klassische Poisson-Boltzmann-Gleichung liefert bei 0.25 V eine elektrische Ladung von $Q_E/A \approx 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dies ist bereits das Zwölfwache des experimentellen Wertes. Das thermodynamisch konsistente Poisson-Boltzmann-Modell reduziert die Ladung bereits erheblich auf $Q_E/A \approx 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Und das konsistente Poisson-Boltzmann-Modell mit Solvatisierung liefert für $\kappa_A = \kappa_C = 15$ eine elektrische Ladung der Randschicht $Q_E/A = 28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

8.4. Eigenschaften des Metallelektroden-Modells

Das Modell der Metallelektrode basiert auf dem thermodynamischen konsistenten Modell und der freien Energiedichte (8.34) für Metalle.

Zunächst werden die Materialgleichungen für die chemischen Potentiale und den Druck angegeben.

8.4.1. Chemische Potentiale und Druck

Die hier eingeführte freie Energiedichte (8.34) für die Metallelektrode ist additiv zerlegbar in

$$\rho\psi(T, \rho_e, \rho_M) = \rho_e\psi_e(T, \rho_e) + \rho_M\psi_M(T, \rho_M) . \quad (8.81)$$

Die additive Struktur der freien Energiedichte führt dazu, dass die chemischen Potentiale nur Funktionen der zugehörigen Teilchendichte sind,

$$\mu_e = \psi_e^R + \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m_e^2} n_e^{\frac{2}{3}} , \quad (8.82)$$

$$\mu_M = \psi_M^R + c_M \left((T - T_R) - T \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) \right) + \frac{H_M}{m_M} \left(p_R + \frac{K_M H_M}{m_M} \ln(n_M H_M) \right) . \quad (8.83)$$

Der Druck p ist durch die Partialdrücke p_e und p_M gegeben,

$$p = p_e + p_M \quad \text{mit} \quad p_e = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m_e} n_e^{\frac{5}{3}} \quad \text{und} \quad p_M = p_R + K_M (n_M H_M - 1) . \quad (8.84)$$

Inkompressibilität. Beim Elektrolyten führt der Limes $k_E \rightarrow \infty$ zu einer Vereinfachung der Materialgleichungen. Der Limes beruht auf der Beobachtung, dass der dimensionslose Kompressionsmodul k_E einen sehr großen Wert besitzt. Im Fall der Metallelektrode ist ein ähnlicher Limes möglich.

Zunächst wird die Materialgleichung (8.84) für den Druck p mittels der Skalierung (7.15) in ihre dimensionslose Form überführt,

$$p = p_e + p_M \quad \text{mit} \quad p_e = k_e n_e^{\frac{5}{3}} \quad \text{und} \quad p_M = p_R + k_M (n_M H_M - 1) . \quad (8.85)$$

mit den dimensionslosen Materialparametern

$$k_e = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m_e k T_0} n_0^{\frac{2}{3}} \approx 1.2 \quad \text{und} \quad k_M = \frac{K_M}{n_0 k T_0} \approx 2 \times 10^5 . \quad (8.86)$$

Die Berechnung basiert auf den Werten (7.51) und dem Kompressionsmodul $K_M = 10^{11} \text{Pa}$.

Der große Zahlenwert von k_M motiviert den Limes $k_M \rightarrow \infty$. Der Limes wird analog zum Limes im quasi-statischen und isothermen Modell durchgeführt. Das Metallelektroden-Modell besitzt im Limes $k_M \rightarrow \infty$ folgende Eigenschaften:

1. Aus der Materialgleichung (8.85)₃ für den Druck p_M folgt

$$n_M = \frac{1}{H_M} . \quad (8.87)$$

2. Der Druck der Metallionen p_M ist eine unabhängige Variable.
3. Das chemische Potential μ_e der Elektronen bleibt unverändert.
4. Das chemische Potential μ_M der Metallionen ist linear im Druck p_M und es lautet

$$\mu_M = \psi_M^R + c_M \left((T - T_R) - T \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) \right) + \frac{p_M H_M}{m_M} . \quad (8.88)$$

8.4.2. Ohm'sches Gesetz

Der Ladungstransport im metallischen Leiter wird durch das Ohm'sche Gesetz beschrieben [61]:

$$\mathbf{j}^e = -\kappa \nabla \varphi . \quad (8.89)$$

Es postuliert, dass die elektrische Stromdichte $\mathbf{j}^e$ proportional zur elektrischen Feldstärke $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$ ist. Der Proportionalitätsfaktor wird als elektrische Leitfähigkeit κ bezeichnet.

In der hier vorgestellten Theorie tritt das Ohm'sche Gesetz nicht direkt als Materialgleichung auf, sondern es folgt aus den thermodynamisch konsistenten Materialgleichungen der Massenflüsse.

Es wurde angenommen, dass das Metall nicht polarisierbar ist. Die elektrische Stromdichte $\mathbf{j}^e$ ist deshalb nur durch die freie elektrische Stromdichte $\mathbf{j}^F$ gegeben:

$$\mathbf{j}^e = \mathbf{j}^F = n^F \mathbf{v} + \sum_{\alpha=e,M} \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \mathbf{J}_\alpha = n^F \mathbf{v} + \left(\frac{z_e e_0}{m_e} - \frac{z_M e_0}{m_M} \right) \mathbf{J}_e . \quad (8.90)$$

Die Flussdichte $\mathbf{J}_M$ ist bereits mittels der Nebenbedingung $\sum_{\alpha=e,M} \mathbf{J}_\alpha = 0$ ersetzt worden.

Setzt man nun die Materialgleichung (6.7) für den Fluss $\mathbf{J}_e$ der Leitungselektronen in (8.90) ein, so erhält man für die elektrische Stromdichte $\mathbf{j}^e$ im thermodynamisch konsistenten Modell die Darstellung

$$\mathbf{j}^e = n^F \mathbf{v} - M_e \left(\frac{z_e e_0}{m_e} - \frac{z_M e_0}{m_M} \right) \left(\nabla \left(\frac{\mu_e}{T} - \frac{\mu_M}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{z_e e_0}{m_e} - \frac{z_M e_0}{m_M} \right) (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \right) . \quad (8.91)$$

Die Unterschiede zwischen dem Ohm'schen Gesetz (8.89) und der thermodynamisch konsistenten Darstellung (8.91) sind groß. Im thermodynamischen Modell ist die elektrische Stromdichte $\mathbf{j}^e$ nicht proportional zur elektrischen Feldstärke $\mathbf{E}$.

Im Weiteren wird untersucht, unter welchen Voraussetzungen die Beziehung (8.91) sich zum Ohm'schen Gesetz vereinfacht.

Quasi-statisches und isothermes Modell. Im isothermen quasi-statischen Modell vereinfacht sich die Beziehung (8.91) insofern, dass die Temperatur T konstant ist und Materialgleichungen für die Massenflüsse unabhängig von der magnetischen Flussdichte $\mathbf{B}$ sind,

$$\mathbf{j}^e = n^F \mathbf{v} - \frac{M_e}{T} \left(\frac{z_e e_0}{m_e} - \frac{z_M e_0}{m_M} \right) \nabla \left((\mu_e - \mu_M) + \left(\frac{z_e e_0}{m_e} - \frac{z_M e_0}{m_M} \right) \varphi \right) \quad (8.92)$$

Reduziertes Modell. Im reduzierten Modell gilt im Volumen ohne Randschichten die lokale Elektroneutralität, d.h.

$$n^F = z_e e_0 n_e + z_M e_0 n_M = 0 . \quad (8.93)$$

Hierdurch wird die elektrische Stromdichte $\mathbf{j}^e$ unabhängig von der baryzentrischen Geschwindigkeit $\mathbf{v}$. Um die Abhängigkeit der Stromdichte von den chemischen Potentialen zu eliminieren, wird die Inkompressibilität des Metalls angenommen. Wegen der Inkompressibilitätsbedingung $n_M = 1/H_M$ ist die Metallionendichte n_M konstant. Die Elektroneutralität erzwingt, dass auch die Elektronendichte n_e konstant ist. Aus der Materialgleichung (8.84) folgt dann, dass auch der Elektronendruck p_e konstant ist. Die Impulsbilanz vereinfacht sich dann im reduzierten Modell zu

$$\nabla p_M = 0 , \quad (8.94)$$

und folglich ist auch der Druck p_M der Metallionen konstant. Wegen der konstanten Teilchendichten n_e , n_M und der konstanten Drücke p_M und p_e , sind die chemischen Potentiale μ_e und μ_M auch konstant. Hierdurch vereinfacht sich die Darstellung der elektrischen Stromdichte zu

$$\mathbf{j}^e = -\frac{M_e}{T} \left(\frac{z_e e_0}{m_e} - \frac{z_M e_0}{m_M} \right)^2 \nabla \varphi . \quad (8.95)$$

Erst jetzt ist die elektrische Stromdichte $\mathbf{j}^e$ proportional zur elektrischen Feldstärke $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$. Definiert man noch die Leitfähigkeit κ als

$$\kappa = \frac{M_e}{T} \left(\frac{z_e e_0}{m_e} - \frac{z_M e_0}{m_M} \right)^2 , \quad (8.96)$$

so ist die Darstellung (8.95) der elektrischen Stromdichte identisch mit dem Ohm'schen Gesetz (8.89).

Die Herleitung zeigt, dass eine Vielzahl von Bedingungen erfüllt sein müssen damit das Ohm'sche Gesetz aus der Darstellung (8.91) für die Stromdichte $\mathbf{j}^e$ folgt. Insbesondere zeigen die Voraussetzungen des reduzierten Modells, dass das Ohm'sche Gesetz nicht in der Randschicht der Elektrode gilt.

Um den zweiten Hauptsatz zu erfüllen, muss M_e positiv sein, weshalb auch die Leitfähigkeit κ positiv ist.

Die Leitfähigkeit κ ist gut messbar. Somit kann der phänomenologische Koeffizient M_e über die Beziehung (8.96) berechnet werden.

8.4.3. Randschicht im Metall

Im Abschnitt 8.3.3 wurde gezeigt, wie sich das elektrische Potential und die Teilchendichten in Abhängigkeit vom angelegten Potential in der Elektrolyt-Randschicht verhalten. Entsprechend wird nun die Randschicht in der Metallelektrode untersucht.

Im Gleichgewicht müssen die gesuchten Felder n_e, n_M und φ folgende Gleichungen erfüllen:

$$\nabla \left(\mu_e - \mu_M + \left(\frac{z_e e_0}{m_e} - \frac{z_M e_0}{m_M} \right) \varphi \right) = 0 , \quad (8.97)$$

$$\nabla p = -n^F \nabla \varphi , \quad (8.98)$$

$$-\varepsilon_0 \Delta \varphi = n^F . \quad (8.99)$$

Die Temperatur T ist im Gleichgewicht konstant und es gilt $T = T_R$.

Analog zum Elektrolyten wird die Impulsbilanz (8.98) mittels der Gibbs-Duhem-Gleichung (5.58) umgeformt in

$$\rho_e \nabla \left(\mu_e - \mu_M + \left(\frac{z_e e_0}{m_e} - \frac{z_M e_0}{m_M} \right) \varphi \right) + \rho \nabla \left(\mu_M + \frac{z_M e_0}{m_M} \varphi \right) = 0 . \quad (8.100)$$

Einsetzen dieser Gleichung in (8.97) liefert dann das Gleichungssystem

$$\nabla \left(\mu_\alpha + \frac{z_\alpha e_0}{m_\alpha} \varphi \right) = 0 , \quad \alpha = e, M \quad (8.101)$$

$$-\varepsilon_0 \Delta \varphi = n^F . \quad (8.102)$$

Der inkompressible Limes $k_M \rightarrow \infty$ und die Materialgleichung für die chemischen Potentiale liefern für die Metallelektrode

$$\nabla \left(\left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m_e^2} n_e^{\frac{2}{3}} + \frac{z_e e_0}{m_e} \varphi \right) = 0 , \quad (8.103)$$

$$\nabla \left(\frac{p_M H_M}{m_M} + \frac{z_M e_0}{m_M} \varphi \right) = 0 , \quad (8.104)$$

$$-\varepsilon_0 \Delta \varphi = z_e e_0 n_e + z_M e_0 n_M \quad (8.105)$$

Im inkompressiblen Limes sind die gesuchten Felder n_e, p_M und φ . Beachte, dass die Metallionendichte n_M durch das spezifische Volumen der Metallionen H_M gegeben ist, es gilt $n_M = 1/H_M$.

