

Theoretische Physik

**Dufour-Effekt getriebene Konvektion in  
binären Gasmischungen**

Inauguraldissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
**Max Theodor Kuchel**  
aus Münster

– 2012 –

---

Dekan:	Prof. Dr. Tilmann Kuhn
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Stefan Linz
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Ulrich Hansen
Tag der mündlichen Prüfung:	16.02.2012
Tag der Promotion:	16.02.2012

# Dufour effect-driven convection in binary gas mixtures

Max Theodor Kuchel

## Abstract

The topic of this thesis is the Dufour effect which is related to an off-diagonal element of the famous Onsager reciprocal relations theory of irreversible thermodynamics. It becomes relevant in binary gas mixtures. The Dufour effect describes the occurrence of a change of the spatial and temporal distribution of the temperature field in a binary fluid mixture due to an applied concentration gradient.

The thesis is structured as follows. After an introduction to the topic, the next three chapters review in short the theory of the irreversible theory close to equilibrium, including an overview of the research about the Dufour effect. Part II contains the discussion of a model in which the Dufour effect is present and significant. It is a two-dimensional binary gas system with free-slip boundary conditions in the vertical direction and without boundaries in the lateral direction, isothermal boundaries and a concentration gradient in the vertical direction. By linearizing the system, the stationary and oscillatory instability point for the solutal Rayleigh number are found. After this, a Galerkin truncation is performed to obtain the solutions of the system close to the instabilities. It turns out that there are one stationary solution at the stationary instability point and two oscillating solutions at the oscillatory instability. But only one oscillatory solution is non-trivial and stable, the standing wave. It follows a discussion of the existence, stability and appearance of these solutions depending on the parameters Prandtl number, Lewis number, Dufour number, separation ratio and solutal Rayleigh number. In the next part of the thesis, five models for the calculation of the Dufour number, which describes the strength of the Dufour effect, are presented. The ideal gas model acts as a reference model for the four real gas models. For all these models the Dufour number is investigated for 210 binary gas mixtures. After that the separation ratio is calculated from tabulated experimental data. In the last part, the results of a numerical approach using a pseudospectral algorithm for the model system are presented and compared with the results of the linear stability analysis and the Galerkin truncation of part II. A conclusion of the results and a short overview over experimental designs complete the thesis.



# Dufour-Effekt getriebene Konvektion in binären Gasmischungen

Max Theodor Kuchel

## Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit ist der Dufour-Effekt, der mit einem Nichtdiagonalelement der berühmten Theorie für irreversible Thermodynamik von L. Onsager verknüpft ist. Er tritt in binären Gasmischungen auf. Der Dufour-Effekt beschreibt dort die durch einen angelegten Konzentrationsgradienten verursachten Veränderungen in der räumlichen und zeitlichen Verteilung des Temperaturfeldes.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Nach einer kurzen Einführung beschäftigen sich die nächsten Kapitel mit der Theorie der irreversiblen Thermodynamik nahe dem Gleichgewicht. Des Weiteren wird ein Überblick über den Stand der Literatur bezüglich des Dufour-Effektes gegeben. Im zweiten Teil der Arbeit wird ein Modell diskutiert, in dem der Dufour-Effekt nicht nur vorliegt, sondern auch eine signifikante Rolle spielt. Es ist ein binäres Gemisch in einem zweidimensionalen System mit *free-slip*-Randbedingungen in der Vertikalen und ohne Ränder in der lateralen Richtung sowie isothermalen Rändern und einem Konzentrationsgradienten in vertikaler Richtung. Mittels einer Linearisierung der Systemgleichungen erhält man den stationären und den oszillatorischen Instabilitätspunkt für die solutale Rayleigh-Zahl. Danach wird eine Galerkin-Approximation durchgeführt, um die Lösungen des Systems nahe der Instabilitätspunkte zu erhalten. Es existiert eine stationäre Lösung am stationären Instabilitätspunkt und zwei oszillatorische Lösungen an der oszillatorischen Instabilität. Aber nur eine der oszillatorischen Lösungen ist nichttrivial und stabil, die *Standing-Wave*-Lösung. Anschließend wird eine Diskussion über die Existenz, Stabilität und das Aussehen dieser Lösungen abhängig von den Parametern Prandtl-Zahl, Lewis-Zahl, Dufour-Zahl, Separationskonstante und solutaler Rayleigh-Zahl geführt. Inhalt des nächsten Abschnitts sind fünf Modelle für die Dufour-Zahl, einem Parameter, der die Stärke des Dufour-Effektes beschreibt. Dabei dient das Ideale-Gas-Modell als Referenz für die im weiteren behandelten vier verschiedenen Realgasmodelle. All diese Modelle werden benutzt, um die Dufour-Zahl für 210 Gasmischungen zu untersuchen. Anschließend wird die Separationskonstante für tabellierte experimentelle Daten bestimmt. Ein numerischer Ansatz unter Verwendung des Pseudospektralverfahrens für das Modellsystem und der Vergleich der Ergebnisse mit denen der linearen Stabilitätsanalyse und der Galerkin-Approximation aus Teil II bildet den vierten und letzten Abschnitt dieser Arbeit. Eine Zusammenfassung der Resultate und ein kurzer Überblick über experimentelle Aufbauten zum Dufour-Effekt schließen die Arbeit ab.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I</b>	<b>Die Theorie der irreversiblen Thermodynamik</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Die Onsager-Theorie</b>	<b>7</b>
2.1	Irreversible Thermodynamik versus Klassische Thermodynamik . . . . .	7
2.2	Das Problem des lokalen Gleichgewichts in der Statistischen Physik . . . . .	8
2.3	Die Theorie der irreversiblen Thermodynamik . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Der Soret-Effekt und der Dufour-Effekt</b>	<b>13</b>
3.1	Der Soret-Effekt . . . . .	13
3.2	Der Dufour-Effekt . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Übersicht über den Stand der Literatur</b>	<b>17</b>
<b>II</b>	<b>Das Modellsystem: Theoretische Grundlagen und Ergebnisse</b>	<b>21</b>
<b>5</b>	<b>Das Modell</b>	<b>23</b>
5.1	Der Aufbau und seine Randbedingungen . . . . .	24
5.2	Herleitung der Systemgleichungen . . . . .	24
<b>6</b>	<b>Lineare Theorie</b>	<b>29</b>
6.1	Der Ruhezustand . . . . .	29
6.2	Das linearisierte Gleichungssystem . . . . .	30
6.3	Die charakteristische Gleichung . . . . .	30
6.4	Codimension-2-Punkte . . . . .	36
6.5	Weitere Resultate . . . . .	36
<b>7</b>	<b>Eine Galerkin-Approximation</b>	<b>43</b>
7.1	Das Galerkin-Verfahren . . . . .	43
7.2	Theoretische Grundlagen . . . . .	43
7.3	Der 8-Moden-Galerkin-Ansatz . . . . .	45

<b>8 Die Steady-Overturing-Convection-Lösung</b>	<b>51</b>
8.1 Herleitung der stationären Lösung . . . . .	52
8.2 Umkehrpunkte der subkritischen Lösungen von $X$ . . . . .	54
8.3 Wendepunkte in der SOC-Lösung . . . . .	57
8.4 Resultate für die SOC-Lösung des Galerkin-Ansatzes . . . . .	58
<b>9 Die Travelling-Wave-Lösung</b>	<b>65</b>
<b>10 Die Standing-Wave-Lösung</b>	<b>69</b>
10.1 Näherungslösung für die Standing-Wave . . . . .	70
10.2 Kreuzungspunkt der instabilen SOC- und der SW-Näherungslösung	76
10.3 Resultate . . . . .	76
<b>III Die charakteristischen Kennzahlen des Dufour-Effektes</b>	<b>87</b>
<b>11 Die Dufour-Zahl in binären Fluiden</b>	<b>89</b>
11.1 Drei theoretische Modelle für die Dufour-Zahl . . . . .	89
11.1.1 Das Modell für ein binäres ideales Gasmisch . . . . .	89
11.1.2 Zwei Modelle für ein binäres Van-der-Waals-Gasmisch	91
11.1.3 Formel für das Minimum von $\Gamma_{T,p,id}$ . . . . .	95
11.2 Resultate . . . . .	95
11.2.1 Die spezifische Wärme $c_p$ . . . . .	95
11.2.2 Die Differentiation von $\mu$ nach der Konzentration . . . . .	96
11.2.3 Der solutale Ausdehnungskoeffizient . . . . .	106
11.2.4 Die Dufour-Zahl $Q$ . . . . .	111
<b>12 Zwei weitere Modelle für die Dufour-Zahl <math>Q</math></b>	<b>125</b>
<b>13 Die Separationskonstante</b>	<b>139</b>
<b>IV Direkte numerische Simulation des vollständigen Gleichungssystems</b>	<b>151</b>
<b>14 Grundlagen des Pseudospektralverfahrens</b>	<b>153</b>
14.1 Pseudospektralverfahren und Fourier-Transformation . . . . .	153
14.2 Wirbeltransportgleichung . . . . .	154
14.3 Randbedingungen und <i>Volume Penalization</i> . . . . .	155
<b>15 Pseudospektral- und Galerkin-Verfahren</b>	<b>159</b>
<b>16 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>169</b>
<b>A Experimente zum Dufour-Effekt</b>	<b>173</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Das Gebiet der Strukturbildung ist in der Physik und in anderen Wissenschaften in den letzten Jahrzehnten zu einem breit untersuchten und wichtigen Thema geworden. Sie tritt in Natur und Technik in den verschiedensten Formen und Gebieten auf, bei Schnee- und Eiskristallen, Staub- und Aschewolken, Wolkenstrukturen auf der Erde, dem berühmten roten Fleck auf Jupiter, den Großstrukturen im Welt- raum und anderen Phänomenen [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Wichtig für die Ausbildung all dieser Strukturen ist Selbststrukturierung und Emergenz, was bedeutet, daß das Endergebnis dieses Prozesses mehr darstellt als einfach nur die Summe der Eigen- schaften der das System aufbauenden Teile. Diese Selbststrukturierung wird durch Nichtgleichgewichts- und Nichtlineare Phänomene angetrieben. Konvektion ist ein Teilgebiet der Strukturbildung und wurde und wird viel untersucht, da es sowohl viele technische Anwendungen gibt, für die das Verständnis von Konvektion von entscheidender Bedeutung ist, als auch viele theoretische Erkenntnisse für andere Gebiete in den Naturwissenschaften zu gewinnen sind. Ein Beispiel aus dem Haus- halt ist der Topf voller Wasser, der auf eine Herdplatte von unten erhitzt wird. Das warme Wasser steigt von unten auf, weil es eine geringere Dichte hat als das kalte Wasser darüber. Auf dem Weg nach oben kühlt es sich durch Wärmeabgabe an die Umgebung ab und wird damit wieder schwerer, so daß der Auftrieb nicht mehr die Gravitationskraft übertrifft. Daraufhin sinkt es wieder ab und erwärmt sich am Boden erneut, worauf sich der Prozeß wiederholt. In Tabelle 1.1 werden die zuneh- mende Komplexität mit dem Abstand zum Gleichgewicht und die dazugehörigen Lösungsmethoden vorgestellt.

Ein Paradigma der nichtlinearen Physik ist das dem Kochtopf ähnliche Bénard- Marangoni-System. Es existieren sowohl solche mit freier Oberfläche wie beim Kochtopf, als auch solche zwischen zwei unendlich ausgedehnten festen Platten (Rayleigh-Bénard) [4]. Dies ändert entscheidend die Randbedingungen des Sys- tems und beeinflusst damit auch die Lösungen beträchtlich. Auch bei einem Ray- leigh-Bénard-System dieser Art ist der Temperaturunterschied zwischen der obern und der unteren Platte der Grund für die Konvektion. Konvektion kann aber nicht nur durch Temperaturunterschiede angetrieben werden.

Gleichgewicht	(statistische) Mechanik, Thermodynamik
nahe dem Gleichgewicht	Lineare Antworttheorie irreversible Thermodynamik
fern dem Gleichgewicht	Nichtgleichgewichtstatistik nichtlineare Amplitudengleichungen
weit ab vom Gleichgewicht	Turbulenz

Tabelle 1.1: Zunahme des Schwierigkeitsgrades mit dem Abstand zum Gleichgewicht von oben nach unten. Die zweite Spalte zeigt mögliche Theorien bzw. Ansätze zur Lösung der Probleme. Tabelle nach [7].

Am Beispiel der Mantelkonvektion der Erde ist festzustellen, daß bei mehrkomponentigen Systemen auch Konzentrationsunterschiede zu Dynamik und Konvektion führen können. Damit treten neben der Geschwindigkeitsgleichung (meist die Navier-Stokes- oder die Euler-Gleichung) und der Temperaturgleichung (Fourier-Gleichung) noch Gleichungen für die Konzentration (Fick'sches Gesetz) im beschreibenden Gleichungssystem auf (siehe Kapitel 5.2). Diese einfachen Gleichungen für Konzentration und Temperatur sind ausreichend für Gleichgewichtsprozesse. Da aber in Natur und Technik Nichtgleichgewichtsprozesse eine bedeutende Rolle spielen, muß die Theorie der Thermodynamik und Statistik, die sich auf stationäre Prozesse bezieht, erweitert werden. Dies geschieht nahe dem Gleichgewicht mit Hilfe der Onsager-Theorie der irreversiblen Thermodynamik [8], die Lars Onsager zu Beginn der dreißiger Jahre des letzten Jahrhunderts formulierte. Dabei treten sogenannte Kreuzkorrelationen auf (siehe Kapitel 2). Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Peltier-Effekt, der 1834 von Jean Peltier (1785-1845) entdeckt wurde. Er beschreibt die Änderung des Wärmetransports in Materialien, wenn man einen elektrischen Strom in diesen Materialien ändert, mithin also eine Kopplung zwischen Wärmefluß und elektrischem Stromfluß. Der entgegengesetzte Effekt ist der elf Jahre später von Thomas Johann Seebeck (1770-1831) gefundene Seebeck-Effekt. Der Peltier-Effekt ist mit dem Peltier-Element (Wärmepumpe bzw. Kühlaggregat) Bestandteil vieler heutiger technischer Geräte [8]. Neben diesen beiden bekannteren Effekten gibt es noch viele weitere Kreuzkopplungseffekte, von denen sich diese Arbeit mit dem Dufour-Effekt und seinem Konterpart, dem Soret-Effekt, beschäftigt. Beide Effekte treten nahe dem Gleichgewicht in Mischungen von Fluiden auf und können mit Hilfe der irreversiblen Thermodynamik beschrieben werden.

Es wurde bereits festgestellt, daß in Mischungen von Fluiden Konvektion sowohl von der Temperatur als auch von der Konzentration angetrieben werden kann. Diese Effekte können zunächst noch sehr nahe am Gleichgewicht mit dem Fourier-Gesetz der Wärmeleitung und dem Diffusionsgesetz von Fick beschrieben werden. Bei einer größeren Abweichung vom Gleichgewichtszustand kommt es allerdings zu Kopplungen zwischen Temperatur und Konzentration, die man mit Hilfe von Kreuzkorrelationstermen beschreiben kann. Dies kann man mit dem Soret-

und Dufour-Effekt identifizieren. Während der Soret-Effekt in mischbaren Flüssigkeiten und Gasen schon häufig berücksichtigt wird (z. B. in der Geologie (siehe [9])), ist der Dufour-Effekt bisher im wesentlichen in Gasen beobachtet worden, da hier die entsprechenden Systemparameter eine einfachere Beobachtung möglich machen, d. h. die für diesen Effekt bestimmenden Parameter sind in gasförmigen Fluiden groß genug, so daß der Dufour-Effekt einen Beitrag von einigen Zehntel Grad (oder mehr) in der Temperatur ausmacht. In dieser Arbeit nun wird ein Modell untersucht, daß in [10] veröffentlicht wurde. Hier existiert nur ein von außen angelegter Konzentrationsgradient und keine Temperaturdifferenz zwischen den äußeren Platten (siehe dazu auch Abbildung 5.1). In Kapitel 5 wird das Modell eingehend beschrieben.

Binäre Fluide bestehen aus zwei unterschiedlichen Gasen oder mischbaren Flüssigkeiten. Dadurch werden die Eigenschaften des betrachteten Aufbaus im Falle des Gemisches wesentlich komplexer, als sie es im einkomponentigen Fall sind. Für jede der beiden Spezies gibt es einen eigenen separaten Massenerhaltungssatz, womit sich gegenüber dem einkomponentigen Fall eine zusätzliche hydrodynamische Variable mehr ergibt. Um das System vollständig beschreiben zu können, muß eine weitere Gleichung eingeführt werden. Dies ist die Gleichung, die über das Verhalten der Konzentrationen im Gemisch Auskunft gibt. Dieses zusätzliche durch die Konzentrationsgleichung beschriebene Konzentrationsfeld und die mit ihm einhergehenden linearen und nichtlinearen Verknüpfungen mit den Feldern der Geschwindigkeit und der Temperatur führen zu den im folgenden diskutierten Effekten, die über die des einkomponentigen Systems hinausgehen [8]. Der Dufour-Effekt wurde 1873 durch L. Dufour<sup>1</sup> [11] experimentell entdeckt und durch L. Waldmann in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts [12, 13] wiederentdeckt. Der Dufour-Effekt beschreibt die Möglichkeit, daß ein von außen angelegter Konzentrationsgradient eine Änderung der Temperaturverteilung innerhalb einer Mischung verursacht. Der Soret-Effekt<sup>2</sup> beschreibt hingegen die Möglichkeit, mit einem von außen angelegten Temperaturgradienten innerhalb des Konzentrationsfeldes Veränderungen hervorzurufen.

Als Abschluß dieser Einleitung folgt nun eine Übersicht über den Inhalt dieser Dissertation. Die Arbeit ist im wesentlichen in drei Abschnitte unterteilt: Die Theorie der irreversiblen Thermodynamik (Abschnitt I), Das Modellsystem: Theoretische Grundlagen und Ergebnisse (Abschnitt II), Die charakteristischen Kennzahlen des Dufour-Effektes (Abschnitt III).

Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen der irreversiblen Thermodynamik, der Theorie, die das Verhalten von Systemen beschreibt, die zwar nicht im Gleichgewicht, aber noch nicht allzu weit davon entfernt sind. Zunächst werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Onsager-Theorie der irreversiblen Thermodynamik dargelegt. Es folgt eine Diskussion über den Dufour-Effekt in Kapitel 3. Dieser Abschnitt wird durch einen Überblick über den Stand der Li-

---

<sup>1</sup>Louis Dufour (1832-1892): schweizerischer Physiker.

<sup>2</sup>Charles Soret (1854-1904): schweizerischer Physiker und Chemiker.

teratur abgeschlossen.

Im anschließenden Abschnitt II wird ein bereits in [10] untersuchtes Modell vorgestellt, in dem der Dufour-Effekt dominant auftritt. Kapitel 5 zeigt die Grundlagen des Modells und seine Randbedingungen. Außerdem werden die Systemgleichungen in Anschluß an [14] hergeleitet. Das nächste Kapitel 6 referiert zum großen Teil den Artikel [10], in dem das zu untersuchende System bereits einer linearen Stabilitätsanalyse unterworfen wurde. Es werden die stationäre und die oszillatorische Instabilität in ihrem Verhalten in Abhängigkeit der verwendeten Parameter der Einflußgrößen des Dufour-Effekts untersucht. Im Kapitel 7 wird nach einer kurzen Diskussion des Galerkin-Approximationsverfahrens (*Galerkin-Trunkierung*) ein solches auf die Systemgleichungen des Modells angewendet. Die sich daraus ergebenden Resultate werden in den drei sich anschließenden Kapiteln 8 bis 10 eingehend in Abhängigkeit der Kennzahlen des Dufour-Effektes untersucht. Zugleich werden die Ergebnisse mit einer numerischen Simulation verglichen. Bei der Herangehensweise in den Kapiteln 7 bis 10 wird [15] verwendet.

Der Abschnitt III beschäftigt sich mit zwei Kennzahlen, die für das Auftreten des Dufour-Effektes entscheidend sind: der Dufour-Zahl  $Q$  und der Separationskonstanten  $\psi$ . In Kapitel 11 geht es um die Möglichkeit, die Dufour-Zahl  $Q$  mit Hilfe charakteristischer Größen des Systems für ideale Gasmischungen und zwei Realgasmodelle für binäre Mischungen herzuleiten und quantitativ festzulegen. Dazu werden die Mischungen von 22 Gasen untersucht. Die Ergebnisse dieser drei Modelle werden dann miteinander und mit Ergebnissen eines weiteren Artikels [16] verglichen. Das nächste Kapitel 12 betrachtet zwei weitere Modelle für die Berechnung der Dufour-Zahl. Darauf folgend (Kapitel 13) wird die Separationskonstante  $\psi$  mit der Hilfe von experimentell gefundenen Daten (entnommen aus [17]) für einige Gasmischungen untersucht und dabei die idealen Dufour-Zahlen für die Separationskonstanten bestimmt.

In Abschnitt IV wird eine direkte numerische Simulation mit der Hilfe eines Pseudospektralcodes vorgestellt und mit numerischen Ergebnissen aus der Galerkin-Approximation verglichen.

Abschließend erfolgen eine Diskussion der erzielten Ergebnisse und ein Ausblick. Im Anhang wird über schon realisierte Experimente kurz referiert.

## **Teil I**

# **Die Theorie der irreversiblen Thermodynamik**



## Kapitel 2

# Die Onsager-Theorie

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Onsager-Theorie der irreversiblen Thermodynamik (auch Nichtgleichgewichtsthermodynamik). Diese ist eine Erweiterung der klassischen Thermodynamik, wie sie in [18, 19, 20, 21] vorgestellt wird. Die hier besprochenen und für diese Dissertation benötigten Aussagen der Theorie der irreversiblen Thermodynamik sind der folgenden Literatur entnommen<sup>3</sup>, wobei dieser Text [34] folgt.

### 2.1 Irreversible Thermodynamik versus Klassische Thermodynamik

In der Klassischen Thermodynamik werden Gleichgewichtszustände und reversible Prozesse behandelt. Dabei versteht man unter Reversibilität, daß der Prozeß unendlich langsam abläuft und bei seiner Umkehr in der Umgebung des Prozesses keinerlei Veränderung gegenüber dem Ausgangszustand vorliegt. Da aber in Wirklichkeit ein Ausgleichsprozeß in endlicher Zeit abläuft, ist ein reversibler Prozeß immer nur eine Näherung an den ablaufenden irreversiblen Prozeß. In Natur und Technik ergeben sich Reibungsverluste und Entropiezuwachs. Zudem kann die Klassische Gleichgewichtsthermodynamik beim ablaufenden Prozeß nur den Anfangs- und den Endzustand beschreiben, die dazwischenliegenden Vorgänge sind für sie nicht zugänglich. Hier setzt die irreversible Thermodynamik an. Sie ist zwar rein phänomenologisch, kann aber solche Transportvorgänge nahe dem Gleichgewicht nicht nur für einfache Diffusion und Wärmeleitung beschreiben, sie erklärt auch zwanglos Kopplungseffekte zwischen solchen Vorgängen. Die Onsager-Theorie der Nichtgleichgewichtsthermodynamik wurde von Lars Onsager<sup>4</sup> entwickelt und in den Artikeln [35] und [36] im Jahre 1931 publiziert. Seitdem wurde sie erweitert und ist nahe dem Gleichgewicht erfolgreich in der Erklärung der Zusammenhänge in den verschiedensten Systemen.

---

<sup>3</sup>[14, 17, 2, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 8, 29, 30, 31, 32, 33]

<sup>4</sup>Lars Onsager (1905-1976): norwegisch-amerikanischer Physiker

## 2.2 Das Problem des lokalen Gleichgewichts in der Statistischen Physik

Betrachtet man Systeme in der klassischen Thermodynamik, so wird dort ein globales Gleichgewicht definiert, d. h. die Werte der das System beschreibenden extensiven Zustandsvariablen sind nicht abhängig vom Ort im System. Problematisch wird es aber, wenn man Transportvorgänge innerhalb eines Systems beschreiben will. Dann müssen die extensiven Variablen natürlicherweise ortsabhängig sein. Man muß die Zustandsgrößen somit lokal definieren. Dies ist dann weiter kein Problem, wenn die betrachtete extensive Größe nicht statistisch ist. Man erhält dann die für eine solche Definition benötigte Zustandsdichte über das Integral über entsprechende Volumina  $V$ :

$$Z(t) = \int_V z(t, \mathbf{r}) dV, \quad (2.1)$$

wobei  $Z(t)$  die zeitabhängige Zustandsgröße,  $\mathbf{r}$  die Ortsvariable und  $z(t, \mathbf{r})$  die zugehörige Zustandsdichte ist. Bei einer solchen Definition für statistische Zustandsgrößen ergibt sich das Problem, daß für statistische Größen immer über eine große Anzahl an Teilchen gemittelt werden muß, was aber der Tatsache widerspricht, daß die Zustandsdichte für jeden einzelnen Punkt im System definiert sein soll. Man kann wegen der großen Teilchenzahl damit nur über bestimmte größere Gebiete innerhalb des Systems eine entsprechende Zustandsdichte definieren. Wenn man aber wie in der irreversiblen Thermodynamik über Transportprozesse innerhalb des Systems spricht, so ergibt sich ein Widerspruch zwischen der Ortsabhängigkeit (Zustandsgrößen können verschieden sein auch bei nahe beieinander liegenden Orten) und der Bestimmung eines Mittelwerts aus einer großen Anzahl der für die Statistik benötigten Einzelteilchen (und damit auch verschiedenen Teilchenorten). Hierbei hilft die Hypothese des lokalen Gleichgewichts. Man unterteilt das kontinuierliche System in diskontinuierliche Unterteilsysteme, die klein genug gegenüber dem ganzen System sind, aber groß genug sind, um die zu einer statistischen Beschreibung benötigte Teilchenzahl zu beinhalten. Innerhalb einer solchen Elementarzelle besteht ein Gleichgewicht trotz der Austauschprozesse wegen der unterschiedlichen Werte der Zustandsgrößen an den einzelnen Orten dieses Teilmolumens. Die Hypothese des lokalen Gleichgewichts besagt, daß innerhalb dieser Elementarzellen die Gesetze der klassischen Thermodynamik und damit des Gleichgewichts gelten. Insbesondere gilt dies für die Gibb'sche Fundamentalgleichung. Auch hängen alle lokalen intensiven Variablen von den lokalen extensiven Variablen in gewohnter Art und Weise ab. Man kann das lokale Gleichgewicht so erklären, daß die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Teilchen einer Elementarzelle viel größer sind als diejenigen mit den Teilchen anderer Elementarzellen. Dies gilt, wenn die Veränderungen von Temperatur und Geschwindigkeit innerhalb der mittleren freien Weglänge der Teilchen klein sind gegenüber der absoluten Temperatur und der Schallgeschwindigkeit des Mediums [34].

## 2.3 Die Theorie der irreversiblen Thermodynamik

Nachdem die Hypothese des lokalen Gleichgewichts aufgestellt und erklärt ist, geht es um die eigentliche Theorie der irreversiblen Thermodynamik. Ihre zentrale Problemstellung ist die Entropiebilanz des Systems. Mittels der Gibb'schen Fundamentalform [20, 8, 34] kann man die Entropie mit den anderen thermodynamischen Systemgrößen in Beziehung setzen. Die lokale Produktion der Entropie  $s$  läßt sich über die folgende Erhaltungsgleichung bestimmen:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_s = 0, \quad (2.2)$$

wobei  $\nabla \mathbf{J}_s$  die zugehörige Entropiestromdichte ist. In einem Volumenelement ergibt sich somit nur dann eine Änderung in der Entropie, wenn es einen Fluß derselben aus oder in die Elementarzelle oder aber eine Entropiequelle innerhalb dieser existiert. Senken treten wegen des zweiten Hauptsatzes, der lokal gelten soll, nicht auf. Bei irreversiblen Prozessen wächst die Entropie stets an. Dies wird als Antriebskraft für die Veränderungen im System angesehen, die umso schneller ablaufen, je mehr die Entropie wächst.

Nahe am Gleichgewicht läßt sich eine allgemeine Beschreibung für die Nichtgleichgewichtsthermodynamik finden. Dabei werden lineare Zusammenhänge zwischen Kräften und Flüssen aufgestellt. Man kann dann die Entropieproduktion pro Einheitsvolumen in dieser Weise formulieren [8]:

$$\sigma = \sum_k F_k J_k, \quad (2.3)$$

wobei die Kräfte  $F_k$  z. B. aus Gradienten von Funktionen der Variablen  $T$ ,  $C$ ,  $p$  usw. gebildet werden ( $\nabla \frac{1}{T}$  ist hierfür ein Beispiel). Die Flüsse  $J_k$  werden von den Kräften getrieben. Damit sind sie Funktionen der Kräfte. Für kleine Abweichungen vom Gleichgewichtszustand und damit kleine Abweichungen bei den Kräften kann man einen linearen Ansatz für die Flüsse verwenden:

$$J_i = L_{ik} F_k. \quad (2.4)$$

Die  $L_{ik}$  werden kinetische Koeffizienten oder Onsager-Koeffizienten genannt. Lars Onsager war in der Lage zu zeigen, daß die Matrix  $L_{ik}$  symmetrisch für Kräfte  $F_i$  ist, wenn diese gegenüber der Zeit invariant sind. Dies ergibt dann das Symmetrieprinzip für die irreversible Thermodynamik nahe dem Gleichgewicht. Setzt man dies voraus, so kann man die Entropieproduktion für ein solches System auf die folgende Art und Weise beschreiben [8]:

$$\sigma = \sum_{k,l} L_{k,l} F_k F_l > 0. \quad (2.5)$$

Die Matrix  $L_{k,l}$  ist dann positiv definit. Wenn  $L_{k,l}$  positiv definit ist, so ergeben sich daraus einige Anforderungen an die Matrixelemente [8]:

$$L_{11} > 0, L_{22} > 0, (L_{12} + L_{21})^2 > 4L_{11}L_{22}. \quad (2.6)$$

Im folgenden werden einige Regeln aufgeführt, die grundlegend für die irreversible Thermodynamik sind.

### Die Reziprozitätsregel von Onsager

Nach Lars Onsager wird eine Abweichung  $a_k$  vom phänomenologischen linearen Gesetz folgendermaßen zeitlich abgeschwächt [8]:

$$J_k = \frac{da_k}{dt} = \sum_{k,l} L_{k,l} F_l. \quad (2.7)$$

Wegen der mikroskopischen Reversibilität muß dann gelten:

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (2.8)$$

### Symmetrieprinzip von Prigogine

Nach Ilya Prigogine muß die Entropieproduktion durch skalare, vektorielle und tensorielle Prozesse stets positiv sein [8].

### Tensor-Hypothese von Curie

Curies Hypothese besagt, daß es im allgemeinen keine Kopplung zwischen irreversiblen Prozessen gibt, wenn diese in ihrem Tensorcharakter verschieden sind. So kann kein skalarer Prozeß mit einem Prozeß gekoppelt werden, der vektoriellen Charakter hat oder den eines Tensors höherer Stufe.

Nahe dem Gleichgewicht sind die Stromdichten linear abhängig von den korrespondierenden Kräften und damit auch von den Gradienten. Die zugehörigen Proportionalitätskonstanten sind die sogenannten Transportkoeffizienten oder Onsager-Koeffizienten. Es ist dann mit Kopplungseffekten zu rechnen, d. h. ein Konzentrationsstrom kann nicht mehr nur durch Konzentrationsunterschiede in der Mischung, sondern auch durch einen Temperaturgradienten im System verursacht (Soret-Effekt) werden. Solche Effekte werden als Kreuzkorrelationen bezeichnet. Man kann sie folgendermaßen in einer Matrix  $\mathbf{L}$  anordnen:

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Dabei repräsentieren hier die Diagonalelemente  $L_{11}$  und  $L_{22}$  das Fick'sche bzw. das Fourier'sche Gesetz und die Nichtdiagonalelemente stehen für den Dufour- bzw. den Soret-Effekt (siehe auch Tabelle 2.1).

Wärmeleitung	Scherr-Thermo-Effekt	Dufour-Effekt	Elektrokalorischer Effekt
Thermo-Impulsstrom	viskose Scherrströmung	Diffusions-Impuls-Strom	Peltier-Effekt
Soret-Effekt	Scherrdiffusion	Diffusion	Elektrokinese
Seebeck-Effekt	Scherr-elektrischer Effekt	Diffusions-elektrischer Effekt	Elektrische Leitung

Tabelle 2.1: Kreuzkorrelationen: Diese Tabelle entspricht (2.6) mit vier Einträgen. Auf den Diagonalelementen sind die einfachen Beziehungen wie das Fourier'sche Wärmeleitungsgesetz und das Fick'sche Gesetz für die Diffusion aufgetragen. Die Nichtdiagonalelemente zeigen die diesen einfachen Gesetzen zugehörigen Kreuzkorrelationen (z. B. Soret-Dufour:  $L_{13}$  und  $L_{31}$ ). Nach [9, 33] (siehe dort auch für weitere Erläuterungen).



## Kapitel 3

# Der Soret-Effekt und der Dufour-Effekt

Binäre Fluide bestehen aus zwei unterschiedlichen mischbaren Gasen oder Flüssigkeiten. Dadurch werden die Eigenschaften eines solchen Gemisches wesentlich komplexer, als sie es im einkomponentigen Fall sind. Für jede der beiden Spezies gibt es einen eigenen separaten Massenerhaltungssatz, womit sich gegenüber dem einkomponentigen Fall eine hydrodynamische Variable mehr ergibt. Um das System vollständig beschreiben zu können, muß eine weitere Gleichung eingeführt werden. Dies ist die Gleichung, die über das Verhalten der Konzentrationen im Gemisch Auskunft gibt. Dieses zusätzliche durch die Konzentrationsgleichung beschriebene Konzentrationsfeld und die mit ihm einhergehenden linearen und nicht-linearen Verknüpfungen mit den Feldern der Geschwindigkeit und der Temperatur führen zu Effekten, die über die des einkomponentigen Systems hinausgehen. Ein Übersichtsartikel über binäre Fluide und die in ihnen auftretenden Effekte ist mit [37] gegeben. Die beiden in diesem Kapitel beschriebenen Effekte – der Soret- und der Dufour-Effekt – sind Kreuzkopplungseffekte aus der Onsager-Theorie (siehe oben). Sie treten in binären Fluiden auf, sind aber oft nur sehr klein und werden entsprechend gegenüber dem Fick'schen und dem Fourier-Gesetz vernachlässigt. In Flüssigkeiten ist meist nur der Soret-Effekt von meßbarem Einfluß. Dagegen spielt bei Gasmischungen auch der Dufour-Effekt – das Thema dieser Arbeit – eine große Rolle. In Tabelle 3.1 sind die Zusammenhänge zwischen Energie und Masse auf der einen Seite und den Konzentrations- und Temperaturgradienten andererseits angegeben.

Für experimentelle Aufbauten für den Soret-Effekt siehe [38] und für den Dufour-Effekt siehe das Kapitel A und die dortigen Referenzen.

### 3.1 Der Soret-Effekt

Der Soret-Effekt, auch Thermodiffusionseffekt genannt, ist ein weiterer Kreuzkopplungseffekt der Onsager-Theorie und zwar genau derjenige, der komplementär

Treibende Kraft → Fluß ↓	Temperaturgradient	Konzentrationsgradient
Energie	Fourier'sches Gesetz	Dufour-Effekt
Masse	Soret-Effekt	Fick'sches Gesetz

Tabelle 3.1: Das Fick'sche und das Fourier'sche Gesetz und ihre Kreuzkorrelationen. Nach [9].

zum Dufour-Effekt ist (siehe Tabelle 3.1). Er wurde unabhängig voneinander von Charles Soret 1873 (Flüssigkeiten) und Carl F. Ludwig<sup>5</sup> 1856 (wässrige Lösung) entdeckt [39, 11] und beschreibt in einem Gemisch die Tatsache, daß Temperaturunterschiede Konzentrationsströme verursachen. Für Mischungen von Gasen wurde der Soret-Effekt von D. Enskog (1911) und S. Chapman (1917) innerhalb der kinetischen Theorie gefunden und dann experimentell nachgewiesen [40, 41, 42, 43, 44].

Die folgenden Aussagen über die Anwendungen des Soret-Effektes sind [9, 45] entnommen. Einige sollen hier nun vorgestellt werden. Mit der Hilfe des Soret-Effektes ist es möglich, ein Gasgemisch fast vollständig zu trennen. Insbesondere gilt dies für Gemische von Isotopen, was auch für die Kernphysik und Kerntechnik interessant ist. Dabei wird die von Clusius und Dickel entwickelte Trennröhre-methode benutzt [38]. Ein langes, schlankes senkrecht angeordnetes Rohr von 15 cm bis 20 cm Durchmesser, dessen Wände gekühlt werden, wird dabei verwendet. Innerhalb des Rohres befindet sich entlang der Rohrmitte ein Heizdraht (300 - 500 Grad Celsius). Damit ergibt sich eine Trennung des Gemisches durch waagerechte Thermodiffusion. Entlang der Außenwand des Rohres findet eine durch eine rotierende Scheibe getriebene Konvektion statt, was deutlich das allein durch den Soret-Effekt entstehende Resultat verbessert. Die schwere Komponente (Isotop) sinkt ab und wird an diesem Ende Rohres abgesaugt. Die andere Komponente steigt auf und wird dort entnommen. Daneben spielt der Soret-Effekt eine wichtige Rolle in der Geologie und der Petrologie. Die Thermodiffusion nimmt nämlich Einfluß auf die Lagerstättenbildung. Dort existieren große Temperaturgradienten, ebenso ist ein Zusammenwirken von Konvektion und Thermodiffusion (siehe oben) möglich. Daraus ergibt sich eine Separation und Anreicherung der Komponenten des Gemisches. Dieser Effekt spielt insbesondere bei Erdöllagerstätten eine Rolle. Ebenso wichtig ist dabei die Betrachtung des Thermodiffusionseffektes in porösen Medien [46] (siehe auch Kapitel 4). Eine weitere Anwendung für den Thermodiffusionseffekt ergibt sich bei der Charakterisierung von Polymeren. Dies geschieht mit der Hilfe der von Giddings eingeführten Thermal Diffusion Field Flow Fractionation (THFFF) [46], die nach dem Prinzip von Clusius und Dickel funktioniert (siehe oben). Weiterhin kann man die Wechselwerkeigenschaften zwischen Atomen und Molekülen mit dem Soret- und dem nun zu besprechenden Dufour-Effekt untersuchen. Dabei ist zu erwähnen, daß der dabei auftretende Thermodiffusionsfak-

<sup>5</sup>Carl Friedrich Wilhelm Ludwig (1816-1895): deutscher Physiker und Physiologe.

tor eine sehr empfindliche Meßgröße für diese Eigenschaften ist. Über die Arbeiten von C. Soret existiert der folgende Artikel: *Platten J.K. and Costeseque P. (2004). Charles Soret. A short biography. On the occasion of the hundredth anniversary of his death. Eur. Phys. J. E 15: 235-239.*

### 3.2 Der Dufour-Effekt

Der Dufour-Effekt – auch Diffusionsthermoeffekt und inverser Thermodiffusions-effekt genannt – wurde im Jahr 1872 von Louis Dufour experimentell in Gas-mischungen entdeckt [11]. Dabei erzeugt ein Konzentrationsunterschied in der Mischung einen diffusiven Massenstrom, der wiederum einen entsprechenden Wärmefluß hervorruft. Dies ergibt einen zusätzlichen Beitrag zum Auftrieb und zur Konvektion in der Mischung.

Der Dufour-Effekt wurde lange Zeit nicht beachtet. Erst mit dem steigenden Interesse an der Thermodiffusion wurde der zugehörige Kreuzkorrelationseffekt näher untersucht. Dies geschah insbesondere durch L. Waldmann<sup>6</sup> in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts. Er hat den Dufour-Effekt wiederentdeckt und auch experimentell untersucht [13, 48, 49, 50, 51, 52]. Der Dufour-Effekt tritt bei binären Fluidmischungen, aber auch z. B. bei der *Neutronendiffusion* oder bei der Diffusion von Nichtgleichgewichtsladungsträgern in Halbleitern, etwa bei deren Erzeugung durch Absorption von Laserstrahlen [53], auf.

---

<sup>6</sup>Ludwig Waldmann(1913-1980)[47].



## Kapitel 4

# Übersicht über den Stand der Literatur

Diese Dissertation hat zwei Artikel zum Ausgangspunkt. Der erste Artikel ist aus dem Jahre 1989 und trägt den Titel *Binary mixtures: Onset of Dufour driven convection* [10]. Auf diesen Artikel gehen das in Abschnitt II betrachtete Modell und seine Linearisierung zurück. Es beziehen sich beim derzeitigen Stand der Literatur (April 2012) acht weitere Artikel auf [10]. Neben der Linearisierung des Modells wird im Artikel noch ein Vergleich der no-slip- mit der free-slip-Randbedingung und deren Auswirkungen auf die linearen Instabilitäten durchgeführt. Auf diesen Teil des Artikels bezieht sich N. Stein [54] und gibt in seinem Artikel an, daß seine dort angegebene Sinus-Reihen-Entwicklung den no-slip-Fall besser erklärt, als dies in [10] der Fall ist. Eine Erwiderung auf den Artikel von N. Stein erfolgt mit [55]. Dort wird gezeigt, daß die Annahme von free-slip-Randbedingungen das Stabilitätsverhalten in der linearen Analyse des Systems qualitativ nicht verändert. Insbesondere gilt dies für eine Änderung der Dufour-Zahl  $Q$ . Dabei muß eine sinnvolle Reskalierung (siehe auch Kapitel 15) durchgeführt werden. Außerdem wird konstatiert, daß eine Galerkin-Approximation mit ausgewählten Moden auch quantitativ die Instabilitäten in einem Experiment mit hohem Längen-Breiten-Verhältnis gut beschreibt. In [56] werden einfache Approximationen für die Separationskonstante  $\psi$  und die Dufour-Zahl  $Q$  in einer Lorentz-Gasmischung beschrieben. Es zeigt sich, daß das Produkt aus Dufour-Zahl und Separationskonstante für sehr kleine Konzentrationen unabhängig von der Konzentration  $C$  wird. Der Dufour-Effekt, der Soret-Effekt und der Einfluß von Turbulenz wird von Sancho in [57, 58, 59] diskutiert. Dabei ergibt sich, daß diese beiden Kreuzkorrelationseffekte im turbulenten Regime nicht nur deutlich größer sind als nahe dem Gleichgewicht, sie sind sogar vergleichbar mit den Hauptdiagonaleffekten (Diffusion etc.).

Ein interessantes Detail dieses Modells ist das Auftreten von Codimension-2-Punkten (siehe Kapitel 6). Bei der richtigen Wahl der Parameter können bis zu zwei dieser Punkte auftreten. Ein ähnliches System wurde schon in [60, 61] diskutiert. Dort wurde aber mit impermeablen Rändern gearbeitet, weswegen nur ein einzel-

ner degenerierter CT-Punkt existierte.

Der zweite wichtige Artikel stammt von Hort et al. [62] und beschäftigt sich mit der Stabilität in binären Gasmischungen für verschiedene Randbedingungen, insbesondere aber mit dem Dufour-Effekt. Der Anhang dieses Artikels bildet den Ausgangspunkt für den Abschnitt III. Hier wird die Möglichkeit beschrieben, die Dufour-Zahl  $Q$  für ein Gemisch idealer Gase aus dem idealen Gasgesetz zu berechnen.

Es beziehen sich sehr viele Artikel auf [62] (Stand April 2012: 33 Artikel), die zu den verschiedensten Forschungsgebieten in der nichtlinearen Physik Stellung beziehen. Dabei wurde häufiger auf den Soret-Effekt geschaut [63, 64, 65, 66]. Zum Soret-Effekt hat es sowohl Arbeiten zu *free-slip*-Randbedingungen als auch zu *no-slip*-Randbedingungen gegeben. Bei der existierenden oszillatorischen Instabilität konnten experimentell sowohl Travelling-Waves als auch Standing-Waves identifiziert werden ([67]). Welche von beiden stabil aus der Instabilität bifurkiert hängt dabei von der Größe der Anfangssteigung ab, wobei sich herausstellt, daß diejenige stabil ist, die die größere Steigung besitzt [68]. Es ist anzumerken, daß unter FSP-Randbedingungen (*free-slip* und permeabel) die Travelling Wave mit einer unendlichen Anfangssteigung aus der oszillatorischen Instabilität bifurkiert. Insbesondere in der Arbeitsgruppe von M. Lücke wurden seitdem eine Vielzahl von Artikeln zu verschiedenen Aspekten des Soret-Effekt unter *no-slip*-Randbedingungen veröffentlicht (z. B. [69, 70]). In [70] haben Lücke et al. ein 16-Moden-Galerkin-Modell mit Soret-Kopplung bei positiven Separationskonstanten in Flüssigkeitsmischungen in zwei und drei Dimensionen untersucht. Es sind *no-slip*- und impermeable Randbedingungen angenommen worden. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Simulation und Experiment. Dabei treten Quadrate und Rollen als Konvektionsmuster auf. Beim Soret-Effekt existiert zudem ein Codimensionspunkt, also eine Stelle, an der sowohl stationäre als auch oszillatorische Lösungen gemeinsam existieren (s. z. B. [71] und 6).

Der Artikel [72] beschäftigt sich mit einer nichtlinearen Boussinesq-Approximation konvektiver Flüsse in multikomponentigen Fluiden. Mit diesem neuen Ansatz wird das System numerisch einfacher beschrieben. Dabei wird zunächst einmal ein zweikomponentiges System untersucht. Die Übertragung auf Mischungen mit noch mehr Komponenten ergibt sich daraus relativ einfach. In [73] sind Konvektionsstrukturen in kolloidalen Lösungen mittels eines Galerkin-Ansatzes untersucht worden, der den Soret-Effekt beinhaltet. Es ergeben sich viele Strukturen wie Quadrate und stationäre Rollen. Dabei wurde bei kleinen Lewis-Zahlen und großen Betragswerten der Separationskonstante gearbeitet. Auch [74] hat kolloidale Suspensionen zum Thema, wobei hier besonders die Viskosität betrachtet wird. Die Marangoni-Konvektion in binären Mischungen [75] wird unter Zuhilfenahme des Soret-Effektes experimentell untersucht und diskutiert. Außerdem wurde in [69] der Dufour-Effekt in Gasen unter *no-slip*-Randbedingungen untersucht, dabei wurden aber keine isothermalen Randbedingungen benutzt. Zudem waren die Ränder impermeabel. Im Anhang wurde ein FSI-Modell (*free-slip* und impermeabel) betrachtet (Korrektur zu [62]). Die Ergebnisse für die stationäre Instabi-

lität stimmen mit [62] überein, dagegen unterscheiden sich die Ergebnisse für die oszillatorische Instabilität und die Hopf-Frequenz.

Für die Theorie der binären Gas- und Flüssigkeitsmischungen bildet [37] noch immer einen guten Einstieg in das Thema.

Seit einigen Jahren wird aber auch der Dufour-Effekt wieder stärker berücksichtigt. Im folgenden soll auf einige der Artikel eingegangen werden. Insgesamt ergibt sich das folgende Bild: Es existieren sehr viele Artikel zum Bereich Dufour-Effekt in porösen Medien (nach Inspec 51 Artikel seit 1985 (Stand April 2012)). Oft sind die Untersuchungen verknüpft mit der Untersuchung von Magnetohydrodynamik und Dufour-Effekt (Inspec: 22 Artikel für Magnetohydrodynamik seit 1985 (Stand April 2012)).

Die Gebiete der Physik, in denen der Dufour-Effekt in der Literatur Beachtung findet, reicht von der Festkörperphysik über Fluidmischungen in porösen Medien bis zu reaktiven und explosiven Gasmischungen und der Plasmaphysik. Der Dufour- und der Soret-Effekt werden allerdings in vielen Fällen vernachlässigt, da sie als Kreuzkorrelationseffekte aus der Onsager-Theorie in vielen Fällen nur kleine Korrekturen ergeben. Allerdings ist der Soret-Effekt in Mischungen von Flüssigkeiten und der Dufour-Effekt in Gasmischungen nicht mehr unbedingt zu vernachlässigen.

Seit 2010 sind 37 Artikel zum Thema Dufour-Effekt laut der Forschungsdatenbank Inspec (Stand April 2012) erschienen. In den Jahren zuvor gab es seit dem Jahr 2000 100 Artikel und Conference Paper und seit 1985 insgesamt 137. Dies zeigt ein deutlich erhöhtes Interesse an diesem Effekt. Sehr viele Artikel (51) beschäftigen sich mit dem Dufour-Effekt in porösen Medien. Ein weiteres wichtiges Thema ist der Einfluß des Dufour-Effekt innerhalb der Magnetohydrodynamik (22 Artikel), wobei sehr viele Artikel Magnetohydrodynamik innerhalb poröser Medien untersuchen.

Folgende Anwendungen des Soret- und des Dufour-Effektes werden in der Literatur diskutiert:

- Abtransport von Wärme bzw. zur Kühlung von Raketen innerhalb der Antriebskammern
- Filtrations- und Reinigungsprozesse in der chemischen Industrie
- Filtrations- und Reinigungseigenschaften der Böden
- Bewegungen in Reservoirgesteinen in der Öl- und Gasindustrie
- Plasmaphysik.

Wenn man auf die Kreuzkorrelationen verzichtet, gelangt man zur Double Diffusion Free Convection (DDFC). Bei dieser wird mit Temperatur- und Konzentrationsunterschieden an den Rändern gearbeitet [1]. Es wird damit viel in der Ozeanographie und den anderen Geowissenschaften gearbeitet. Bei Ozeanen spielt

insbesondere die von der Salzkonzentration getriebene Konvektion eine Rolle, wobei auch hier die Temperaturdifferenzen, z. B. bei unterschiedlichen Meerestiefen berücksichtigt wird.

Zwei experimentelle Untersuchungsmethoden zur Double Diffusion Free Convection sollen an dieser Stelle kurz referiert werden. Zum einen ist dies ein Aufbau, der in [76, 77] beschrieben wird. Dort wird das bekannte Phänomen des *salt fingering* beschrieben, das auftritt, wenn ein binäres DDFC-Fluid durch eine schnelle Diffusion (hier verursacht durch einen Temperaturgradienten) stabilisiert und durch eine weitere langsamere Diffusion (Konzentrationsgradient ist Ursache) destabilisiert wird. Der experimentelle Aufbau hierzu wird in [77] detailliert beschrieben. Ein weiterer experimenteller Aufbau wird in [78] beschrieben. dort wird mit einer dünnen, isothermalen, rechteckigen Zelle (genannt *Hele-Shaw*) gearbeitet, an die zwei Konzentrationsgradienten angelegt sind. Einer davon wirkt stabilisierend und der andere destabilisierend auf das beobachtete binäre Fluid. Dies entspricht dem destabilisierenden Konzentrationsgradienten und dem stabilisierenden Temperaturgradienten bei Krishnamurti [77]. Im Artikel [78] wird hierbei eine oszillatorische Instabilität gegenüber oszillatorischen Lösungen (hier Travelling Wave) erwähnt. Eine Untersuchung auf solche Instabilitäten ist auch Teil dieser Dissertation. Neben der Ozeanographie wird die Double Diffusion Free Convection auch für Luftverschmutzungen und als vereinfachte Version in porösen Medien verwendet. Laut Inspec wurden 2011 33 Publikationen zur DDFC veröffentlicht, 2010 sogar 44. Insgesamt ist die Anzahl der Publikationen seit 2000 deutlich angestiegen. Abschließend soll hier noch für einen allgemeinen Überblick über das Thema des Thermalen Nichtgleichgewichts auf [79] verwiesen werden.

## **Teil II**

# **Das Modellsystem: Theoretische Grundlagen und Ergebnisse**



# Kapitel 5

## Das Modell

In diesem Kapitel wird das Modell vorgestellt, das dieser Arbeit zugrunde liegt. Es wurde in [10] untersucht und dabei einer linearen Stabilitätsanalyse unterzogen, die im folgenden Kapitel vorgestellt wird. Doch zunächst sollen in diesem Abschnitt die Grundlagen des Modells erläutert werden.

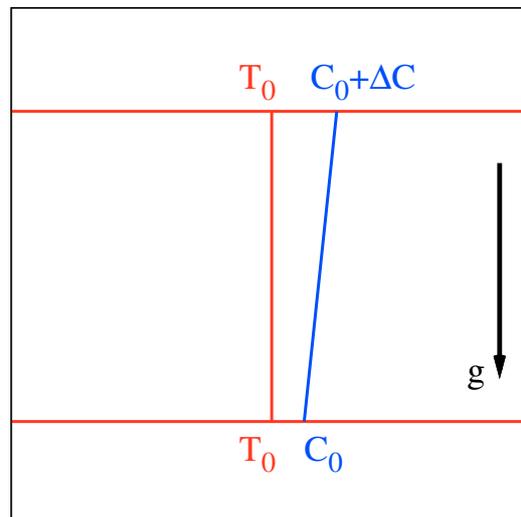


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Modells. Die Abbildung zeigt als Linien die Gradienten für Temperatur (rot) und Konzentration (blau) in  $z$ -Richtung im Ruhezustand an. Oben und unten ist am System die gleiche Temperatur  $T_0$  angelegt. Für nähere Erläuterungen siehe Text.

## 5.1 Der Aufbau und seine Randbedingungen

In Abbildung 5.1 kann man den Aufbau des Systems sehen, das in dieser Dissertation behandelt wird. Ein binäres, nichtreaktives Gemisch aus zwei mischbaren Fluiden (Gasen oder Flüssigkeiten) befindet sich zwischen zwei unendlich ausgedehnten Platten im Abstand  $d$  in  $z$ -Richtung. Im Modell sollen nur die  $x$ - und die  $z$ -Richtung, also ein zweidimensionales System, betrachtet werden. Es wirkt die Gravitation  $\mathbf{g}$  in negativer  $z$ -Richtung. Beide Platten sind isothermal mit einer Temperatur  $T_0$ . Hinzu kommt, daß ein Konzentrationsgradient  $\Delta C$  zwischen den beiden Platten anliegt.

In diesem Modell wird somit ein externer Konzentrationsgradient an den Grenzen  $z = 0$  und  $z = d$  angelegt. Dabei gilt, wenn man als Längenskala die Dicke  $d$  des Fluids benutzt (Die Grenzen liegen nun in  $z$ -Richtung bei 0 beziehungsweise 1.):

$$c(z = 0) = c(z = 1) = 0. \quad (5.1)$$

Dies bedeutet, daß die Grenzen permeabel für die Konzentration sind.

An den Grenzen wird zudem Isothermalität vorausgesetzt:

$$\theta(z = 0) = \theta(z = 1) = 0. \quad (5.2)$$

Darüber hinaus wird gefordert, daß die Grenzflächen die Wärme sehr gut leiten, so daß vertikale Wärmeströme und Wärmeflüsse die Grenzen passieren können. Damit ergibt sich im allgemeinen der folgende Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \partial_z \theta(z = 0) &\neq 0 \\ \partial_z \theta(z = 1) &\neq 0. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Für das Geschwindigkeitsfeld werden als Randbedingungen *free-slip*-Randbedingungen verwendet (siehe [80]), was zu folgenden Bedingungen führt:

$$\begin{aligned} w = \partial_z^2 w(z = 0) &= 0 \\ w = \partial_z^2 w(z = 1) &= 0. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Benutzt man die obigen Randbedingungen, so kann man die Stabilitätsanalyse für das System exakt durchführen. Allerdings muß insbesondere die *free-slip*-Randbedingung durch die *no-slip*-Randbedingungen ersetzt werden (siehe [10]). Zu weiteren Eigenschaften binärer Mischungen erhält man Informationen aus dem Übersichtsartikel von Cross und Hohenberg [37].

## 5.2 Herleitung der Systemgleichungen

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Grundgleichungen, die für das verwendete System benötigt werden. Sie werden in diesem Abschnitt nun zunächst hergeleitet werden. Dabei wird [14] gefolgt. Dazu muß zunächst eine Gleichung für die

Geschwindigkeit gefunden werden. Da in dieser Arbeit Newton'sche Fluide verwendet werden, kann man das Geschwindigkeitsfeld mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichung [80, 81] beschreiben:

$$\partial_t \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \mathbf{g} + \nu \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (5.5)$$

wobei  $\rho$  die Dichte,  $\mathbf{u}$  die Geschwindigkeit und  $\nu$  die kinematische Viskosität des Fluids ist. Des weiteren tritt der Druck  $p$  auf. In diesem Modell sollen die auftretenden Geschwindigkeiten viel kleiner sein als die Schallgeschwindigkeit im Fluidgemisch; somit kann das Fluid als inkompressibel angesehen werden [82] und die Kontinuitätsgleichung [80] vereinfacht sich zur Inkompressibilitätsgleichung:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (5.6)$$

Neben der Navier-Stokes-Gleichung und der Inkompressibilitätsbedingung werden noch zwei weitere Gleichungen benötigt, um ein binäres Fluid zu beschreiben. Für die Konzentration kann hierbei das Gesetz der Erhaltung der Masse für die leichtere Komponente des Gemisches benutzt werden. Die Temperaturgleichung läßt sich aus der Energieerhaltung bestimmen. Die beiden Erhaltungssätze haben die folgende Form [14]:

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla C \right) &= -\nabla \cdot \mathbf{j} \\ \rho T \left( \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla s \right) &= -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mu \nabla \cdot \mathbf{j}, \end{aligned} \quad (5.7)$$

wobei  $T$  die absolute Temperatur darstellt und  $C$  für die Konzentration des leichteren der beiden Fluide des binären Gemisches steht. Der diffusive Massenfluß der leichten Komponente wird mit  $\mathbf{j}$  und der Energiefluß mit  $\mathbf{q}$  bezeichnet. Dabei ist zu bemerken, daß bei der Energiegleichung die viskose Dissipation vernachlässigt wird. Schließlich steht  $s$  für die Entropie des Gemisches pro Volumeneinheit. Das chemische Potential  $\mu$  eines binären Gemisches besteht aus den chemischen Potentialen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  der einzelnen Komponenten [21, 83]:

$$\mu = \frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_2}{m_2}. \quad (5.8)$$

Dabei sind  $m_1$  und  $m_2$  die Massen der leichten bzw. der schweren Komponente der Mischung. Nun sollen die Flüsse in Gleichung (5.7) betrachtet werden. Diese können im Rahmen der in dieser Arbeit verwendeten Näherung der irreversiblen Thermodynamik (siehe Kapitel 2) als Funktionen der Gradienten von Druck, Temperatur und Konzentration beschrieben werden. Da in diesem System die Gradienten des Drucks sehr klein und vernachlässigbar sind (siehe [10]), kann man die Flüsse  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{j}$  folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -\rho D (\nabla C \alpha_2 \nabla T) \\ \mathbf{q} &= -[\kappa + \alpha_2 D \dot{N}] \nabla T - D \dot{N} \nabla C. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Dabei werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= \frac{k_T}{T} \\ \dot{N} &= \rho \left[ \mu - \left( \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_{T,p} T + k_T \left( \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_{T,p} \right].\end{aligned}\quad (5.10)$$

$D$  ist die Massendiffusivität,  $\kappa$  die thermale Diffusivität und  $k_T$  das thermale Diffusionsverhältnis.

Die Gleichungen (5.5), (5.6) und (5.7) bilden unter Berücksichtigung von (5.10) das zur Beschreibung des Modells als eines inkompressiblen binären Gemisches zwischen zwei unendlich ausgedehnten Platten mit angelegten Konzentrationsgradienten benötigte Gleichungssystem.

Um eine Kopplung zwischen Temperatur- und Konzentrationsgleichung auf der einen Seite und der Geschwindigkeit auf der anderen Seite zu erhalten, kann man für kleine Temperatur- und Konzentrationsgradienten die Dichte  $\rho$  entwickeln. Dies wird als Overbeck-Boussinesq-Approximation bezeichnet [80, 84]. Damit ergibt sich in erster Näherung:

$$\rho = \rho_0 (1 - \alpha T - \beta C), \quad (5.11)$$

wobei  $\alpha$  der thermale Ausdehnungskoeffizient und  $\beta$  der solutale Ausdehnungskoeffizient ist. Außerdem ist  $\rho_0$  die Dichte der Mischung, die sich bei der Durchschnittstemperatur und Durchschnittskonzentration ergibt. Für die Ausdehnungskoeffizienten gilt:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho_0} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{C,p} \quad (5.12)$$

$$\beta = -\frac{1}{\rho_0} \left( \frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{T,p}. \quad (5.13)$$

Bei der Overbeck-Boussinesq-Approximation setzt man Gleichung (5.11) in den Auftriebsterm der Navier-Stokes-Gleichung (5.5) und beläßt die anderen Dichten wie gehabt. Dabei wird angenommen, daß der Auftriebsterm der entscheidende Term für das Auftreten der Konvektion ist [14, 80]. Nachdem die Navier-Stokes-Gleichung entsprechend erweitert wurde, sind noch die Konzentrations- und die Temperatur-Gleichung umzuschreiben. Setzt man nun die Flüsse aus (5.10) in (5.7) ein, so kann man nun annehmen, daß die Koeffizienten der Gradienten von Temperatur und Konzentration konstant sind. Unter Zuhilfenahme der bekannten Relationen aus der Thermodynamik für die Entropie (siehe [14, 21])

$$\begin{aligned}ds &= \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{C,p} dT + \left( \frac{\partial s}{\partial C} \right)_{T,p} dC \\ &= \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{C,p} dC\end{aligned}\quad (5.14)$$

und der Overbeck-Boussinesq-Approximation ergibt sich dann für das Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}\partial_t \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} &= -\frac{1}{\rho} \nabla p + \mathbf{g} (\beta_1 T + \beta_2 C) + \nu \nabla^2 \mathbf{u} \\ \partial_t C + \mathbf{u} \cdot \nabla C &= D \nabla^2 C + \alpha_2 D \nabla^2 T \\ \partial_t T + \mathbf{u} \cdot \nabla T &= (\chi + \alpha_2^2 DN) \nabla^2 T + \alpha_2 DN \nabla^2 C,\end{aligned}\quad (5.15)$$

wobei  $p$  der konvektive Druck ist und  $p_0$  der der Durchschnittsdichte  $\rho_0$  entsprechende Durchschnittsdruck (siehe oben). Dabei gelten diese Abkürzungen:

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{\kappa}{\rho_0 c_p} \\ N &= \left[ \frac{T}{c_p} \left( \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_{T,p} \right]_0.\end{aligned}\quad (5.16)$$

Dieses Gleichungssystem wird in der folgenden Art und Weise skaliert:

- Längen werden im System mit der Schichtdicke der Fluide  $d$  skaliert.
- Die Zeit wird mit  $\frac{d^2}{\kappa}$  skaliert.
- Die Temperatur wird mit  $\frac{\kappa \nu}{\alpha g d^3}$  skaliert.
- Die Konzentration wird mit  $\frac{\kappa \nu}{\beta g d^3}$  skaliert.
- Der Quotient aus Druck und Massendichte  $p$  wird mit  $\frac{\kappa^2}{d^2}$  skaliert.
- Eine dimensionslose Erdbeschleunigung ist durch die Skalierung  $\hat{g} = \frac{g d^3}{\kappa^2}$  zu erhalten.

Außerdem werden die Prandtl-Zahl  $\sigma = \frac{\nu}{\kappa}$  und die Lewis-Zahl  $L = \frac{D}{\kappa}$  eingeführt. Des weiteren tauchen die Separationskonstante  $\psi$  und die Dufour-Zahl  $Q$  auf, die folgendermaßen definiert sind:

$$Q = \frac{T_0 \alpha^2}{c_p \beta^2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_{T,p}, \quad (5.17)$$

$$\psi = -\frac{\beta}{\alpha} \frac{k_T}{T}. \quad (5.18)$$

Dabei ist  $c_p$  die spezifische Wärme des Gemisches bei festem Druck und Konzentration.  $\mu$  ist das chemische Potential der Mischung, während  $\hat{C} = \frac{\kappa \nu}{\beta g d^3} C$  die unskalierte Konzentration ist. Die Dufour-Zahl  $Q$  ist stets positiv, da  $\frac{\partial \mu}{\partial \hat{C}}$  immer positiv ist (siehe [85]), genauso wie die anderen Parameter bzw. deren Quadrate in

der Definition der Dufour-Zahl.

Als endgültiges Gleichungssystem ergibt sich somit:

$$\begin{aligned}
 (\partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} &= -\nabla(p + \hat{g}z) + \vec{e}_z \sigma (T - T_0 + C - C_0) + \sigma \nabla^2 \mathbf{u} \\
 (\partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla) T &= \nabla^2 T - QL\psi \nabla^2 (C - \psi T) \\
 (\partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla) C &= L\nabla^2 (C - \psi T) \\
 \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0.
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

Im folgenden Kapitel wird dieses hier gewonnene System einer linearen Stabilitätsanalyse unterzogen werden. Dadurch ist es möglich, die Instabilitätspunkte gegen stationäre und oszillatorische Störungen zu erhalten.

# Kapitel 6

## Lineare Theorie

In diesem Kapitel werden die Grundgleichungen (5.19) des Modellsystems aus Kapitel 5.2 linearisiert. Nachdem als erste und einfachste Lösung des Gleichungssystems (5.19) der Ruhezustand (Motionless State (ml)) in Unterkapitel 6.1 beschrieben wird, erfolgt im nächsten Unterkapitel 6.2 die Linearisierung des Gleichungssystems. Dadurch ist man in der Lage, die Bifurkationspunkte des Systems für stationäre Lösungen ( $r_{\text{stat}}$ ) und für oszillatorische Lösungen ( $r_{\text{osc}}$ ) in Abhängigkeit von der Prandtl-Zahl  $\sigma$ , der Lewis-Zahl  $L$ , der Dufour-Zahl  $Q$  und der Separationskonstante  $\psi$  zu bestimmen. Diese Abhängigkeiten werden in den jeweiligen Unterkapiteln graphisch dargestellt und diskutiert. Das Kapitel folgt dem Artikel [10]. Die Linearisierung des Gleichungssystems wird hier noch einmal aus Gründen der Vollständigkeit angeführt, da ihre Ergebnisse für die nachfolgende Diskussion der Galerkin-Approximation des Systems wichtig sind.

### 6.1 Der Ruhezustand

Beim Ruhezustand hat das Geschwindigkeitsfeld  $\mathbf{u}$  im ganzen System den Wert null. Außerdem sind die Felder der Konzentration und der Temperatur zeitunabhängig. Damit bleibt vom Gleichungssystem (5.19) folgendes erhalten:

$$\begin{aligned}(1 + QL\psi^2)\nabla^2 T_{\text{ml}} &= QL\psi\nabla^2 C_{\text{ml}} \\ \nabla^2 C_{\text{ml}} &= \psi\nabla^2 T_{\text{ml}}.\end{aligned}$$

Diese beiden Gleichungen sind nur dann gleichzeitig für nichtverschwindende  $Q$ ,  $L$ ,  $\psi$  erfüllt, wenn gilt:

$$\nabla^2 C_{\text{ml}} = \nabla^2 T_{\text{ml}} = 0. \quad (6.1)$$

Damit ergibt sich wegen der geforderten Isothermalität an den Rändern (siehe Kapitel 5), daß die Temperatur im Ruhezustand im ganzen System den gleichen Wert  $T_0$  hat. Dagegen zeigt die Konzentration eine lineare Abhängigkeit von der Schichtdicke (siehe Kapitel 5):

$$C_{\text{ml}} - C_0 = (1 - z)R_S, \quad (6.2)$$

wobei der dimensionslose Konzentrationsgradient  $\Delta C$  gleich der solutalen Rayleigh-Zahl  $R_S$  ist. Weder die Temperatur  $T_0$  noch die Dufour-Zahl  $Q$ , die Lewis-Zahl  $L$  oder die Separationskonstante  $\psi$  ändern das Konzentrationsprofil im Ruhezustand Einfluß. Daraus folgt, daß auch der Dufour-Effekt keinen Einfluß auf den Ruhezustand des Systems hat. Hingegen hat er Einfluß auf die Stabilität des Ruhezustandes, wie im folgenden gezeigt werden wird.

## 6.2 Das linearisierte Gleichungssystem

Um festzustellen, wann der Ruhezustand des Systems instabil gegen kleine Störungen wird, muß das System zunächst linearisiert werden, damit man die Bifurkationspunkte bezogen auf die solutale Rayleigh-Zahl erhält. Bei der Linearisierung entfallen dann die nichtlinearen Terme in Gleichung (5.19). Es gilt:

$$\begin{aligned}\mathbf{u} &= (u, 0, w) \\ \theta &= T - T_0 \\ c &= C - C_{ml}.\end{aligned}\tag{6.3}$$

Mit dieser Abkürzung ergibt sich die folgende Ausgangslage:

$$\begin{aligned}(\partial_t - \sigma \nabla^2) \nabla^2 w &= \sigma \partial_x (\theta + c) \\ \partial_t \theta &= (1 + QL\psi^2) \nabla^2 \theta - QL\psi \nabla^2 c \\ \partial_t c &= R_S w + L \nabla^2 c - L\psi \nabla^2 \theta.\end{aligned}\tag{6.4}$$

## 6.3 Die charakteristische Gleichung

Die charakteristische Gleichung für das linearisierte Gleichungssystem (6.4) wird mit dem folgenden Ansatz berechnet (siehe auch Kapitel 5.1), wobei hier als Beispiel nur die  $w$ -Mode angeführt wird:  $w = w_0 \exp(ikx) \sin(\pi z) \exp(\lambda t)$ . Dieser Ansatz folgt aus den Randbedingungen. Zunächst einmal werden im System unendlich in  $x$ - und in  $y$ -Richtung ausgedehnte Platten als Ränder in  $z$ -Richtung vorgeesehen. Damit kann die laterale Abhängigkeit des Ansatzes mit ebenen Wellen (es wird nur die  $x$ -Richtung in dieser Arbeit betrachtet) beschrieben werden, wobei  $k$  die Wellenzahl ist und  $l$  eine ganze Zahl darstellt. Wegen der vertikalen Randbedingungen (siehe 5.1) ergibt sich an den Begrenzungen bei  $z = 0$  und  $z = 1$  für jede ganze Zahl und positive  $n$  [10]:

$$\partial_z^{2(n+1)} w = \partial_z^{2n} \theta = \partial_z^{2n} c = 0.\tag{6.5}$$

Damit ergibt sich als passender Ansatz für alle drei Felder in  $z$ -Richtung

$$\sqrt{2} \sin(m\pi z),\tag{6.6}$$

wobei  $m$  eine positive ganze Zahl ist. Die Determinante des linearisierten Gleichungssystems ergibt dann, wenn dieser Ansatz ergänzt um eine Zeitabhängigkeit  $\exp(\lambda t)$  ( $\lambda$  ist der charakteristische Exponent) eingesetzt wird:

$$\begin{aligned} & \lambda^3 + (1 + \sigma + L(1 + Q\psi^2)) \lambda^2 \\ & - \sigma \frac{k^2}{q^6} R_S \lambda + q^4 (L + \sigma + L\sigma(1 + Q\psi^2)) \lambda \\ & + \sigma q^6 \left( L - \frac{k^2}{q^6} (1 + QL\psi(1 + \psi)) R_S \right) = 0, \end{aligned} \quad (6.7)$$

wobei  $q^2 = k^2 + \pi^2$  gilt. Setzt man  $\lambda = 0$  und ebenso  $\psi$ , so ergibt sich eine stationäre Instabilität bei  $R_S(k) = \frac{q^4}{k^2} L$ . Diese Funktion hat ihr Minimum bei  $R_S^0 = \frac{27\pi^4}{4} L$  bei der kritischen Wellenzahl  $k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}}$ . Mit diesen Werten werden in [10] die Wellenzahlen und die solutale Rayleigh-Zahl  $R_S$  in der folgenden Art und Weise skaliert:

$$\hat{k} = \frac{k}{k_c}, \hat{q}^2 = \frac{q^2}{(3\pi^2/2)}, s = \frac{R_S}{R_S^0}.$$

Es ist dabei zu beachten, daß  $\hat{k} = 1$  zu  $\hat{q} = 1$  führt. Dieser Fall wird im Rest der Dissertation für die Resultate im wesentlichen angenommen, auch wenn in vielen Gleichungen die Wellenzahl-Abhängigkeit zunächst noch erhalten bleibt. Da aber im Gegensatz zum Artikel [10] die Abhängigkeit auch von der Lewis-Zahl  $L$  näher untersucht werden soll, wird hier eine Umskalierung vorgenommen:

$$r = sL. \quad (6.8)$$

Damit ergibt sich für die stationäre Instabilität ( $\lambda = 0$ ) die folgende Formel:

$$r_{\text{stat}}(\hat{k}) = \frac{\hat{q}^6}{\hat{k}^2} \frac{L}{1 + QL\psi(1 + \psi)}. \quad (6.9)$$

In Abbildung 6.1 ist das Ergebnis aufgetragen. Anhand dieses Ergebnisses läßt sich einiges über die stationäre Instabilität sagen (siehe [10]).

- $r_{\text{stat}}$  ist unabhängig von  $\sigma$ .
- Für Dufour-Zahlen ungleich null fällt die stationäre Instabilität für große Beträge der Separationskonstante  $\psi$  mit  $\frac{1}{QL} \psi^2$  auf null ab (s. Abbildung 6.1).
- Solange  $QL$  kleiner als vier ist, existieren nur stationäre Instabilitäten für positive solutale Rayleigh-Zahlen mit einem Maximum bei  $\psi = -0.5$ . Bei  $QL = 4$  divergiert dieses Maximum.

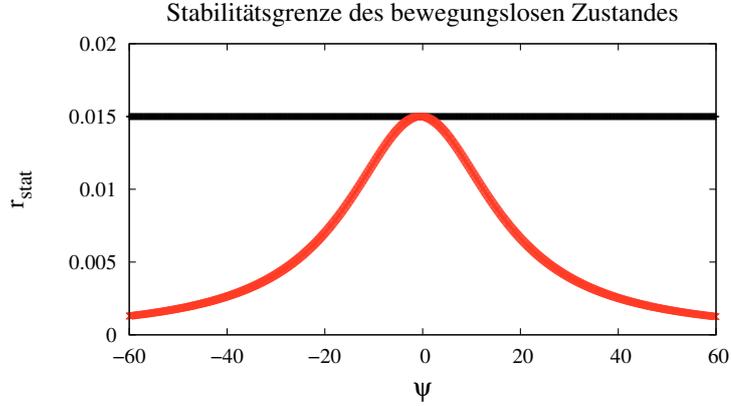


Abbildung 6.1: Die schwarze gerade Linie zeigt die stationäre Instabilität  $r_{\text{stat}}$  für den Fall, daß die Dufour-Zahl  $Q$  gleich null ist. Für  $Q \neq 0$  ergibt sich eine Kurve (rot) mit einem Maximum bei  $\psi = -\frac{1}{2}$  und einem Abfall auf null für große Beträge der Separationskonstante.