Das Gleichungssystem (8.103)–(8.105) weist eine Besonderheit auf. Die Gleichung (8.104) für den Druck p_M entkoppelt von der Poisson-Gleichung (8.105) als auch von der Bedingung (8.103) für die Elektronendichte, was die Berechnung der gesuchten Felder stark vereinfacht.

Um die Lösung des Gleichungssystems (8.103)–(8.105) zu studieren, wird angenommen, dass die Prozesse in der Elektrode eindimensional ablaufen, d.h. die gesuchten Felder hängen nur von der x Koordinate ab. Im Inneren der Elektrode wird in einem Punkt x_M , der hinreichend weit entfernt ist von der Grenzfläche S , angenommen, dass gilt $n^F|_{x=x_M} = 0 \text{ C/m}^3$, $\varphi|_{x=x_M} = \varphi_M = 0 \text{ V}$ und $\Sigma|_{x=x_M} = 10^5 \text{ Pa}$. An der Grenzfläche S zum Elektrolyten wird das elektrische Potential $\varphi|_{x=x_S} = \varphi_S$ vorgegeben.

Die Berechnungen erfolgen für eine Kupferelektrode. Die Metallionen besitzen die Ladungszahl $z_M = +1$ und ein spezifische Volumen von $H_M = 0.012 \text{ (nm)}^3$. Die

Ladungszahl der Elektronen ist $z_e = -1$. In den Abbildungen (8.6) ist der Verlauf des elektrischen Potentials φ und der Elektronendichte n_e für ein angelegtes Potential von 0.4V dargestellt. Die Elektronendichte nimmt an der Grenzfläche um 9% gegenüber der Metallionendichte zu. In der Abbildung 8.8 ist der Elektronendruck p_e dargestellt.

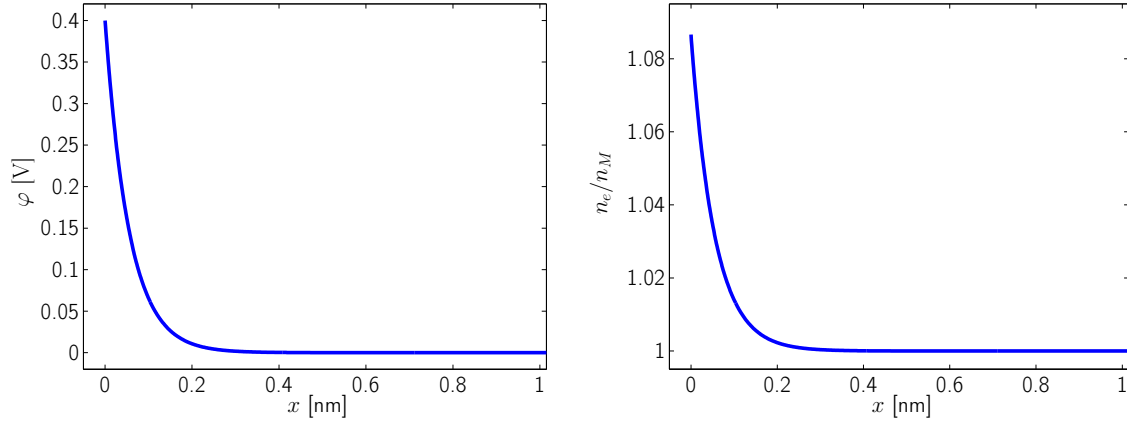


Abbildung 8.7.: Verlauf des elektrischen Potentials φ und der Elektronendichte n_e in der Elektroden-Randschicht.

Er ist viel größer als der elastische Druck p_E im Elektrolyten. Wie im Elektrolyten

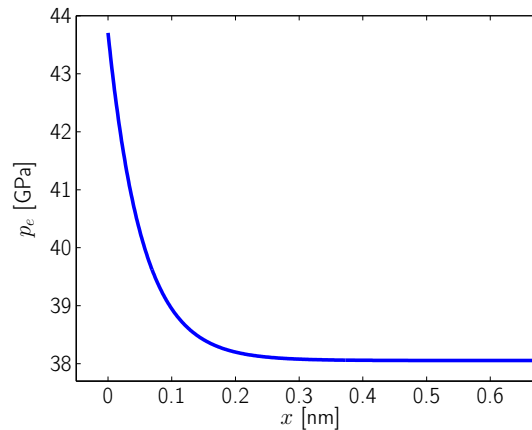


Abbildung 8.8.: Elektronendruck in der Elektroden-Randschicht für ein angelegtes Potential von 0.4 V.

ist die totale Spannung Σ konstant, dies folgt aus der Impulsbilanz in der Form

$$\partial_x \Sigma = 0 \quad \text{mit} \quad \Sigma = p_M + p_e - \frac{1}{2} \varepsilon_0 (\partial_x \varphi)^2. \quad (8.106)$$

Der enormen Elektronendruck p_e wird durch die die Maxwell-Spannung $-\frac{1}{2} \varepsilon_0 (\partial_x \varphi)^2$ und den Druck der Metallionen p_M kompensiert.

8.4.4. Elektrische Ladung der Elektroden-Randschicht

Die elektrische Ladung der Elektroden-Randschicht ist definiert als

$$Q_M = - \int_{\tilde{V}^-} n^F dx , \quad (8.107)$$

wobei die Randschicht der Elektrode das Volumen $\tilde{V}^-$ einnimmt. In der Abbildung 8.9 ist die Ladung Q_M als Funktion des angelegten Potentials $U = \varphi_S - \varphi_M$ dargestellt. Die Ladung wurde aus den Modell-Gleichungen (8.103)-(8.105) berechnet.

Die Abbildung zeigt, dass im Gegensatz zum Elektrolyten, die Ladung der Randschicht linear abhängig vom angelegten Potential U ist. Der Vergleich mit dem Elektrolyten, Abbildung 8.6, zeigt auch, dass die in der Randschicht der Elektrode gespeicherte Ladung wesentlich kleiner ist als die entsprechende Ladung im Elektrolyten.

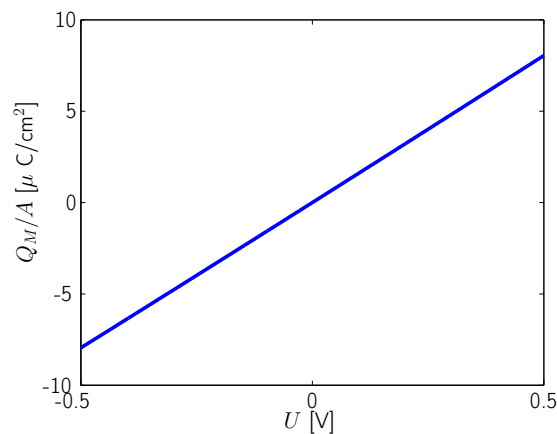


Abbildung 8.9.: Elektrische Ladung Q_M der Elektroden-Randschicht pro Elektrodenoberfläche A als Funktion des angelegten Potentials U .

8.5. Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht zwischen Elektrolyt und Metallelektrode

In diesem Abschnitt werden einige Aspekte der Doppelschicht zwischen einer Metallelektrode und einem Elektrolyten behandelt. Ziel ist die Bestimmung des elektrischen Potentials und der Teilchendichten in der Doppelschicht. Zunächst wird der Fall ohne Oberflächenreaktion betrachtet. Anschließend werden die Nernst-Gleichungen und die Butler-Volmer-Gleichung für eine Elektronentransferreaktion studiert.

8.5.1. Die elektrochemische Doppelschicht im Gleichgewicht

Es wird angenommen, dass keine chemischen Reaktionen auf der Grenzfläche S zwischen dem Elektrolyten und der Metallelektrode ablaufen. Die Grenzfläche sei eben und die Prozesse laufen eindimensional ab, d.h. alle Felder sind nur Funktionen der x -Koordinate. Die Position der Grenzfläche S wird mit x_S bezeichnet.

Im Gleichgewicht müssen für die Metallelektrode die Gleichungen (8.101)–(8.102) auf dem Gebiet $[x_M, x_S]$ und für den Elektrolyt die Gleichungen (8.70)–(8.72) auf dem Gebiet $[x_S, x_E]$ gelöst werden.

Um ein vollständiges Gleichungssystem zu erhalten, werden Randbedingungen für das elektrische Potential, die Teilchendichten und den totalen Spannungstensor benötigt. Diese sind

$$\varphi|_{x=x_{M/E}} = \varphi_{M/E} , \quad n_\alpha|_{x=x_{M/E}} = n_\alpha^{M/E} , \quad \Sigma|_{x=x_{M/E}} = \Sigma_{M/E} . \quad (8.108)$$

Die Teilchendichten an den Rändern erfüllen im Elektrolyten als auch in der Elektrode die Nebenbedingung $n^F|_{x=x_{M/E}} = 0$. Weiter seien die Spannungen im Elektrolyt und der Elektrode identisch, d.h. $\Sigma_M = \Sigma_E = 10^5 \text{ Pa}$.

An der Grenzfläche gelten die Flächengleichungen. Zur Vereinfachung wird hier folgender Spezialfall betrachtet:

$$n_s^F = n_0^F . \quad (8.109)$$

Es wird angenommen, dass die Oberflächenladung konstant und gegeben ist. In diesen Fall sind die Volumengleichungen des Elektrolyten und der Elektrode unabhängig von den Flächengleichungen.

Die Beziehung (8.109) und die beiden Maxwell-Gleichungen (4.17)₁ und (4.18)₁ liefern dann

$$\llbracket (1 + \chi) \partial_x \varphi \rrbracket = -n_0^F . \quad (8.110)$$

Zusammen mit der Stetigkeit des elektrischen Potentials,

$$\llbracket \varphi \rrbracket = 0 , \quad (8.111)$$

erhält man ein vollständiges Gleichungssystem. Das Potential der Grenzfläche wird hier mit φ_S bezeichnet.

Die gesuchten Felder im Elektrolyt sind φ , n_α und p_E , in der Metallelektrode φ , n_E und p_M und auf der Grenzfläche φ_S .

In den Abbildungen 8.10 und 8.11 ist der Verlauf des elektrischen Potentials φ und der freien Ladungsdichte n^F in der Doppelschicht zwischen einer Kupferelektrode und einer 0.1 molaren KCl-Lösung dargestellt. An den Rändern sind die Potentiale $\varphi_M = 0.5 \text{ V}$ und $\varphi_E = 0 \text{ V}$ und die Oberflächenladung ist $n_0^F = 0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bzw. $n_0^F = 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Bei den Rechnungen ist die Solvatisierung mit den Werten $\kappa_A = \kappa_C = 15$ berücksichtigt worden.

In der Elektrode und im Elektrolyten nehmen die elektrischen Potentiale und die Teilchendichten nach wenigen Nanometern ihre vorgegebenen Werte im Elektrolyten

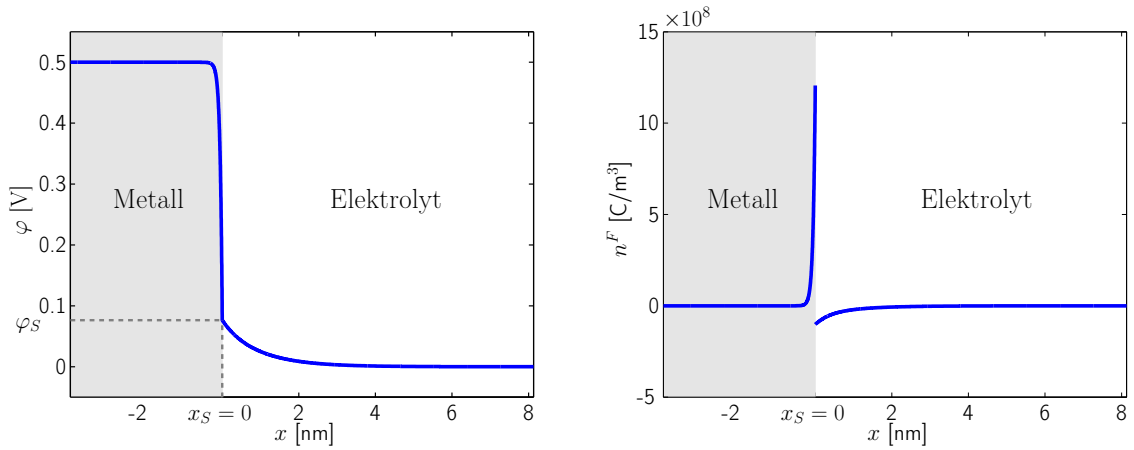


Abbildung 8.10.: Elektrisches Potential und freie Ladungsdichte in der elektrochemischen Doppelschicht zwischen einer Kupferelektrode und einer 0.1 molaren KCl-Lösung bei einer Oberflächenladung von $n_s^F = 0 \mu\text{C}/\text{m}^2$.

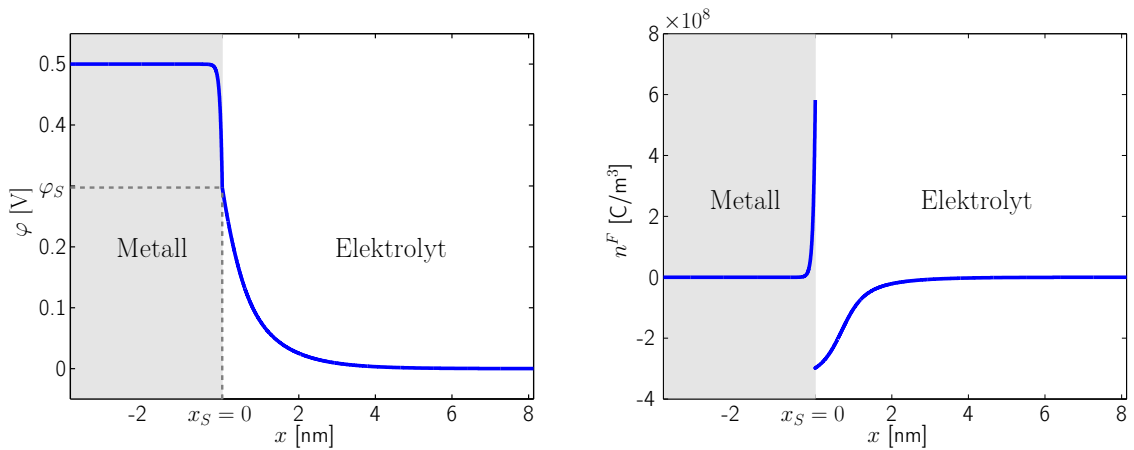


Abbildung 8.11.: Elektrisches Potential und freie Ladungsdichte in der elektrochemischen Doppelschicht zwischen einer Kupferelektrode und einer 0.1 molaren KCl-Lösung bei einer Oberflächenladung von $n_s^F = 25 \mu\text{C}/\text{m}^2$.

bzw. im Metall an. Die Abbildungen zeigen, dass die Randschicht in der Elektrode wesentlich kleiner ist als im Elektrolyten, dafür nimmt die Ladungsdichte n^F im Metall einen wesentlichen größeren Wert an als im Elektrolyten. Weiter zeigen die Abbildungen, dass die Randschicht in der Elektrode zu einem großen Potentialabfall an der Grenzfläche führt und dieser durch die Oberflächenladung kontrolliert wird.

Die hier gezeigten Rechnungen zeigen insbesondere, dass die Randschicht in der Metallelektrode einen wesentlichen Einfluss auf den Wert des Flächenpotentials φ_S und somit auf das Verhalten des Elektrolyten besitzt. Deshalb muss bei der Modellierung

der Doppelschicht die Randschicht im Metall berücksichtigt werden. Insbesondere darf nicht angenommen werden, dass das elektrische Potential φ in der Metall-Elektrode konstant ist.

8.5.2. Elektronentransferreaktion

Die Nernst-Gleichungen und die Butler-Volmer-Gleichungen wurden im Abschnitt 7.7 für eine beliebige chemische Reaktion hergeleitet. In diesem Abschnitt werden beide Gleichungen für eine Elektronentransferreaktion zwischen den Metallionen der Elektrode und den Kationen des Elektrolyten bestimmt,



Der Index s in der Reaktion zeigt an, dass die Reaktion auf der Grenzfläche S abläuft.

Nernst-Gleichung. Im Gleichgewicht gilt die Nernst-Gleichung (7.195). Sie lautet für die Reaktion (8.112)

$$m_M \mu_M - m_e \mu_e - m_C \mu_C = -z_C e_0 U . \quad (8.113)$$

Das Potential U ist hierbei die Potentialdifferenz zwischen Metallelektrode und Elektrolyt $U = \varphi_M - \varphi_E$.

Sei $\hat{U}$ das Potential, welches sich unter Standardbedingungen, d.h. bei einem Druck von 10^5 Pa , einer Temperatur von 25°C und einer Elektrolytkonzentration von 1 mol/l , einstellt. Das Potential $\hat{U}$ kann aus der elektrochemischen Spannungsreihe abgelesen werden [47]. Seien $\hat{\mu}_\alpha$ die zugehörigen chemischen Potentiale unter Standardbedingungen, dann lässt sich die Gleichung (8.113) schreiben als

$$m_M(\mu_M - \hat{\mu}_M) - m_e(\mu_e - \hat{\mu}_e) - m_C(\mu_C - \hat{\mu}_C) = -z_C e_0 (U - \hat{U}) . \quad (8.114)$$

Folgende Voraussetzungen werden getroffen: Die Temperatur T des Systems ist identisch mit der Referenztemperatur T_R und diese ist identisch mit der Temperatur $\hat{T}$ unter Standardbedingungen. Der Druck p im Volumen ist gleich dem Druck $\hat{p}$ unter Standardbedingungen. Im inkompressiblen Fall sind die Teilchendichte n_M der Metallionen gleich der Teilchendichte $\hat{n}_M$ unter Standardbedingungen, d.h. $n_M = \hat{n}_M$. Wegen der Elektroneutralität $n^F = 0$ ist auch die Elektronendichte n_e gleich der Elektronendichte $\hat{n}_e$ unter Standardbedingungen, d.h. $n_e = \hat{n}_e$. Hieraus folgt, dass für die chemischen Potentiale des Metalls und der Elektronen gilt: $\mu_e = \hat{\mu}_e$ und $\mu_M = \hat{\mu}_M$.

Unter diesen Voraussetzungen folgt aus der Nernst-Gleichung (8.114) mit den Materialgleichungen für die chemischen Potentiale die Beziehung

$$\ln \left(\frac{y_C}{\hat{y}_C} \right) = \frac{z_C e_0}{kT} (U - \hat{U}) . \quad (8.115)$$

In dieser Form ermöglicht die Nernst-Gleichung das Gleichgewichtspotential U als Funktion des Kationenmolenbruchs y_C zu berechnen. Das Potential U zwischen Elektrode und Elektrolyt steigt an, wenn der Molenbruch y_C im Elektrolyt zunimmt. Die

Abbildung 8.12 stellt diesen Zusammenhang grafisch dar. Die Berechnungen basieren auf den Daten einer Kupferelektrode in einer Kupfersulfat-Lösung mit einer Solvatisierungszahl von $\kappa_A = \kappa_C = 15$.

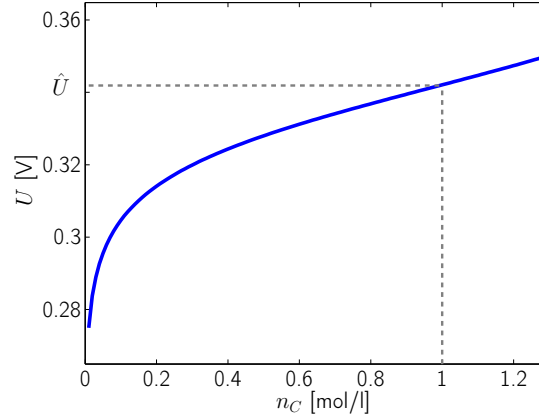


Abbildung 8.12.: Berechnetes Gleichgewichtspotential zwischen einer Kupferelektrode und einer Kupfersulfat-Lösung in Abhängigkeit der Kationendichte.

Butler-Volmer-Gleichung. Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der elektrischen Stromdichte j^e , den Teilchendichten und der Überspannung η . Im Abschnitt 7.7 wurde gezeigt, dass die Butler-Volmer-Gleichung aus den Materialgleichungen der singulären Fläche des reduzierten Modells folgt. Erst das reduzierte Modell ermöglicht eine geeignete Definition der Überspannung η . Sie ist für die Doppelschicht einer Metallelektrode und eines Elektrolyten definiert als

$$\eta = \varphi_{E|I} - \varphi_{M|I} - (\varphi_{E|I}^0 - \varphi_{M|I}^0) . \quad (8.116)$$

Die Potentiale sind an der Grenzfläche I auszuwerten. Die mit dem Index 0 gekennzeichneten Potentiale beziehen sich auf einen ausgezeichneten Gleichgewichtszustand. Im Weiteren wird dies ein Gleichgewichtszustand unter Standardbedingungen sein.

Analog zur Nernst-Gleichung werden folgende Voraussetzungen vereinbart: Die Temperatur T des Systems ist identisch mit der Referenztemperatur T_R und der Temperatur $\hat{T}$ unter Standardbedingungen. Der Druck p im Volumen an der Grenzfläche I im Elektrolyt entspricht dem Druck $\hat{p}$ unter Standardbedingungen. Im inkompressiblen Fall sind die Teilchendichte n_M der Metallionen gleich der Teilchendichte $\hat{n}_M$ unter Standardbedingungen, d.h. $n_M = \hat{n}_M$. Wegen der Elektroneutralität $n^F = 0$ im Volumen ist auch die Elektronendichte n_e gleich der Elektronendichte $\hat{n}_e$ unter Standardbedingungen, d.h. $n_e = \hat{n}_e$. Hieraus folgt, dass für die chemischen Potentiale des Metalls und der Elektronen gilt: $\mu_e = \hat{\mu}_e$ und $\mu_M = \hat{\mu}_M$.

Die Butler-Volmer-Gleichung (7.204) für die Elektronentransferreaktion (8.112) ist

unter diesen Voraussetzungen gegeben durch

$$j^e = R_0 z_C e_0 \left[\left(\frac{y_C|_I}{\hat{y}_C} \right)^{-\beta z_C A_s} \exp \left(- \frac{z_C e_0 \beta A_s}{kT} \eta \right) - \left(\frac{y_C|_I}{\hat{y}_C} \right)^{(1-\beta) z_C A_s} \exp \left(\frac{z_C e_0 (1-\beta) A_s}{kT} \eta \right) \right]. \quad (8.117)$$

Die Abbildung 8.13 zeigt den Zusammenhang zwischen der Stromdichte j^e und dem Überpotential η für $y_0|_I = \hat{y}_0$, $A = 1$, $\beta = \frac{1}{2}$ und $z_C = 2$.