- Für  $QL$  größer null existiert für negative solutale Rayleigh-Zahlen eine stationäre Instabilität für  $\psi_{\text{stat},1} < \psi < \psi_{\text{stat},2}$  mit:  $\psi_{\text{stat},1,2} = -\frac{1}{2} \left[ 1 \mp \sqrt{QL - 4/QL} \right]$ . Dabei ist zu bedenken, daß so etwas nur für negative Separationskonstanten möglich ist.

Der Ruhezustand aber kann nicht nur gegenüber einer stationären Bifurkation instabil werden, sondern auch gegenüber Oszillationen. Für eine solche oszillatorische Instabilität gilt:

$$\lambda = i\Omega,$$

wobei  $\Omega$  die Oszillationsfrequenz ist. In die charakteristische Funktion (6.7) eingesetzt ergibt dies nach Separation in Imaginär- und Realteil die folgenden Lösungen ( $\hat{k} = \hat{q} = 1$ ):

$$r_{\text{osc}} = L \frac{(L^{-1} + 1 + Q\psi^2) \left(1 + \sigma + \frac{1}{\sigma} + L + QL\psi^2\right)}{\sigma + L(1 - Q\psi)}$$

und für die Hopf-Frequenz  $\Omega_{\text{H}}$ :

$$\Omega_{\text{H}}^2 = - \frac{[\sigma + L + L\sigma(1 + Q\psi^2)] [1 + QL\psi(1 + \psi)] - \sigma L}{\sigma + L(1 - Q\psi)}.$$

Es sind die folgenden Eigenschaften von  $r_{\text{osc}}$  zu erkennen:

- Für große Beträge der Separationskonstanten ist  $r_{\text{osc}}$  proportional zu  $Q\psi^3$  und die Hopf-Frequenz  $\Omega_{\text{H}}^2$  proportional zu  $LQ\psi^3$ . Deswegen existieren für große negative Werte der Separationskonstanten  $\psi$  keine oszillatorischen Lösungen.
- $r_{\text{osc}}$  und  $\Omega_{\text{H}}^2$  divergieren für  $\psi_{\text{osc}} = \frac{\sigma+L}{QL}$ . Dieser Wert ist stets positiv. Hingegen ist der Nenner von  $r_{\text{osc}}$  immer dann positiv und der Nenner von  $\Omega_{\text{H}}^2$  ist immer dann negativ, wenn die Separationsrate positiv ist. Daraus ergibt sich eine oszillatorische Instabilität für negative solutale Rayleigh-Zahlen bei positiven Separationskonstanten  $\psi$ .
- Im Bereich von null bis  $\psi_{\text{osc}}$  existieren keine oszillatorischen Instabilitäten, da das Quadrat der Hopf-Frequenz hier negativ ist.
- Für positive solutale Rayleigh-Zahlen existiert nur dann eine oszillatorische Instabilität, wenn die Separationskonstante negativ und das Produkt aus Dufour-Zahl und Lewis-Zahl genügend groß ist.

In Abbildung 6.2 sind die Lösungen für  $r_{\text{stat}}$  und  $r_{\text{osc}}$  für verschiedene Werte der Dufour-Zahl  $Q$  aufgetragen.

Die Lewis-Zahl  $L$  und die Dufour-Zahl  $Q$  wirken sich auf verschiedene Art und Weise auf die Grenzen der Stabilität des Ruhezustandes aus. Dabei stellt sich heraus, daß das Produkt aus diesen beiden Kenngrößen  $QL$  entscheidend für die Änderungen ist. In den Abbildungen 6.2 und 6.3 wird dies anhand der Lewis-Zahl  $L = 0.5$  bei festem  $\sigma = 1$  und variierender Dufour-Zahl  $Q$  gezeigt. Für  $Q = 4$  ergibt sich ein stabiler Bereich für den Ruhezustand, der von der stationären Instabilität zu positiven Rayleigh-Zahlen  $r$  hin begrenzt ist (schwarze Linie). Die rote Linie kennzeichnet die oszillatorische Instabilität  $r_{\text{osc}}$ , die hier noch keine Auswirkungen hat, da das Quadrat der Hopf-Frequenz noch kleiner als null ist. Dies ändert sich, wenn man bei gleicher Lewis-Zahl zu einem  $Q$  von etwa 6.55 übergeht. Dann berührt die oszillatorische Instabilität die stationäre Instabilität in einem Punkt. Für größere Dufour-Zahlen (siehe  $Q = 7.2$  und  $Q = 10$ ) existieren größere Bereiche, in denen die oszillatorische Instabilität kleiner ist als die stationäre Instabilität, und somit wird in diesen Bereichen der Ruhezustand gegen oszillatorische Störungen schon instabil und nicht mehr gegen die bei größeren Rayleigh-Zahlen liegende stationäre Instabilität. Diese Bereiche liegen immer zwischen  $-1 < \psi < 0$ . In Abbildung 6.3 ist entsprechend das Quadrat der Hopf-Frequenz aufgetragen, das gerade für den Fall  $Q = 6.55$  den Wert null hat und mit größerem  $Q$  auch positive Werte annimmt. Dies bedeutet, daß in diesem Wertebereich eine oszillatorische Instabilität möglich ist. Für das Produkt  $QL = 4$  erscheint im negativen Rayleigh-Zahlen-Bereich eine neue stationäre Instabilität zwischen  $-1 < \psi < 0$  (siehe Abbildung 6.2). Außerdem existiert für  $L = 0.5$  und  $\sigma = 1$  ab  $Q = 4$  für positive Separationskonstanten bei negativen Rayleigh-Zahlen eine weitere oszillatorische Instabilität, die hier (um der Übersicht willen) nicht aufgetragen wird, aber bei der Diskussion der Abbildungen 6.6 bis 6.8 Beachtung findet. Vergleicht man die Instabilität des Ruhezustands für

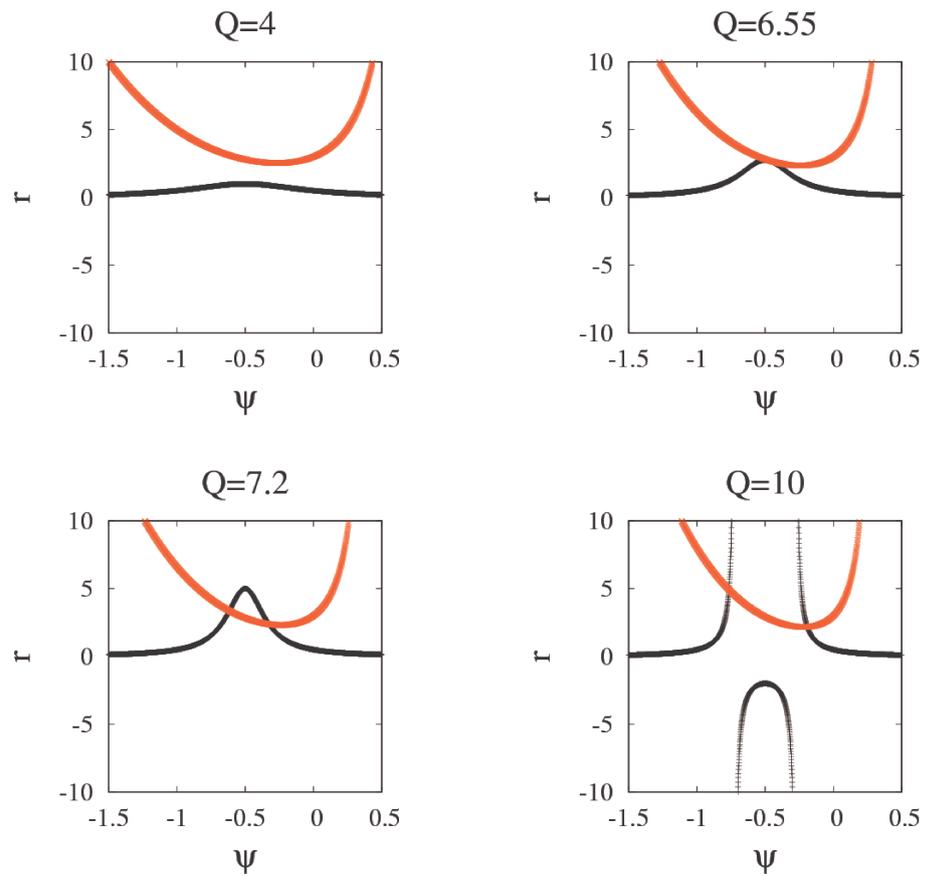


Abbildung 6.2:  $r$ - $\psi$ -Ebene:  $r_{\text{stat}}$  (schwarze Linie) und  $r_{\text{osc}}$  (rote Linie) bei verschiedenen Werten von  $Q$  bei gleicher Lewis-Zahl  $L = 0.5$  und Prandtl-Zahl  $\sigma = 1$ .

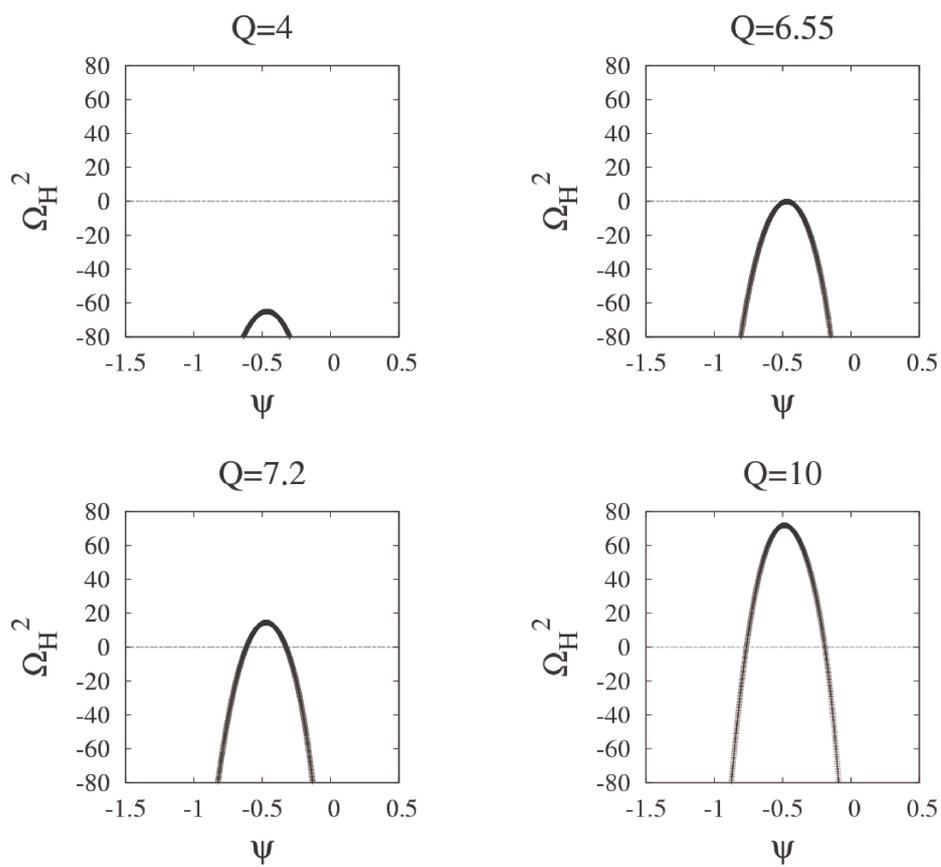


Abbildung 6.3:  $\Omega_H^2$  bei verschiedenen Werten von  $Q$  bei gleicher Lewis-Zahl  $L = 0.5$  und Prandtl-Zahl  $\sigma = 1$ .

$Q = 0$  und  $Q > 0$  (Abbildung 6.1), so erkennt man, daß der Dufour-Effekt einerseits die Instabilitätsgrenze für Separationskonstanten absenkt, die von  $\psi = -0.5$  verschieden sind, andererseits erhöht sich an diesem Punkt und in seiner Umgebung die Stabilität deutlich (größere Werte von  $r_{\text{stat}}$  bzw.  $r_{\text{osc}}$ ).

Wenn man die Prandtl-Zahl  $\sigma$  bei fester Lewis-Zahl  $L$  und festem  $Q$  ändert, so wird nur die oszillatorische Instabilität davon berührt. Für positive kritische solutale Rayleigh-Zahlen und Lewis-Zahlen  $L$  verschiebt sich die oszillatorische Instabilität für  $\sigma > 1$  ( $\sigma < 1$ ) in der  $\psi$ - $r$ -Ebene nach unten (oben) im Vergleich zum Fall  $\sigma = 1$ . Damit ergibt sich, daß der Ruhezustand im  $\psi$ -Bereich der oszillatorischen Instabilität umso stabiler gegen Störungen ist, je kleiner die Prandtl-Zahl ist.

Der Vorteil der oben benutzten *free-slip*-Randbedingung besteht darin, daß sie zwar nur eine Idealisierung an die Ränder des Systems darstellen, das lineare Stabilitätsproblem aber mit dieser Randbedingung exakt lösbar ist. Die *no-slip*-Randbedingung sind aus der *free-slip*-Randbedingung mittels Transformationsformeln zu berechnen (siehe Kapitel 15 und [56]).

## 6.4 Codimension-2-Punkte

Hier sollen die wichtigsten Ergebnisse aus [10] zu den Codimension-2-Punkten des Modells kurz vorgestellt werden. Zunächst wird der Begriff der Codimension erklärt. Bei einer Bifurkation nennt man die Anzahl der Parameter, die man benötigt, um eine Bifurkation des Systems zu erzeugen, die Codimension des Systems. Für die Codimension-2-Punkte (CT-Punkte) des Systems gilt folgendes:

$$\Omega_{\text{H}}^2(\hat{k}, \psi_{\text{CT}}) = 0. \quad (6.10)$$

Dies entspricht genau den Kreuzungspunkten der Kurven von  $r_{\text{stat}}$  und  $r_{\text{osc}}$  in der Abbildung 6.2. Weiterhin stellt sich heraus, daß die CT-Punkte unabhängig von  $\hat{k}$  sind. Die Werte für die Separationskonstante  $\psi_{\text{CT}}$ , bei denen CT-Punkte auftreten, ergeben sich aus der folgenden Gleichung:

$$\begin{aligned} & \sigma Q^2 L^2 \psi_{\text{CT}}^4 + \sigma Q^2 L^2 \psi_{\text{CT}}^3 + ([\sigma + L + L\sigma] QL + \sigma QL) \psi_{\text{CT}}^2 \\ & + (\sigma + L + L\sigma) QL \psi_{\text{CT}} + \sigma + L = 0. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Da alle Koeffizienten dieses Polynoms positiv sind, müssen CT-Punkte, wenn sie denn existieren, immer bei negativen Separationskonstanten  $\psi$  liegen. Außerdem ist festzustellen, daß es für  $\sigma \rightarrow 0$  zwei CT-Punkte nur für  $QL > 4$  gibt. Ist die Prandtl-Zahl allerdings größer als null, existieren sie schon für kleinere Werte von  $QL$ .

## 6.5 Weitere Resultate

Eine Änderung der Prandtl-Zahl  $\sigma$  verändert nur die oszillatorische Instabilität, die stationäre Instabilität bleibt davon unbeeinflusst. Deswegen kann man sich für die

Untersuchung der stationären Lösung auf die Lewis-Zahl  $L$ , die Dufour-Zahl  $Q$  und die Separationskonstante  $\psi$  beschränken. In Abbildung 6.4 ist der Bereich, in dem negative  $r_{\text{stat}}$  existieren, für verschiedene Lewis-Zahlen  $L$  zu sehen. Umgeben ist er von der Kurve, auf der gilt:  $r_{\text{stat}} = \infty$ , was  $1 + QL\psi^2 + QL\psi = 0$  entspricht. Es ist zu sehen, daß sich mit größerer Lewis-Zahl der Bereich mit negativen  $r_{\text{stat}}$  zu geringeren Dufour-Zahlen verschiebt und der Kurvenverlauf im unteren Bereich auch breiter wird. Dagegen bleibt dieser Bereich immer auf die Region zwischen  $-1 < \psi < 0$  beschränkt. Diese Eigenschaften werden im Farbverlaufsplot 6.5 noch einmal verdeutlicht.

Im folgenden wird der Einfluß der Prandtl-Zahl und der der Lewis-Zahl auf die Region in der  $\psi$ - $Q$ -Ebene betrachtet, in der eine oszillatorische Lösung auftritt und somit  $\Omega_{\text{H}}^2 > 0$  gilt. Dies ist in den Abbildungen 6.6 bis 6.8 zu sehen. Dabei steht der rote Bereich in den Abbildungen für negative Werte von  $r_{\text{osc}}$  und der schwarze Bereich für positive Werte (siehe oben).

Mit größerer Prandtl-Zahl  $\sigma$  verschiebt sich die Region mit  $\Omega_{\text{H}}^2 > 0$  bei konstanter Lewis-Zahl  $L$  zu niedrigeren Dufour-Zahlen  $Q$  für den Bereich  $\psi < 0$ . Dagegen verschiebt er sich für  $\psi > 0$  zu höheren Dufour-Zahlen.

Für  $\psi < 0$  ist  $\Omega_{\text{H}}^2 > 0$  nur in der Region  $-1 < \psi < 0$  zu beobachten (siehe Nenner von  $\Omega_{\text{H}}^2$  und siehe oben). Diese Region ist umgeben von der Kurve, für die die folgende Relation gilt:  $r_{\text{osc}} = r_{\text{stat}}$ . Es gibt noch eine weitere Region mit  $\Omega_{\text{H}}^2 > 0$  für  $\psi > 0$ , die für alle positiven  $\psi$  existiert. Ihre Grenzlinie wird durch die Kurve gegeben, auf der gilt:  $r_{\text{osc}} = \infty$ .

Für größere Lewis-Zahlen  $L$  wird die Region mit  $\psi < 0$  und  $\Omega_{\text{H}}^2 > 0$  zu kleineren  $Q$  hin verschoben. Zudem wird der Kurvenverlauf breiter. Dasselbe geschieht für die Region mit  $\Omega_{\text{H}}^2 > 0$  und  $\psi > 0$ . Dabei ist insgesamt festzustellen, daß der Einfluß der Lewis-Zahl  $L$  wesentlich größer ist als der der Prandtl-Zahl  $\sigma$ .

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß oszillatorische Lösungen in diesem System nach der linearen Stabilitätsanalyse für positive Rayleigh-Zahlen nur bei Separationskonstanten im Bereich von  $-1 < \psi < 0$  vorkommen können. Für negative Rayleigh-Zahlen existiert eine weitere oszillatorische Lösung für  $\psi > 0$ . Ab welcher Dufour-Zahl  $Q$  diese Lösungen auftreten, wird allerdings durch die Werte der Prandtl-Zahl  $\sigma$  und der Lewis-Zahl  $L$  entschieden. Stationäre Lösungen dagegen existieren nach der linearen Stabilitätsanalyse für alle Separationskonstanten  $\psi$ . Aber nur zwischen  $-1 < \psi < 0$  sind solche mit negativem Bifurkationspunkt  $r_{\text{stat}}$  möglich. In diesem Bereich sind auch sehr interessante Entwicklungen sichtbar, abhängig von  $Q$ ,  $L$  und  $\sigma$ . Ist für kleine  $Q$  zunächst nur eine stationäre Instabilität möglich, so wird diese durch eine oszillatorische Lösung abgelöst, sobald das Quadrat der Hopf-Frequenz größer als null ist. Hierbei treten dann auch ein oder zwei CT-Punkte auf.

Die weiteren Eigenschaften der aus den in diesem Kapitel besprochenen Bifurkationspunkten entstammenden stationären und oszillatorischen Lösungen des Systems werden in den nächsten Kapiteln mit der Hilfe einer Galerkin-Approximation für dieses Gleichungssystem untersucht.

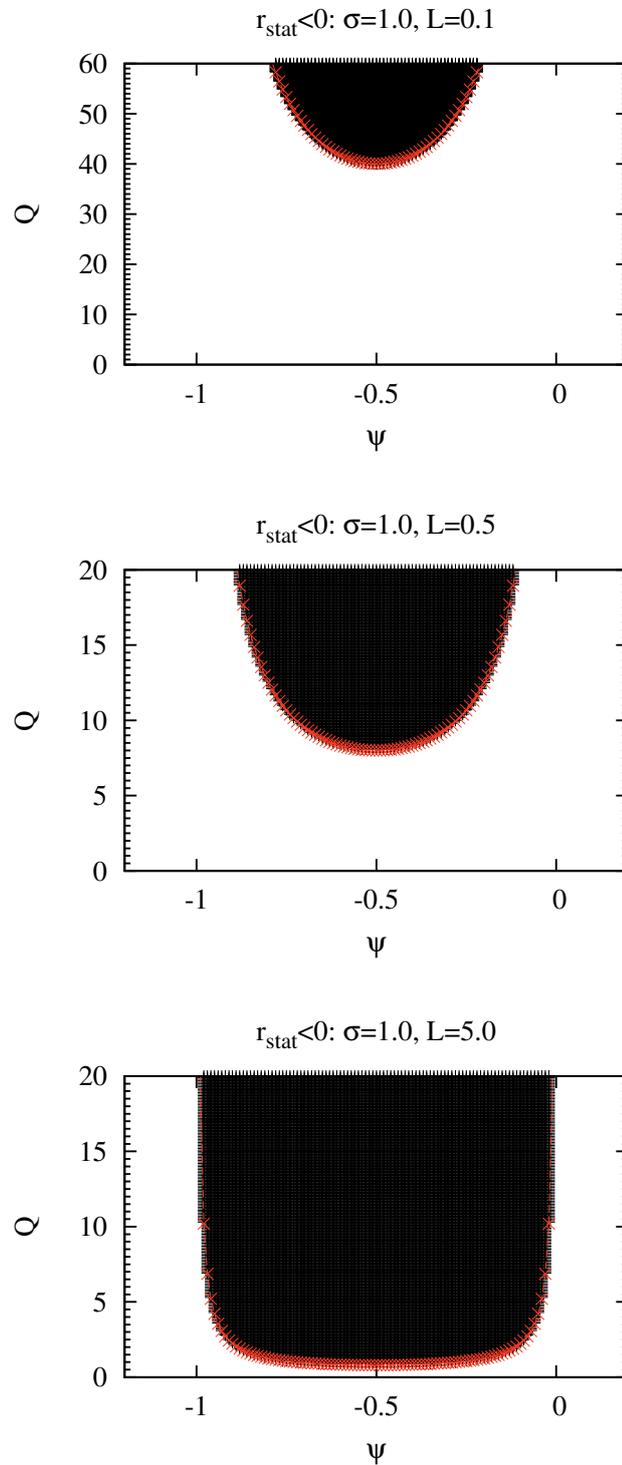


Abbildung 6.4:  $Q$ - $\psi$ -Ebene: Der Bereich von  $r_{\text{stat}} < 0$  (schwarz) in der  $\psi$ - $Q$ -Ebene bei verschiedenen Lewis-Zahlen. Die rote Linie stellt die Grenzkurve  $r_{\text{stat}} = \infty$  dar.

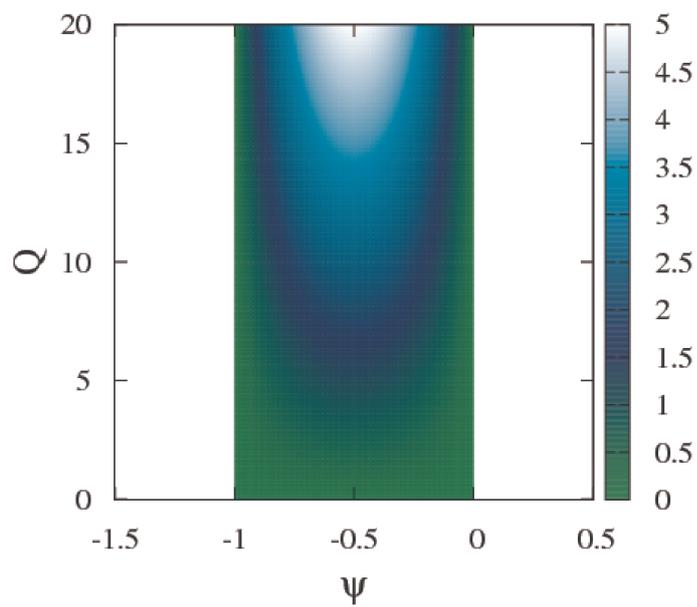


Abbildung 6.5:  $\psi$ - $Q$ -Ebene: Farbverlaufsplot für die Lewis-Zahl  $L$ . Zu sehen ist, wie sich der Zusammenhang  $r_{\text{stat}} < 0$  mit der Lewis-Zahl verändert. Dabei wird gegen  $\frac{1}{L}$  im Farbplot aufgetragen. Kleinere Werte (siehe Farbskala) entsprechen höheren Lewis-Zahlen.

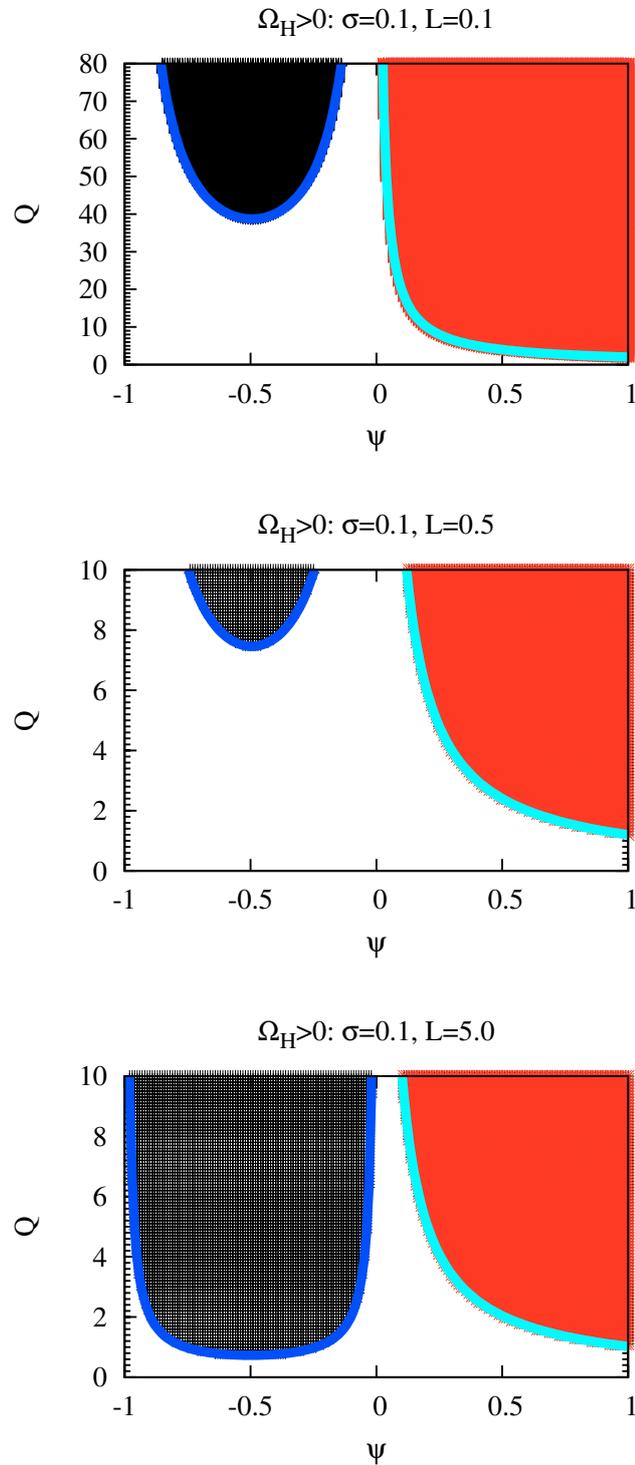


Abbildung 6.6:  $Q$ - $\psi$ -Ebene:  $\Omega_H^2 > 0$  für verschiedene Werte der Lewis-Zahl  $L$  und der Prandtl-Zahl  $\sigma$ . Die hellblaue Kurve ergibt sich aus  $r_{\text{osc}} = \infty$ , während die dunkelblaue Kurve  $r_{\text{osc}} = r_{\text{stat}}$  repräsentiert. Der rote Bereich in der Abbildung steht für negative Werte von  $r_{\text{osc}}$  und der schwarze Bereich für positive Werte.

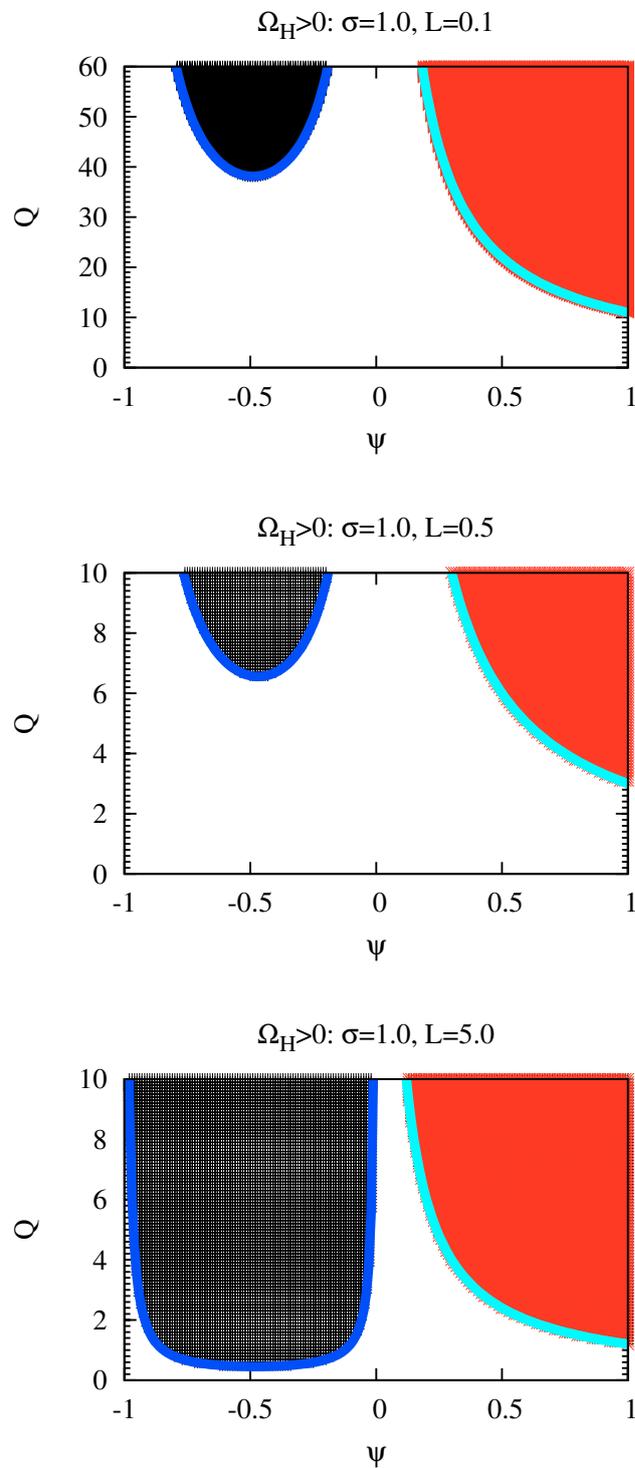


Abbildung 6.7:  $Q$ - $\psi$ -Ebene:  $\Omega_H^2 > 0$  für verschiedene Werte der Lewis-Zahl  $L$  und der Prandtl-Zahl  $\sigma$ . Die hellblaue Kurve ergibt sich aus  $r_{\text{osc}} = \infty$ , während die dunkelblaue Kurve  $r_{\text{osc}} = r_{\text{stat}}$  repräsentiert. Der rote Bereich in der Abbildung steht für negative Werte von  $r_{\text{osc}}$  und der schwarze Bereich für positive Werte.

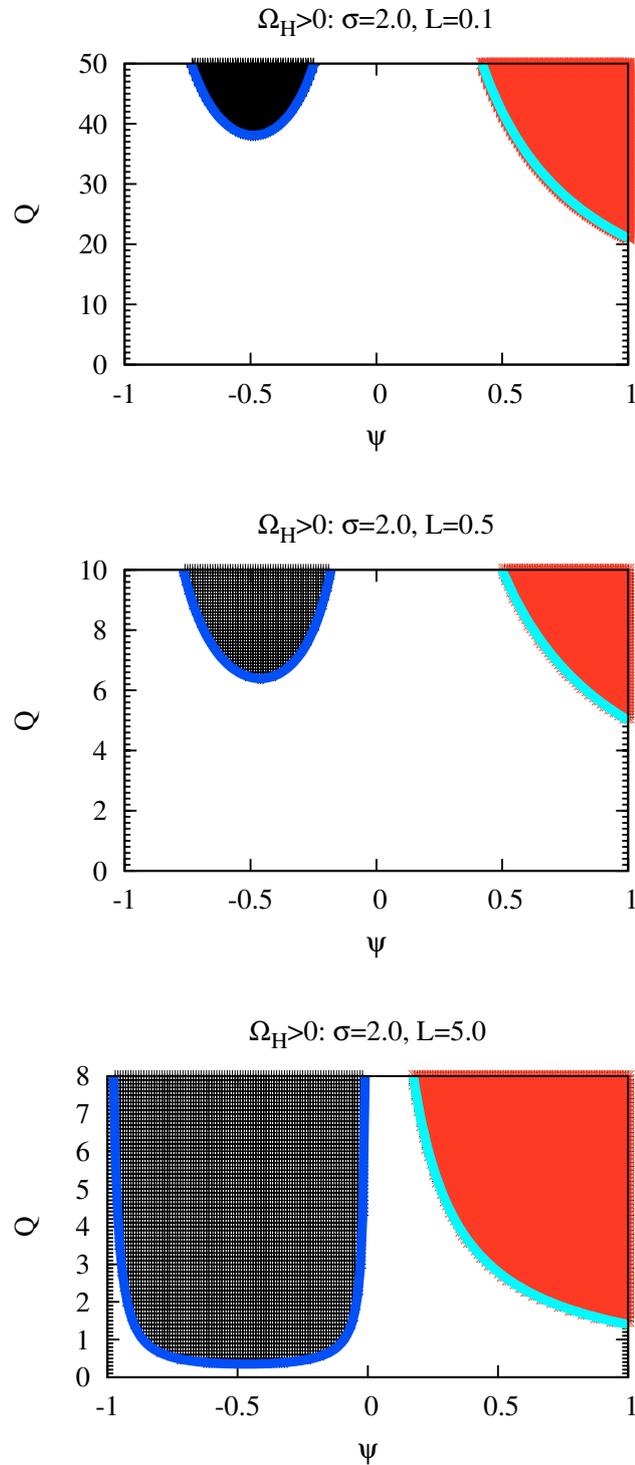


Abbildung 6.8:  $Q$ - $\psi$ -Ebene:  $\Omega_H^2 > 0$  für verschiedene Werte der Lewis-Zahl  $L$  und der Prandtl-Zahl  $\sigma$ . Die hellblaue Kurve ergibt sich aus  $r_{osc} = \infty$ , während die dunkelblaue Kurve  $r_{osc} = r_{stat}$  repräsentiert. Der rote Bereich in der Abbildung steht für negative Werte von  $r_{osc}$  und der schwarze Bereich für positive Werte.

## Kapitel 7

# Eine Galerkin-Approximation

Eine Galerkin-Approximation für das in dieser Arbeit untersuchte Modell wird vorgestellt. Die Theorie der Galerkin-Approximation wird erklärt und dann in 7.3 auf das Modell angewendet.

### 7.1 Das Galerkin-Verfahren

Das Galerkin-Verfahren [86, 87] ist ein Näherungsverfahren (nach B. Galerkin<sup>7</sup>), mit dessen Hilfe ein Problem, das durch gewöhnliche oder gar partielle Differentialgleichungen beschrieben werden kann, näherungsweise lösbar ist, falls man sich in der Nähe der Instabilität (hier bewegungsloser Zustand) befindet. In dieser Arbeit wird nur das globale Galerkin-Verfahren verwendet und deswegen auch nur dieses hier besprochen. Bei diesem Näherungsverfahren beschreiben die Funktionen, die man zur Lösung des Systems braucht, das gesamte Gebiet, das betrachtet wird. Im Gegensatz dazu gibt es auch noch ein sogenanntes lokales Galerkin-Verfahren, das seine Anwendung bei der Methode der finiten Elemente [86] findet, wobei die dortigen Ansatzfunktionen immer nur auf Teilbereichen des untersuchten Gebietes ungleich null sind.