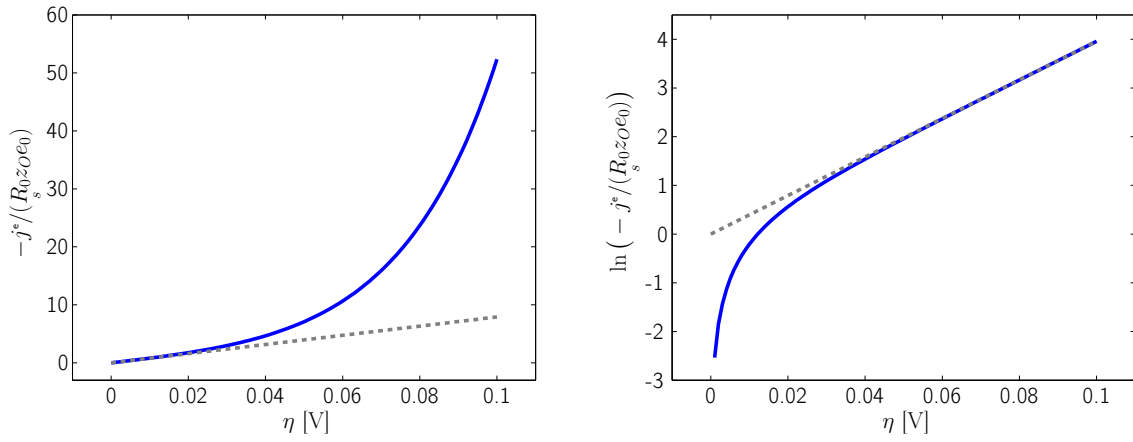


Abbildung 8.13.: Elektrische Stromdichte j^e als Funktion der Überspannung η .

Es sind zwei Regime zu unterscheiden $\eta \ll kT/e_0$ und $\eta \gg kT/e_0$, [50]. In beiden Regimen erhält man einfache Zusammenhänge zwischen der Stromdichte j^e und dem Potential η , nämlich

$$\eta \ll \frac{kT}{e_0} : \quad -j^e = a_0 \eta + b_0 \quad (8.118)$$

$$\eta \gg \frac{kT}{e_0} : \quad \ln(-j^e) = a_1 \eta + b_1 \quad (8.119)$$

Im zweiten Regime wurde ausgenutzt, dass eine der beiden Exponentialfunktionen in (8.117) gegenüber der anderen vernachlässigbar klein ist. Es wurde hier vorausgesetzt

$0 < \beta < 1$. Die Koeffizienten lauten dann

$$a_0 = -R_0 z_C e_0 \left[\left(\frac{y_C^0|_I}{\hat{y}_C} \right)^{-\beta z_C A_s} \left(-\frac{z_C e_0 \beta A_s}{kT} \right) - \left(\frac{y_C^0|_I}{\hat{y}_C} \right)^{(1-\beta) z_C A_s} \left(\frac{z_C e_0 (1-\beta) A_s}{kT} \right) \right], \quad (8.120)$$

$$b_0 = R_0 z_C e_0 \left(\left(\frac{y_C^0|_I}{\hat{y}_C} \right)^{-\beta z_C A_s} - \left(\frac{y_C^0|_I}{\hat{y}_C} \right)^{(1-\beta) z_C A_s} \right) \quad (8.121)$$

$$a_1 = \left(\frac{z_C e_0 (1-\beta) A_s}{kT} \right), \quad (8.122)$$

$$b_1 = \ln \left(R_0 z_C e_0 \left(\frac{y_C^1|_I}{\hat{y}_C} \right)^{(1-\beta) z_C A_s} \right). \quad (8.123)$$

Der Molenbruch $y_C|_I$ ist abhängig vom Potential η . Es wurde hier angenommen, dass die Molenbrüche in dem jeweiligen Regime konstant sind. Sie sind entsprechend mit $y_C^0|_I$ bzw. $y_C^1|_I$ bezeichnet worden.

Die beide Geraden (8.118) und (8.119) sind in der Abbildung 8.13 eingezeichnet. Sie können genutzt werden um die Materialgrößen R_0 , A_s und β und einen der beiden

Molenbrüche $y_C^{0/1}|_I$ an der Grenzfläche I aus Messkurven zu bestimmen. Hierfür werden aus den Messkurven die Werte für die Koeffizienten a_0 , b_0 , a_1 und b_1 bestimmt. Anschließend werden die Materialgrößen aus den Gleichungen (8.120)–(8.124) berechnet.

Gilt an der Grenzfläche $y_C^{0/1}|_I = \hat{y}_C$, so ist die Bestimmung der Materialparameter besonders einfach, denn für die Koeffizienten gilt dann

$$a_0 = \frac{R_0 (z_C e_0)^2 A_s}{kT}, \quad b_0 = 0, \quad a_1 = \frac{z_C e_0 (1-\beta) A_s}{kT}, \quad b_1 = \ln(R_0 z_C e_0). \quad (8.124)$$

9. Schlussbemerkung

In der vorliegenden Arbeit ist ausgehend von den Bilanzgleichungen der Materie und den Maxwell-Gleichungen für die elektromagnetischen Felder ein thermodynamisch konsistentes Modell für die elektrochemische Grenzfläche und die angrenzenden Volumina hergeleitet, untersucht und angewendet worden.

Die asymptotische Analyse zur Untersuchung der unterschiedlichen Raum- und Zeitskalen zeigt, dass viele klassische Modelle der Elektrochemie eine thermodynamische Basis besitzen. Die Voraussetzungen die für die Asymptotik notwendig sind, schränken aber zugleich den Anwendungsbereich dieser Modelle ein. Sind die Voraussetzungen nicht erfüllt, dann bildet das hier formulierte thermodynamisch konsistente Modell immer eine konsistente Basis um verbesserte Modell abzuleiten. Dies ist besonders wichtig in Hinblick auf die Modellierung moderner Lithium-Ionen-Batterien und Brennstoffzellen.

Der sehr allgemeine Charakter des thermodynamisch konsistenten Modells ermöglicht die Beschreibung einer großen Klasse von Anwendungen in der Elektrochemie. Beispielsweise kann sowohl die Galvanisierung als auch der Ladungstransport in Ionen-Kanälen mit dem thermodynamisch konsistenten Modell beschrieben werden. Erst die Angabe von geeigneten phänomenologischen Koeffizienten und freien Energiedichten schneidet das thermodynamisch konsistente Modelle auf eine konkrete Anwendung zu. Das Beispiel der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche zeigt aber, dass dies ein nicht trivialer Prozess ist.

Die hier vorgestellte Theorie kann noch in Hinblick auf Partialbilanzgleichungen für Impuls und Energie erweitert werden. Dies macht es notwendig neue Materialgleichungen abzuleiten. Hierfür können die in dieser Arbeit verwendeten Methoden genutzt werden.

Andere als die hier beschriebenen elektrochemischen Anwendungen führen zu neuen Skalierungen des thermodynamisch konsistenten Modells. Die Skalierungen liefern dann neue Kleinheitsparameter, die mittels der asymptotische Analysis behandelt werden können. Dies führt möglicherweise zu neuen Modellen, die in dieser Arbeit nicht diskutiert worden sind.

Die Herleitung des reduzierten Modells beschränkt sich hier auf den eindimensionalen Fall. Eine Übertragung auf den dreidimensionalen Fall mit beliebig gekrümmten Flächen und tangentialen Massen-, Impuls- und Energietransport ist möglich.

Alle hier gezeigten Resultat zur Metall-Elektrolyt-Grenzfläche sind ohne eine konkrete Wahl der freien Flächenenergiedichte gewonnen worden. Um die Adsorption und die Bedeckung einer Metalloberfläche während eines elektrochemischen Prozesses beschreiben zu können, muss die freie Flächenenergiedichte modelliert werden.

Die hier vorgestellte Theorie einer elektrochemischen Grenzfläche bildet das Gerüst

um zukünftige Anwendungen in der Elektrochemie mathematisch und physikalisch konsistent beschreiben zu können.

A. Anhang Kapitel Bilanzgleichungen/Elektrodynamik

A.1. Ergänzung Tensoralgebra/ Krummlinige Koordinaten

Levi-Civita-Symbol

Das Levi-Civita-Symbol ist im zweidimensionalen Raum definiert als die Matrix

$$\varepsilon^{\Lambda\Delta} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

im dreidimensionalen Raum als

$$\varepsilon^{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{falls } ijk \text{ eine gerade Permutation von } 123 \text{ ist} \\ -1 & \text{falls } ijk \text{ eine ungerade Permutation von } 123 \text{ ist} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

und entsprechend im vierdimensionalen Raum als

$$\varepsilon^{ABCD} = \begin{cases} 1 & \text{falls } ABCD \text{ eine gerade Permutation von } 0123 \text{ ist} \\ -1 & \text{falls } ABCD \text{ eine ungerade Permutation von } 0123 \text{ ist} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (\text{A.3})$$

Identitäten - Krummlinige Flächenkoordinaten

Im Nachfolgenden sind die Ableitung wichtiger Flächengrößen angegeben. Die partiellen Ableitungen der Flächennormalen ν , der Flächengeschwindigkeit w und des Metriktensors $g_{\Delta\Gamma}$ bzw. $g^{\Delta\Gamma}$ lauten

$$\frac{\partial \nu^i}{\partial U^\Delta} = -g^{\Sigma\Gamma} b_{\Delta\Gamma} \tau_\Sigma^i, \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial w^i}{\partial U^\Delta} = (w_\tau^\Gamma b_{\Gamma\Delta} - w_\nu g^{\Gamma\Sigma} b_{\Sigma\Delta}) \tau_\Gamma^i + \left(\frac{\partial w_\nu}{\partial U^\Delta} + w_\tau^\Gamma b_{\Gamma\Delta} \right) \nu^i, \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial g_{\Delta\Gamma}}{\partial U^\Sigma} = \Gamma_{\Delta\Sigma}^\Lambda G_{\Lambda\Gamma} + \Gamma_{\Gamma\Sigma}^\Lambda g_{\Delta\Lambda}, \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial g^{\Delta\Gamma}}{\partial U^\Sigma} = -\Gamma_{\Lambda\Sigma}^\Delta g^{\Lambda\Gamma} - \Gamma_{\Lambda\Sigma}^\Gamma g^{\Delta\Lambda}. \quad (\text{A.7})$$

Die Zeitableitung des Metrikensors $g_{\Delta\Gamma}$, der Normalen $\boldsymbol{\nu}$ und der Determinanten g der Metrik lauten

$$\frac{\partial g_{\Delta\Gamma}}{\partial t} = w_{\tau||\Delta}^{\Sigma} g_{\Gamma\Sigma} + w_{\tau||\Gamma}^{\Sigma} g_{\Delta\Sigma} - 2w_{\nu} b_{\Gamma\Delta} , \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial \nu^i}{\partial t} = - \left(\frac{\partial w_{\nu}}{\partial U^{\Gamma}} + w_{\tau}^{\Sigma} b_{\Sigma\Gamma} \right) g^{\Gamma\Delta} \tau_{\Delta}^i , \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} = 2g(w_{\tau||\Delta}^{\Delta} - 2w_{\nu} k_M) . \quad (\text{A.10})$$

Identitäten - Metrik

Zwischen dem Metrikensor und Tangentialvektoren gilt folgender Zusammenhang

$$g^{\Gamma\Sigma} \tau_{\Gamma}^i \tau_{\Sigma}^j = \delta^{ij} - \nu^i \nu^j . \quad (\text{A.11})$$

Zwischen dem Levi-Civita-Symbol und der Metrik gilt

$$g_{\Sigma\Lambda} \varepsilon^{\Lambda\Delta} g_{\Delta\Gamma} = -g \varepsilon_{\Sigma\Gamma} \quad \text{und} \quad g_{\Sigma\Lambda} \varepsilon^{\Lambda\Delta} (\boldsymbol{\nu} \times \boldsymbol{\tau}_{\Delta}) \cdot \boldsymbol{\tau}_{\Gamma} = \sqrt{g} g_{\Sigma\Gamma} . \quad (\text{A.12})$$

A.2. Theoreme

A.2.1. Divergenzsatz

Sei $V \subset \mathbb{R}^3$ eine beschränkte Menge mit hinreichend glatter Oberfläche ∂V . Sei $u : V \rightarrow \mathbb{R}$ eine stetig differenzierbare Funktion, dann gilt

$$\int_V \frac{\partial u}{\partial x^i} dx = \int_{\partial V} u \nu^i da . \quad (\text{A.13})$$

Den Beweis findet man im Lehrbuch [37].