### 7.2 Theoretische Grundlagen

Die Beschreibung der Grundlagen der Galerkin-Methode folgt [88]. Ziel des Galerkin-Verfahrens ist die Auffindung der Lösung einer Funktion  $g(x, y, z)$  mittels eines Reihenansatzes:

$$g(x, y, z) \approx \sum_{i=1}^N c_i F_i(x, y, z) = c_1 F_1(x, y, z) + \dots + c_N F_N(x, y, z), \quad (7.1)$$

wobei  $N$  die Anzahl der verwendeten Reihenglieder ist. Die  $F_i$  stellen die gewählten Ansatzfunktionen und die  $c_i$  die noch zu bestimmenden konstanten Koeffizienten

---

<sup>7</sup>Boris Galerkin (1871-1945): russischer Mathematiker und Ingenieur.

dar. Für  $N \rightarrow \infty$  wird die Funktion durch den Reihenansatz perfekt beschrieben. Sei nun die folgende Differentialgleichung für die Funktion  $g$  gegeben:

$$L(x, y, z, g, g', g'') = 0, \quad (7.2)$$

wobei  $L$  ein Differentialoperator ist und  $g'$  und  $g''$  die erste und die zweite Ableitung von  $g$  nach dem Ort sind. Für die Funktion  $g$  in der Form von Gleichung (7.1) folgt dann:

$$L\left(x, y, z, \sum_{i=1}^N c_i F_i(x, y, z), \sum_{i=1}^N c_i F_i'(x, y, z), \sum_{i=1}^N c_i F_i''(x, y, z)\right) = R \neq 0. \quad (7.3)$$

Das Residuum  $R$  stellt dabei den Fehler dar, der durch die Näherung verursacht wird. Ein kleineres Residuum bedeutet eine bessere Näherung. Die Koeffizienten  $c_i$  sollen so gewählt werden, daß  $R$  möglichst klein wird. Dies geschieht durch eine Multiplikation des Residuums mit Gewichtsfunktionen  $G_i$  unter der Bedingung, daß das gemittelte und gewichtete Residuum gegen null geht. Zwei Voraussetzungen gelten für das Residuum  $R$ :

- $R$  muß linear unabhängig zu jeder der Gewichtsfunktionen  $G_i$  sein,
- $R$  muß orthogonal zu jeder der Gewichtsfunktionen  $G_i$  sein.

Beim Galerkin-Verfahren werden die Gewichtsfunktionen  $G_i$  so gewählt, daß sie mit den Ansatzfunktionen  $F_i$  übereinstimmen:

$$G_i = F_i. \quad (7.4)$$

Damit ergibt sich der folgende Minimalansatz für das Residuum über das Volumen  $V$ :

$$\int_V R F_i dV = 0. \quad (7.5)$$

Einsetzen von (7.3) ergibt:

$$\int_V L\left(x, y, z, \sum_{i=1}^N c_i F_i(x, y, z), \sum_{i=1}^N c_i F_i'(x, y, z), \sum_{i=1}^N c_i F_i''(x, y, z)\right) F_i dV = 0. \quad (7.6)$$

Dies ist ein System aus  $N$  Gleichungen für die gesuchten Koeffizienten  $c_i$ . Mit deren Hilfe erhält man dann die Näherungslösung für die Funktion  $g$ . Dabei ist zu beachten, daß die Ansatzfunktionen die Randbedingungen exakt erfüllen müssen. Zusätzlich müssen die benötigten Ordnungen der Ableitungen existieren.

### 7.3 Der 8-Moden-Galerkin-Ansatz

Ein 8-Moden-Galerkin-Ansatz für das besprochene Modell wird nun durchgeführt (siehe auch [15]). Dazu sollen die gegebenen Differentialgleichungen (5.19) in ein allgemeines System von Differentialgleichungen umgeschrieben werden:

$$\mathbf{A}\partial_t\Phi(\vec{x},t) = \mathbf{L}\Phi(\vec{x},t) + \mathbf{N}(\Phi(\vec{x},t)), \quad (7.7)$$

wobei  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{L}$  lineare  $n \times n$ -Matrizen sind, die nur Konstanten und Ableitungen nach dem Ort enthalten, und  $\mathbf{N}$  repräsentiert die im System vorhandenen Nichtlinearitäten.  $\Phi(\vec{x},t)$  stellt den Zustandsvektor des Systems dar. Das Gleichungssystem hat einen homogenen Nullzustand:  $\Phi(\vec{x},t) = 0$ . Eine allgemeine Lösung für das Differentialgleichungssystem erhält man, wenn man  $\Phi(\vec{x},t)$  in ein Orthonormalsystem entwickelt. Dieses wird dann in die Gleichungen eingesetzt und danach auf alle Moden projiziert (siehe 7.1). Damit erhält man ein nichtlineares gekoppeltes Differentialgleichungssystem, das zwar exakt, aber im allgemeinen nicht analytisch lösbar ist. Um dieses Problem zu umgehen, wird hier ein Galerkin-Ansatz für das Modell durchgeführt. Wenn man nur die Stabilität des Nullzustands und schwach-nichtlineare Lösungen des Systems untersuchen will, kann man die Anzahl der Moden so reduzieren, daß nur alle die für die Lösung des linearen Problems benötigten Moden genommen werden, die nötig sind, um das System mit genügender Genauigkeit zu beschreiben. Hinzu kommen diejenigen nichtlinearen Moden, die durch die linearen Moden induziert werden. Damit erhält man ein endliches System gewöhnlicher nichtlinearer gekoppelter Differentialgleichungen. Da *free-slip*-Randbedingungen für die vertikale  $z$ -Richtung verwendet werden (siehe Kapitel 5) und von unendlich ausgedehnten Platten in  $x$ - und  $y$ -Richtung ausgegangen wird (wobei in dieser Arbeit nur die  $x$ -Richtung verwendet wird (zweidimensionales Modell)), kann der folgende Ansatz benutzt werden:

$$|nm\rangle = A \exp(ikx) \sin(n\pi z) \quad (7.8)$$

wobei mit dieser Modenprojektion gearbeitet wird:

$$\langle n'm' | nm \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{m,m'}. \quad (7.9)$$

Die Koeffizienten  $n'$ ,  $n$ ,  $m'$ ,  $m$  stehen dabei für die jeweilige Ordnung der Moden,  $k$  ist der Wellenvektor für den Ebene-Wellen-Ansatz in  $x$ -Richtung. Die Begründung für diesen Ansatz wird im folgenden gegeben. Die Randbedingungen werden durch Entwicklung nach einem vollständigen Orthonormalsystem (hier  $\sqrt{2}\sin(n\pi z)$ ,  $n \in \mathbb{N}$ ) erfüllt. In der  $x$ -Richtung wird ein zweidimensionales Rollenmuster mit nur einer lateralen Fourier-Komponente ( $k$ ) angesetzt, womit höhere Harmonische ignoriert werden. Außerdem sind die Moden  $w_{11}$ ,  $\theta_{11}$  und  $c_{11}$  komplex angesetzt. Dadurch wird nach Cross [89] eine laterale Propagation der Muster ermöglicht. Zuletzt soll das Auftreten der  $\theta_{02}$ - und  $c_{02}$ -Mode erklärt werden. Sie ermöglichen den konvektiven Transport von Wärme und Konzentration in  $z$ -Richtung. Sie entstehen, wie unten gezeigt wird, durch die Nichtlinearitäten aus

den Grundmoden  $w_{11}$ ,  $\theta_{11}$  und  $c_{11}$ . Diese ergeben ebenso die  $\theta_{01}$ - und die  $c_{01}$ -Mode, weshalb auch diese in dem Ansatz zunächst einmal mitgenommen werden. Setzt man die Modenentwicklung in die Ausgangsgleichungen (5.19) ein. So erhält man:

$$\begin{aligned} (\partial_t - \sigma \nabla^2) \nabla^2 w &= \partial_x^2 (\theta + c) \\ \partial_t \theta + u \nabla \theta &= (1 + \text{QL} \psi^2) \nabla^2 \theta - \text{QL} \psi \nabla^2 c \\ \partial_t c + u \nabla c &= R_s w + \text{L} \nabla^2 c - \text{L} \psi \nabla^2 \theta. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Als Ansatz für die Lösung des Systems wird somit gewählt (siehe oben und die Kapitel 5 und 6):

$$\begin{aligned} w &= w_{11} \exp(ikx) \sqrt{2} \sin(\pi z) + w_{11}^* \exp(-ikx) \sqrt{2} \sin(\pi z) \\ \theta &= \theta_{11} \exp(ikx) \sqrt{2} \sin(\pi z) + \theta_{11}^* \exp(-ikx) \sqrt{2} \sin(\pi z) \end{aligned} \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} &+ \theta_{01} \sqrt{2} \sin(\pi z) + \theta_{02} \sqrt{2} \sin(2\pi z) \\ c &= c_{11} \exp(ikx) \sqrt{2} \sin(\pi z) + c_{11}^* \exp(-ikx) \sqrt{2} \sin(\pi z) \end{aligned} \quad (7.12)$$

$$\begin{aligned} &+ c_{01} \sqrt{2} \sin(\pi z) + c_{02} \sqrt{2} \sin(2\pi z) \end{aligned} \quad (7.13)$$

mit

$$w_{11}^r = \Re(w_{11}), \quad w_{11}^i = \Im(w_{11}). \quad (7.14)$$

Entsprechendes gilt für die anderen Moden. Damit ergibt sich das Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \partial_t w_{11}^r &= -\sigma(k^2 + \pi^2)^2 w_{11}^r + \frac{k^2}{(k^2 + \pi^2)} \theta_{11}^r + \frac{k^2}{(k^2 + \pi^2)} c_{11}^r \\ \partial_t w_{11}^i &= -\sigma(k^2 + \pi^2)^2 w_{11}^i + \frac{k^2}{(k^2 + \pi^2)} \theta_{11}^i + \frac{k^2}{(k^2 + \pi^2)} c_{11}^i, \\ \partial_t \theta_{11}^r &= \frac{2\pi}{\sqrt{2}} w_{11}^r \theta_{02} - (k^2 + \pi^2) [(1 + \text{QL} \psi^2) \theta_{11}^r - \text{QL} \psi c_{11}^r], \\ \partial_t \theta_{11}^i &= \frac{2\pi}{\sqrt{2}} w_{11}^i \theta_{02} - (k^2 + \pi^2) [(1 + \text{QL} \psi^2) \theta_{11}^i - \text{QL} \psi c_{11}^i], \\ \partial_t \theta_{01} &= -\pi^2 [(1 + \text{QL} \psi^2) \theta_{01} - \text{QL} \psi c_{01}], \\ \partial_t c_{11}^r &= \sqrt{2} \pi w_{11}^r c_{02} + R_s w_{11}^r + (k^2 + \pi^2) (-\text{L} c_{11}^r + \text{L} \psi \theta_{11}^r), \\ \partial_t c_{11}^i &= \sqrt{2} \pi w_{11}^i c_{02} + R_s w_{11}^i + (k^2 + \pi^2) (-\text{L} c_{11}^i + \text{L} \psi \theta_{11}^i), \\ \partial_t c_{01} &= -\text{L} \pi^2 c_{01} + \text{L} \psi \pi^2 \theta_{01}, \\ \partial_t \theta_{02} &= -2\sqrt{2} \pi (\theta_{11} w_{11}^* + \pi \theta_{11}^* w_{11}) - 4\pi^2 [(1 + \text{QL} \psi^2) \theta_{02} + \text{QL} \psi^2 c_{02}], \\ \partial_t c_{02} &= -2\sqrt{2} \pi (w_{11}^r c_{11}^i + w_{11}^i c_{11}^r) - 4\text{L} \pi^2 c_{02} + 4\text{L} \psi \pi^2 \theta_{02}. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Das System wird skaliert, um seine Eigenschaften deutlicher herausarbeiten zu können:

$$\begin{aligned}
X &= (X_1, X_2) = \frac{1}{q_c^0} (w_{11}^r, w_{11}^i) \\
Y &= (Y_1, Y_2) = \frac{q_c^0}{R_c^0} (\theta_{11}^r, \theta_{11}^i) \\
U &= (U_1, U_2) = \frac{q_c^0}{R_c^0} (c_{11}^r, c_{11}^i) \\
Z &= -\frac{\pi\sqrt{2}}{R_c^0} \theta_{02} \\
V &= -\frac{\pi\sqrt{2}}{R_c^0} c_{02}.
\end{aligned} \tag{7.16}$$

Somit ergeben sich letztendlich die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\tau \partial_t X(t) &= -\sigma \hat{q}^2 X(t) + \frac{\sigma \hat{k}^2}{\hat{q}^2} [Y(t) + U(t)], \\
\tau \partial_t Y(t) &= -\hat{q}^2 Y(t) (1 + \mathbf{QL}\psi^2) + \hat{q}^2 \mathbf{QL}\psi U(t) - Z(t)X(t), \\
\tau \partial_t Z(t) &= -b [Z(t) (1 + \mathbf{QL}\psi^2) - Y(t)X(t) - \mathbf{QL}\psi V(t)], \\
\tau \partial_t U(t) &= -\hat{q}^2 U(t) \mathbf{L} + \hat{q}^2 \mathbf{L}\psi Y(t) - V(t)X(t) + rX(t), \\
\tau \partial_t V(t) &= -b [-\mathbf{L}\psi Z(t) - U(t)X(t) + \mathbf{L}V(t)]
\end{aligned} \tag{7.17}$$

mit

$$\begin{aligned}
(k_c^0)^2 &= \frac{\pi^2}{2} \\
(q_c^0)^2 &= (k_c^0)^2 + \pi^2 \\
R_c^0 &= \frac{(q_c^0)^6}{(k_c^0)^2} \\
\tau &= \frac{1}{(q_c^0)^2} \\
b &= \frac{4\pi^2}{(q_c^0)^2}
\end{aligned} \tag{7.18}$$

In den folgenden Kapiteln werden drei mögliche Lösungen für das beschriebene 8-Moden-Modell besprochen. Zunächst wird eine stationäre Lösung untersucht, die Steady-Overturing-Convection (SOC), dann folgen zwei oszillatorische Lösungen, die Travelling-Wave (TW) und die Standing-Wave (SW).

Dazu werden die Felder des Systems  $X$  (Geschwindigkeit),  $Y$  (Temperatur) und  $U$  (Konzentration) folgendermaßen dargestellt:

$$A(x, t) = \text{Re} [A(t) \exp(-i(kx))] = |A(t)| \cos(kx, -\phi(t)), \tag{7.19}$$

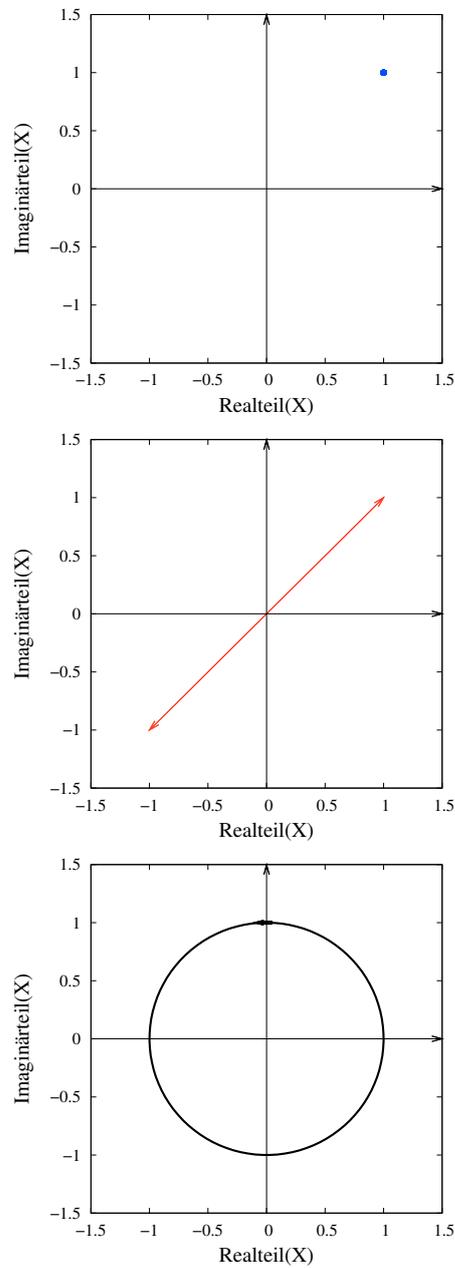


Abbildung 7.1: Lösungstypen der Galerkin-Approximation: Verhalten in der komplexen Ebene dargestellt (Von oben nach unten: SOC-Lösung, SW-Lösung, TW-Lösung (siehe dazu die folgenden Kapitel und den beistehenden Text)) [15].

wobei  $A$  wie oben für  $X_1 + X_2$  etc. steht und  $\phi$  der zugehörige Phasenwinkel ist. In Abbildung 7.1 sind diese drei Lösungen für die  $X$ -Mode beispielhaft aufgetragen, wobei für SOC  $A$  konstant ist, was auch für die TW gilt mit der Ergänzung, daß

dort der Betrag der Zeitableitung auch konstant ist. Für die SW ist  $A$  periodisch, und der Tangens des Phasenwinkels ist konstant. Das Aussehen der Rollenmuster im Realraum für den jeweiligen Typ wird zu Beginn des entsprechenden Kapitels erklärt werden.



## Kapitel 8

# Die Steady-Overturning- Convection-Lösung

In Abbildung 8.1 sieht man, wie die Steady-Overturning-Convection-Lösung (Abkürzung SOC) im Realraum aussieht. Die SOC-Lösung entspricht einem stehenden Rollenmuster, bei dem alle Felder stationär sind. Dies bedeutet auch, daß alle Zeitableitungen verschwinden, was die Behandlung des Problems wesentlich vereinfacht.

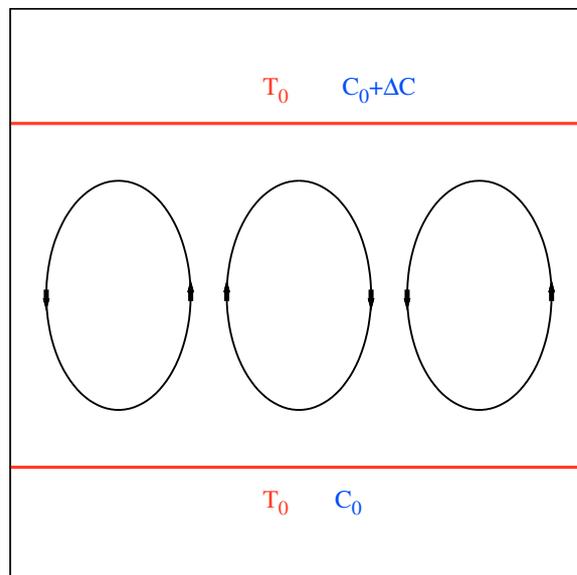


Abbildung 8.1: Stehende Rollenstruktur der SOC-Lösung zwischen zwei Platten mit unterschiedlicher Konzentration (siehe Kapitel 5). Die Pfeile geben die Rotationsrichtung der Konvektionsrollen an.

## 8.1 Herleitung der stationären Lösung

Es genügt in diesem Abschnitt, in einem Fünf-Moden-Modell zu rechnen (siehe auch [15]), d. h. die komplex konjugierten Moden von  $X$ ,  $Y$  und  $U$  können für die stationäre Lösung ignoriert werden. Damit ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$0 = -\sigma X + \sigma(Y + U) \quad (8.1)$$

$$0 = -Y [1 + QL\psi^2] + QL\psi U - ZX \quad (8.2)$$

$$0 = -b [Z [1 + QL\psi^2] - YX - QL\psi V] \quad (8.3)$$

$$0 = -UL + L\psi Y - VX + rX \quad (8.4)$$

$$0 = -b [-L\psi Z - UX + LV]. \quad (8.5)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems ist analytisch geschlossen möglich und wird im folgenden hergeleitet. Begonnen wird mit der Gleichung (8.1):

$$U = X - Y. \quad (8.6)$$

Als nächstes löst man die Gleichungen (8.3) und (8.5) nach  $Z$  und  $V$  auf, wobei man (8.6) benutzt. Für  $V$  und  $Z$  folgen damit die beiden Gleichungen:

$$V = \frac{X (X [1 + QL\psi^2] - Y [1 + QL\psi^2 - L\psi])}{L}, \quad (8.7)$$

$$Z = \frac{-X [X (1 + QL\psi^2) - Y (1 + YQL\psi^2 - YL\psi)] + X [X - Y]}{-L\psi}. \quad (8.8)$$

Dies ergibt die Lösung für  $Y$  mit (8.2) unter Berücksichtigung von (8.6) und (8.8):

$$Y = \frac{-XQ\psi(X^2 - L)}{N_1 - X^2(1 - Q\psi)}. \quad (8.9)$$

Setzt man alle bisherigen Ergebnisse in (8.4) ein, ergibt sich als für die  $X$ -Mode:

$$X^2 = 0, \quad (8.10)$$

$$X^2 = ar + b + \frac{1}{2} \sqrt{cr^2 + dr + e}, \quad (8.10)$$

$$X^2 = ar + b - \frac{1}{2} \sqrt{cr^2 + dr + e} \quad (8.11)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{L}{2}(1 - Q\psi), \\
 b &= -\frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}Q^2\psi^4 - Q\psi^2\right)L^2 - QL\psi^2, \\
 c &= L^2(1 + Q^2\psi^2 - 2Q\psi), \\
 d &= 2L(L + QL\psi^2 + 1)(LQ^2\psi^3 - QL\psi^2 + QL\psi - L + 1 + Q\psi), \\
 e &= (Q^2L^2\psi^4 + 2QL\psi^2 + 2QL^2\psi^2 + 1 - 2L + L^2)(L + QL\psi^2 + 1)^2.
 \end{aligned} \tag{8.12}$$

Dabei sind die Lösungen des Typs (8.10) stabil, und die vom Typ (8.11) stellen einen bei einer subkritischen Lösung vorhandenen instabilen Ast (siehe Abbildung 8.2) dar. Man kann die vier anderen Moden nun umschreiben:

$$\begin{aligned}
 Y &= \frac{Q\psi X(L + X^2)}{N_2}, \\
 U &= \frac{X(1 + QL\psi^2 - X^2)}{N_2}, \\
 Z &= -\frac{X^2Q\psi(1 + QL\psi^2 + L)}{N_2}, \\
 V &= -\frac{X^2(QL^2\psi^2 + 2QL\psi^2 + Q^2L^2\psi^4 + 1 - X^2)}{LN_2}
 \end{aligned} \tag{8.13}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}
 N_1 &= (1 + QL\psi^2 + QL\psi), \\
 N_2 &= N_1 + X^2(Q\psi - 1).
 \end{aligned} \tag{8.14}$$

Zur Überprüfung der Lösung kann man neben dem wechselseitigen Einsetzen der Lösungen für das 5-Moden-Modell auch noch überprüfen, ob sich als Lösung von (8.10)  $r_{\text{stat}}$  ergibt, wenn man  $X$  null setzt:

$$r_{\text{Ls}} = \frac{L}{(1 + QL\psi^2 + QL\psi)}. \tag{8.15}$$

Es ist zu erkennen, daß diese mit der Lösung für  $r_{\text{stat}}$  in Kapitel 6 zuvor übereinstimmt.

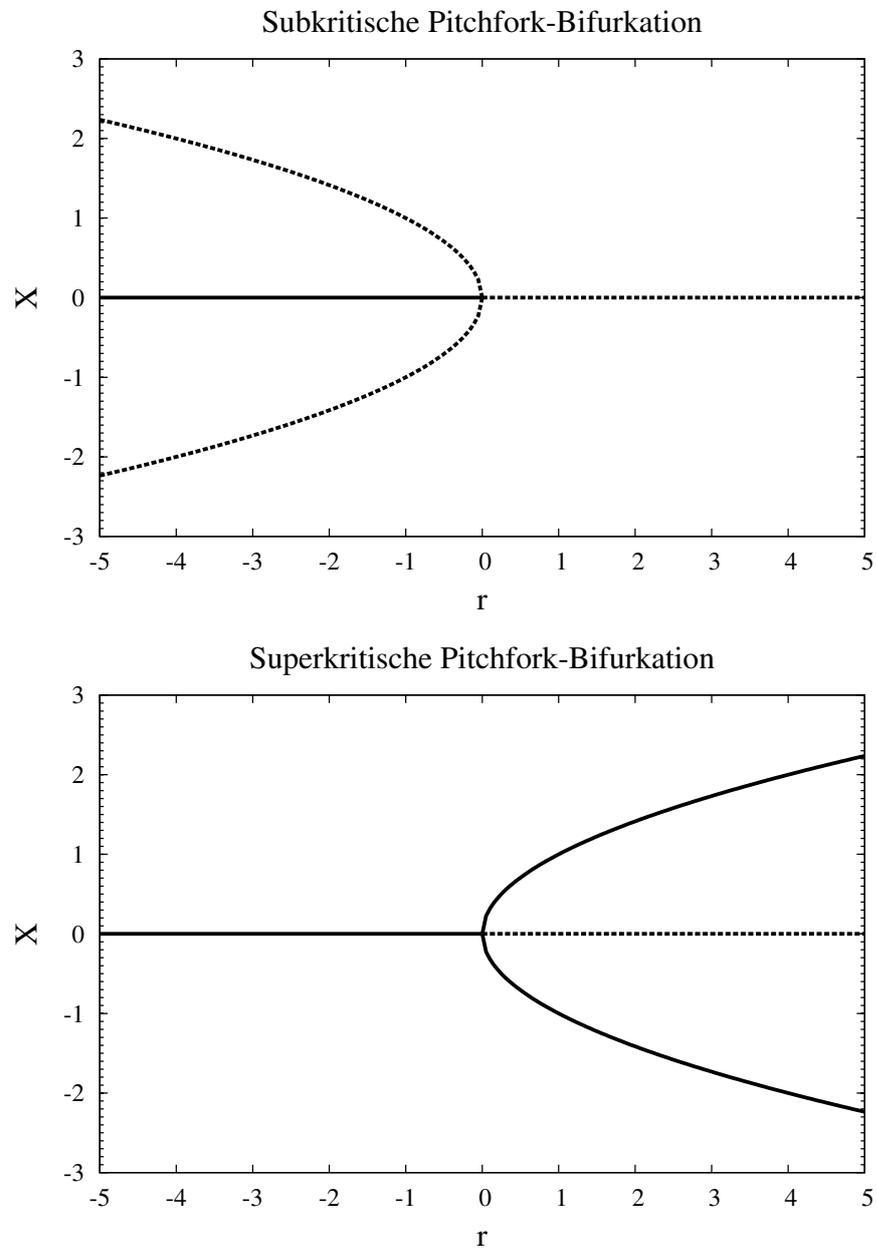


Abbildung 8.2: Beispiele für eine subkritische und eine superkritische Pitchfork-Bifurkation.

## 8.2 Umkehrpunkte der subkritischen Lösungen von $X$

Um den Umkehrpunkt bei rückwärtsbifurkierenden Lösungen von  $X$  (siehe Abbildung 8.2) zu erhalten, setzt man die instabile und die stabile Lösung von  $X$  gleich

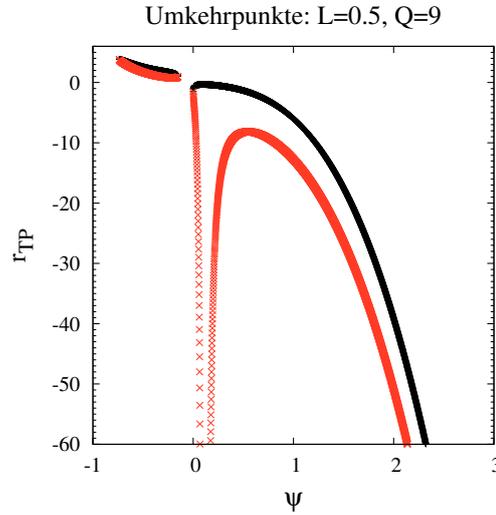


Abbildung 8.3: Ergebnisse für  $r_{\text{TP}1,2}$  (schwarz) und  $r_{\text{TP}1,2}$  (rot).

und erhält dann für den Umkehrpunkt  $r_{\text{TP}}$ :

$$r_{\text{TP}1,2} = -\frac{d \pm \sqrt{d^2 - 4ce}}{2c}. \quad (8.16)$$

Damit erhält man die folgende Lösung für genau einen Umkehrpunkt:

$$\begin{aligned} Q &= 0, \\ Q &= \frac{L + L\psi - 1}{L\psi(1 + \psi)}, \\ Q &= -\frac{1 + L}{L\psi^2}. \end{aligned} \quad (8.17)$$

Es ist wichtig zu bedenken, daß die Dufour-Zahl  $Q$  per Definition größer als null ist. Außerdem sind beide Lösungen des Umkehrpunktes ungleich null abhängig von  $Q$ ,  $L$  und  $\psi$ . Für Umkehrpunkte mit einer Rayleigh-Zahl größer als null und einer Separationskonstante kleiner als null wird  $r_{\text{TP}1}$  (schwarz in den Abbildungen 8.3 und 8.4) angenommen und für den Fall mit einer Rayleigh-Zahl kleiner als null und einer Separationskonstante größer als null wird  $r_{\text{TP}2}$  (rot in den Abbildungen 8.3 und 8.4) angenommen. Falls zwei Umkehrpunkte vorliegen, geschieht Entsprechendes. In Abbildung 8.5 kann man diejenigen Bereiche sehen, in denen Umkehrpunkte auftreten. Zu unterscheiden sind dabei zwei Bereiche, einer für  $\psi < 0$  und einer für  $\psi > 0$ . In Abbildung 8.5 wird das Auftreten der Umkehrpunkte im  $\psi$ - $Q$ -Raum in Abhängigkeit von der Lewis-Zahl vorgestellt. Weiterhin gehören alle Umkehrpunkte mit  $\psi > 0$  zum Typ  $r_{\text{TP}2}$  und für  $\psi < 0$  zur Sorte  $r_{\text{TP}1}$ . Für größere  $L$  existieren schon bei niedrigeren Dufour-Zahlen Umkehrpunkte für  $\psi < 0$ , und für größere  $Q$  wird der Existenzbereich mit steigendem  $L$  immer breiter. Es gilt

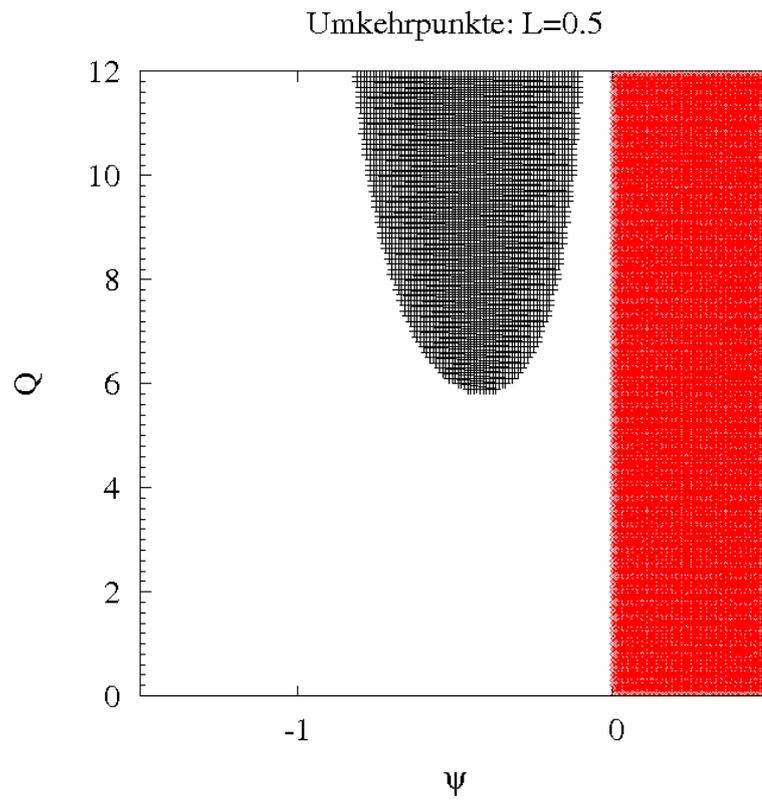


Abbildung 8.4: Schwarz:  $r_{TP1} > 0$ ; Rot:  $r_{TP2} < 0$ .

aber weiterhin, daß Umkehrpunkte für negative Separationskonstanten nur im Bereich  $-1 < \psi < 0$  existieren können. Auch für den Fall  $\psi > 0$  ist ein Einfluß der Lewis-Zahl zu erkennen. Je größer  $L$  ist, umso größer wird für positive Separationskonstanten der Bereich um  $\psi = 0$ , der keine Umkehrpunkte aufweist (weiß).

### 8.3 Wendepunkte in der SOC-Lösung

Um mögliche Wendepunkte der SOC-Lösung zu finden, muß die Gleichung (8.10) zweimal nach  $r$  abgeleitet werden. Dann ergibt sich für die erste und zweite Ableitung (die dritte Ableitung wird der Vollständigkeit halber angegeben):

$$\begin{aligned}\partial_r X_{\text{stab}} &= \frac{1}{4} \frac{4a + \frac{2cr+d}{\sqrt{cr^2+dr+e}}}{\sqrt{4ar+4b+2\sqrt{cr^2+dr+e}}} \\ \partial_r X_{\text{unstab}} &= \frac{1}{4} \frac{4a - \frac{2cr+d}{\sqrt{cr^2+dr+e}}}{\sqrt{4ar+4b-2\sqrt{cr^2+dr+e}}}. \\ \frac{d^2 X}{dr^2} &= \frac{1}{8} \frac{4a + \frac{2cr+d}{W_{\text{SOC},r}^2}}{(4ar+4b+2W_{\text{SOC},r})^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{4} \frac{-\frac{(2cr+d)^2}{2W_{\text{SOC},r}^3} + \frac{2c}{W_{\text{SOC},r}}}{\sqrt{4ar+4b+2W_{\text{SOC},r}}}\end{aligned}\quad (8.18)$$

$$\begin{aligned}\frac{d^3 X}{dr^3} &= \frac{3}{16} \frac{4a + \frac{2cr+d}{W_{\text{SOC},r}^3}}{(4ar+4b+2W_{\text{SOC},r})^{\frac{5}{2}}} - \frac{3}{8} \left(4a + \frac{2cr+d}{W_{\text{SOC},r}}\right) \frac{-0.5 \frac{(2cr+d)^2}{W_{\text{SOC},r}^3} + \frac{2c}{W_{\text{SOC},r}}}{(4ar+4b+2W_{\text{SOC},r})^{\frac{3}{2}}} \\ &+ \frac{1}{4} \frac{\frac{3(2cr+d)^3}{4W_{\text{SOC},r}^5} - \frac{3(2cr+d)c}{W_{\text{SOC},r}^3}}{\sqrt{4ar+4b+2W_{\text{SOC},r}}}\end{aligned}\quad (8.19)$$

mit

$$W_{\text{SOC},r} = \sqrt{cr^2 + dr + e}.\quad (8.20)$$

Über einen weiten Bereich im  $\psi$ -Q-Raum (siehe dazu die Abbildung 8.8) existieren Wendepunkte für die  $X$ -Mode der SOC-Lösung. In Abbildung 8.6 kann man erkennen, daß die zweite Ableitung der  $X$ -Mode (grün) an diesen Stellen zweimal die Null-Linie kreuzt. Da die Lösungen für die  $X$ -Mode keine pathologische Bereiche erwarten lassen und es auch keine Extrema in der  $X$ -Lösung gibt, kann man diese Punkte in der zweiten Ableitung als Wendepunkte betrachten. Existieren sie, dann evolviert die SOC-Lösung wie bei einer Wurzellösung zu erwarten, senkrecht aus dem Instabilitätspunkt  $r_{\text{stat}}$ , um dann durch den ersten Wendepunkt in eine positive Krümmung überzugehen, die aber letztlich durch den zweiten Wendepunkt wieder in der Struktur der Wurzellösung und damit einer negativen Krümmung endet. Aufgrund dieser Struktur der  $X$ -Mode als Wurzellösung müssen stets mindestens zwei oder aber ein Vielfaches davon als Anzahl an Wendepunkten auftreten, da sonst diese Bedingung nicht erfüllt werden kann. Im beobachteten Bereich zeigen sich aber nur höchstens zwei Wendepunkte in der SOC-Lösung.

## 8.4 Resultate für die SOC-Lösung des Galerkin-Ansatzes

Man kann sechs verschiedene Typen für die SOC-Lösung der Mode  $X$  in der Region identifizieren, die in dieser Arbeit berücksichtigt wird. Stellvertretend für die sechs Lösungstypen sind Beispiele in Abbildung 8.7 zu sehen.

Im folgenden sollen die  $\psi$ - $Q$ -Diagramme (Abbildung 8.8) für die  $X$ -Lösung der Steady-Overturning-Convection für verschiedene Lewis-Zahlen  $L$  diskutiert werden. Als erstes wird der Fall Lewis-Zahl  $L = 0.5$  beschrieben. Im Bereich der weißen Einfärbung (Fall 1) liegt eine superkritische Pitchfork-Bifurkation vor (siehe Abbildung 8.7 und 8.2), die von einem positiven  $r_{\text{stat}}$  ausgeht. Für negative solutale Rayleigh-Zahlen existieren keine Lösungen. Dieser Fall tritt sowohl für positive als auch für negative Separationskonstanten rund um  $\psi = 0$  auf. Er geht in andere Fälle für größere Dufour-Zahlen  $Q$  und betragsmäßig größere  $\psi$  über. Für negative Separationskonstanten gibt es weitere Lösungstypen.