A.2.2. Klassischer Integralsatz von Stokes

Sei $V \subset \mathbb{R}^3$ eine beschränkte Menge. Sei $\mathbf{F} : V \rightarrow \mathbb{R}^3$ ein stetig differenzierbares Vektorfeld. Sei $S \subset V$ eine hinreichend glatte orientierbare Fläche in V mit hinreichend glatten Randkurve ∂S . Sei weiterhin $\boldsymbol{\nu}$ die Normale der Fläche S und $\mathbf{t}$ der Tangentialeinheitsvektor der Randkurve ∂S . Dann gilt

$$\int_S \text{rot} \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\nu} da = \int_{\partial S} \mathbf{F} \cdot \mathbf{t} dl . \quad (\text{A.14})$$

Den Beweis findet man im Lehrbuch [37].

A.2.3. Transporttheorem Volumen

Sei $I \subset \mathbb{R}$ ein Zeitintervall und $V \subset \mathbb{R}^3$ eine zeitabhängige beschränkte Menge mit hinreichend glatter Oberfläche ∂V . Seien $\boldsymbol{\nu}$ die Oberflächennormale und $\boldsymbol{w}$ Flächengeschwindigkeit von ∂V . Dann gilt für eine hinreichend glatte Funktion $\Psi : I \times V \rightarrow \mathbb{R}$ folgende Aussage

$$\frac{d}{dt} \int_V \Psi \, dx = \int_V \frac{\partial \Psi}{\partial t} \, dx + \int_{\partial V} \Psi \, \boldsymbol{w} \cdot \boldsymbol{\nu} \, da . \quad (\text{A.15})$$

Für den Beweis der obigen Aussage betrachtet man eine beliebige Bezugskonfiguration V_0 . Sei $\chi : I \times V_0 \rightarrow V$ ein (zeitabhängiger) Diffeomorphismus zwischen den Volumina V_0 und V , so dass gilt $\det(D\chi) > 0$. Dann gilt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V \Psi(t, x) \, dx &= \frac{d}{dt} \int_{\chi(V_0)} \Psi(t, x) \, dx \\ &= \frac{d}{dt} \int_{V_0} \Psi(t, \chi(t, X)) \det(D\chi)(t, X) \, dX \\ &= \int_{V_0} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}(t, \chi(t, X)) + \frac{\partial \Psi}{\partial x^k}(t, \chi(t, X)) \frac{\partial \chi^k}{\partial t}(t, X) \right) \det(D\chi)(t, X) \\ &\quad + \Psi(t, \chi(t, X)) \det(D\chi)(t, X) \frac{\partial \chi^{-1,k}}{\partial x^l}(t, \chi(t, X)) \frac{\partial^2 \chi^l}{\partial X^k \partial t}(t, X) \, dX \\ &= \int_{V_0} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}(t, \chi(t, X)) + \frac{\partial \Psi}{\partial x^k}(t, \chi(t, X)) \frac{\partial \chi^k}{\partial t}(t, X) \right) \det(D\chi)(t, X) \\ &\quad + \Psi(t, \chi(t, X)) \det(D\chi)(t, X) \left(\frac{\partial}{\partial x^k} \left(\frac{\partial \chi^k}{\partial t}(t, \chi^{-1}(t, \cdot)) \right) \right) (t, X) \, dX \\ &= \int_{V_0} \frac{\partial \Psi}{\partial t}(t, \chi(t, X)) \det(D\chi)(t, X) \\ &\quad + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} \left(\Psi(t, \cdot) \frac{\partial \chi^k}{\partial t}(t, \chi^{-1}(t, \cdot)) \right) \right) (t, \chi(t, X)) \det(D\chi)(t, X) \, dX \\ &= \int_V \frac{\partial \Psi}{\partial t}(t, x) + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} \left(\Psi(t, \cdot) \frac{\partial \chi^k}{\partial t}(t, \chi^{-1}(t, \cdot)) \right) \right) (t, x) \, dx \\ &\stackrel{(\text{A.13})}{=} \int_V \frac{\partial \Psi}{\partial t}(t, x) \, dx + \int_{\partial V} \Psi(t, x) \frac{\partial \chi^k}{\partial t}(t, \chi^{-1}(t, x)) \nu_k(t, x) \, da \end{aligned}$$

Die Flächengeschwindigkeit $\boldsymbol{w}$ ist durch den Diffeomorphismus gegeben $w^k(t, x) = \frac{\partial \chi^k}{\partial t}(t, \chi^{-1}(t, x))$ und es folgt die Behauptung (A.15).

A.2.4. Transporttheorem Fläche

Sei $I \subset \mathbb{R}$ ein Zeitintervall und $S \subset \mathbb{R}^3$ eine hinreichend glatte orientierbare zeitlichveränderliche Fläche mit Flächennormalen $\boldsymbol{\nu}$ und Flächengeschwindigkeit $\boldsymbol{w}$. Sei weiterhin $\Psi : I \times S \rightarrow \mathbb{R}$ eine hinreichend glatte Funktion auf $I \times S$. Dann gilt folgendes Transporttheorem

$$\frac{d}{dt} \int_S \Psi da = \int_S \partial_{t,\nu} \Psi + (\Psi w_\tau^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M w_\nu \Psi da . \quad (\text{A.16})$$

Für den Beweis betrachtet man eine beliebige Parametrisierung $\chi : I \times U \rightarrow S$ der Fläche S mit $U \subset \mathbb{R}^2$. Dann folgt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_S \Psi da &= \frac{d}{dt} \int_U \Psi \sqrt{g} dU \\ &= \int_U \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{1}{2g} \frac{\partial g}{\partial t} \right) \sqrt{g} dU \\ &= \int_U \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi (w_{\tau\parallel\Delta}^\Delta - 2k_M w_\nu) \right) \sqrt{g} dU \\ &= \int_U \left(\partial_{t,\nu} \Psi + (\Psi w_\tau^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M \Psi w_\nu \right) \sqrt{g} dU \\ &= \int_S \partial_{t,\nu} \Psi + (\Psi w_\tau^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M w_\nu \Psi da . \end{aligned}$$

A.2.5. Divergenztheorem Fläche

Sei $S \subset \mathbb{R}^3$ eine hinreichend glatte orientierbare Fläche im $\mathbb{R}^3$ mit Flächennormalen $\boldsymbol{\nu}$ und die Randkurve ∂S hinreichend glatt mit Tangentialeinheitsvektor $\boldsymbol{t}$. Sei weiterhin $\boldsymbol{\phi} : S \rightarrow \mathbb{R}^3$ ein hinreichend glattes Vektorfeld tangential in S , d.h. $\boldsymbol{\phi} = \phi^\Delta \boldsymbol{\tau}_\Delta$, dann gilt

$$\int_S \phi_{\parallel\Delta}^\Delta da = \int_{\partial S} \phi^\Delta e_\Delta dl , \quad (\text{A.17})$$

wobei $\boldsymbol{e} = e_\Delta \boldsymbol{\tau}_\Delta$ der normierte Einheitsvektor ist, welcher tangential in S liegt und normal zu $\boldsymbol{\nu}$ und $\boldsymbol{t}$ ist.

Für den Beweis wird der Satz von Stokes auf des Vektorfeld $\boldsymbol{F}$ mit $F^\Delta := -\frac{1}{\sqrt{g}} g^{\Delta\Sigma} \varepsilon_{\Sigma\Gamma} \phi^\Gamma$ angewendet, wobei vorausgesetzt wird, dass das Vektorfeld $\boldsymbol{F}$ auf die Umgebung fortsetzbar ist. Man erhält für die linke Seite von (A.14)

$$\begin{aligned}
\int_S \operatorname{rot} \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\nu} \, da &= \int_S (\varepsilon^{ikl} \partial_k F^l) \left(\frac{1}{\sqrt{g}} \varepsilon^{irs} \tau_1^r \tau_2^s \right) da \\
&= \int_S \frac{1}{\sqrt{g}} \left(\frac{\partial F^l}{\partial U^1} \tau_2^l + \frac{\partial F^l}{\partial U^2} \tau_1^l \right) da \\
&= \int_S \frac{1}{\sqrt{g}} \varepsilon^{\Gamma\Sigma} g_{\Sigma\Delta} F_{\parallel\Gamma}^\Delta \, da \\
&= \int_S \phi_{\parallel\Delta}^\Delta
\end{aligned}$$

Setzt man nun in die rechte Seite von (A.14) das Vektorfeld $\mathbf{F}$ ein und berücksichtigt die Darstellung des Einheitsvektors $\mathbf{e}$ mit $e^\Delta = \frac{1}{\sqrt{g}} \varepsilon^{\Delta\Gamma} \boldsymbol{\tau}_\Gamma \cdot \mathbf{t}$, so folgt

$$\int_{\partial S} \mathbf{F} \cdot \mathbf{t} \, dl = \int_{\partial S} -\frac{1}{\sqrt{g}} g^{\Delta\Sigma} \varepsilon_{\Sigma\Gamma} \phi^\Gamma \tau_\Delta^i t^i \, dl \int_{\partial S} \phi^\Delta e_\Delta \, dl .$$

A.2.6. Transporttheorem Vektorfeld Fläche

Sei $I \subset \mathbb{R}$ ein Zeitintervall und $V \subset \mathbb{R}^3$ eine beschränkte Menge. Sei $\mathbf{F} : I \times V \rightarrow \mathbb{R}^3$ ein stetig differenzierbares Vektorfeld. Sei $S \subset V$ eine hinreichend glatte orientierbare zeitlichveränderliche Fläche in V mit der hinreichend glatten Randkurve ∂S . Sei weiterhin $\boldsymbol{\nu}$ die Normale der Fläche S und $\mathbf{w}$ die Flächengeschwindigkeit. Dann gilt

$$\frac{d}{dt} \int_S \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\nu} \, da = \int_S \left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} + \mathbf{w} \operatorname{div} \mathbf{F} \right) \cdot \boldsymbol{\nu} \, da + \int_{\partial S} (\mathbf{F} \times \mathbf{w}) \cdot \mathbf{t} \, dl \quad (\text{A.18})$$

Für den Beweis setzt man die Fläche S mittels der Definition $S_\varepsilon := \{x \in V \mid x = x_S \pm \varepsilon \boldsymbol{\nu} \text{ mit } x_S \in S\}$ in Richtung der Normalen V fort. Die Konstruktion der Menge S_ε ist immer möglich, falls S hinreichend glatt und $\varepsilon > 0$ hinreichend klein ist. Mittels der Parametrisierung $\chi : I \times U \rightarrow S$ von S werden die Flächengrößen ins Volumen S_ε fortgesetzt. Insbesondere die Fortsetzung der Flächengeschwindigkeit $\mathbf{w}$ ist notwendig, damit bei der Herleitung alle verwendeten Operationen wohldefiniert sind. Es gilt

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \int_S \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\nu} \, da &= \frac{d}{dt} \int_S \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\nu} \, da \\
&= \frac{d}{dt} \int_U F^k \nu_k \sqrt{g} \, du \\
&= \int_U \left(\frac{\partial F^k}{\partial t} \nu_k + \frac{\partial F^k}{\partial x_i} w^i \nu_k - F^k \frac{\partial w^i}{\partial u^\delta} \nu_i g^{\delta\sigma} \tau_\sigma^k + F^k \frac{\partial w^i}{\partial u^\delta} \nu_k g^{\delta\sigma} \tau_\delta^i \right) \sqrt{g} \, du \\
&= \int_U \left(\frac{\partial F^k}{\partial t} \nu_k + \frac{\partial F^k}{\partial x_i} w^i \nu_k - F^k \frac{\partial w^i}{\partial x^k} \nu_i + F^k \frac{\partial w^i}{\partial x^i} \nu_k \right) \sqrt{g} \, du \\
&= \int_S \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \boldsymbol{\nu} + \mathbf{w} \cdot \boldsymbol{\nu} \operatorname{div} \mathbf{F} + \operatorname{rot}(\mathbf{F} \times \mathbf{w}) \cdot \boldsymbol{\nu} \, da .
\end{aligned}$$

Der Satz von Stokes (A.14) liefert die Behauptung.