Cyan (Fall 2) bezeichnet die Bereiche, in denen eine spezielle Variante des ersten Lösungstyps auftritt. Es ist noch immer eine superkritische Pitchfork-Bifurkation mit positivem Instabilitätspunkt. Nun aber enthält sie Wendepunkte (8.7). Dies führt dazu, daß die Bifurkation wie eine Wurzelfunktion beginnt, ab dem ersten Wendepunkt wie eine Parabel ansteigt und ab dem zweiten Wendepunkt wieder in die erwartete wurzelförmige Struktur übergeht. Diese Struktur dominiert für große negative  $\psi$  schon bei kleinen Dufour-Zahlen. Für  $Q$  ungefähr gleich fünf reicht der Bereich am nächsten an  $\psi = 0$  heran, um dann parabelförmig wieder zurückzuweichen. Dies geschieht aber nur bis zu einer Separationskonstante von  $-1$  als Limitkurve. Ab hier dominiert die Struktur für alle größeren Dufour-Zahlen. Für große positive Separationskonstanten und große  $Q$  (dunkelblau, Fall 3) liegen dagegen folgende Strukturen vor (8.7): eine subkritische Pitchfork-Bifurkation mit einem Instabilitätspunkt bei  $\rightarrow \infty$  für negative Rayleigh-Zahlen und eine superkritische Pitchfork-Bifurkation mit einem positiven  $r_{\text{stat}}$  für positive Rayleigh-Zahlen. Der Existenzbereich wird dabei durch  $\psi = 0$  aufgeteilt. Für  $\psi \rightarrow 0$  muß die Dufour-Zahl immer größer werden, damit diese Strukturen entstehen. Dagegen wird das dem entsprechende  $Q$  für  $\psi \rightarrow \infty$  immer kleiner und geht im Grenzfall gegen null. Sehr interessant gestaltet sich der Bereich  $-1 < \psi < 0$ . Mit steigendem  $Q$  erhält man zunächst den Fall 1 mit der normalen superkritischen Pitchfork-Bifurkation bei positivem Instabilitätspunkt. Im Bereich zwischen  $-1 < \psi < 0.3$  kann dieser Fall durch die Bifurkation mit Wendepunkt (Fall 2) abgelöst werden, um dann wieder in Fall 1 überzugehen.

Für größere  $\psi$  (aber immer noch kleiner als null) tritt Fall 2 nicht auf. Es schließt sich der rote Bereich (siehe Abbildung 8.7) an, der eine subkritische Pitchfork-Bifurkation mit positiven  $r_{\text{stat}}$  (siehe Abbildung 8.2) repräsentiert. Dieser Bereich ist parabelförmig um etwa  $\psi = -0.5$  aufgebaut und schmiegt sich für größere  $Q$  perfekt an den Bereich der Wendepunkt-Bifurkation (Fall 2) an.

Für  $Q$  größer als acht geht diese subkritische Pitchfork-Bifurkation in eine mit  $r_{\text{stat}} = \infty$  über (schwarze gepunktete Linie). Diese Parabel grenzt den letzten noch nicht genannten Fall von den anderen ab. Es ist der magentafarbene Bereich (siehe

Abbildung 8.7), der sowohl eine superkritische Pitchfork-Bifurkation bei negativen Instabilitäten besitzt als auch eine subkritische Pitchfork-Bifurkation für positive solutale Rayleigh-Zahlen mit einem  $r_{\text{stat}} = \infty$  (siehe Abbildung 8.7).

Nun wird der Fall Lewis-Zahl  $L = 0.1$  beschrieben (siehe Abbildung 8.8). Wie zuvor gibt der Bereich mit der weißen Einfärbung (Fall 1) eine superkritische Pitchfork-Bifurkation mit einem positiven  $r_{\text{stat}}$  an (siehe dazu Abbildung 8.7 und 8.2). Sie existiert sowohl bei positiven als auch bei negativen  $\psi$  um den Nullpunkt der Separationskonstante. Negative Separationskonstanten zeigen weitere Lösungstypen. Cyan (Fall 2) bezeichnet wie im ersten Fall Bereiche mit Wendepunkt-Lösung bei großen negativen  $\psi$  (wiederum schon bei kleine  $Q$ ). Bei  $Q = 5$  existiert sie auch sehr nahe bei  $\psi = 0$  heran. Danach entfernt sie sich wieder parabelförmig vom Nullpunkt bis  $\psi = -1$  (wiederum Limitkurve). Hier existiert dieser Lösungstyp für alle größeren Dufour-Zahlen.

Untersucht man große positive Separationskonstanten und große  $Q$  (dunkelblau, Fall 3), so liegen folgende Strukturen vor (siehe Abbildung 8.8): eine subkritische Pitchfork-Bifurkation mit einem Instabilitätspunkt bei  $\rightarrow \infty$  für negative Rayleigh-Zahlen ergänzt mit einer superkritischen Pitchfork-Bifurkation, aus einem positiven  $r_{\text{stat}}$  hervorgehend, für positive  $\psi$ .  $\psi = 0$  fungiert dabei als Grenze. Gilt  $\psi \rightarrow 0$ , so existieren diese Lösungen nur bei immer größeren Dufour-Zahlen. Für  $\psi \rightarrow \infty$  geht der Existenzbereich im Grenzfall gegen  $Q = 0$ .

Zwischen  $-1 < \psi < 0$  erhält man mit größeren Dufour-Zahlen den Fall 1 mit normaler superkritischer Pitchfork-Bifurkation und positivem  $r_{\text{stat}}$ . Liegt die Separationskonstante zwischen  $-1$  und  $-0.3$ , so ist Fall 2 möglich, der dann wiederum von Fall 1 abgelöst werden kann. Es existiert allerdings kein Fall 2 für  $\psi$ , die größer als  $-0.3$  aber immer noch kleiner als null sind. Der rote Bereich (siehe Abbildung 8.7) einer subkritischen Pitchfork-Bifurkation mit positiven  $r_{\text{stat}}$  (siehe Abbildung 8.7) ist parabelförmig um etwa  $\psi = -0.5$  aufgebaut. Dabei ist für größere  $Q$  der Bereich der Wendepunkt-Bifurkation (Fall 2) die Grenze.

Ist  $Q > 8$ , so gibt es als weitere Grenzlinie  $r_{\text{stat}} = \infty$  (schwarze gepunktete Linie). Diese Linie ist ebenfalls Limitkurve für den magentafarbene Bereich (siehe Abbildung 8.8). Diese Lösung beschreibt eine superkritische Pitchfork-Bifurkation bei negativem  $r_{\text{stat}}$  und eine subkritische Pitchfork-Bifurkation für positive solutale Rayleigh-Zahlen mit einem  $r_{\text{stat}} = \infty$  (siehe Abbildung 8.8).

Abschließend wird der Fall Lewis-Zahl  $L = 5$  beschrieben (siehe Abbildung 8.8). Weiß (Fall 1) steht für eine superkritische Pitchfork-Bifurkation mit einem positiven  $r_{\text{stat}}$  und nur der Nulllösung für negative solutale Rayleigh-Zahlen. Um  $\psi = 0$  ist der Fall 1 zu finden. Er ist allerdings bei dieser großen Lewis-Zahl nun deutlich eingeschränkt gegenüber den Fällen kleinerer  $L$ . Fall 2 (Wendepunkt-Lösung) existiert für große negative  $\psi$  wieder schon bei kleinen Dufour-Zahlen. Sie verhält sich in diesem  $\psi$ -Bereich mit leichten Verschiebungen in  $Q$  wie zuvor. Auffallend ist allerdings ihr Auftreten für  $\psi > 0$ . Dies war bei den beiden kleineren Lewis-Zahlen nicht der Fall.

Fall 3 (dunkelblau) mit subkritischer Pitchfork-Bifurkation ( $r_{\text{stat}} = \infty$ ) bei negativen Separationskonstanten und einer superkritische Pitchfork-Bifurkation mit po-

sitivem  $r_{\text{stat}}$  für positive  $r$  liegt ebenfalls wieder an den bekannten Stellen vor.  $\psi = 0$  trennt dabei zwei Bereiche. Liegt  $\psi \rightarrow 0$  vor, so ist es eine Vorbedingung für diese Lösung, daß  $Q$  größer wird. Für  $\psi \rightarrow \infty$  dagegen existiert Fall 3 bei immer kleinerem  $Q$ .

Bemerkenswert ist wieder der Bereich  $-1 < \psi < 0$ . Mit größerem  $Q$  liegt zunächst Fall 1 vor. Dieser kann wie zuvor im Bereich  $-1 < \psi < 0.3$  durch die Wendepunkt-Bifurkation abgelöst werden. Dieser kann dann in Fall 1 übergehen. Für größere  $\psi < 0$  ist Fall 2 wie zuvor nicht existent. Der rote Bereich ist parabelförmig um etwa  $\psi = -0.5$  aufgebaut und lehnt sich für größere  $Q$  an den Existenzbereich der Wendepunkts-Bifurkation (Fall 2) an. Für  $Q$  größer als acht liegt  $r_{\text{stat}} = \infty$  vor (schwarze gepunktete Linie). Diese Lösung begrenzt den magentafarbenen Bereich mit superkritischer Pitchfork-Bifurkation und negativer Instabilität und subkritischer Pitchfork-Bifurkation bei positiven solutalen Rayleigh-Zahlen mit einem  $r_{\text{stat}} = \infty$  (siehe Abbildung 8.7).

Insgesamt ist anzumerken, daß folgende Fälle nur im Bereich  $-1 < \psi < 0$  auftreten. Der Fall 4 (rot), der eine subkritische Pitchfork-Bifurkation mit positiven  $r_{\text{stat}}$  darstellt, der Fall 5 (schwarz), der den Grenzfall dieser subkritischen Bifurkation mit  $r_{\text{stat}} = \infty$  beschreibt und der Fall 6 (Magenta), der für eine normal superkritische Pitchfork-Bifurkation bei negativen solutalen Rayleigh-Zahlen und einer aus dem positiv Unendlichen kommenden subkritischen Pitchfork-Bifurkation steht. Weiter ist anzumerken, daß der Fall 3 (dunkelblau) mit einer normalen superkritischen Pitchfork-Bifurkation bei positiven  $r$  und einer aus dem negativ Unendlichen kommenden für negative Rayleigh-Zahlen nur für positive Separationskonstanten auftritt. Die beiden anderen Fälle (Fall 1 (weiß) und Fall 2 (cyan)) können dagegen je nach Größe der Lewis-Zahl  $L$  für alle  $\psi$  auftreten.

Nachdem in diesem Kapitel die stationäre Lösung des Gleichungssystems (7.17) der Galerkin-Approximation vorgestellt und im  $\psi$ - $Q$ -Raum in Abhängigkeit von der Lewis-Zahl eingehend untersucht wurde, befassen sich die beiden nächsten Kapitel mit den beiden für diese Approximation typischen oszillatorisch angeregten Lösungen, der Travelling-Wave-Lösung und der Standing-Wave-Lösung.

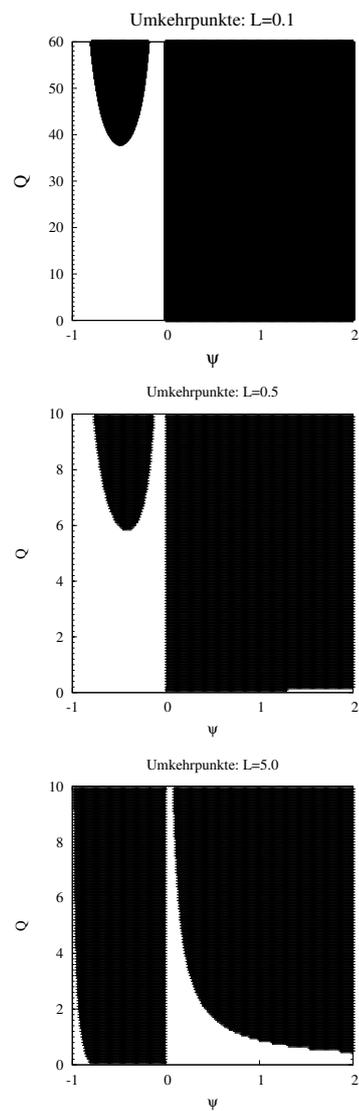


Abbildung 8.5: Diese Abbildung zeigt die Bereiche (schwarz) an, in denen Umkehrpunkte  $r_{TP}$  im  $\psi$ - $Q$ -Raum abhängig von der Lewis-Zahl  $L$  auftreten.

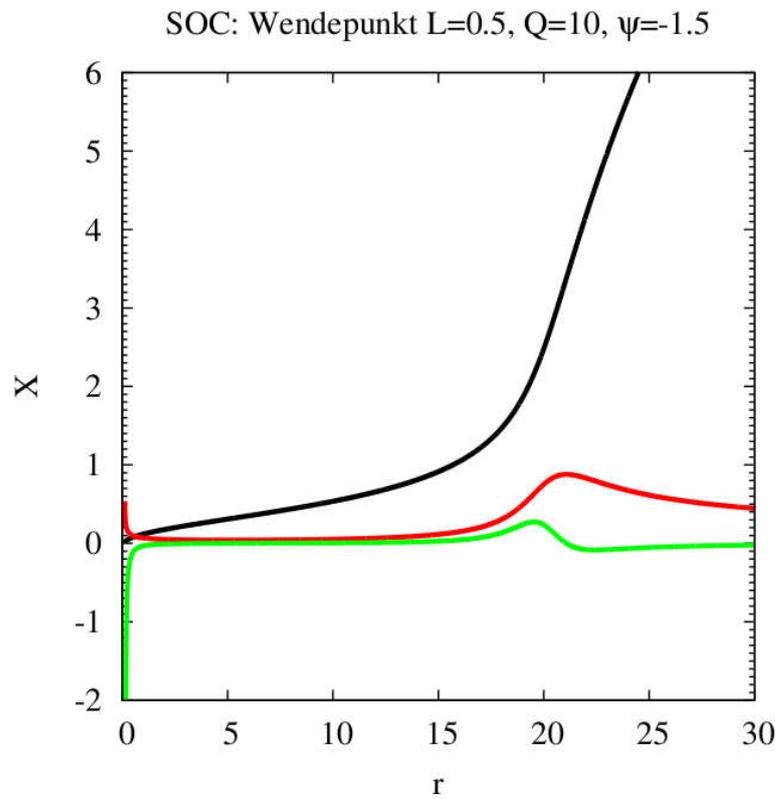


Abbildung 8.6: Wendepunkte in der X-Mode der SOC-Lösung. Schwarz: SOC-Lösung; rot: 1. Ableitung der SOC-Lösung; grün: 2. Ableitung der SOC-Lösung.

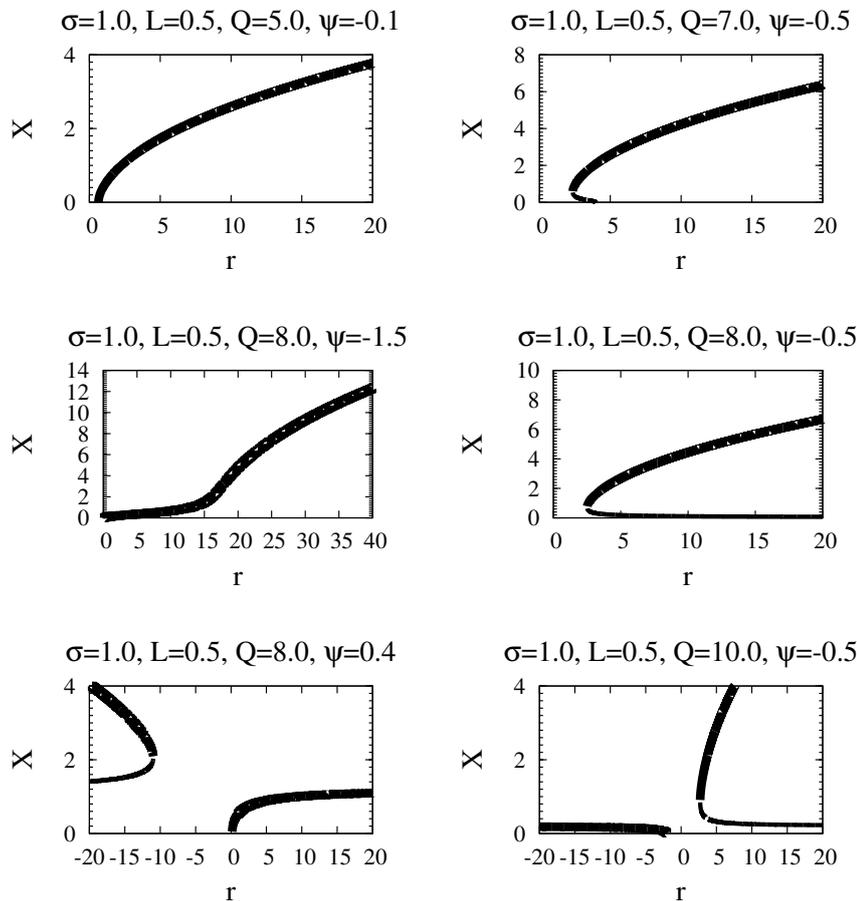


Abbildung 8.7: Diese Abbildung zeigt die verschiedenen SOC-Lösungstypen, Die in Klammern dahinterstehenden Farben beziehen sich auf die Abbildung 8.8, in der die Existenzbereiche der SOC-Typen in der  $\psi$ - $Q$ -Ebene gezeigt werden.

Links von oben nach unten: Fall 1 (weiß): superkritische Pitchfork-Bifurkation mit positiven  $r_{\text{stat}}$ ; Fall 2 (cyan): superkritische Pitchfork-Bifurkation mit Wendepunkt und positivem  $r_{\text{stat}}$ ; Fall 3 (dunkelblau): subkritische Pitchfork-Bifurkation mit  $r_{\text{stat}} = -\infty$  für negative Rayleigh-Zahlen und superkritische Pitchfork-Bifurkation positivem  $r_{\text{stat}}$  für positive Rayleigh-Zahlen.

Rechts von oben nach untern: Fall 4 (rot): subkritische Pitchfork-Bifurkation mit positiven  $r_{\text{stat}}$ ; Fall 5 (schwarze gepunktete Linie): subkritische Pitchfork-Bifurkation mit  $r_{\text{stat}} = \infty$ ; Fall 6 (magenta): superkritische Pitchfork-Bifurkation bei negativem  $r_{\text{stat}}$  und subkritische Pitchfork-Bifurkation für positive solutale Rayleigh-Zahlen mit einem  $r_{\text{stat}} = \infty$ .

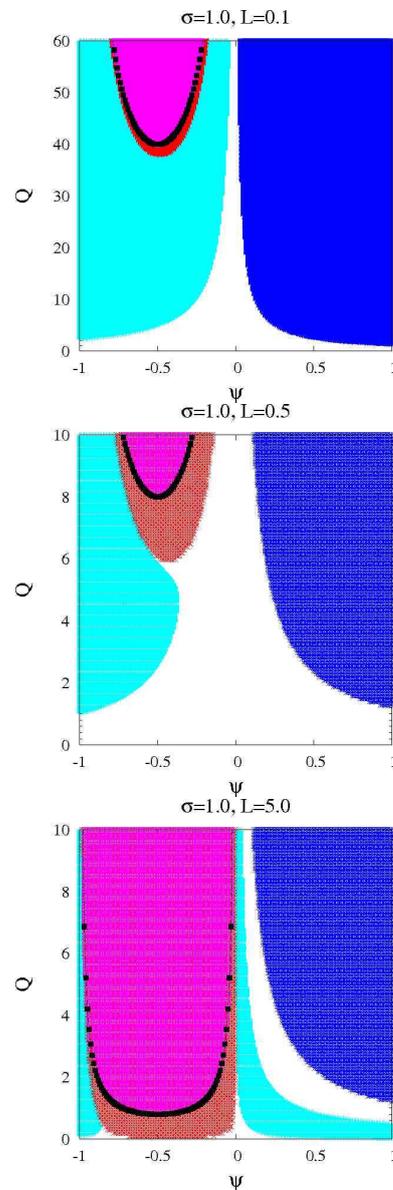


Abbildung 8.8:  $\psi$ - $Q$ -Ebene: SOC-Lösungstypen für verschiedene Lewis-Zahlen  $L$ . Die Farben stehen für die folgenden Fälle: Fall 1 (weiß): superkritische Pitchfork-Bifurkation mit positiven  $r_{\text{stat}}$ ; Fall 2 (cyan): superkritische Pitchfork-Bifurkation mit Wendepunkt und positiven  $r_{\text{stat}}$ ; Fall 3 (dunkelblau): subkritische Pitchfork-Bifurkation mit  $r_{\text{stat}} = -\infty$  für negative Rayleigh-Zahlen und superkritische Pitchfork-Bifurkation positivem  $r_{\text{stat}}$  für positive Rayleigh-Zahlen; Fall 4 (rot): subkritische Pitchfork-Bifurkation mit positiven  $r_{\text{stat}}$ ; Fall 5 (schwarze gepunktete Linie): subkritische Pitchfork-Bifurkation mit  $r_{\text{stat}} = \infty$ ; Fall 6 (magenta): superkritische Pitchfork-Bifurkation bei negativem  $r_{\text{stat}}$  und subkritische Pitchfork-Bifurkation für positive solutale Rayleigh-Zahlen mit einem  $r_{\text{stat}} = \infty$ .

## Kapitel 9

# Die Travelling-Wave-Lösung

Die Travelling-Wave-Lösung (TW) entspricht einem lateral durch die Konvektionszelle propagierenden Rollenmuster, wobei sich die Drehrichtung der einzelnen Rollen nicht ändert [90] (siehe Abbildung 9.1).

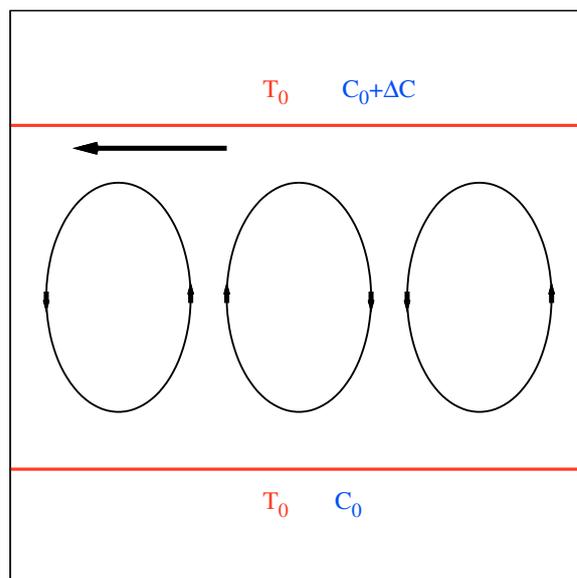


Abbildung 9.1: Laufende Rollenstruktur der TW-Lösung zwischen zwei Platten mit unterschiedlicher Konzentration (siehe Kapitel 5). Die Pfeile geben die Rotationsrichtung der Konvektionsrollen an. Der Pfeil links oben deutet die Bewegungsrichtung der Rollenstruktur an.

Zu ihrer Berechnung muß das 8-Moden-Modell herangezogen werden (siehe auch [15]). Es ist zu beachten, daß die Moden  $X$ ,  $Y$  und  $U$  zeitabhängig sind, wohingegen die  $V$ - und die  $Z$ -Moden zeitunabhängig sind. Außerdem gilt, daß die Moden  $X$ ,  $Y$

und  $U$  proportional zu  $\delta = \sqrt{r - r_{\text{osc}}}$ , während  $Z$  und  $V$  proportional  $\delta^2$  sind. Somit bekommt man den folgenden Ansatz:

$$A(t) = \delta A_s(t) = \delta(A_{s1} + iA_{s2}) \exp(i\Omega t / \tau). \quad (9.1)$$

$A(t)$  beschreibt die Moden  $X$ ,  $Y$  und  $U$  und die komplexe Zahl  $A_s(t) = A_{s1} + iA_{s2}$  ihre jeweiligen Steigungen bezüglich der Rayleigh-Zahl.

Für die  $Z$ - und  $V$ -Mode dagegen gilt die folgende Formulierung:

$$\begin{aligned} Z &= \delta^2 Z_s \\ V &= \delta^2 V_s, \end{aligned} \quad (9.2)$$

wobei  $Z_s$  und  $V_s$  die jeweiligen Steigungen repräsentieren. Beide Moden sind rein reell. Somit ergeben sich die folgenden Ausgangsgleichungen:

$$\begin{aligned} \tau \partial_t(X(t)) &= -\sigma X + \sigma Y + \sigma U \\ \tau \partial_t(Y(t)) &= -(1 + QL\psi^2)Y + QL\psi U - ZX \\ 0 &= -b((1 + QL\psi^2)Z - XY - QL\psi V) \\ \tau \partial_t(U(t)) &= -LU + L\psi Y - XV + rX \\ 0 &= -b(-L\psi Z + LV - XU). \end{aligned} \quad (9.3)$$

Dank der Tatsache, daß die Dynamik invariant gegen die Wahl des Zeitursprungs sein soll, kann man  $X_{s2} = 0$  und  $X_{s1} = X_s$  setzen.

Wenn man dies berücksichtigt und den Ansatz (9.1) und (9.2) benutzt, ergibt sich für (9.3)

$$i\Omega X_s + \sigma X_s - \sigma(Y_{s1} + iY_{s2}) - \sigma(U_{s1} + iU_{s2}) = 0 \quad (9.4)$$

Aufteilen in den Real- und Imaginärteil ergibt:

$$U_{s1} = X_s - Y_{s1} \quad (9.5)$$

und

$$U_{s2} = \frac{(\Omega X_s - \sigma Y_{s2})}{\sigma}. \quad (9.6)$$

Diese Ergebnisse setzt man in die dritte und fünfte Gleichung von (9.3) ein und erhält nach dem Auflösen für  $V_s$  und  $Z_s$ :

$$Z_s = X_s(Y_{s1} + U_{s1}Q\psi), \quad (9.7)$$

$$V_s = \frac{X_s(U_{s1} + L\psi Y_{s1} + L\psi^2 U_{s1} Q)}{L}. \quad (9.8)$$

Alle bisherigen Ergebnisse werden nun für die zweite Gleichung von (9.3) benutzt und wiederum in Real- und Imaginärteil unterschieden. Aus dem Imaginärteil folgt:

$$Y_{s2} = \frac{\Omega(-Y_{s1}\sigma + QL\psi X_s)}{\sigma N_1}, \quad (9.9)$$

$$N_1 = (1 + QL\psi^2 + QL\psi). \quad (9.10)$$

Dies wird in den Realteil eingesetzt und man erhält für  $Y_{s1}$ :

$$Y_{s1} = \frac{((-X_s^2\delta^2\sigma + L\sigma)N_1 + L\Omega^2)X_s Q\psi}{\sigma(\delta^2 X_s^2 N_1(1 - Q\psi) + N_1^2 + \Omega^2)}. \quad (9.11)$$

Um die Steigung  $X_s$  und  $\Omega$  zu bestimmen, verwendet man die dritte Gleichung von (9.3):

$$\begin{aligned} 0 &= i\Omega(U_{s1} + iU_{s2}) - (-L(U_{s1} + iU_{s2})) \\ &+ L\psi(Y_{s1} + iY_{s2}) - X_s V_s \delta^2 + rX_s. \end{aligned} \quad (9.12)$$

$\Omega$  sieht folgendermaßen aus:

$$\Omega^2 = \Omega_H^2 - \delta^2 X_s^2. \quad (9.13)$$

Für  $\delta = 0$  ist  $\Omega$ , wie verlangt, gleich der Hopf-Frequenz.

Der Realteil der Gleichung 9.12 ergibt:

$$-\Omega U_{s2} + L U_{s1} - r X_s - L \psi Y_{s1} + V_s X_s \delta^2 = 0. \quad (9.14)$$

Nach Umformung und Einsetzen der bisherigen Ergebnisse ergibt es sich, daß die Steigung der Travelling-Wave entweder der trivialen  $X_s = 0$ -Lösung entspricht, die für alle Rayleigh-Zahlen im gesamten Parameterbereich existiert. Hingegen ist die zweite Lösung nur am Bifurkationspunkt für die oszillatorische Instabilität  $r = r_{\text{osc}}$  existent und die Steigung unendlich. Dies entspricht der Literatur, nach der die Travelling-Wave im Rahmen des 8-Moden-Modells außerhalb der Instabilität selber nicht existiert (siehe [89, 91, 15, 37]).

Damit existiert für das 8-Moden-Galerkin-Modell auch numerisch keine TW-Lösung. Im nächsten Kapitel wird die zweite mögliche oszillatorische Lösung für das Gleichungssystem beschrieben, die Standing-Wave-Lösung.



## Kapitel 10

# Die Standing-Wave-Lösung

Die Standing-Wave-Lösung (SW) entspricht einem lateral fixierten Rollenmuster, bei dem sich die Drehrichtung aller Rollen simultan periodisch umkehrt (siehe Abbildung 10.1).

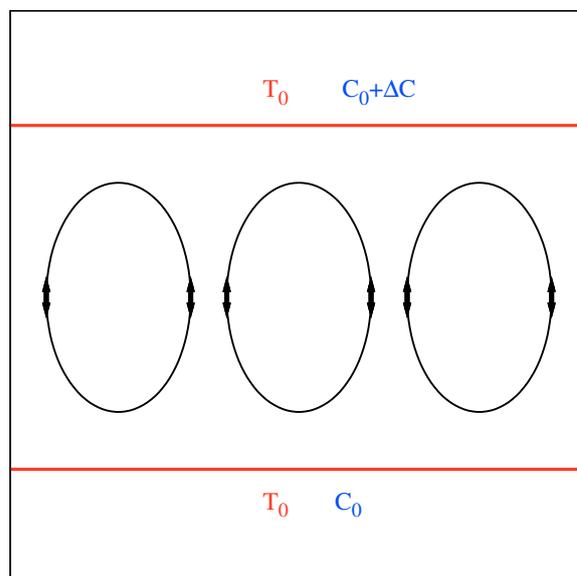


Abbildung 10.1: Stehende Rollenstruktur der SW-Lösung zwischen zwei Platten mit unterschiedlicher Konzentration (siehe Kapitel 5). Die Pfeile geben die Rotationsrichtung der Konvektionsrollen an.

## 10.1 Näherungslösung für die Standing-Wave

Da keine analytisch exakte Lösung gefunden werden kann, wird die SW-Lösung analytisch mit einem Näherungsverfahren bestimmt und später mit der numerischen Lösung des Gleichungssystems verglichen. Die Näherung soll für  $r \rightarrow r_{\text{osc}}$  exakt sein. Dazu wird eine Methode verwendet (siehe auch [15]), die eine Kombination von Poincare-Lindstedt-Entwicklung und einer Vermeidung von Säkulartermen [92] darstellt. Es ist anzunehmen, daß die Frequenz  $\omega$  der SW-Lösung von der Differenz  $|r - r_{\text{osc}}|$  abhängig ist. Darum wird die Zeit in diesem Abschnitt mit  $\omega$  skaliert, um die Frequenz explizit im Modell auftauchen zu lassen:  $T = \omega t$  und  $\partial_t = \omega \partial_T$ . Man erhält so als verallgemeinertes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}\Omega \partial_T \mathbf{A} &= \mathbf{L} \mathbf{A} + \mathbf{N}, \\ \Omega &= \omega \tau, \\ \mathbf{A} &= (X, Y, U, Z, V), \\ \mathbf{N} &= (0, -ZX, -VX, bXY, bXU),\end{aligned}\tag{10.1}$$

wobei  $\mathbf{L}$  die Koeffizientenmatrix für den linearen Teil der Gleichungen ist und  $\mathbf{N}$  für die Nichtlinearitäten steht. Man sucht die SW-Lösung in der Nähe von  $r_{\text{osc}}$ . Dazu wird als Ansatz benutzt:

$$\delta = \sqrt{r - r_{\text{osc}}},\tag{10.2}$$

$$\mathbf{A}(T) = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{A}^{(n)}(T) \delta^n,\tag{10.3}$$

$$\Omega(T) = \sum_{n=0}^{\infty} \Omega^{(n)}(T) \delta^n.\tag{10.4}$$

Zur Bestimmung der führenden Terme von  $\mathbf{A}(T)$  muß man  $\mathbf{A}$  bis zur Ordnung  $O(\delta^3)$  und  $\Omega$  bis zur Ordnung  $O(\delta^2)$  entwickeln. Die Koeffizientenmatrix  $\mathbf{L}$  muß entsprechend entwickelt werden. Man erhält dann:

$$\begin{aligned}\mathbf{L} &= \mathbf{L}^{(0)} + \delta^2 \mathbf{L}^{(2)}, \\ \mathbf{L}^{(0)} &= \mathbf{L}(r = r_{\text{osc}}), \\ \mathbf{L}^{(2)} &= \mathbf{L}_{ij}^{(0)},\end{aligned}\tag{10.5}$$

wobei gilt:  $\mathbf{L}_{ij}^{(0)} = 1$  für  $i = 1, j = 3$ , sonst null. Dies ergibt ein unendliches System gekoppelter Gleichungen, das für kleine  $\delta$  systematisch abgeschnitten werden kann.

In den verschiedenen Ordnungen von  $\delta$  erhält man für  $\Omega$ :

- Ordnung  $\delta$

$$\Omega^{(0)} \partial_T \mathbf{A}^{(1)} = \mathbf{L}^{(0)} \mathbf{A}^{(1)},\tag{10.6}$$

- Ordnung  $\delta^2$

$$\Omega^{(0)} \partial_T \mathbf{A}^{(2)} + \Omega^{(1)} \partial_T \mathbf{A}^{(1)} = \mathbf{L}^{(0)} \mathbf{A}^{(2)} + \mathbf{N}^{(2)}, \quad (10.7)$$

- Ordnung  $\delta^3$

$$\Omega^{(0)} \partial_T \mathbf{A}^{(3)} + \Omega^{(1)} \partial_T \mathbf{A}^{(2)} + \Omega^{(2)} \partial_T \mathbf{A}^{(1)} = \mathbf{L}^{(0)} \mathbf{A}^{(3)} + \mathbf{L}^{(2)} \mathbf{A}^{(1)} + \mathbf{N}^{(3)}. \quad (10.8)$$

Die Nichtlinearitäten  $\mathbf{N}^{(2)}$  und  $\mathbf{N}^{(3)}$  sind dabei so definiert:

$$\begin{aligned} \mathbf{N}^{(2)} &= \left( 0, 0, 0, bX^{(1)}Y^{(1)}, bX^{(1)}U^{(1)} \right), \\ \mathbf{N}^{(3)} &= \left( 0, -Z^{(0)}X^{(1)}, -V^{(0)}X^{(1)}, b \left[ X^{(1)}Y^{(0)} + X^{(0)}Y^{(1)} \right], \right. \\ &\quad \left. b \left[ X^{(1)}U^{(0)} + X^{(0)}U^{(1)} \right] \right). \end{aligned} \quad (10.9)$$

Ab hier wird zur Vereinfachung wieder  $t = T$  gesetzt.

Es ist festzuhalten, daß bei der Standing-Wave im Gegensatz zur Travelling-Wave nicht nur die linear angeregten Moden ( $X$ ,  $Y$  und  $U$ ) um den Nullpunkt oszillieren, sondern auch die nichtlinear angeregten Moden  $V$  und  $Z$ .

### Ordnung $\delta$

Die Lösung für die Ordnung  $\delta$  für das Gleichungssystem erfolgt mit dem Ansatz

$$\begin{aligned} X^{(1)} &= C_1 \exp(iT), \\ Y^{(1)} &= \alpha_2 C_1 \exp(iT), \\ U^{(1)} &= \alpha_3 C_1 \exp(iT) \end{aligned} \quad (10.10)$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \alpha_{2r} + i\alpha_{2i} \\ \alpha_3 &= \alpha_{3r} + i\alpha_{3i}. \end{aligned} \quad (10.11)$$

$C_1$  darf aufgrund der beliebigen Wahl des Zeitursprungs als reell und ungleich null vorausgesetzt werden. Das lineare Gleichungssystem in der Ordnung  $\delta$  erhält diese Form:

$$\Omega^{(0)} \partial_t X^{(1)}(t) = -\sigma X^{(1)}(t) + \sigma Y^{(1)}(t) + \sigma U^{(1)}(t), \quad (10.12)$$

$$\Omega^{(0)} \partial_t Y^{(1)}(t) = -(1 + QL\psi^2) Y^{(1)}(t) + QL\psi U^{(1)}(t), \quad (10.13)$$

$$\Omega^{(0)} \partial_t U^{(1)}(t) = L\psi Y^{(1)}(t) - LU^{(1)}(t) + rX^{(1)}(t). \quad (10.14)$$

Damit ergibt sich nach Aufteilung von (10.12) und (10.13) in Real- und Imaginärteil und gegenseitigem Einsetzen:

$$\alpha_{2r} = \frac{QL\psi(\sigma N_1 + \Omega_0^2)}{\sigma(\Omega_0^2 + N_1^2)} \quad (10.15)$$

$$\alpha_{2i} = \frac{QL\psi\Omega_0(N_1 - \sigma)}{\sigma(\Omega_0^2 + N_1^2)} \quad (10.16)$$

$$\alpha_{3r} = \frac{(\sigma - QL\psi)\Omega_0^2 + \sigma(QL\psi^2 + 1)N_1}{\sigma(\Omega_0^2 + N_1^2)} \quad (10.17)$$

$$\alpha_{3i} = \frac{\Omega_0(\Omega_0^2 + \sigma QL\psi + (QL\psi^2 + 1)N_1)}{\sigma(\Omega_0^2 + N_1^2)}. \quad (10.18)$$

Setzt man diese Ergebnisse in Gleichung (10.4) ein, so erhält man:  $\Omega^{(0)} = \Omega_H$ .  $Z^{(1)}$  und  $V^{(1)}$  gehorchen einer Relaxatorgleichung und gehen somit für  $t$  gegen unendlich gegen null.