A.3. Umformungen

A.3.1. Formale Lösung Flächenbilanz

Sei I ein Zeitintervall und V ein zeitlich veränderliches Volumen, welches durch die (singuläre) Fläche S in zwei reguläre Volumina V^+ und V^- teilt. Die baryzentrischen Geschwindigkeit im Volumen wird mit $\mathbf{v}$ und die Flächengeschwindigkeit von S wird mit $\mathbf{w}$ bezeichnet. Sei $n : I \times V^\pm \rightarrow \mathbb{R}$ eine Dichtefunktion und $\mathbf{J} : I \times V^\pm \rightarrow \mathbb{R}^3$ ein Fluss, die lokal durch die Vektorfelder $\mathbf{F} : I \times V^\pm \rightarrow \mathbb{R}^3$ und $\mathbf{G} : I \times V^\pm \rightarrow \mathbb{R}^3$ wie folgt darstellbar sind

$$n = \operatorname{div} \mathbf{F} \quad \text{und} \quad \mathbf{J} + n\mathbf{v} = -\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} + \operatorname{rot}(\mathbf{G}) \quad \text{in } V^\pm. \quad (\text{A.19})$$

Weiterhin erfüllen die Flächendichte $n : I \times S \rightarrow \mathbb{R}$ und der tangentialer Flächenfluss $\mathbf{J}_s : I \times S \rightarrow \mathbb{R}^3$ die Flächenbilanz

$$\partial_{t,\nu_s} n + (nw_\tau^\Delta + J_s^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M n w_\nu = -\llbracket J_\nu + n(v_\nu - w_\nu) \rrbracket \quad \text{auf } S. \quad (\text{A.20})$$

Dann wird die Flächenbilanz (A.20) formal gelöst durch

$$n = \llbracket \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\nu} \rrbracket \quad \text{und} \quad (nw_\tau^\Delta + J_s^\Delta) \boldsymbol{\tau}_\Delta = \boldsymbol{\nu} \times \llbracket \mathbf{G} \rrbracket + \llbracket \mathbf{F} \rrbracket w_\nu - n w_\nu \boldsymbol{\nu} \quad (\text{A.21})$$

Um die Behauptung zu beweisen, werden drei Identitäten aus (A.21) hergeleitet.

Zunächst wird die Gleichung (A.21)₁ nach der Zeit t differenziert

$$\begin{aligned} \partial_{t,\nu_s} n + n_{\parallel\Delta} w_\tau^\Delta &= \llbracket \partial_t F^i \nu_i + \partial_m F^i w^m \nu_i - F^i (w_{\nu;\gamma} + w_\tau^\sigma b_{\sigma\gamma}) g^{\gamma\delta} \tau_\delta^i \rrbracket \\ &\stackrel{(\text{A.19})}{=} -\llbracket J_\nu + n v_\nu \rrbracket + \llbracket \operatorname{rot}_i \mathbf{G} \rrbracket \nu^i + \llbracket \partial_m F^i \rrbracket w^m \nu_i \\ &\quad - \llbracket F^i \rrbracket w_{\nu\parallel\gamma} g^{\gamma\delta} \tau_\delta^i - \llbracket F^i \rrbracket w_\tau^\sigma b_{\sigma\gamma} g^{\gamma\delta} \tau_\delta^i \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Beachte hierfür wurde die Definition $\partial_{t,\nu}(\cdot) := \partial_t(\cdot) - (\cdot)_{;\gamma} w_\tau^\gamma$ ausgenutzt. Im zweiten Schritt differenziert man die Gleichung (A.21)₂ nach dem Flächenparameter u^Σ . Man

erhält

$$\begin{aligned}
& -g^{\sigma\gamma}b_{\Sigma\gamma}(\boldsymbol{\tau}_\sigma \times \llbracket \mathbf{G} \rrbracket)^i + \varepsilon^{ikl}\nu_k \llbracket \partial_m G^l \tau_\Sigma^m \rrbracket + \llbracket \partial_m F^i \tau_\Sigma^m \rrbracket w_\nu + \llbracket F^i \rrbracket w_{\nu\parallel\Sigma} \\
& = J_{\parallel\Sigma}^\Delta \tau_\Delta^i + J_s^\Delta b_{\Delta\Sigma} \nu^i + (nw_\tau^\Delta)_{\parallel\Sigma} \tau_\Delta^i + (nw_\nu)_{\parallel\Sigma} \nu^i - n w_\nu g^{\sigma\gamma} b_{\Sigma\gamma} \tau_\sigma^i \\
& \xrightarrow{\cdot \tau_\Gamma^i} -g^{\sigma\gamma}b_{\Sigma\gamma} \llbracket G^l \rrbracket (\boldsymbol{\tau}_\sigma \times \boldsymbol{\tau}_\Gamma)^l + \tau_\Gamma^i \varepsilon^{ikl} \nu^k \llbracket \partial_m G^l \tau_\Sigma^m \rrbracket + \llbracket \partial_m F^i \tau_\Sigma^m \tau_\Gamma^i \rrbracket w_\nu + \llbracket F^i \tau_\Gamma^i \rrbracket w_{\nu\parallel\Sigma} \\
& = J_{\parallel\Sigma}^\Delta g_{\Delta\Gamma} + (nw_\tau^\Delta)_{\parallel\Sigma} g_{\Delta\Gamma} - n w_\nu g^{\sigma\gamma} b_{\Sigma\gamma} g_{\sigma\Gamma} \\
& \xrightarrow{\cdot g^{\Gamma\Sigma}} \varepsilon^{ikl} \nu^k g^{\Gamma\Sigma} \tau_\Gamma^i \llbracket \partial_m G^l \tau_\Sigma^m \rrbracket + \llbracket \partial_m F^i \tau_\Sigma^m \tau_\Gamma^i \rrbracket g^{\Gamma\Sigma} w_\nu + \llbracket F^i \tau_\Gamma^i \rrbracket g^{\Gamma\Sigma} w_{\nu\parallel\Sigma} \\
& = J_{\parallel\Delta}^\Delta + (nw_\tau^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M n w_\nu \\
& \implies \varepsilon^{ikl} \nu^k (\delta^{im} - \nu^i \nu^m) \llbracket \partial_m G^l \rrbracket + \llbracket \partial_m F^i \rrbracket (\delta^{im} - \nu^i \nu^m) w_\nu + \llbracket F^i \tau_\Gamma^i \rrbracket g^{\Gamma\Sigma} w_{\nu\parallel\Sigma} \\
& = J_{\parallel\Delta}^\Delta + (nw_\tau^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M n w_\nu \\
& \xrightarrow{(A.19)} -\llbracket \text{rot}_k \mathbf{G} \rrbracket \nu^k + \llbracket n \rrbracket w_\nu - \llbracket \partial_m F^i \rrbracket \nu^i \nu^m w_\nu + \llbracket F^i \rrbracket \tau_\Gamma^i g^{\Gamma\Sigma} w_{\nu\parallel\Sigma} \\
& = J_{\parallel\Delta}^\Delta + (nw_\tau^\Delta)_{\parallel\Delta} - 2k_M n w_\nu \tag{A.23}
\end{aligned}$$

Zuletzt wird die Gleichung (A.21)₁ nach dem Flächenparameter u^Δ differenziert.

$$\begin{aligned}
& \llbracket \partial_m F^i \rrbracket \tau_\Delta^m \nu^i - \llbracket F^i g^{\sigma\gamma} b_{\Delta\gamma} \tau_\sigma^i \rrbracket = n_{\parallel\Delta} \\
& \xrightarrow{\cdot w_\tau^\Delta} \llbracket \partial_m F^i \rrbracket \tau_\Delta^m w_\tau^\Delta \nu^i - \llbracket F^i g^{\sigma\gamma} b_{\Delta\gamma} \tau_\sigma^i \rrbracket w_\tau^\Delta = n_{\parallel\Delta} w_\tau^\Delta \tag{A.24}
\end{aligned}$$

Die drei Beziehungen (A.22)–(A.24) liefern die Behauptung.

A.3.2. Umformung Flächenzufuhr – Impuls und Energie

Umformung zur Flächenzufuhr π_s .

$$\begin{aligned}
& (n_s^e \mathbf{v}_s + \mathbf{J}_s^e) \cdot \bar{\mathbf{E}} \\
& \stackrel{(3.34)}{=} (\llbracket \boldsymbol{\nu} \times \mathbf{H} \rrbracket + \llbracket \mathbf{D} \rrbracket v_\nu) \cdot \bar{\mathbf{E}} \\
& \stackrel{(3.11)}{=} -\llbracket (\boldsymbol{\nu} \times \mathbf{E}) \cdot \mathbf{H} \rrbracket + \llbracket \boldsymbol{\nu} \times \mathbf{E} \rrbracket \cdot \bar{\mathbf{H}} + \frac{1}{2} \llbracket \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \rrbracket v_\nu \\
& \stackrel{(3.44)}{=} -\llbracket (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \cdot \boldsymbol{\nu} \rrbracket + \llbracket \mathbf{B} v_\nu \rrbracket \cdot \bar{\mathbf{H}} + \frac{1}{2} \llbracket \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \rrbracket v_\nu \\
& \stackrel{(3.11)}{=} -\llbracket (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \cdot \boldsymbol{\nu} \rrbracket + \frac{1}{2} \llbracket \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \rrbracket v_\nu + \frac{1}{2} \llbracket \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \rrbracket v_\nu \tag{A.25}
\end{aligned}$$

Umformung zur Flächenzufuhr k_s .

$$\begin{aligned}
& n_s^e \bar{\mathbf{E}} + (n_s^e \mathbf{v}_s + \mathbf{J}_s^e) \times \bar{\mathbf{B}} \\
& \stackrel{(3.34)}{=} n_s^e \bar{\mathbf{E}} + ([\nu \times \mathbf{H}] + [\mathbf{D}]_s v_\nu) \times \bar{\mathbf{B}} \\
& \stackrel{(3.44)}{=} n_s^e \bar{\mathbf{E}} - \bar{\mathbf{B}} \times [\nu \times \mathbf{H}] - \bar{\mathbf{D}} \times [\nu \times \mathbf{E}]_s v_\nu + [\mathbf{D} \times \mathbf{B}]_s v_\nu \\
& = n_s^e \bar{\mathbf{E}} - (\bar{\mathbf{B}} \cdot [\mathbf{H}]) \nu + [\mathbf{H}] \bar{B}_\nu - (\bar{\mathbf{D}} \cdot [\mathbf{E}]) \nu + [\mathbf{E}] \bar{D}_\nu + [\mathbf{D} \times \mathbf{B}]_s v_\nu \\
& \stackrel{(3.11)}{=} n_s^e \bar{\mathbf{E}} - \frac{1}{2} [\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}] \nu + [\mathbf{H}] \bar{B}_\nu - \frac{1}{2} [\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}] \nu + [\mathbf{E}] \bar{D}_\nu + [\mathbf{D} \times \mathbf{B}]_s v_\nu \\
& \stackrel{(3.34), (3.40)}{=} - \frac{1}{2} [\mathbf{B} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}] \nu + [\mathbf{H} B_\nu + \mathbf{E} D_\nu] + [\mathbf{D} \times \mathbf{B}]_s v_\nu
\end{aligned} \tag{A.26}$$

A.3.3. Umformung Zufuhr – innere Energie

$$\begin{aligned}
& \mathbf{J}^e \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \\
& = \mathbf{J}^F \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{J}^P \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \\
& \stackrel{(3.19)}{=} \mathbf{J}^F \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \left(\frac{\partial P^i}{\partial t} + \text{rot}^i(\mathbf{P} \times \mathbf{v} + \mathcal{M}) + \frac{\partial P^k}{\partial x^k} v^i \right) \varepsilon^i \\
& = \mathbf{J}^F \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \left(\frac{\partial P^i}{\partial t} + v^k \frac{\partial P^i}{\partial x^k} \right) \varepsilon^i + \left(-v^k \frac{\partial P^i}{\partial x^k} + \text{rot}^i(\mathbf{P} \times \mathbf{v}) + \frac{\partial P^k}{\partial x^k} v^i \right) \varepsilon^i \\
& \quad + \text{rot}^i(\mathcal{M}) \varepsilon^i \\
& = \mathbf{J}^F \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \left(\frac{\partial P^i}{\partial t} + v^k \frac{\partial P^i}{\partial x^k} \right) \varepsilon^i + (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \delta^{ij} - \varepsilon^i P^j) \frac{\partial v^i}{\partial x^j} \\
& \quad + \text{rot}^i(\mathcal{M}) \varepsilon^i \\
& = \mathbf{J}^F \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \left(\frac{\partial P^i}{\partial t} + v^k \frac{\partial P^i}{\partial x^k} \right) \varepsilon^i + (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \delta^{ij} - \varepsilon^i P^j) \frac{\partial v^i}{\partial x^j} \\
& \quad - \frac{\partial(\boldsymbol{\varepsilon} \times \mathcal{M})^k}{\partial x^k} - \frac{\partial B^l}{\partial t} \mathcal{M}^l - \frac{\partial B^l v^k}{\partial x^k} \mathcal{M}^l + \frac{\partial B^k v^l}{\partial x^k} \mathcal{M}^l \\
& \stackrel{(3.7), (3.9)}{=} \mathbf{J}^F \cdot \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{\partial \mathbf{B} \cdot \mathcal{M}}{\partial t} - \frac{\partial \mathbf{B} \cdot \mathcal{M} v^k + (\boldsymbol{\varepsilon} \times \mathcal{M})^k}{\partial x^k} \\
& \quad + (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{P} \delta^{ij} - \varepsilon^i P^j + \mathcal{M}^i B^j) \frac{\partial v^i}{\partial x^j} \\
& \quad + \left(\frac{\partial P^i}{\partial t} + v^k \frac{\partial P^i}{\partial x^k} \right) \varepsilon^i + \left(\frac{\partial \mathcal{M}^i}{\partial t} + v^k \frac{\partial \mathcal{M}^i}{\partial x^k} \right) B^i
\end{aligned} \tag{A.27}$$

B. Anhang Kapitel Materialgleichungen

B.1. Symmetrieeigenschaft der Entropiedichte

Sei h eine Materialfunktion mit

$$h = h(\rho u + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N, \mathbf{F}^{\text{uni}}, \mathbf{P}, \mathbf{M}) . \quad (\text{B.1})$$

Weiterhin sei die Funktion h ein (absoluter) objektiver Skalar und sie erfülle das Prinzip der Materiellen Objektivität 5.1, dann gilt folgende Symmetrieeigenschaft

$$\frac{\partial h}{\partial F_{ik}^{\text{uni}}} F_{jk}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial P^i} P^j + \frac{\partial h}{\partial \mathcal{M}^i} \mathcal{M}^j = \frac{\partial h}{\partial F_{jk}^{\text{uni}}} F_{ik}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial P^j} P^i + \frac{\partial h}{\partial \mathcal{M}^j} \mathcal{M}^i . \quad (\text{B.2})$$

Aus den Transformationseigenschaften der Argumente von h und dem Prinzip der Materiellen Objektivität folgt die Identität

$$\begin{aligned} & h(\rho u + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}, \rho_1, \dots, \rho_N, F_{ik}^{\text{uni}}, P^i, \mathcal{M}^i) \\ &= h(\rho u + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}, \rho_1, \dots, \rho_N, \det(O)^{-\frac{1}{3}} O_{ij} F_{jk}^{\text{uni}}, O_{ij} P^j, \det(O) O_{ij} \mathcal{M}^j) . \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Diese Identität gilt für jede orthogonale Matrix $\mathbf{O}$. Insbesondere gilt die Beziehung für die Drehungen um die Koordinatenachsen

$$\mathbf{R}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, \mathbf{R}_y = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix}, \mathbf{R}_z = \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (\text{B.4})$$

α, β und γ sind die unabhängigen Drehwinkel. Einsetzen von $\mathbf{R}_x$ in (B.3) und differenzieren nach α liefert

$$\frac{\partial h}{\partial F_{ik}^{\text{uni}}} \frac{dR_x^{ij}}{d\alpha} F_{jk}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial P^i} \frac{dR_x^{ij}}{d\alpha} P^j + \frac{\partial h}{\partial \mathcal{M}^i} \frac{dR_x^{ij}}{d\alpha} \mathcal{M}^j = 0 . \quad (\text{B.5})$$

Wertet man diese Gleichung für $\alpha = 0$ aus, so folgt

$$\frac{\partial h}{\partial F_{2k}^{\text{uni}}} F_{3k}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial P^2} P^3 + \frac{\partial h}{\partial \mathcal{M}^2} \mathcal{M}^3 = \frac{\partial h}{\partial F_{3k}^{\text{uni}}} F_{2k}^{\text{uni}} + \frac{\partial h}{\partial P^3} P^2 + \frac{\partial h}{\partial \mathcal{M}^3} \mathcal{M}^2 . \quad (\text{B.6})$$

Führt man die letzten beiden Schritte entsprechend für die Matrizen $\mathbf{R}_y$ und $\mathbf{R}_z$ aus, so folgt die Behauptung.

B.2. Symmetrieeigenschaft der Flächenentropiedichte

Sei h_s eine Materialfunktion mit

$$h_s = h_s(\rho_u, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N, \tau_\delta^{\text{uni}}) . \quad (\text{B.7})$$

Weiterhin sei die Funktion h_s ein (absoluter) objektiver Skalar und sie erfülle das Prinzip der Materiellen Objektivität 5.1. Dann gelten folgende Eigenschaften

$$\frac{\partial h_s}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Gamma} = \frac{\partial h_s}{\partial \tau_{\Gamma}^{\text{uni},i}} \tau_{\Sigma}^{\text{uni},i} g^{\Sigma\Delta} \quad \text{und} \quad \frac{\partial h_s}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni},i}} \nu_{\Sigma}^i = 0 \quad (\text{B.8})$$

Der Beweis erfolgt in ähnlicher Weise wie der Beweise der Symmetrieeigenschaft (B.2).

Das Prinzip der Materiellen Objektivität verlangt

$$h_s(\rho_u, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N, \tau_\delta^{\text{uni},i}) = h_s(\rho_u, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N, O^{ij} \tau_\delta^{\text{uni},j}) . \quad (\text{B.9})$$

Diese Identität gilt für jede orthogonale Matrix, insbesondere für die Drehungen (B.4). Argumentiert man entsprechend wie im Abschnitt B.1, so erhält man folgende Identität

$$\frac{\partial h_s}{\partial \tau_{\Delta}^{\text{uni}}} \times \tau_{\Delta}^{\text{uni}} = 0 . \quad (\text{B.10})$$

Weiterhin kann leicht gezeigt werden, dass gilt

$$g^{2\Delta} \tau_{\Delta}^{\text{uni}} = \nu \times \tau_1^{\text{uni}} \quad \text{und} \quad g^{1\Delta} \tau_{\Delta}^{\text{uni}} = -\nu \times \tau_2^{\text{uni}} . \quad (\text{B.11})$$

Multipliziert man die Gleichungen (B.10) mit der Normalen ν und nutzt die Identitäten (B.11) so folgt die Beziehung (B.8)₁. Die Beziehungen (B.8)₂ folgt aus (B.10) durch Multiplikation von (B.10) mit den Tangentialvektoren $\tau_{\Delta}^{\text{uni}}$.

B.3. Ansatz nicht-lineare Schließung

Seien B_β, C_β positiv und $\mathbf{A}$ eine beliebige Matrix, dann erfüllt der Ansatz

$$F_\alpha = - \sum_{\beta} A_{\beta\alpha} B_\beta \left(1 - \exp \left(C_\beta \sum_{\gamma} A_{\beta\gamma} D_\gamma \right) \right) \quad (\text{B.12})$$

die Ungleichung

$$\sum_{\alpha} F_\alpha D_\alpha \geq 0 . \quad (\text{B.13})$$

Für den Beweis betrachtet man folgende Darstellung die linke Seite von (B.13)

$$\sum_{\alpha} F_\alpha D_\alpha = \sum_{\alpha} \bar{D}_\alpha B_\alpha \left(\exp \left(C_\alpha \bar{D}_\alpha \right) - 1 \right) \quad (\text{B.14})$$

mit $\bar{D}_\alpha = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} D_\beta$. Die Funktion $x(\exp(cx) - 1)$ ist für jedes x positiv falls $c > 0$ gilt. Deshalb ist jeder Summand von (B.13) selbst positiv.

B.4. Alternative Darstellung der Maxwell-Gleichungen

Die Maxwell-Gleichungen der Fläche (4.16) – (4.17) können in einer alternativen Form dargestellt werden,

$$\llbracket \mathbf{B} \rrbracket = \mathbf{b} \times \boldsymbol{\nu} , \quad \llbracket \mathbf{E} \rrbracket = e \boldsymbol{\nu} - \mathbf{b} v_{\nu} , \quad (\text{B.15})$$

$$\llbracket \mathbf{D} \rrbracket = \mathbf{d} \times \boldsymbol{\nu} + n_s^e \boldsymbol{\nu} , \quad \llbracket \mathbf{H} \rrbracket = h \boldsymbol{\nu} + \mathbf{d} v_{\nu} + \mathbf{j} . \quad (\text{B.16})$$

mit

$$\mathbf{b} = -\frac{1}{\sqrt{g}} \llbracket B_{\tau}^{\Delta} \rrbracket g_{\Delta\Gamma} \varepsilon^{\Gamma\Sigma} \boldsymbol{\tau}_{\Sigma} , \quad \mathbf{d} = -\frac{1}{\sqrt{g}} \llbracket D^{\Delta} \rrbracket g_{\Delta\Gamma} \varepsilon^{\Gamma\Sigma} \boldsymbol{\tau}_{\Sigma} , \quad (\text{B.17})$$

$$e = \llbracket E_{\nu} \rrbracket , \quad h = \llbracket H_{\nu} \rrbracket , \quad (\text{B.18})$$

$$\mathbf{j} = \frac{1}{\sqrt{g}} (n_s^e v_{\tau}^{\Delta} + J_{\tau}^{e,\Delta}) g_{\Delta\Gamma} \varepsilon^{\Gamma\Sigma} \boldsymbol{\tau}_{\Sigma} . \quad (\text{B.19})$$

Die Identitäten folgen aus den Maxwell-Gleichungen durch Umformen.

B.5. Folgerung aus den Maxwell-Gleichungen

Aus den Maxwell-Gleichungen für die Fläche (4.16) und (4.17) lässt sich folgende Identität ableiten

$$\llbracket \mathbf{E} + \mathbf{v}_s \times \mathbf{B} \rrbracket \cdot \boldsymbol{\tau}_{\Delta} = 0 . \quad (\text{B.20})$$

Diese Identität folgt direkt aus den Maxwell-Gleichungen in der Darstellung (B.15)–(B.16).