### Ordnung $\delta^2$

Zunächst wird dann wieder das lineare Problem für die ersten drei Komponenten  $X^{(2)}$ ,  $Y^{(2)}$  und  $U^{(2)}$  angegangen. Dazu führt man dieses auf eine lineare Differentialgleichung dritter Ordnung zurück.

$$DX_3(t) = M(t) \quad (10.19)$$

mit

$$\begin{aligned} D &= L\sigma + \sigma QL\psi^2\Omega^{(0)}\partial_t + \sigma\Omega^{(0)}\partial_t L - \sigma QL\psi r \\ &+ \Omega^{(0)}\partial_t L + QL\psi^2\Omega^{(0)2}\partial_t^2 + \Omega^{(0)2}\partial_t^2 L \\ &- L\sigma r\psi^2 Q + \sigma\Omega^{(0)}\partial_t + \Omega^{(0)3}\partial_t^3 \\ &+ \sigma\Omega^{(0)2}\partial_t^2 + \Omega^{(0)2}\partial_t^2 \\ &- \sigma r - \sigma r\Omega^{(0)}\partial_t \end{aligned} \quad (10.20)$$

und

$$\begin{aligned} M(t) &= \partial_t^2 \left( \left( \Omega^{(0)} \right)^2 f_1 \right) \\ &+ \partial_t \left( \sigma f_3(t)\Omega^{(0)} + \sigma f_2(t)\Omega^{(0)} + \left( \Omega^{(0)}L + LQ\psi^2\Omega^{(0)} + \Omega^{(0)} \right) f_1(t) \right) \\ &+ \left( L\sigma Q\psi + \sigma + L\sigma\psi^2 Q \right) f_3(t) + \left( L\sigma\psi + L\sigma \right) f_2(t) + Lf_1(t). \end{aligned} \quad (10.21)$$

Dabei gelten die folgenden Abkürzungen:

$$f_1(t) = -\Omega^{(1)}\partial_t X^{(1)}(t) \quad (10.22)$$

$$f_2(t) = -\Omega^{(1)}\partial_t Y^{(1)}(t) \quad (10.23)$$

$$f_3(t) = -\Omega^{(1)}\partial_t U^{(1)}(t). \quad (10.24)$$

Nun ist folgendes zu beachten: Da die rechte Seite, die die Seite für den Antrieb der Konvektion ist, proportional zur Zeitabhängigkeit  $\exp(iT)$  ist, darf  $\mathbf{X}^{(2)}$  keine solche Zeitabhängigkeit besitzen, da sonst die Amplituden divergieren würden. Dies ist aber nicht die gesuchte Lösung. Also muß man als Bedingung annehmen, daß  $\mathbf{X}^{(2)}$  keine solche Zeitabhängigkeit besitzt. Dies ist am leichtesten über den folgenden Weg zu erreichen: Man definiert ein Skalarprodukt

$$\langle g_1 | g_2 \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dT g_1^*(T) g_2(T). \quad (10.25)$$

Dann gilt folgendes, wenn keine säkularen Terme auftreten sollen:

$$\langle \exp(iT) | \mathbf{M} \rangle = 0. \quad (10.26)$$

Mit den ersten drei Komponenten  $X^{(2)}$ ,  $Y^{(2)}$  und  $U^{(2)}$  läßt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß  $C_1 \neq 0$  ist, eine Bedingung für  $\Omega^{(1)}$  bestimmen. Wenn man diese ausrechnet, ergibt sich, daß gelten muß (wegen Konsistenz mit den für die Ordnung  $\delta$  gefundenen Ergebnissen):  $\Omega^{(1)} = 0$ .  $Z^{(0)}$  und  $V^{(0)}$  lassen sich aus den beiden letzten Komponenten von (10.19) bestimmen.

$$\begin{aligned} \Omega^{(0)} \partial_t Z(t) + b((1 + QL\psi^2)Z(t) - X(t)Y(t) - QL\psi V(t)) &= 0, \\ \Omega^{(0)} \partial_t V(t) + b(-L\psi Z(t) + LV(t) - X(t)U(t)) &= 0. \end{aligned} \quad (10.27)$$

Benutzt man nun einen Fourier-Ansatz für  $Z$  und  $V$ , ergibt sich:

$$\begin{aligned} (\rho_{2r} + i\rho_{2i}) e^{2it} + (\rho_{2r} - i\rho_{2i}) e^{-2it} &= 0 \\ (\rho_{2r} + i\rho_{2i}) e^{2it} + (\rho_{2r} - i\rho_{2i}) e^{-2it} &= 0 \end{aligned} \quad (10.28)$$

Damit erhält man die folgenden Resultate:

$$\begin{aligned} \rho_{2r} &= K_1 (b^2 QL\psi (b^2 L - 4\Omega_0^2) \alpha_{3r} + 2b^3 QL\psi (1 + 2L + QL\psi^2) \Omega_0 \alpha_{3i} \\ &+ (b^2 L^2 + 4(1 + QL\psi^2) b^2 \Omega_0^2) \alpha_{2r} \\ &+ (2b^3 L^2 (1 + Q\psi^2) + 8b\Omega_0^2) \Omega_0 \alpha_{2i}), \end{aligned} \quad (10.29)$$

$$\begin{aligned} \rho_{2i} &= K_1 (-(8\Omega_0^3 + (2b^2 L^2 + 2\psi^2 b^2 QL^2) \Omega_0) \alpha_{2r} \\ &- ((-4\psi^2 bQL - 4b) \Omega_0^2 - b^3 L^2) \alpha_{2i} \\ &- (4\Omega_0^2 - b^2 L) bQL\psi \alpha_{3i} - (Q^2 L\psi^2 + LQ + 1) 2b^2 L\psi \Omega_0 \alpha_{3r}), \end{aligned} \quad (10.30)$$

$$\begin{aligned} \rho_{2r} &= bK_1 ((8\Omega_0^3 + (2\psi^4 b^2 Q^2 L^2 + 2\psi^2 b^2 QL^2 + 4\psi^2 b^2 QL + 2b^2) \Omega_0) \alpha_{3i} \\ &+ (4bL\Omega_0^2 + \psi^2 b^3 QL^2 + b^3 L) \alpha_{3r} \\ &+ (\psi b^3 L^2 - 4bL\psi \Omega_0^2) \alpha_{2r} + (2\psi^3 b^2 QL^2 + 2b^2 L\psi + 2\psi b^2 L^2) \Omega_0 \alpha_{2i}), \end{aligned} \quad (10.31)$$

$$\begin{aligned}
p_{2i} &= K_1 \left( - (8\Omega_0^3 + (2\psi^4 b^2 Q^2 L^2 + 2\psi^2 b^2 QL^2 + 4\psi^2 b^2 QL + 2b^2) \Omega_0) \alpha_{3r} \right. \\
&\quad - (-4bL\Omega_0^2 - \psi^2 b^3 QL^2 - b^3 L) \alpha_{3i} \\
&\quad \left. - (\psi^2 QL + 1 + L) 2\psi b^2 L\Omega_0 \alpha_{2r} - (-b^2 L + 4\Omega_0^2) L\psi b \alpha_{2i} \right), \quad (10.32)
\end{aligned}$$

wobei diese Abkürzung benutzt wird:

$$K_1 = \frac{1}{(16\Omega_0^4 + 4b^2 (2\psi^2 QL^2 + \psi^4 Q^2 L^2 + 1 + 2\psi^2 QL + L^2) \Omega_0^2 + b^4 L^2)}. \quad (10.33)$$

### Ordnung $\delta^3$

Die dritte Ordnung in  $\delta$  wird benötigt, um  $C_1$  zu berechnen. Es ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß  $\Omega^{(1)} = 0$  gilt:

$$[\Omega_H - \mathbf{L}^{(0)}] \mathbf{A}^{(3)} = - [\Omega^{(2)} \partial_t - \mathbf{L}^{(2)}] \mathbf{A}^{(1)} + \mathbf{N}^{(3)}. \quad (10.34)$$

Man muß  $\mathbf{A}^{(3)}$  nicht komplett ausrechnen, es reichen wiederum die ersten drei Komponenten von der folgenden Gleichung:

$$[\Omega_H - \mathbf{L}^0] \mathbf{A}^{(3)} = - (f_1, f_2, f_3). \quad (10.35)$$

Zu den  $f_i$  siehe unten.

Daraus folgt wie zuvor für die zweite Ordnung in  $\delta$  die Differentialgleichung:

$$DX^{(3)}(t) = M(t). \quad (10.36)$$

Dabei ist der Differentialordnungsoperator  $D$  nun gegeben durch:

$$\begin{aligned}
D &= L\sigma + \sigma QL\psi^2 \Omega^{(0)} \partial_t + \sigma \Omega^{(0)} \partial_t L - \sigma QL\psi r \\
&\quad + \Omega^{(0)} \partial_t L + QL\psi^2 \Omega^{(0)^2} \partial_t^2 + \Omega^{(0)^2} \partial_t^2 L \\
&\quad - L\sigma r \psi^2 Q + \sigma \Omega^{(0)} \partial_t + \Omega^{(0)^3} \partial_t^3 \\
&\quad + \sigma \Omega^{(0)^2} \partial_t^2 + \Omega^{(0)^2} \partial_t^2 \\
&\quad - \sigma r - \sigma r \Omega^{(0)} \partial_t. \quad (10.37)
\end{aligned}$$

Für die Inhomogenität  $M(t)$  erhält man in dieser Entwicklungsordnung:

$$\begin{aligned}
M(t) &= \partial_t^2 \left( \left( \Omega^{(0)} \right)^2 f_1 \right) \\
&\quad + \partial_t \left( \sigma f_3(t) \Omega^{(0)} + \sigma f_2(t) \Omega^{(0)} + \left( \Omega^{(0)} L + LQ\psi^2 \Omega^{(0)} + \Omega^{(0)} \right) f_1(t) \right) \\
&\quad + \left( L\sigma Q\psi + \sigma + L\sigma \psi^2 Q \right) f_3(t) + \left( L\sigma \psi + L\sigma \right) f_2(t) + Lf_1(t), \quad (10.38)
\end{aligned}$$

wobei gilt:

$$\begin{aligned}
 f_1(t) &= -\Omega^{(2)} \partial_t X^{(1)}(t) \\
 f_2(t) &= -\Omega^{(2)} \partial_t Y^{(1)}(t) - Z^{(2)}(t) X^{(1)}(t) \\
 f_3(t) &= -\Omega^{(2)} \partial_t U^{(1)}(t) - V^{(2)}(t) X^{(1)}(t) + X^{(1)}(t).
 \end{aligned}
 \tag{10.39}$$

Die dritte Ordnung in  $X$ ,  $X^{(3)}(T)$  soll wie in der zweiten Ordnung keine  $\exp(iT)$ -Abhängigkeit besitzen. Dies würde sonst in  $M(T)$  zu einer Resonanz führen. Unter dieser Bedingung erhält man letztendlich die Gleichung:

$$(S_1 + IS_2) \Omega_2 + (T_1 + IT_2) C^2 - \sigma - \sigma QL\psi^2 - \sigma QL\psi + I\sigma\Omega_0 = 0. \tag{10.40}$$

Dabei werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned}
 S_1 &= -\sigma (N_1 \alpha_{3i} + \alpha_{2i} L (1 + \psi) + \Omega_0 (\alpha_{2r} + \alpha_{3r})) - \Omega_0 (1 + L + QL\psi^2) \\
 S_2 &= \sigma (-N_1 \alpha_{3r} + \Omega_0 (\alpha_{3i} + \alpha_{2i}) - L (1 + \psi) \alpha_{2r}) - L + \Omega_0^2 \\
 T_1 &= \sigma (L (1 + \psi) (\rho_0 + \rho_{1r}) - \Omega_0 (\rho_{1i} - p_{1i}) + (p_{1r} + p_0) N_1) \\
 T_2 &= -\sigma (\Omega_0 (p_{1r} + \rho_{1r} + p_0 + \rho_0) + L (1 + \psi) \rho_{1i} + N_1 p_{1i}).
 \end{aligned}
 \tag{10.41}$$

Somit ergeben sich für die Konstante  $C$  und für  $\Omega_2$  diese Bestimmungsgleichungen:

$$\begin{aligned}
 C^2 &= -\frac{\sigma (N_1 S_2 + \Omega_0 S_1)}{S_1 T_2 - T_1 S_2}, \\
 \Omega_2 &= -\frac{(C^2 T_2 + \sigma \Omega_0)}{S_2}.
 \end{aligned}
 \tag{10.42}$$

Dies führt auf das Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}
 X(t) &= (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) C \delta + O[\delta^2], \\
 Y(t) &= (\alpha_2 \exp(i\omega t) + \alpha_2^* \exp(-i\omega t)) C \delta + O[\delta^2], \\
 U(t) &= (\alpha_3 \exp(i\omega t) + \alpha_3^* \exp(-i\omega t)) C \delta + O[\delta^2], \\
 Z(t) &= C^2 (\rho_0 + \rho_2 \exp(2i\omega t) + \rho_2^* \exp(-2i\omega t)) \delta + O[\delta^3], \\
 V(t) &= C^2 (p_0 + p_2 \exp(2i\omega t) + p_2^* \exp(-2i\omega t)) \delta + O[\delta^3], \\
 \omega &= \omega_H + \frac{\Omega_2}{\tau} \delta + O[\delta^3].
 \end{aligned}
 \tag{10.43}$$

In Abbildung 10.2 ist ein Beispiel für eine Hopf-Bifurkation zu sehen, die auch dieser Lösung in erster Näherung zugrunde liegt.

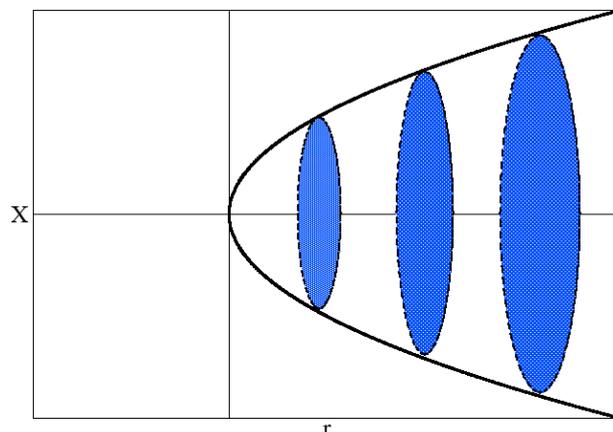


Abbildung 10.2: Beispiel für eine Hopf-Bifurkation (nach [4]).

## 10.2 Kreuzungspunkt der instabilen SOC- und der SW-Näherungslösung

Hier soll die analytische Näherungslösung für den Kreuzungspunkt des instabilen Astes der SOC-Lösung mit der analytischen Näherungslösung für die SW-Lösung hergeleitet werden. Dieser Punkt wird sich als interessant in der Auswertung und im Vergleich der numerischen Lösungen mit den analytischen Lösungen für die Stabilität der SW-Lösung herausstellen. Zunächst entwickelt man die SOC-Lösung nach Taylor in erster Ordnung und setzt dies mit der SW-Lösung gleich:

$$ar_{\text{osc}} + b - \frac{W_{\text{SOC}}}{2} + \left( a - \frac{d + 2cr_{\text{osc}}}{4W_{\text{SOC}}} \right) (r - r_{\text{osc}}) = 4C^2 (r - r_{\text{osc}}), \quad (10.44)$$

$$W_{\text{SOC}} = \sqrt{cr_{\text{osc}}^2 + dr_{\text{osc}} + e}. \quad (10.45)$$

Dies löst man nach  $r$  auf und erhält den Kreuzungspunkt in erster Ordnung:

$$r_{\text{cross}} = \frac{4bW_{\text{SOC}} - 2e - dr_{\text{osc}} + 16C^2W_{\text{SOC}}r_{\text{osc}}}{(-4a + 16C^2)W_{\text{SOC}} + d + 2cr_{\text{osc}}}. \quad (10.46)$$

## 10.3 Resultate

In den Abbildungen 10.3 bis 10.5 sind neben den bereits bekannten SOC-Lösungstypen (Abbildung 8.8 und dortige Erklärungen im Text) die Grenzen für die SW-

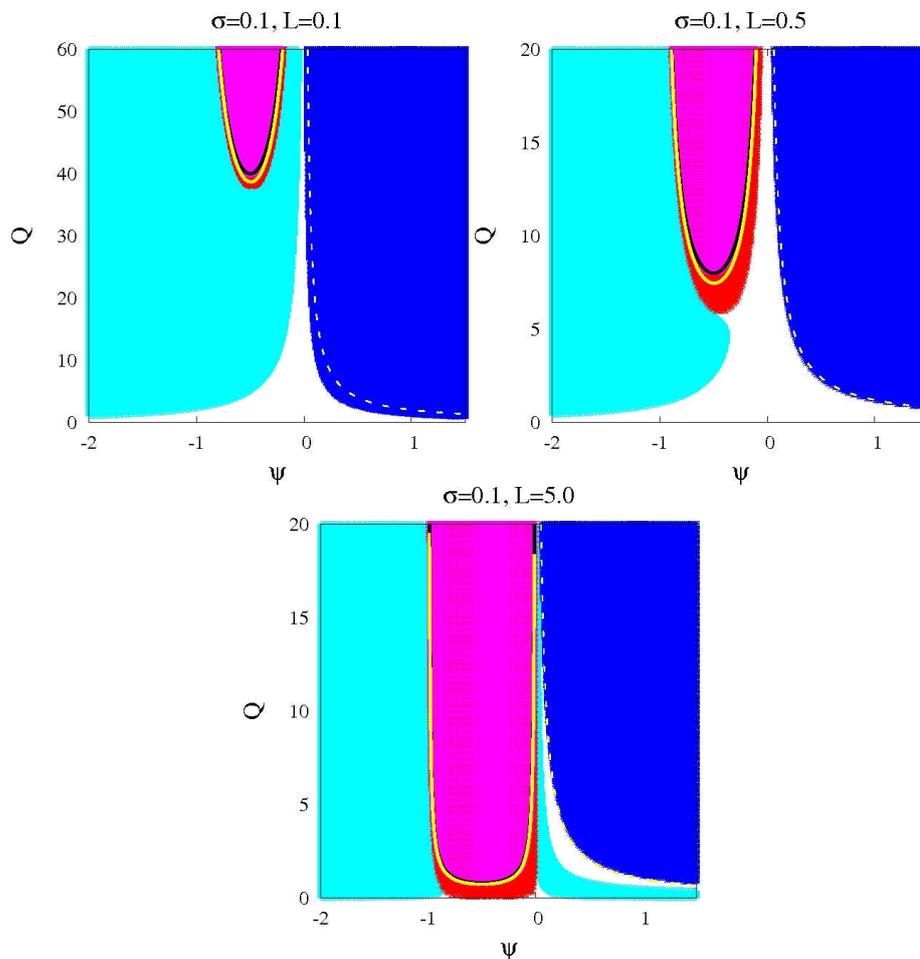


Abbildung 10.3:  $\psi$ - $Q$ -Ebene der SOC- und SW-Lösungstypen für verschiedene Lewis-Zahlen  $L$  bei  $\sigma = 0.1$ . Die Farben im Diagramm zeigen den Bereich an, in dem die verschiedenen Lösungen auftreten.

Lösung (Gelb durchgezogen und gelb gestrichelt), die mit den Grenzen von  $\Omega_{\text{H}}^2 = 0$  übereinstimmen, eingezeichnet. Außerdem repräsentiert die gelbe Linie für  $-1 < \psi < 0$  den Fall, daß die stationäre Instabilität größer als null ist, und die gestrichelte Linie für  $\psi > 0$  den Fall, daß die oszillatorische Instabilität kleiner als null ist. Es sind alle Fälle für  $\sigma = 0.1$ ,  $\sigma = 1$ ,  $\sigma = 2$  und den Lewis-Zahlen  $L = 0.1$ ,  $L = 0.5$  und  $L = 5$  aufgetragen, da die SW-Lösung im Gegensatz zur SOC-Lösung von der Prandtl-Zahl abhängt. Dies gibt auch gleichzeitig die Möglichkeit, die SW-Lösung unabhängig von der SOC-Lösung einzustellen und so weitere interessante Fälle zu finden. Allerdings zeigt sich, daß die Prandtl-Zahl zwar einen gewissen Einfluß auf den Bereich der SW-Lösung besitzt, dieser aber deutlich von der Lewis-Zahl übertroffen wird. Insgesamt ist zu konstatieren, daß der Existenzbereich für SW-Lösungen mit steigender Lewis-Zahl sich sowohl für positive als auch für nega-

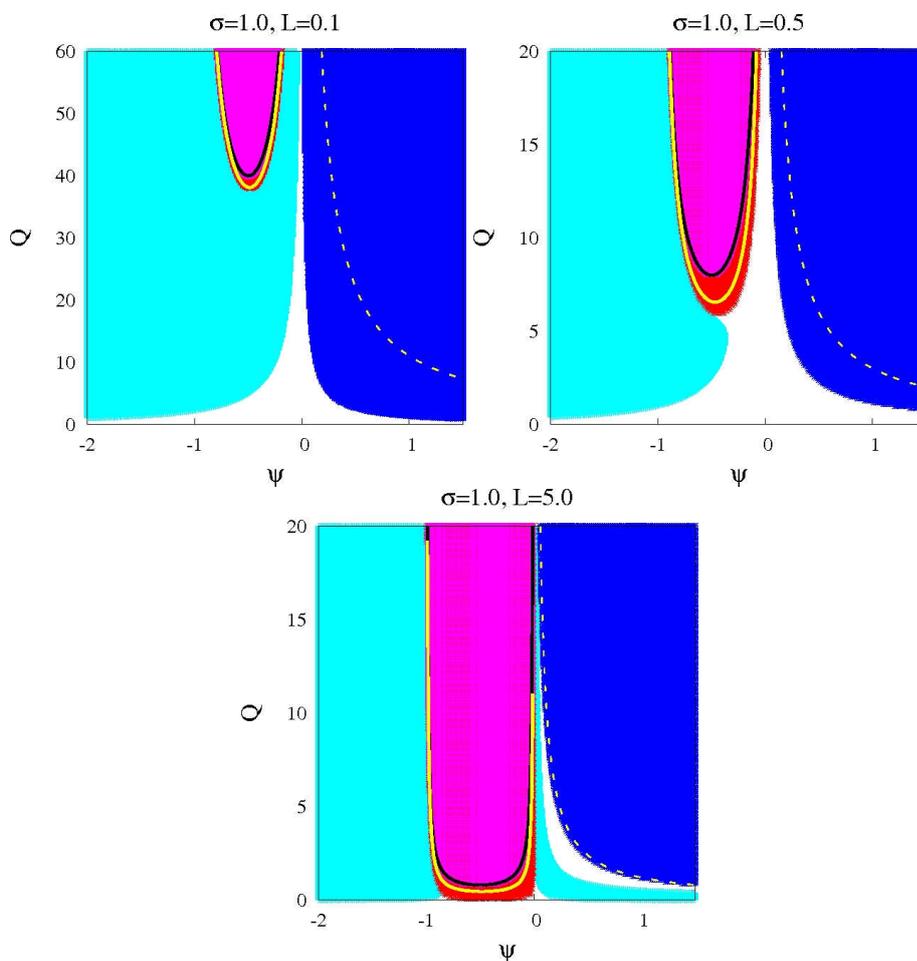


Abbildung 10.4:  $\psi$ - $Q$ -Ebene der SOC- und SW-Lösungstypen für verschiedene Lewis-Zahlen  $L$  bei  $\sigma = 1$ . Die Farben im Diagramm zeigen den Bereich an, in dem die verschiedenen Lösungen auftreten.

tive Separationskonstanten zu kleineren Dufour-Zahlen hin verschiebt. Dagegen verschiebt eine größere Prandtl-Zahl diesen Bereich für positive  $\psi$  zu höheren  $Q$ , für den Existenzbereich im negativen Sektor hingegen zu kleineren Dufour-Zahlen. Dieses letztere Verhalten ist aber für die untersuchten Prandtl-Zahlen nicht groß genug, um aus dem roten Bereich der SOC-Lösung, die den subkritischen Pitchfork-Fall bei positiven Rayleigh-Zahlen repräsentiert, herauszukommen (siehe unten und Abbildungen 3.16 bis 3.18 und 3.13). Damit ergibt sich keine neue Möglichkeit für die beiden unterschiedlichen  $X$ -Moden-Lösungen, mit anderen Lösungen zu interagieren. Auch mit höheren Prandtl-Zahlen gelingt dies nicht. Es gelingt auch nicht mit extrem kleinen Prandtl-Zahlen den Grenzfall  $r_{\text{stat}} = \infty$  (schwarze Linie) zu überschreiten, womit auch hier andere Lösungen als die bisher genannten auszuschließen sind. Das gleiche Ergebnis ergibt sich auch für positive

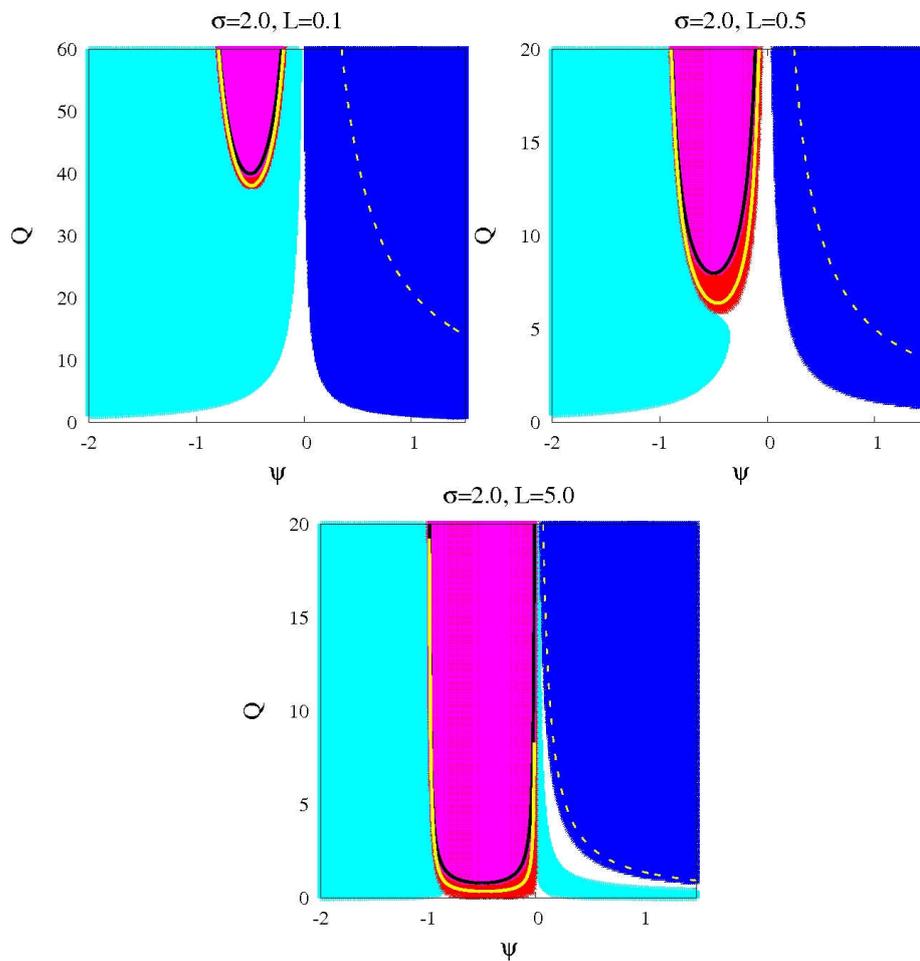


Abbildung 10.5:  $\psi$ - $Q$ -Ebene der SOC- und SW-Lösungstypen für verschiedene Lewis-Zahlen  $L$  bei  $\sigma = 2$ . Die Farben im Diagramm zeigen den Bereich an, in dem die verschiedenen Lösungen auftreten.

Separationskonstanten. Hier überlagert sich stets die SW-Lösung, die von negativen  $r_{\text{osc}}$  ausgeht, mit dem Fall 3 (dunkelblau: siehe Kapitel 8). Die SW-Lösung trifft auf den instabilen Ast der subkritischen aus dem negativ unendlichen kommenden SOC-Lösung und wird dann instabil (siehe Abbildungen 10.7 bis 10.8). In Abbildung 10.6 ist ein allgemeines Feigenbaum-Szenario gezeigt.

In der Abbildung 10.8 kann man die Bereiche erkennen (rot), in denen die SW-Lösung numerisch im verwendeten Runge-Kutta-4-Verfahren stabil ist. Es zeigt sich, daß dieser Bereich mit steigender Prandtl-Zahl  $\sigma$  für die Abstände bei den solutalen Rayleigh-Zahlen  $r$  kleiner wird, dafür aber bei niedrigeren Dufour-Zahlen beginnt (siehe auch oben). Für größere Lewis-Zahlen ist letzteres ebenso der Fall. Für die Rayleigh-Zahlen zeigt sich allerdings auch hier zunächst ein größerer Existenzbereich, der dann aber bei höheren Dufour-Zahlen wieder abnimmt. Die blaue

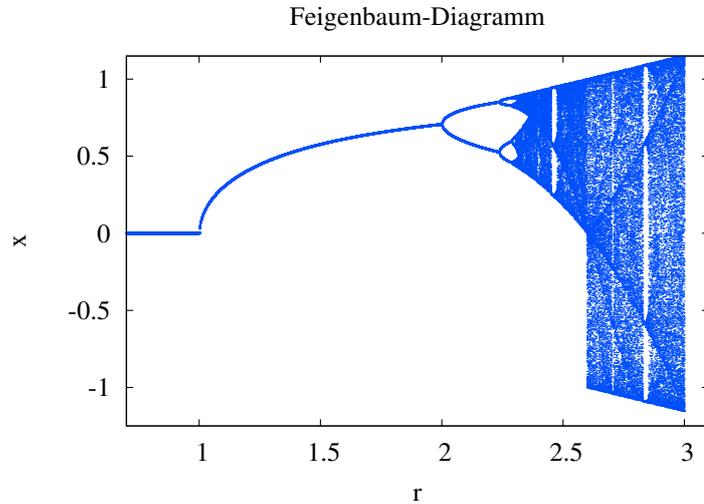


Abbildung 10.6: Feigenbaum-Diagramm: Das Feigenbaum-Szenario beschreibt den Übergang von einem stabilen Systemzustand in einen des Chaos mittels einer Reihe von Bifurkationen, deren Parameterwerte in einem festen Verhältnis - der Feigenbaum-Zahl - zueinander stehen (Mit freundlicher Genehmigung von Thomas Zub (Arbeitsgruppe Linz)).

Linie zeigt die Näherungslösung für die Rayleigh-Zahl  $r_{\text{cross}}$  (10.46) an, bei der die SW-Näherungslösung die analytisch instabile SOC-Lösung schneidet. Man erkennt, daß sie für kleine  $Q$  eine recht gute Näherung für das Ende des SW-Existenzbereiches ist, dieser dann jedoch deutlich größer wird als von der Näherung vorhergesagt. Dennoch ergibt sich aus dieser Näherung eine Aussage: Bis  $r_{\text{cross}}$  erstreckt sich der Existenzbereich der SW in der Numerik mindestens (zumindest in den betrachteten Parameterwerten für  $Q$ ).

In der Numerik läßt sich relativ leicht feststellen, ob eine SOC-Lösung vorliegt. Dazu darf der Realteil von  $X$  im Runge-Kutta-Verfahren nach der Einschwingzeit zeitlich nicht variieren, und der Imaginärteil muß null sein. Daneben werden in der Numerik noch SW-Lösungen als auftretende oszillatorische Lösungen gefunden. Diese variieren im Realteil über eine bestimmte Zeit über eine gewisse Breite von  $X$  ( $-X_v$  bis  $+X_v$ ). Bifurkationen lassen sich bei der Untersuchung einzelner  $r$ - $X$ -Paare leicht aufzeigen. Im entsprechenden  $t$ - $X$ -Diagramm (siehe Abbildung 10.7) sind Bifurkationen leicht zu identifizieren. Sie erscheinen als Änderung der Wiederholrate gleicher Peaks. Insgesamt ist festzuhalten, daß numerisch (Runge-Kutta-4-Verfahren) keine TW-Lösungen im Bereich  $\sigma = 0$  bis 2,  $L = 0$  bis 5,  $Q = 0$  bis 10 und  $\psi = -2$  bis 1 auftreten. Dies stimmt mit den analytischen Ergebnissen überein (siehe 9).

In Abbildung 10.10 wird ein Beispiel für den Fall gezeigt, daß eine Standing-Wave existiert, während die Separationskonstante negativ ist. Die SW (rot, Näherungs-

lösung) trifft dann auf den instabilen Ast der SOC (schwarz gestrichelt) und kreuzt diese. Wenn man diesen Fall numerisch untersucht, ergeben sich als die Lösung die blauen Punkte in der Abbildung. Zunächst liegt auch numerisch eine SW-Lösung vor, die dann aber nach dem Kreuzen des instabilen SOC-Astes in einem Feigenbaum-Diagramm (siehe Abbildung 10.6 und Abbildung 10.7) zerfällt, um dann als stabile SOC-Lösung (hier negativer Ast) weiterzulaufen.

In Abbildung 10.10 sieht man nun den Fall, in dem  $r_{\text{osc}} < 0$  gilt. Damit hier eine SW vorliegen kann, muß die Separationskonstante entsprechend positiv sein. Die rote Linie zeigt die Näherungslösung für die SW. Die stabile SOC-Lösung wird ebenso wie ihr instabiler Teil wiederum von der schwarzen durchgezogenen Linie bzw. der gestrichelten Linie repräsentiert. Durch die blauen Punkte erkennt man das Verhalten der Numerik für diese eingestellten Werte. Es ergibt sich für diese bei kleinen Abweichungen vom Ruhezustand zunächst wieder eine SW. Dieser zerfällt sodann über eine Abfolge von Bifurkationen nachdem die instabile SOC-Lösung passiert wird. Es endet wiederum auf dem stabilen Ast der SOC-Lösung. Zu bemerken ist, daß in diesem Fall das Bifurkationsszenario im Gegensatz zum vorhergehenden nur unvollständig aufgelöst werden kann, was vermutlich daran liegt, daß viele der entstehenden Äste stark instabil sind.

Insgesamt ist festzuhalten, daß als oszillatorische Lösung nur die Standing-Waves existieren und diese auch nur in einem gewissen Bereich oberhalb bzw. unterhalb der oszillatorischen Instabilität stabile Lösungen besitzen. Nahe dem Limes  $r \rightarrow r_{\text{osc}}$  ist die vorgestellte Näherung exakt und die Moden  $X$ ,  $Y$  und  $U$  wachsen mit  $\delta$  an. Diese oszillieren dann nahezu mit der Hopf-Frequenz (siehe Kapitel 6). Die Korrekturen zu Hopf-Frequenz sind gehen mit  $\delta^2$ . Ebenso oszillieren die nicht-linear getriebenen Moden  $V$  und  $Z$ , nun aber mit der doppelten Hopf-Frequenz um endliche Mittelwerte.

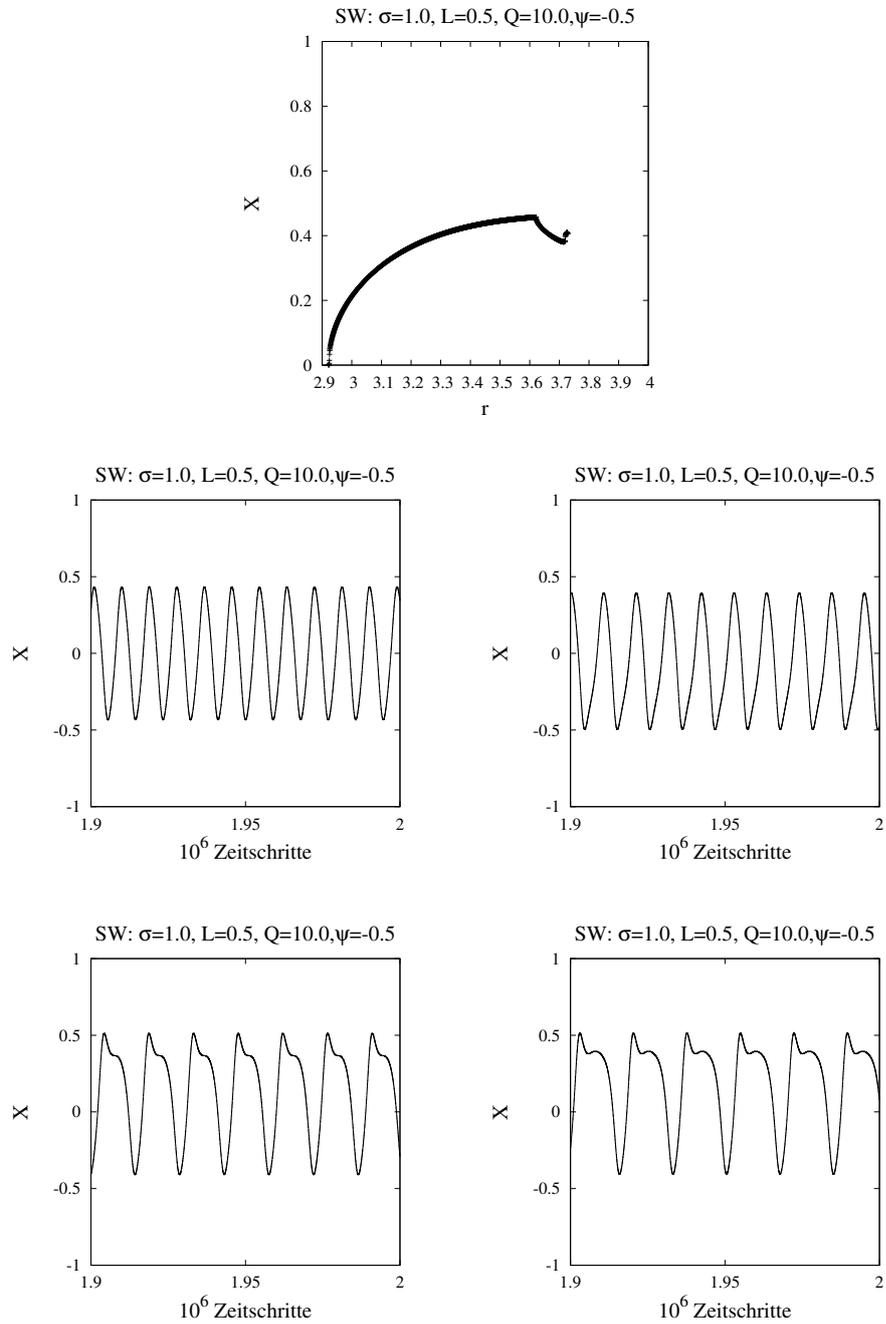


Abbildung 10.7: Feigenbaum-Diagramm des Runge-Kutta-4-Verfahrens für die SW-Lösung. 1. Bild: Lösung des Runge-Kutta-Verfahrens im  $r$ - $X$ -Raum für  $\sigma = 1.0$ ,  $L = 0.5$ ,  $Q = 10.0$ ,  $\psi = -0.5$ . 2. Bild: Zeitreihe der  $X$ -Lösung für  $r_{\text{osc}} + 0.5000$ . 3. Bild: Zeitreihe der  $X$ -Lösung für  $r = 3.6800$ . 4. Bild: Zeitreihe der  $X$ -Lösung für  $r = 3.7250$ . 5. Bild: Zeitreihe der  $X$ -Lösung für  $r = 3.7285$ .

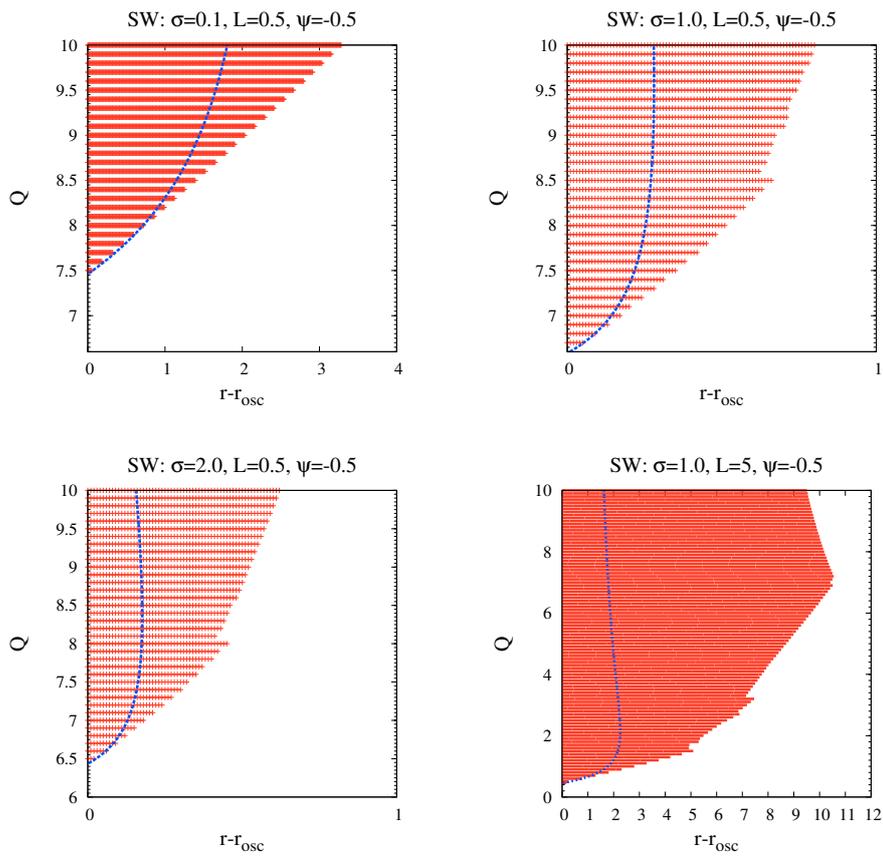


Abbildung 10.8: Stabilitätsbereich der Standing-Wave-Lösung (rot). Die blaue Linie kennzeichnet  $r_{\text{cross}}$  aus Gleichung (10.46).

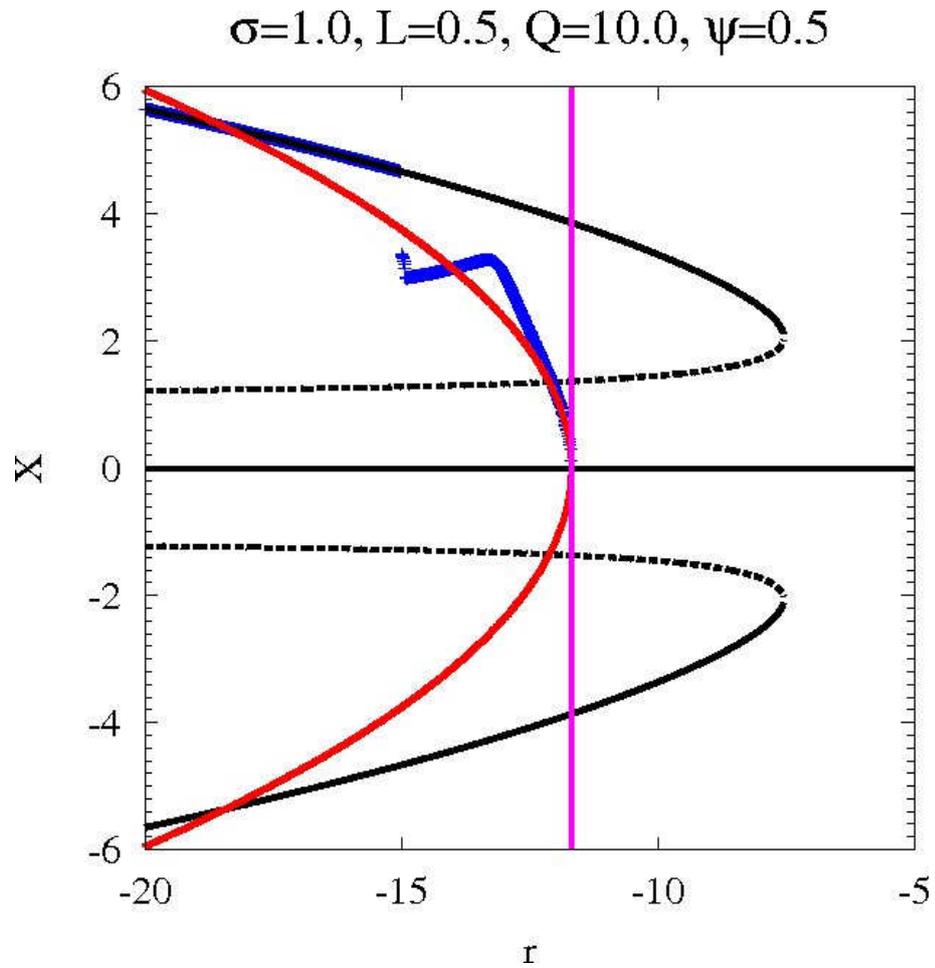


Abbildung 10.9: Dieses Bild zeigt für  $\sigma = 1$ ,  $L = 0.5$ ,  $Q = 10$  und  $\psi = 0.5$  die möglichen Lösungen des Galerkin-Ansatzes für das betrachtete System. Schwarz durchgezogen: stabiler SOC-Ast, analytisch berechnet; schwarz gestrichelt: instabiler SOC-Ast, analytisch berechnet; rot: Näherungslösung SW; blau: numerische Lösung aus Runge-Kutta-4-Verfahren. Die magentafarbene Linie markiert  $r_{osc}$ .

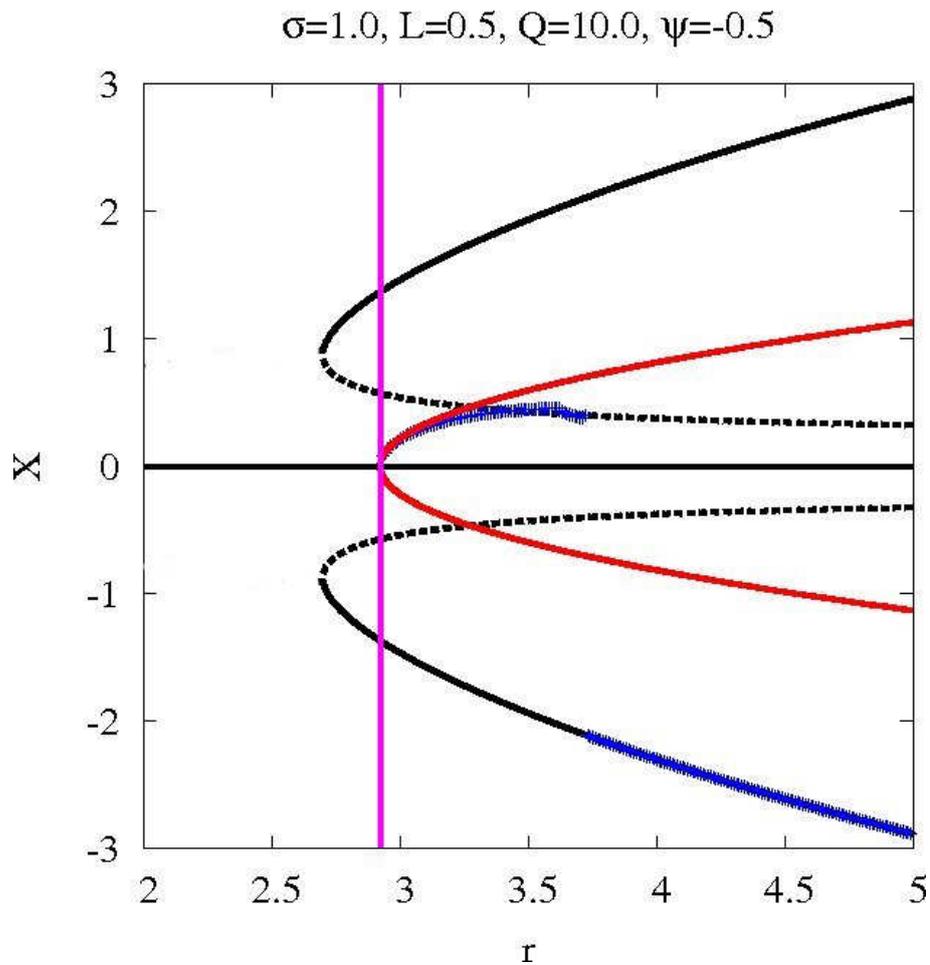


Abbildung 10.10: Dieses Bild zeigt für  $\sigma = 1$ ,  $L = 0.5$ ,  $Q = 7$  und  $\psi = -0.5$  die möglichen Lösungen des Galerkin-Ansatzes für das betrachtete System. Schwarz durchgezogen: stabiler SOC-Ast, analytisch berechnet; schwarz gestrichelt: instabiler SOC-Ast, analytisch berechnet; rot: Näherungslösung SW; blau: numerische Lösung aus Runge-Kutta-4-Verfahren. Die magentafarbene Linie markiert  $r_{\text{osc}}$ .

### Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß oszillatorische Lösungen in diesem System nach der linearen Stabilitätsanalyse für positive Rayleigh-Zahlen nur bei Separationskonstanten im Bereich von  $-1 < \psi < 0$  vorkommen können. Für negative Rayleigh-Zahlen existiert eine weitere oszillatorische Lösung für  $\psi > 0$ . Ab welcher Dufour-Zahl  $Q$  diese Lösungen auftreten, wird allerdings durch die Werte der Prandtl-Zahl  $\sigma$  und der Lewis-Zahl  $L$  entschieden. Stationäre Lösungen dagegen existieren nach der linearen Stabilitätsanalyse für alle Separationskonstanten  $\psi$ . Aber nur zwischen  $-1 < \psi < 0$  sind solche mit negativen Bifurkationspunkten  $r_{\text{stat}}$  möglich. In diesem Bereich sind auch sehr interessante Entwicklungen sichtbar, abhängig von  $Q$ ,  $L$  und  $\sigma$ . Ist für kleine  $Q$  zunächst nur eine stationäre Instabilität möglich, so wird diese durch eine oszillatorische Lösung abgelöst, sobald das Quadrat der Hopf-Frequenz größer als null ist. Hierbei treten dann auch ein oder zwei CT-Punkte auf.

Insgesamt ist anzumerken, daß folgende Fälle nur im Bereich  $-1 < \psi < 0$  auftreten. Der Fall 4 (rot), der eine subkritische Pitchfork-Bifurkation mit positivem  $r_{\text{stat}}$  darstellt, der Fall 5 (schwarz), der den Grenzfall dieser subkritischen Bifurkation mit  $r_{\text{stat}} = \infty$  beschreibt und der Fall 6 (Magenta), der für eine normal superkritische Pitchfork-Bifurkation bei negativen solutalen Rayleigh-Zahlen und einer aus dem positiv Unendlichen kommenden subkritischen Pitchfork-Bifurkation steht. Weiter ist anzumerken, daß der Fall 3 (dunkelblau) mit einer normalen superkritischen Pitchfork-Bifurkation bei positiven  $r$  und einer aus dem negativ Unendlichen kommenden subkritischen Pitchfork-Bifurkation für negative Rayleigh-Zahlen nur für positive Separationskonstanten auftritt. Die beiden anderen Fälle (Fall 1 (weiß) und Fall 2 (cyan)) können dagegen je nach Größe der Lewis-Zahl  $L$  für alle  $\psi$  auftreten.

Die einzige numerisch existierende oszillatorische Lösung ist die Standing-Wave. Diese hat auch nur in einem gewissen Bereich oberhalb bzw. unterhalb der oszillatorischen Instabilität stabile Lösungen. Nahe dem Limes  $r \rightarrow r_{\text{osc}}$  ist die vorgestellte Näherung exakt und die Moden  $X$ ,  $Y$  und  $U$  wachsen mit  $\delta$  an. Diese oszillieren dann etwa mit der Hopf-Frequenz (siehe Kapitel 6). Die Korrekturen zur Hopf-Frequenz gehen mit  $\delta^2$ . Die nichtlinear getriebenen Moden  $V$  und  $Z$  oszillieren mit der doppelten Hopf-Frequenz um endliche Mittelwerte. Eine Travelling-Wave-Lösung existiert im 8-Moden-Modell nur am Instabilitätspunkt  $r = r_{\text{osc}}$ . Für eine nähere Untersuchung dieses Typs müßte ein Ansatz mit mehr Moden benutzt werden. Dies ist nicht mehr Aufgabe dieser Arbeit, sollte aber in der Zukunft untersucht werden. Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Modellsystem für die Instabilitäten eine stationäre Lösung, die SOC-Lösung, und eine oszillatorische Lösung, die SW-Lösung, besitzt. Es stellt sich heraus, daß die stationäre Lösung im betrachteten Bereich der Parameter stabil ist, wohingegen die SW-Lösung feigenbaumartig mit der Rayleigh-Zahl  $r$  zerfällt. Nachdem in diesem Abschnitt ein Modell mit Dufour-Effekt vorgestellt worden ist, sollen im folgenden verschiedene Modelle für die Kennzahl dieses Effektes, die Dufour-Zahl, untersucht werden.

## **Teil III**

# **Die charakteristischen Kennzahlen des Dufour-Effektes**



# Kapitel 11

## Die Dufour-Zahl in binären Fluiden

In diesem Kapitel soll die Dufour-Zahl theoretisch aus anderen Kennzahlen, die in Experimenten gemessen werden können, hergeleitet werden. Das Kapitel ist folgendermaßen aufgebaut: In 11.1 werden drei unterschiedliche Modelle zur Herleitung der Dufour-Zahl  $Q$  vorgestellt. Als Einführung wird auf das bereits in [62] vorgestellte Modell eines Gemisches zweier idealer Gase eingegangen. Dieses wird dann auf zwei unterschiedliche Arten und Weisen auf zwei Modelle für van-der-Waals-Gas-Gemische erweitert. Alle drei Modelle werden mit der Hilfe von Formeln aus den angegebenen Lehrbüchern aufgestellt. Die Ergebnisse dieser Modelle zu diskutieren, ist das Ziel dieses Kapitels. Dies geschieht in 11.2, in dem die Ergebnisse der drei Modelle vorgestellt, diskutiert und miteinander und mit Ergebnissen von [16] verglichen werden.

In Abschnitt I wurde das Modell innerhalb der Näherung der irreversiblen Thermodynamik behandelt. In diesem Abschnitt wird mit Gleichungen aus der Gleichgewichtsthermodynamik gerechnet, um Aussagen über die Dufour-Zahl  $Q$  und die Separationskonstante  $\psi$  aus möglichst einfachen Modellen ableiten zu können.

### 11.1 Drei theoretische Modelle für die Dufour-Zahl

Drei Modelle für die Dufour-Zahl von binären Mischungen werden im folgenden vorgestellt.

#### 11.1.1 Das Modell für ein binäres ideales Gasgemisch

Die Dufour-Zahl für ein Gemisch aus zwei idealen Gasen wurde bereits von Hort et al. in [62] vorgestellt. Die Rechnung soll an dieser Stelle aus Gründen der Übersichtlichkeit kurz wiederholt werden. Um theoretische Werte für die Dufour-Zahl  $Q$  (Gleichung (11.9)) zu erhalten, müssen zunächst die Parameter, aus denen

sie sich zusammensetzt, diskutiert werden. Eine binäre Mischung besteht aus zwei Fluiden. Die Definitionen von Parametern wie der Dichte  $\rho$  sind infolgedessen auf den Fall zweier Komponenten zu erweitern. Damit ergeben sich die Massendichten der einzelnen Komponenten sowie die totale Massendichte zu:

$$\begin{aligned}\rho_1 &= C\rho, \\ \rho_2 &= (1-C)\rho, \\ \rho &= \rho_1 + \rho_2, \\ n_1 &= \frac{\rho_1}{m_1}, \\ n_2 &= \frac{\rho_2}{m_2}.\end{aligned}\tag{11.1}$$

Dabei stehen die  $n_i$  für die Teilchendichten und die  $m_i$  für die Massen der beiden Komponenten.  $C$  ist die Konzentration der ersten Komponente, die im Fluid vorliegt. Damit ergibt sich die totale Teilchendichte zu:

$$n = n_1 + n_2 = \rho \left( \frac{C}{m_1} + \frac{1-C}{m_2} \right).\tag{11.2}$$

In diesem Abschnitt soll der Fall einer Mischung zweier idealer Gase untersucht werden. Die Dichte für diesen Fall errechnet sich mit Hilfe der idealen Gasgleichung [20] zu:

$$\rho = \frac{p}{k_B T} \frac{m_1 m_2}{(1-C)m_1 + C m_2},\tag{11.3}$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $p$  der Druck und  $T$  die Temperatur ist. Hiermit kann der solutale Expansionskoeffizient für die ideale Gasmischung bestimmt werden, der so definiert ist:

$$\begin{aligned}\beta_{\text{id}} &= -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{T,p} \\ &= \frac{m_2 - m_1}{(1-C)m_1 + C m_2}.\end{aligned}\tag{11.4}$$

Das chemische Potential eines binären Gemisches besteht aus den chemischen Potentialen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  der einzelnen Komponenten [21, 83]:

$$\mu = \frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_2}{m_2}.\tag{11.5}$$

Für die Komponenten erhält man [21, 83]:

$$\mu_i = f_i(p, T) + k_B T \ln \left( \frac{n_i}{n_1 + n_2} \right) \quad (11.6)$$

mit  $i = 1, 2$ . Die  $f_i$  sind unabhängig von der Konzentration. Damit kann man die Abhängigkeit des totalen chemischen Potentials von der Konzentration bestimmen:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_{T,p,\text{id}} = \frac{k_B T}{(1-C)m_1 + Cm_2} \left( \frac{1}{C} + \frac{1}{1-C} \right). \quad (11.7)$$

Um die weiteren Erläuterungen und Ergebnisse überschaubarer zu gestalten, wird die folgende Abkürzung eingeführt:

$$\Gamma_A = \left( \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_A. \quad (11.8)$$

Die Dufour-Zahl läßt sich auf die folgende Art und Weise aus den zuvor berechneten Größen zusammensetzen [10]:

$$Q_{\text{id}} = \frac{T_0 \alpha^2}{c_p \beta_{\text{id}}^2} \Gamma_{T,p,\text{id}}, \quad (11.9)$$

wobei  $T_0$  die Temperatur des oberen Randes der Fluidschicht ist (siehe dazu Kapitel 5) und  $\alpha$  der ideale thermische Ausdehnungskoeffizient. Der solutale Expansionskoeffizient wird wie zuvor durch  $\beta$  repräsentiert,  $c_p$  ist die spezifische Wärme bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanter Konzentration und  $\Gamma_{T,p}$  stellt die Abhängigkeit des totalen chemischen Potentials bei fester Temperatur und festem Druck dar. Für die spezifische Wärme eines binären Gasgemisches wird die folgende Näherung verwendet:

$$c_p = Cc_{p,1} + (1-C)c_{p,2}, \quad (11.10)$$

wobei  $c_{p,1}$  die spezifische Wärme der Komponente 1 und  $c_{p,2}$  die spezifische Wärme der zweiten Komponente ist.

### 11.1.2 Zwei Modelle für ein binäres Van-der-Waals-Gasgemisch

Im folgenden werden zunächst die Abweichungen durch die van-der-Waals-Konstanten gegenüber dem idealen Gemisch untersucht (siehe auch [16]). Die van-der-Waals-Gas-Gleichung führt das Covolumen  $b$  der Atome und den internen Druck  $a$  als Näherung für ein reales Gasgemisch ein [20]:

$$\left( p + \frac{aN}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T, \quad (11.11)$$

wobei  $p$  der Druck,  $V$  das Volumen,  $T$  die Temperatur,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $N$  die Anzahl der Teilchen für ein einkomponentiges Gas darstellt. Die van-der-Waals-Gas-Koeffizienten werden durch  $a$  und  $b$  repräsentiert. Um eine Gleichung für die Dichte eines binären Gemisches zweier realer Gase aufzustellen, muß eine Virialentwicklung durchgeführt werden. Im folgenden sollen zwei unterschiedliche Ansätze zur Lösung dieses Problems vorgestellt werden, wie sie in der Literatur diskutiert werden.

### Das erste Modell für ein Gemisch realer Gase

Zunächst wird eine Formel für das chemische Potential eines van-der-Waals-Gases vorgestellt, die [20] entnommen ist:

$$\mu = \mu_{\text{id1}} + k_B T \ln \left( \frac{V}{V - Nb} \right) + \frac{k_B T b N}{V - Nb} - 2 \frac{aN}{V}, \quad (11.12)$$

wobei  $\mu_{\text{id1}}$  das ideale chemische Potential für eine Komponente ist. Nun wird der folgende Ansatz für das chemische Potential einer binären Mischung realer Gase mit den bereits bekannten Formeln für  $\mu_{\text{id}}$  (Gleichungen (11.6) und (11.7)) gemacht:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_{\text{id}} + \frac{1}{m_1} \left( k_B T \ln \left( \frac{1}{1 - n_1 b_1} \right) + \frac{k_B T b_1 n_1}{1 - n_1 b_1} - 2 a_1 n_1 \right) \\ &\quad - \frac{1}{m_2} \left( k_B T \ln \left( \frac{1}{1 - n_2 b_2} \right) + \frac{k_B T b_2 n_2}{1 - n_2 b_2} - 2 a_2 n_2 \right). \end{aligned} \quad (11.13)$$

Man nimmt somit die bekannte Gleichung für eine Mischung idealer Gase und ergänzt Terme aus dem van-der-Waals-Ansatz. Das neue chemische Potential kann nun nach der Konzentration differenziert werden. Dann erhält man zusätzliche Beiträge für  $\Gamma_{T,p,1}$ , die aus dem van-der-Waals-Ansatz stammen:

$$\Gamma_{T,p,1} = \Gamma_{T,p,\text{id}} + Z_1, \quad (11.14)$$

wobei  $Z_1$  folgendermaßen definiert ist:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{m_1} \left( \frac{2k_B T \rho_1 b_1}{m_1 - \rho_1 C b_1} + \frac{k_B T b_1^2 \rho_1^2 C}{m_1^2 (1 - \rho_1 C \frac{b_1}{m_1})^2} - \frac{2a_1 \rho_1}{m_1} \right) \\ &\quad + \frac{1}{m_2} \left( \frac{2k_B T \rho_2 b_2}{m_2 - \rho_2 (1 - C) b_2} \right) \\ &\quad + \frac{1}{m_2} \left( \frac{k_B T b_2^2 \rho_2^2 (1 - C)}{m_2^2 (1 - \rho_2 (1 - C) \frac{b_2}{m_2})^2} - \frac{2a_2 \rho_2}{m_2} \right). \end{aligned} \quad (11.15)$$

Es ist wichtig, auch die Formel für die Dichte (siehe 11.9) zu ändern, da hier ebenfalls der van-der-Waals-Ansatz Veränderungen hervorruft (siehe auch [16, 20]). Man erhält dann (Verallgemeinerung von (11.3)):

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2}{C \rho_2 + (1-C) \rho_1}, \quad (11.16)$$

wobei

$$\rho_1 = \frac{p m_1}{k_B T + B_{11} p}, \quad (11.17)$$

$$\rho_2 = \frac{p m_2}{k_B T + B_{22} p}. \quad (11.18)$$

Die Abkürzungen  $B_{11}$  und  $B_{22}$  sind so definiert:

$$\begin{aligned} B_{11} &= b_1 - \frac{a_1}{k_B T}, \\ B_{22} &= b_2 - \frac{a_2}{k_B T}. \end{aligned} \quad (11.19)$$

Für den solutalen Ausdehnungskoeffizient realer binärer Mischungen erhält man:

$$\beta_{\text{real}} = \frac{\frac{p m_2}{\gamma_2} - \frac{p m_1}{\gamma_1}}{\frac{C p m_2}{\gamma_2} + \frac{(1-C) p m_1}{\gamma_1}}, \quad (11.20)$$

wobei zwei Abkürzungen eingeführt werden:

$$\gamma_1 = k_B T + \left(b_1 - \frac{a_1}{k_B T}\right) p, \quad (11.21)$$

$$\gamma_2 = k_B T + \left(b_2 - \frac{a_2}{k_B T}\right) p. \quad (11.22)$$

Damit ergibt sich als Dufour-Zahl für das Realgasmodell 1:

$$Q_1 = \frac{T_0 \alpha^2}{c_p \beta_{\text{real}}^2} \Gamma_{T,p,1}. \quad (11.23)$$

Zur Vereinfachung wird für die beiden Realgasmodelle angenommen, daß der thermale Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  dem des idealen Gases entspricht.

### Das zweite Modell für ein Gemisch realer Gase

Ein weiterer Ansatz für die Mischung zweier realer Gase läßt sich in [93] finden:

$$\mu_i = f_i(p, T) + k_B T \ln \left( \frac{n_i}{n_1 + n_2} \right) + \ln(\phi_i) \quad (11.24)$$

mit  $i = 1, 2$ . Die  $f_i$  sind weiterhin unabhängig von der Konzentration. Die folgenden Definitionen werden benötigt:

$$\begin{aligned}\ln(\phi_1) &= \frac{P}{RT} (B_{11} + (1 - C^2)\Delta B), \\ \ln(\phi_2) &= \frac{P}{RT} (B_{22} + C^2\Delta B), \\ \Delta B &= 2B_{12} - B_{11} - B_{22}\end{aligned}\quad (11.25)$$

mit

$$\begin{aligned}B &= CB_{11} + 2C(1 - C)B_{12} + (1 - C)^2B_{22}, \\ B_{12} &= \frac{1}{2}(B_{11} + B_{22}).\end{aligned}\quad (11.26)$$

Nur der Kreuzungsvirialkoeffizient  $B_{12}$  ist hierbei ein Term, der durch die Mischung der beiden Fluide entsteht. Er muß entweder durch ein Experiment determiniert oder aber approximiert werden, wie dies durch die obige Gleichung geschieht. Diese Näherung ist hinreichend für Drücke bis zu 2 Megapascal [93]. Die Abhängigkeit des totalen chemischen Potentials von der Konzentration ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}\Gamma_{T,p,2} &= \frac{k_B T}{(1 - C)m_1 + Cm_2} \left( \frac{1}{C} + \frac{1}{1 - C} \right) \\ &+ \frac{1}{m_1} \left( \frac{\partial(\ln \phi_1)}{\partial C} \right)_{T,p} - \frac{1}{m_2} \left( \frac{\partial(\ln \phi_2)}{\partial C} \right)_{T,p}.\end{aligned}\quad (11.27)$$

Man erhält:

$$\begin{aligned}\left( \frac{\partial(\ln \phi_1)}{\partial C} \right)_{T,p} &= \frac{-2(1 - C)\Delta B p}{RT}, \\ \left( \frac{\partial(\ln \phi_2)}{\partial C} \right)_{T,p} &= \frac{2C\Delta B p}{RT}.\end{aligned}\quad (11.28)$$

Damit ergibt sich die folgende Änderung zur Gleichung der Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration einer idealen binären Gasmischung:

$$Z_2 = -\frac{1}{m_1} \left( 2(1 - C) \frac{\Delta B p}{RT} \right) - \frac{1}{m_2} \left( \frac{2\Delta B C p}{RT} \right).\quad (11.29)$$

Die Dufour-Zahl für dieses Modell ist damit:

$$Q_2 = \frac{T_0 \alpha^2}{c_p \beta_{\text{real}}^2} \Gamma_{T,p,2}.\quad (11.30)$$

### 11.1.3 Formel für das Minimum von $\Gamma_{T,p,id}$

Es existiert eine analytische Lösung für das Problem, das Minimum von  $\Gamma_{T,p,id}$  zu finden:

$$k_B T \left[ \frac{\frac{1}{(1-C)^2} - \frac{1}{C^2}}{(1-C)m_1 + Cm_2} - \frac{(\frac{1}{C} + \frac{1}{1-C})(m_2 - m_1)}{((1-C)m_1 + Cm_2)^2} \right] = 0. \quad (11.31)$$

Daraus ergibt sich:

$$C = -\frac{1}{3} \frac{m_2 - 2m_1 + \sqrt{m_1^2 - m_1m_2 + m_2^2}}{m_1 - m_2}. \quad (11.32)$$

Dies ist der exakte Wert für die Konzentration im Minimum von  $\Gamma_{T,p,id}$ . Aus diesem ergibt sich entsprechend auch der Funktionswert von  $\Gamma_{T,p,id}$ .

Die drei Modelle beschreiben den unterschiedlichen Einfluß des Covolumens  $b$  und des Binnendruckes  $a$  auf die Dufour-Zahl  $Q$ , genauer gesagt, auf  $\Gamma$  bzw. das chemische Potential des Gemisches und auf die Dichte  $\rho$  des Gemisches. Beide van-der-Waals-Koeffizienten sind im Falle des idealen Gases null. Die beiden Realgasfälle unterscheiden sich deutlich in der Stärke des Einflusses dieser Konstanten auf das chemische Potential: Modell 1 ergibt einen sehr starken Einfluß für alle Gase, wohingegen Modell 2 nur im Falle sehr großer Covolumina auf das chemische Potential größeren Einfluß hat (siehe unten). In Kapitel 12 werden zwei weitere Realgasmodelle diskutiert. Bei diesen wird allerdings angenommen, daß der Einfluß der van-der-Waals-Konstanten auf die Dichte vernachlässigbar ist und daß deswegen mit der idealen Dichte auch bei den realen Gasen gerechnet werden kann.

Nach dieser Zusammenfassung der Theorie der drei zu betrachtenden Modelle folgen nun als Hauptaussage dieses Kapitels die Resultate aus diesen Ansätzen.

## 11.2 Resultate

Die weiter hinten gezeigten Werte von  $Q$  werden unter Bedingungen erreicht, die in Tabelle 11.1 gezeigt werden. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, daß für alle Modelle der thermale Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  des idealen Falles gilt.

### 11.2.1 Die spezifische Wärme $c_p$

Die spezifische Wärme  $c_p$  zeigt entweder einen Abfall oder einen Anstieg, was auf den Werten für  $c_{p,1}$  und  $c_{p,2}$  beruht. Es wird zur Vereinfachung der Betrachtungen eine einfache lineare Form für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme (11.10) verwendet. Normalerweise steigt nun in dieser Approximation  $c_p$  an, da

$N$	Name	$a$	$b$	$m$	$c_p$
1	Wasserstoff	0.2444	0.02661	2.016	14.05
2	Helium	0.03412	0.02370	4.0026	5.20
3	Methan	2.253	0.04278	16.000	2.19
4	Ammoniak	4.170	0.03707	17.030	2.056
5	Neon	0.2107	0.01709	20.179	1.03
6	Acetylen	4.390	0.05136	26.040	1.616
7	Kohlenmonoxid	1.485	0.03985	28.010	1.038
8	Stickstoff	1.390	0.03913	28.014	1.038
9	Ethan	5.489	0.06380	30.000	1.75
10	Stickstoffmonoxid	1.340	0.02789	30.001	0.9941
11	Sauerstoff	1.360	0.03183	32.000	0.909
12	Argon	1.345	0.03219	39.948	0.52
13	Distickstoffmonoxid	3.782	0.04415	44.000	0.8504
14	Propan	8.664	0.08445	44.000	1.549
15	Kohlendioxid	3.59	0.04267	44.010	0.816
16	Stickstoffdioxid	5.284	0.04424	46.000	0.8374
17	Krypton	2.318	0.03978	55.847	0.25
18	n-Butan	14.47	0.1226	58.120	1.70
19	Carbonylsulfid	3.933	0.05817	60.070	0.6930
20	Chlor	6.493	0.05622	70.960	0.3573
21	Xenon	4.194	0.05105	131.290	0.16

Tabelle 11.1: Überblick über die verwendeten Gase, ihre Massen in g/Mol und van-der-Waals-Konstanten ( $a$  in (Liter<sup>2</sup> Atmosphäre)/Mol<sup>2</sup> und  $b$  in Liter/Mol) [94].  $c_p$  in Joule/(Gramm Kelvin) [95].

$c_{p,1}$  oft größer ist als  $c_{p,2}$ . Ausnahmen sind vor allem dann gegeben, wenn organische Gase (Acetylen, Propan, Ethan, n-Butan) die Komponente Y bilden. Alle diese Ausnahmen werden in Tabelle 11.2 gezeigt.