Literaturverzeichnis

- [1] ALBANO, A.M. und D. BEDEAUX: *Non-Equilibrium Electro-Thermodynamics of Polarizable Multicomponent Fluids with an Interface*. Physica A, 147:407–435, 1987.
- [2] ALBANO, A.M., D. BEDEAUX und J. VLIENER: *On the description of interfacial electromagnetic properties using singular fields, charge density and currents at a diving surface*. Physica A, 102:105–119, 1980.
- [3] ALTS, T. und K. HUTTER: *Continuum Description of the Dynamics and Thermodynamics of Phase Boundaries Between Ice and Water, Part I*. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 13:221–257, 1988.
- [4] ALTS, T. und K. HUTTER: *Continuum Description of the Dynamics and Thermodynamics of Phase Boundaries Between Ice and Water, Part II*. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 13:259–280, 1988.
- [5] ALTS, T. und K. HUTTER: *Continuum Description of the Dynamics and Thermodynamics of Phase Boundaries Between Ice and Water, Part III*. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 13:301–329, 1988.
- [6] BARD, A.J. und L.R. FAULKNER: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000.
- [7] BAZANT, M.Z., M.S. KILIC, B.D. STOREY und A. AJDARI: *Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions*. Advances in Colloid and Interface Science, 152(1-2):48 – 88, 2009.
- [8] BECKER, R. und F. SAUTER: *Theorie der Elektrizität – Band 1*. Teubner, Stuttgart, 1973.
- [9] BEDEAUX, D.: *Nonequilibrium Thermodynamics and Statistical Physics of Surfaces*, Seiten 47–109. Advances in Chemical Physics. John Wiley Sons, Inc., 1986.
- [10] BEDEAUX, D., A.M. ALBANO und P. MAZUR: *Boundary Conditions and Non-Equilibrium Thermodynamics*. Physica A, 82:438–462, 1976.
- [11] BIESHEUVEL, P.M., M. VAN SOESTBERGEN und M.Z. BAZANT: *Imposed currents in galvanic cells*. Electrochimica Acta, 54:4857–4871, 2009.

- [12] BOCKRIS, J.O'M., A.K.N. REDDY und M.E. GAMBOA-ALDECO: *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes*. Springer, 2001.
- [13] BOTHE, D. und W. DREYER: *Continuum thermodynamics of chemically reacting fluid mixtures*. WIAS Preprint, (1909), 2014.
- [14] BUTLER, J.A.V.: *Studies in Heterogeneous Equilibria. Part II. The Kinetic Interpretation of the Nernst Theory of Electromotive Force*. Transactions of the Faraday Society, 19:729–733, 1924.
- [15] BUTLER, J.A.V.: *Studies in Heterogeneous Equilibria. Part III. A Kinetic Theory Of Reversible Oxidation Potentials At Inert Electrodes*. Transactions of the Faraday Society, 19:734–739, 1924.
- [16] CAGINALP, G. und P. FIFE: *Dynamics of Layered Interfaces Arising from Phase Boundaries*. SIAM Journal on Applied Mathematics, 48(3):506–518, 1988.
- [17] CASIMIR, H.B.G.: *On Onsager's Principle of Microscopic Reversibility*. Reviews of Modern Physics, 17:343–350, 1945.
- [18] CIARLET, P.G.: *Mathematical Elasticity – Volume III: Theory of Shells*. North Holland, 2000.
- [19] DEBYE, P. und E. HÜCKEL: *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen*. Physikalische Zeitschrift, 24:185–206, 1923.
- [20] DEGROOT, S.R. und P. MAZUR: *Non-Equilibrium Thermodynamics*. North Holland, Amsterdam, 1962.
- [21] DREYER, W., J. GIESSELMANN, C. KRAUS und C. ROHDE: *Asymptotic analysis for Korteweg models*. Interfaces and Free Boundaries, 14:105–143, 2012.
- [22] DREYER, W. und C. GUHLKE: *Sharp limit of the viscous Cahn-Hilliard equation and thermodynamic consistency*. WIAS Preprint, (1771), 2013.
- [23] DREYER, W., C. GUHLKE und M. LANDSTORFER: *A mixture theory of electrolytes containing solvation effects*. Electrochemistry Communications, 43:75–78, 2014.
- [24] DREYER, W., C. GUHLKE und R. MÜLLER: *Overcoming the shortcomings of the Nernst-Planck model*. Physical Chemistry Chemical Physics, 15:7075–7086, 2013.
- [25] DREYER, W., C. GUHLKE und R. MÜLLER: *Rational modeling of electrochemical double-layers and derivation of Butler-Volmer equations*. WIAS Preprint, (1860), 2013.

- [26] ECKART, C.: *The Thermodynamics of Irreversible Processes. I. The Simple Fluid*. Physical Review, 58:267–269, 1940.
- [27] ECKART, C.: *The Thermodynamics of Irreversible Processes. II. Fluid Mixtures*. Physical Review, 58:269–275, 1940.
- [28] ERDEY-GRÚZ, T. und M. VOLMER: *Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung*. Zeitschrift für physikalische Chemie A, 150A:203–213, 1930.
- [29] ERDEY-GRÚZ, T. und M. VOLMER: *Zur Frage der elektrolytischen Metallüberspannung*. Zeitschrift für physikalische Chemie A, 150A:165–181, 1931.
- [30] FREISE, V.: *Zur Theorie der diffusen Doppelschicht*. Zeitschrift für Elektrochemie, 56(8):822–827, 1952.
- [31] FRUMKIN, A.N.: *Wasserstoffüberspannung und Struktur der Doppelschicht*. Zeitschrift für physikalische Chemie A, 164A:121–133, 1933.
- [32] GRAHAME, D.C.: *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*. Chemical Reviews, 41(3):441–501, 1947.
- [33] GRAUEL, A.: *Fundamentals of Surface Thermodynamics*. International Journal of Theoretical Physics, 27(7):861–899, 1988.
- [34] GRAUEL, A.: *Feldtheoretische Beschreibung der Thermodynamik für Grenzflächen*. Lecture Notes in Physics. Springer, 1989.
- [35] HECKL, M. und I. MÜLLER: *Frame Dependence, Entropy, Entropy Flux, and Wave Speeds in Mixtures of Gases*. Acta Mechanica, 50:71–95, 1983.
- [36] HERRMANN, M., B. NIETHAMMER und J.J.L. VELÁZQUEZ: *Kramers and Non-Kramers Phase Transitions in Many-Particle Systems with Dynamical Constraint*. Multiscale Model. Simul., 10(3):818–852, 2012.
- [37] HEUSER, H.: *Lehrbuch der Analysis – Teil 2*. Teubner, 2004.
- [38] HUTTER, K. und Y.-H. PAO: *A dynamic theory for magnetizable elastic solids with thermal and electrical conduction*. Journal of Elasticity, 4(2), 1974.
- [39] HUTTER, K., A.A.F. VON DE VEN und A. URSESCU: *Electromagnetic Field Matter Interactions in Thermoelastic Solids and Viscous Fluids*. Lecture Notes in Physics. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [40] KILIC, M.S., M.Z. BAZANT und A. AJDARI: *Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. I. Double-layer charging*. Physical Review E, 75:021502, 2007.

- [41] KILIC, M.S., M.Z. BAZANT und A. AJDARI: *Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. II. Modified Poisson-Nernst-Planck equations*. Physical Review E, 75:021503, 2007.
- [42] KOVETZ, A.: *Electromagnetic Theory*. Oxford University Press, 2000.
- [43] LANDAU, L.D. und E.M.LIFSCHITZ: *Elektrodynamik der Kontinua*, Band VIII der Reihe *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Akademie-Verlag Berlin, 1985.
- [44] LATZ, A. und J. ZAUSCH: *Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 196:3296–3302, 2011.
- [45] LATZ, A. und J. ZAUSCH: *Thermodynamic derivation of a Butler-Volmer model for intercalation in Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 110:358–362, 2013.
- [46] LAUGA, E., M. BRENNER und H. STONE: *Microfluidics: The No-Slip Boundary Condition*, Seiten 1219–1240. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [47] LIDE, D.P. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC PRESS, 2005.
- [48] LIU, I-S.: *Method of Lagrange multipliers for exploitation of the entropy principle*. Archive for Rational Mechanics and Analysis, 46(2):131–148, 1972.
- [49] LIU, I-S. und I. MÜLLER: *On the thermodynamics and thermostatics of fluids in electromagnetic fields*. Archive for Rational Mechanics and Analysis, 46(2):149–176, 1972.
- [50] MATTSSON, E. und J.O’M. BOCKRIS: *Galvanostatic Studies of the Kinetics of Deposition and Dissolution in the Copper + Copper Sulphate System*. Transactions of the Faraday Society, 55:1586–1601, 1959.
- [51] MCNAUGHT, A.D. und A. WILKINSON: *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.* Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [52] MEIXNER, J.: *Reversible Bewegungen von Flüssigkeiten und Gasen*. Annalen der Physik, 41:409–425, 1941.
- [53] MEIXNER, J.: *Zur Thermodynamik der Thermodiffusion*. Annalen der Physik, 39:333–356, 1941.
- [54] MEIXNER, J.: *Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in Gasen mit chemisch reagierenden, dissoziierenden und anregbaren Komponenten*. Annalen der Physik, 43:244–270, 1942.
- [55] MEIXNER, J. und H.G. REIK: *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, Band III/2 der Reihe *Handbuch der Physik*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1959.

- [56] MÜLLER, I.: *A thermodynamic theory of mixtures of fluids*. Archive for Rational Mechanics and Analysis, 28(1):1–39, 1968.
- [57] MÜLLER, I.: *Phase equilibrium in electro-magnetic fields*. International Journal of Engineering Science, 11(10):1053–1064, 1973.
- [58] MÜLLER, I.: *Thermodynamics*. Pitman Advanced Publishing Program, Boston, 1985.
- [59] MÜLLER, W.H.: *Streifzüge durch die Kontinuumstheorie*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [60] NERNST, W.: *Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 4:129–181, 1889.
- [61] NEWMAN, J. und K.E. THOMAS-ALYEA: *Electrochemical Systems*. Wiley, 2004.
- [62] ONSAGER, L.: *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I*. Physical Review, 37:405–426, 1931.
- [63] ONSAGER, L.: *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II*. Physical Review, 38:2265–2279, 1931.
- [64] PEGO, R.L.: *Front migration in the nonlinear Cahn-Hilliard equation*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 422(1863):261–278, 1989.
- [65] PLANCK, M.: *Über die Erregung von Electricität und Wärme in Electrolyten*. Annalen der Physik und Chemie, 39:161–186, 1890.
- [66] PLANCK, M.: *Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Electrolyte*. Annalen der Physik und Chemie, 40:561–576, 1890.
- [67] RUBI, J.M. und S. KJELSTRUP: *Mesoscopic nonequilibrium thermodynamics gives the same thermodynamic basis to Butler-Volmer and Nernst equations*. Journal of Physical Chemistry B, 107(48):13471–13477, 2003.
- [68] RUBINSTEIN, I.: *Electro-Diffusion of Ions*. SIAM Studies in Applied Mathematics. SIAM Philadelphia, 1990.
- [69] SLATTERY, J.C., L. SAGIS und E.-S. OH: *Interfacial Transport Phenomena*. Springer, 2007.
- [70] SOMMERFELD, A.: *Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik*. Zeitschrift für Physik, 47(1-2):1–32, 1928.
- [71] TAFEL, J.: *Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung*. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, 50:641–712, 1905.

- [72] TAFEL, J. und K. NAUMANN: *Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung*. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, 50:713–752, 1905.
- [73] THOMSON, W.: *Mathematical and Physical Papers*, Band 1. Cambridge, University Press, 1882.
- [74] TRUESDELL, C. und W. NOLL: *The Non-Linear Field Theories of Mechanics*, Band III/3 der Reihe *Handbuch der Physik*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1965.
- [75] TRUESDELL, C. und R. TOUPIN: *The Classical Field Theories*, Band III/1 der Reihe *Handbuch der Physik*. Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1960.