### 11.2.2 Die Differentiation von $\mu$ nach der Konzentration

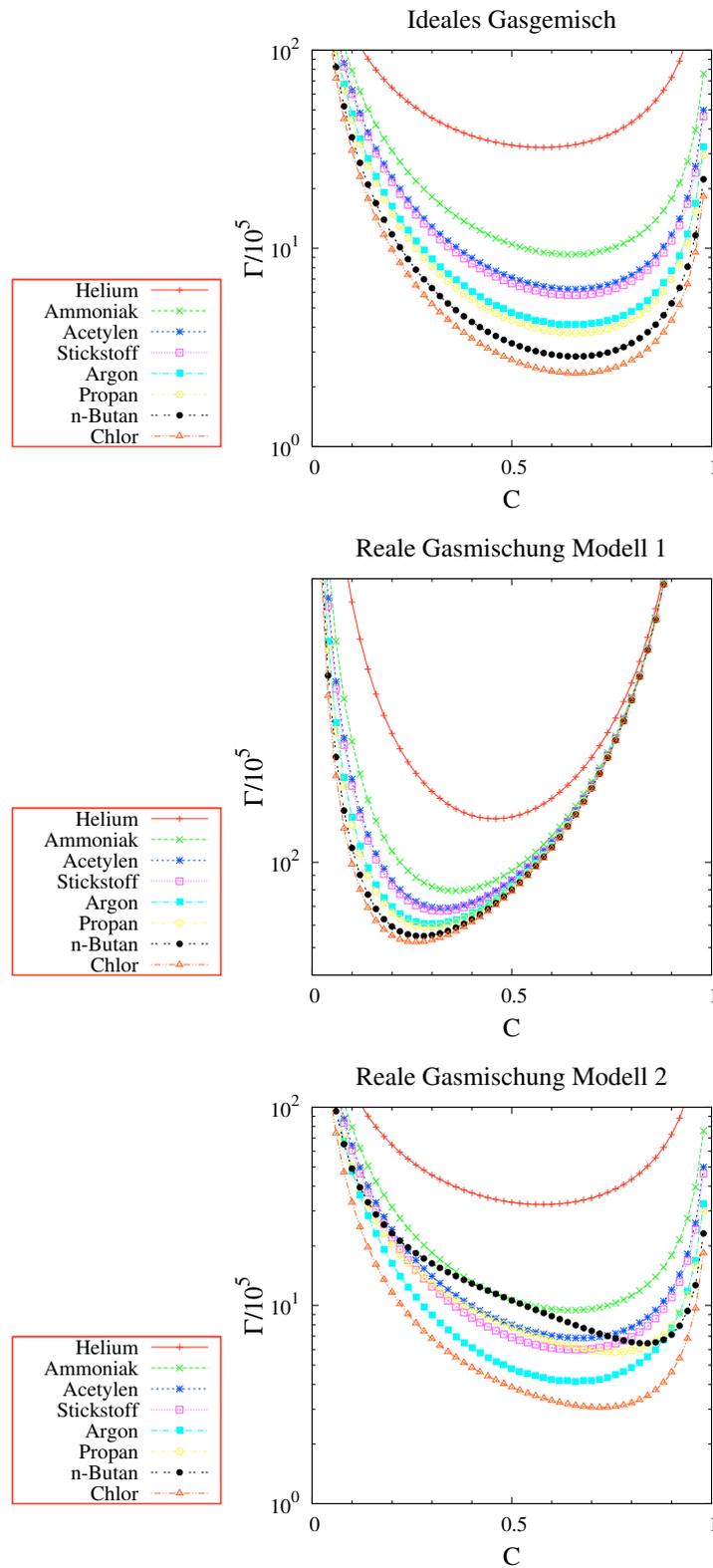
Alle drei Modelle zeigen bei der Differentiation des chemischen Potentials nach der Konzentration  $\Gamma_{T,p}$  ein qualitativ ähnliches Bild. Für  $C \rightarrow 0$  und  $C \rightarrow 1$  strebt der Kurvenverlauf gegen unendlich und im Bereich dazwischen existiert eine mehr oder weniger parabelförmige Form mit einem Minimum. Die Polstrukturen kann man mit der Hilfe von Gleichung (11.32) errechnen, die gegen unendlich für  $C = 0$  und  $C = 1$  strebt. Auch bei den beiden Realgasmodellen zeigt sich diese Struktur, da sie nur eine einfache additive Erweiterung des idealen Modells sind. In allen drei Modellen zeigt  $\Gamma_{T,p}$  eine große Abhängigkeit von den Massen  $m_1$  und  $m_2$ . Der Kurvenverlauf für kleine und große Konzentrationen wird von ihnen dominiert, wobei gilt:  $m_1$  dominiert den Bereich nahe  $C = 1$  und  $m_2$  das Spektrum kleiner Konzentrationen. Für den idealen Fall – z. B. die Mischungen des Typs X-Y mit Wasserstoff

X	Y	X	Y
Neon	Acetylen	Sauerstoff	Propan
Neon	Kohlenmonoxid	Sauerstoff	n-Butan
Neon	Stickstoff	Argon	Distickstoffmonoxid
Neon	Ethan	Argon	Propan
Neon	Propan	Argon	Kohlendioxid
Neon	n-Butan	Argon	Stickstoffdioxid
Acetylen	Ethan	Argon	n-Butan
Acetylen	n-Butan	Argon	Carbonoxysulfid
Kohlenmonoxid	Ethan	Distickstoffmonoxid	Propan
Kohlenmonoxid	Propan	Distickstoffmonoxid	n-Butan
Kohlenmonoxid	n-Butan	Propan	n-Butan
Stickstoff	Ethan	Kohlendioxid	Stickstoffdioxid
Stickstoff	Propan	Kohlendioxid	n-Butan
Stickstoff	n-Butan	Stickstoffdioxid	n-Butan
Stickstoffmonoxid	Propan	Krypton	n-Butan
Stickstoffmonoxid	n-Butan	Krypton	Carbonsulfid
		Krypton	Chlor

Tabelle 11.2: Mischungen mit  $c_{p,2} > c_{p,1}$ .

als X und all den anderen Gasen als Komponente Y (Abbildung 11.1) – wird das Minimum von  $\Gamma_{T,p}$  kleiner mit größerem  $N_2$  und  $m_2$ . Es wird zu größeren Konzentrationswerten hin verschoben und der Kurvenverlauf wird asymmetrischer. Für größere  $m_1$  und  $N_1$  werden die Minima zu niedrigeren  $C$ -Werten hin verschoben. Für die Realgasmodelle findet sich ein anderes Verhalten von  $\Gamma_{T,p}$ . Zunächst soll das Modell 1 untersucht werden. Betrachtet man die Mischungen X-Y mit Wasserstoff als X und den anderen Gasen als Y (siehe Abbildung 11.1), erkennt man, daß für größere  $N_2$  das Minimum zu niedrigeren Konzentrationen hin verschoben wird und die Kurvenform immer asymmetrischer wird. Dies gilt auch für die anderen Gasmischungen, wobei die Ausprägung dieser Merkmale durchaus unterschiedlich sein kann. Im Modell 2 (siehe Abbildung 11.1) ergibt sich ein völlig anderes Verhalten als bei Modell 1.  $\Gamma_{T,p,2}$  sieht bis auf wenige Ausnahmen wie im idealen Fall aus. Existiert aber eine sehr große Differenz im quantitativen Wert des Covolumens (z. B. ist  $b$  von Wasserstoff sehr klein), dann zeigen die Werte für  $\Gamma_{T,p}$  eine deutliche Abweichung vom Idealfall, und die Kurvenform ist ebenso geändert. Insbesondere die organischen Gase wie Propan und Butan sind hierfür aufgrund ihres großen Covolumens für große Werte von  $\Gamma_{T,p}$  geeignet.

Für die Abweichungen der Realgasfälle gegenüber dem Fall des idealen Gases gibt es verschiedene Gründe. Bei den Realgasmischungen treten nicht nur mehr Terme auf als im idealen Modell, es gibt zwei neue Parameter – den Binnendruck  $a$  und das Covolumen  $b$ . Der Einfluß dieser beiden Parameter soll nun untersucht werden. Im Realgasmodell 1 existiert für  $\Gamma_{T,p,1}$  eine Grenzkurve für große  $b_2$  (wobei die

Abbildung 11.1:  $\Gamma_{T,p}$ , der Mischungen Wasserstoff-Y für die drei Modelle.

Werte der anderen Parameter konstant gehalten werden sollen). Das bedeutet, daß für  $b_2 \rightarrow \infty$  der Term  $\Gamma_{T,p,1}$  diese Kurve erreicht, sie aber nicht überschreiten kann. Dies wird durch einen Blick auf Abbildung 11.2 bestätigt, in der  $m_1, m_2, a_1, a_2$  und  $b_1$  konstant bleiben und nur  $b_2$  variiert wird. Betrachtet man die Gleichungen (11.14) und (11.15) unter den gleichen Bedingungen, findet man auch den Grund dafür. Für  $b_2 \rightarrow \infty$  bleiben nur die Idealgasterme und eine Konstante übrig, weil alle anderen Terme  $b_2$  im Nenner und Zähler in gleicher Ordnung auftreten und die anderen Terme keine weiteren Effekte haben, da sie konstant sind. Für  $b_1$  ergibt sich die gleiche Abhängigkeit, da die Formel symmetrisch für beide Covolumina ist. Eine nur geringe Abhängigkeit existiert für die beiden Realgasmodelle von den Binnendrüken  $a_2$  und  $a_1$ . Dies ist damit zu erklären, daß sie quantitativ um einen Faktor von  $10^3$  kleiner sind als die Covolumina. Im Grenzfall der idealen Gasmischung ( $a_1, a_2, b_1, b_2$  gegen null) gehen beide Realgasmodelle in die ideale Kurve über (siehe 11.14).

Man kann einige generelle Aussagen über die Kurvenform von  $\Gamma_{T,p}$  für alle Mischungen machen. Zunächst ist zu konstatieren, daß nicht alle Mischungen eine solch extreme Asymmetrie für das reale Gasmodell 1 zeigen wie Wasserstoff-Y (siehe Abbildungen 11.11 und 11.12). Auch  $\Gamma_{T,p,1}$  ist sehr verschieden zum Idealfall in allen Regionen des C-Spektrums mit der Ausnahme, daß die Covolumina klein sind. Die größten Differenzen gibt es an den beiden Enden des C-Spektrums, in der Mitte ist sie kleiner.  $\Gamma_{T,p,2}$  unterscheidet sich in der Mitte des C-Spektrums von  $\Gamma_{T,p,id}$  insbesondere dann, wenn das Covolumen eines der Gase besonders groß ist und das Covolumen des anderen Gases sehr klein ist. Für  $C \rightarrow 0$  und  $C \rightarrow 1$  liegt die Kurve in etwa auf jener des idealen Falles. Wenn man auf die Minima von  $\Gamma_{T,p}$  (Abbildung 11.4(a)) schaut und sie gegen  $m_1/m_2$  aufträgt, kann man sehen, daß alle Werte der Minima etwa auf einer Geraden liegen. Dies ist auch für die anderen Modelle zutreffend, wie man in der Abbildung 11.4 sehen kann.

Das Minimum für den idealen Fall von  $\Gamma_{T,p}$  liegt zwischen 0.5 und 0.65 (Abbildung 11.5). Für das Modell 1 realer Gasmischungen sind die Minima zu kleineren C-Werten verschoben (zwischen 0.2 und 0.5). Dies wird durch die van-der-Waals-Gas-Parameter (insbesondere  $b$ ) verursacht. Für das Modell 2 werden dagegen die Minima zu höheren Konzentrationen verschoben, wenn das Covolumen  $b$  sehr groß ist. Ansonsten liegen die Minima in etwa bei den Werten des idealen Falles. Für die Fälle, in denen es ein besonders großes Covolumen (wobei das andere klein ist) gibt, kann man eine Art Peakstruktur in Abbildung 11.4 sehen. Für größere  $N_1$  sind diese Ausschläge nicht so groß wie für Wasserstoff und Helium. Das unterschiedliche Verhalten der Minima ist für das Experiment eine gute Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Modell 1 und Modell 2 der realen Gasmischungen. Insbesondere die Peakstruktur des zweiten Modells bei organischen Gasmischungen ist signifikant.

In Abbildung 11.7 werden für Wasserstoff, Helium, Methan, Ammoniak und Neon die Differenzen der Minima der Mischungen für den idealen Fall und die beiden Realgasfälle aufgetragen. Diese werden für die Differenzen  $\Delta\Gamma$  von Realgasmodell 1 und 2 mit Hilfe der Minima des idealen Falles normiert, für die Differenz

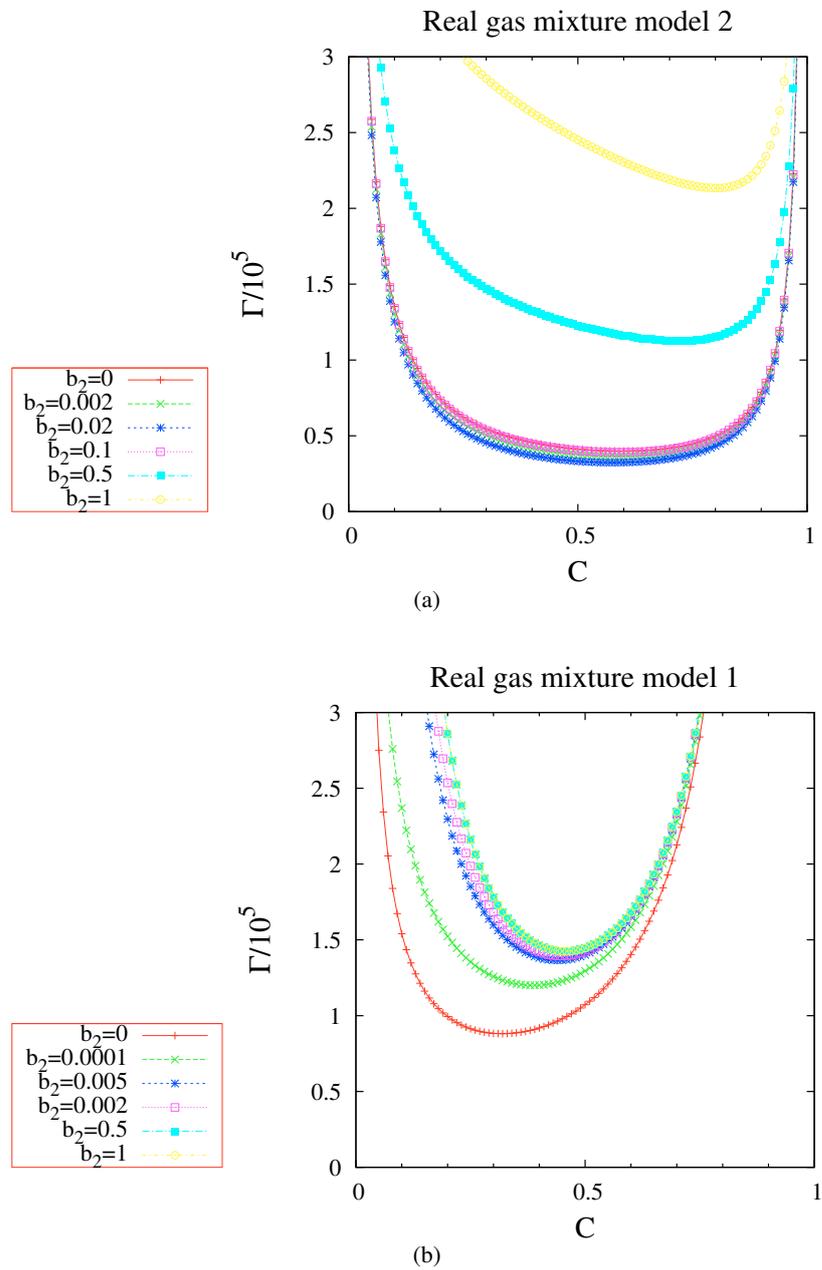


Abbildung 11.2:  $\Gamma_{T,p}$ ; Variation von  $b_2$ . Alle anderen Parameter bleiben dabei konstant.

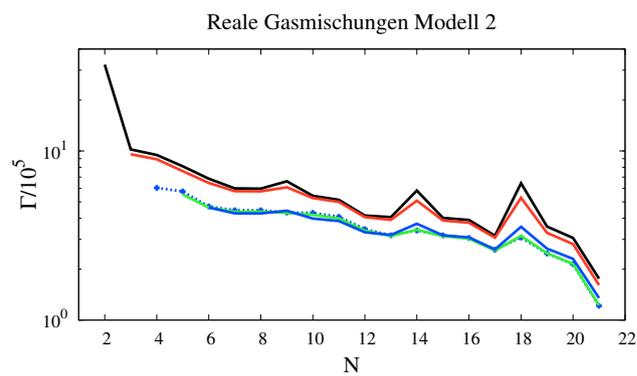
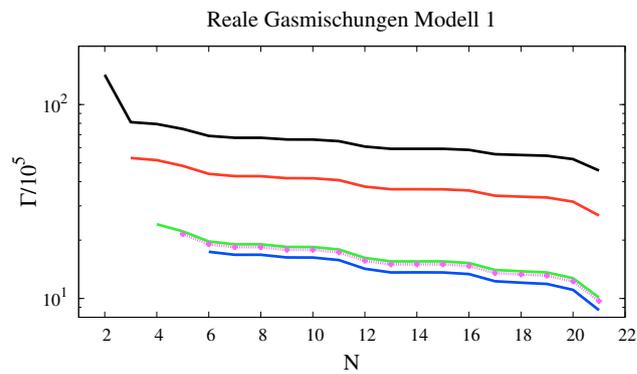
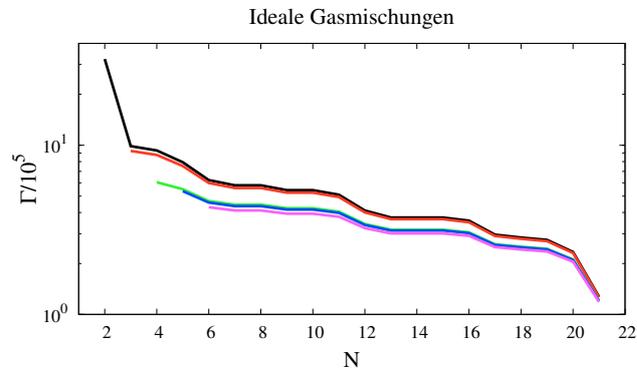
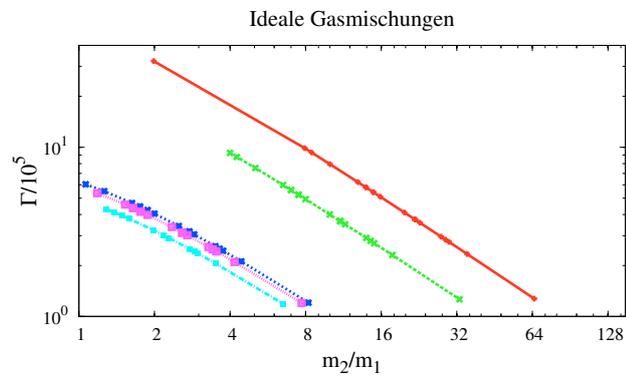
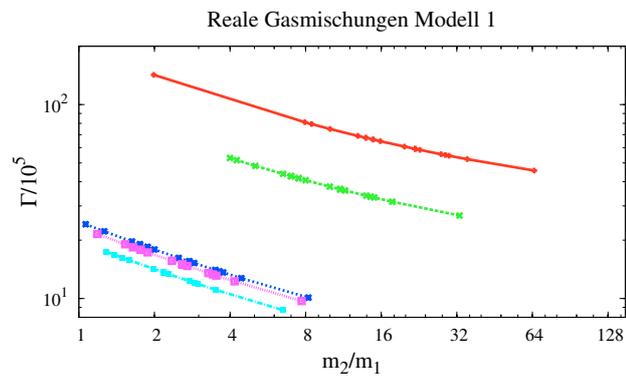


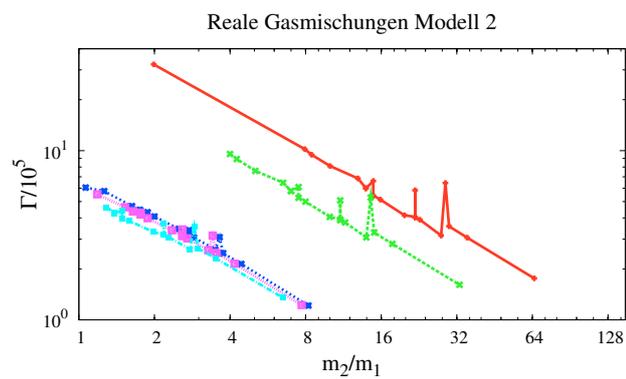
Abbildung 11.3:  $\Gamma_{T,p}$ -Minima-Werte von Wasserstoff, Helium, Methan, Ammoniak und Neon für ideale und reale Gasmischungen. Schwarz: Wasserstoff; Rot: Helium; Grün: Methan; Blau: Ammoniak; Magenta: Neon.



(a)

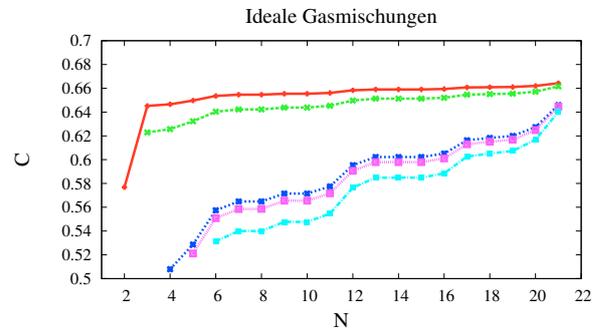


(b)

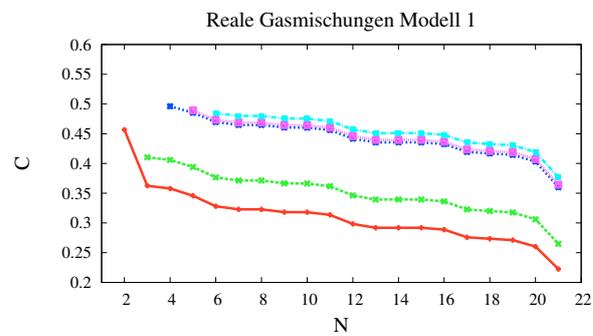


(c)

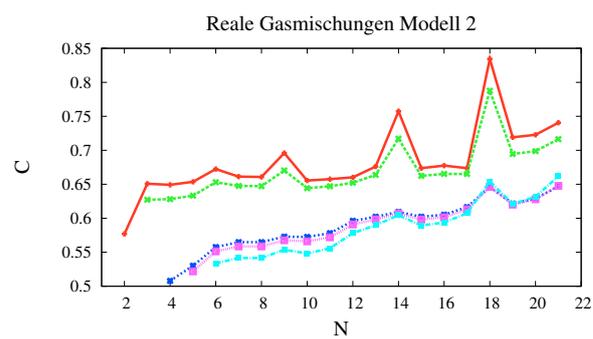
Abbildung 11.4:  $\Gamma_{T,p}$ -Minimumwerte von Wasserstoff, Helium, Methan, Ammoniak und Neon. Die Minima von  $\Gamma_{T,p}$  für die drei Modelle sind aufgetragen. Rot: Wasserstoff; Grün: Helium; Blau: Methan; Magenta: Ammoniak; Hellblau: Neon.



(a)

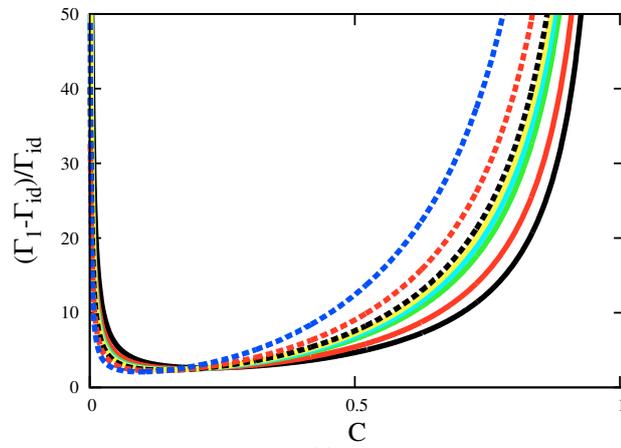


(b)

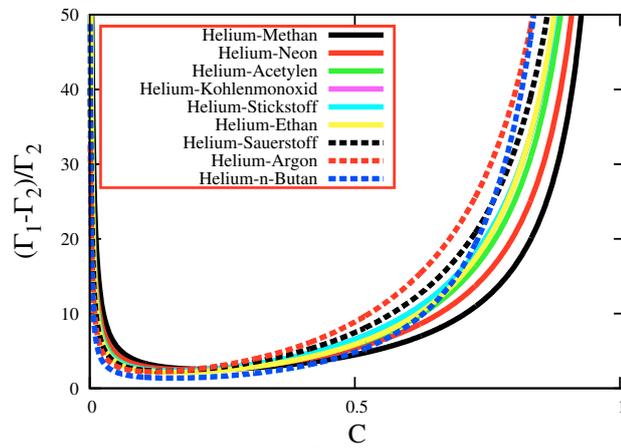


(c)

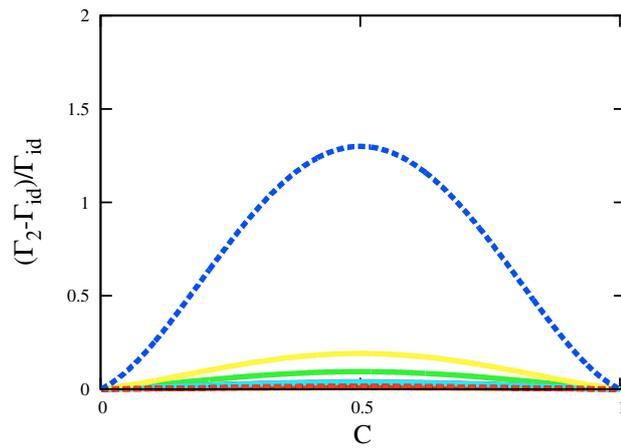
Abbildung 11.5: In dieser Abbildung werden die  $C$ -Werte der Minima von  $\Gamma_{T,p}$  für verschiedene Mischungen idealer und realer Gase gezeigt. Rot: Wasserstoff; Grün: Helium; Blau: Methan; Magenta: Ammoniak; Hellblau: Neon.



(a)

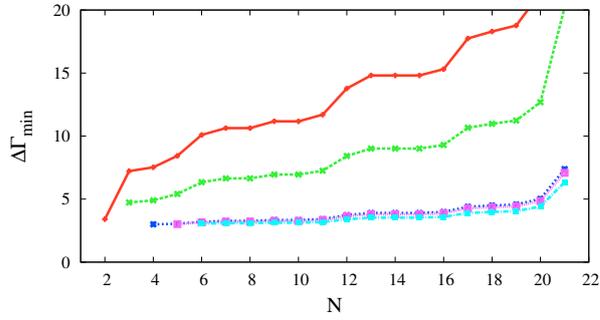


(b)

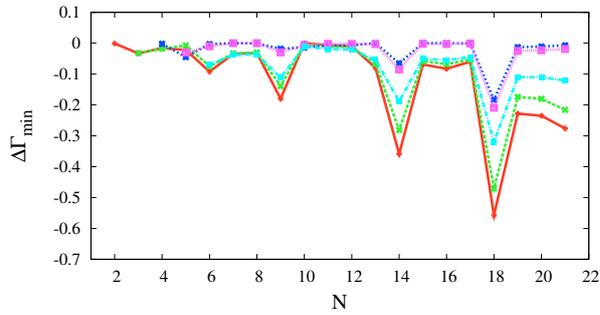


(c)

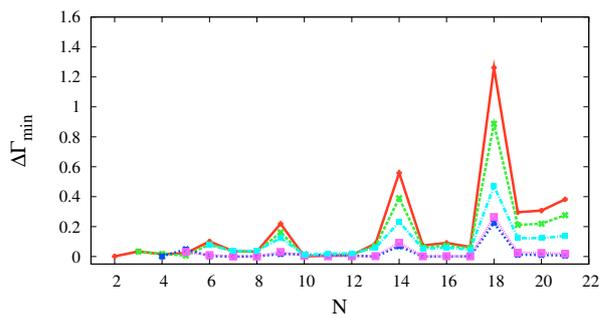
Abbildung 11.6:  $\Gamma_{T,p}$ -Kurven von Mischungen von Helium mit weiteren Substanzen. Änderungen zwischen den Modellen normiert auf den idealen Fall bzw. das Modell Realgasgemisch 2.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 11.7: Von oben nach unten:  $\frac{\Gamma_{\min,1}-\Gamma_{\min,id}}{\Gamma_{\min,id}}$ ,  $\frac{\Gamma_{\min,1}-\Gamma_{\min,2}}{\Gamma_{\min,2}}$ ,  $\frac{\Gamma_{\min,2}-\Gamma_{\min,id}}{\Gamma_{\min,id}}$  für verschiedene Gasmischungen. Rot: Wasserstoff; Grün: Helium; Blau: Methan; Magenta: Ammoniak; Hellblau: Neon.

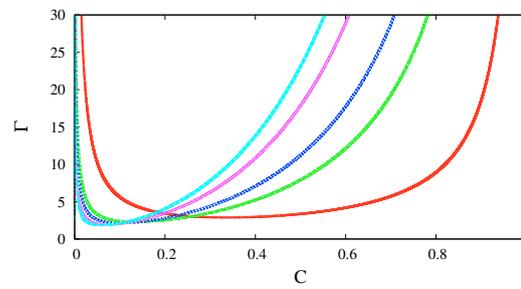
der Minima der beiden Realgasmodelle wird mit  $\Gamma_{\min,2}$  normiert. In der obersten Abbildung mit  $\frac{\Gamma_{\min,1}-\Gamma_{\min,\text{id}}}{\Gamma_{\min,\text{id}}}$  zeigt sich, daß die Differenz zwischen den beiden Minima mit  $N_1$  abnimmt, mit  $N_2$  dagegen zunimmt. Die Tatsache, daß ein Minimum im Realgasfall deutlich größer ist, ist aufgrund der Form von  $\Gamma_{\min,1}$  nicht erstaunlich (siehe dazu Formel (11.15)), da für dieses Modell ein stets positiver Zusatzterm gegenüber dem idealen Gemisch auftritt.

Die Abbildung 11.8 zeigt die Differenzen der Werte für  $\Gamma$  für mehrere Mischungen von Wasserstoff mit anderen Gasen in allen drei Modellen. Dabei kann man mehrere charakteristische Unterschiede erkennen. In der obersten Abbildung ist  $\frac{\Gamma_1-\Gamma_{\text{id}}}{\Gamma_{\text{id}}}$  zu sehen. Für größere  $N_2$  verschiebt sich das Minimum zu kleineren Werten von  $C$ , und die Kurve wird deutlich asymmetrischer. Dabei werden die Abweichungen für große und kleine  $C$  immer größer. Das mittlere Bild zeigt  $\frac{\Gamma_2-\Gamma_{\text{id}}}{\Gamma_{\text{id}}}$ . Die Abweichungen vom idealen Fall sind sehr klein und gehen für  $C$  gegen null bzw. gegen 1 gegen null. Etwa in der Mitte der Konzentrationswerte ergibt sich immer eine maximale Differenz (positiv) zwischen den beiden Modellen. Allerdings ist diese nur für Mischungen mit den organischen Gasen wie Acetylen, Propan und n-Butan deutlich zu erkennen. In der untersten Abbildung wird  $\frac{\Gamma_1-\Gamma_2}{\Gamma_2}$  gegen die Konzentration aufgetragen. Wie im ersten Fall ergibt sich wiederum eine umso größere Asymmetrie in der Kurve mit einer Verschiebung des Minimums zu kleineren Werten der Konzentration, je größer  $N_2$  ist. Ausnahmen bilden hier aber einmal mehr die Mischungen mit den organischen Gasen.

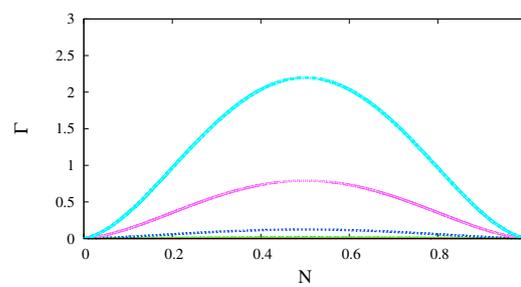
Abbildung 11.9 zeigt die Differenzen der Minima der drei Modelle von  $\Gamma$  bei der Konzentration für einige Mischungen. Für die Differenz von Realgasmodell 1 und dem idealen Gas ergeben sich zwei eindeutige Trends. Die Differenz ist für alle Mischungen positiv, d. h. die minimale Konzentration ist im Realgasfall 1 immer bei höheren Werten als im idealen Fall. Mit zunehmendem  $N_1$  wird die Differenz kleiner. Dagegen vergrößert sie sich mit zunehmendem  $N_2$ . Im Falle der Differenz von Realgasmodell 2 und dem idealen Gas ergibt sich für die meisten Mischungen eine Differenz nahe null. Größere negative Differenzen ergeben sich aber wieder einmal für Mischungen mit den organischen Gasen Propan, Butan etc. Hier zeigt sich eindeutig der Einfluß des Covolumens  $b$ . Die Differenzen sind alle negativ, d. h. die Minima von  $\Gamma$  des Realgasmodell 2 liegen gegenüber dem idealen Fall bei niedrigeren oder gleichen Konzentrationswerten. Im dritten Fall – Realgasmodell 1 minus Realgasmodell 2 – gibt es ebenfalls nur negative Differenzen in den Konzentrationswerten der Minima. Das bedeutet, daß die Minima im Falle des Realgasmodells 2 stets bei höheren Konzentrationswerten liegen als für das Modell 1. Für größere  $N_2$  nimmt diese Differenz im wesentlichen zu. Für größere  $N_1$  ergibt sich ein gegenläufiger Trend. Wieder fallen die Ausschläge in den Kurven für die organischen Gase auf.

### 11.2.3 Der solutale Ausdehnungskoeffizient

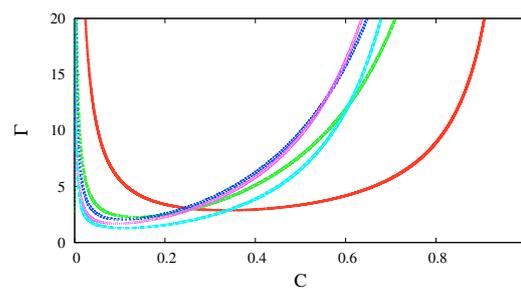
Es soll zunächst über den idealen solutalen Expansionskoeffizienten gesprochen werden. Bei  $C = 0$  ist der Wert von  $\beta_{\text{id}}$  größer als bei den anderen Konzentrationen.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 11.8: Von oben nach unten:  $\frac{\Gamma_1 - \Gamma_{id}}{\Gamma_{id}}$ ,  $\frac{\Gamma_2 - \Gamma_{id}}{\Gamma_{id}}$ ,  $\frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{\Gamma_2}$  für Mischungen von Wasserstoff mit verschiedenen Gasen. Rot: Helium; Grün: Ammoniak; Blau: Acetylen; Magenta: Propan; Hellblau: n-Butan.

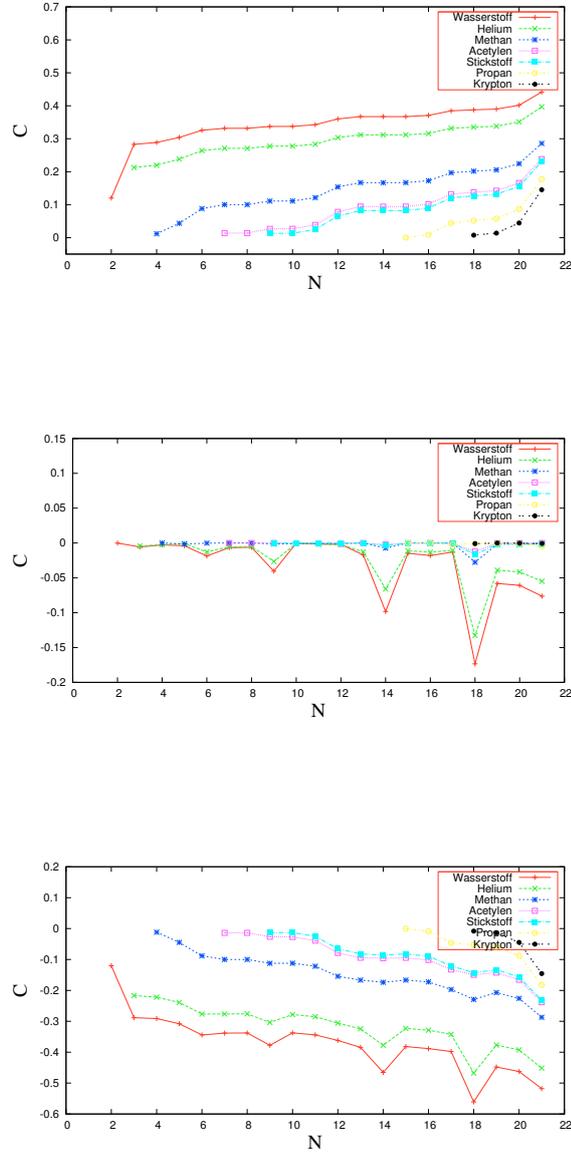


Abbildung 11.9: Differenzen der Konzentrationswerte von  $\Gamma_{\min}$  der drei Modelle für verschiedene Mischungen. Das oberste Bild zeigt die Differenz zwischen Realgasmodell 1 und dem idealen Gas. Darunter ist sie zwischen Realgasmodell 2 und Idealgasmodell aufgetragen. Als letztes wird die Differenz zwischen Realgasmodell 2 und idealem Gas gezeigt.

nen, aber immer noch endlich. Es schließt sich ein Abfall bis  $C = 1$  an (Abbildung 11.10(a)), der Expansionskoeffizient bleibt aber stets positiv. Für den idealen solutalen Expansionskoeffizienten existiert aber auch ein großes Problem, wenn die Massen  $m_1$  und  $m_2$  etwa gleich groß sind. Dann wird der Nenner entweder sehr klein oder kann sogar null werden, und die gesuchte Dufour-Zahl  $Q$  wird entsprechend sehr groß oder unendlich groß.

Im Falle von  $\beta_{\text{real}}$  sind drei unterschiedliche Lösungstypen zu beobachten. Der Expansionskoeffizient kann größer oder kleiner als  $\beta_{\text{id}}$  und immer noch positiv sein, er kann aber auch fast null sein. Im dritten Fall wird er negativ, wobei sein Absolutwert größer oder kleiner als der von  $\beta_{\text{id}}$  sein kann. Der solutale Expansionskoeffizient hängt bei Realgasmischungen nicht mehr nur von Massen  $m_1$  und  $m_2$  ab, sondern auch von den van-der-Waals-Konstanten  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  und  $b_2$ . Um die Abhängigkeit von  $\beta_{\text{real}}$  vom Covolumen zu untersuchen, werden zunächst  $a_1$ ,  $a_2$  und  $b_1$  null gesetzt, die Massen  $m_1$  und  $m_2$  konstant gehalten und nur  $b_2$  variiert. Aufgrund der Symmetrie der Gleichungen ergeben sich für  $b_2 \neq 0$  und  $b_1 = 0$  die gleichen Resultate. Wie in Abbildung 11.10(c) zu sehen, ergibt sich dann für  $b_2 = 0$  der ideale Fall des solutalen Expansionskoeffizienten. Für  $b_2$  größer null existieren negative Werte für  $\beta$ . Wenn  $b_2$  größer ist, so ist der Beitrag von  $\beta_{\text{real}}$  größer, aber – wie zuvor im idealen Falle – immer mit endlichen Werten – also auch bei  $C = 0$  und  $C = 1$ .

Wenn man sich die Abhängigkeit vom zweiten van-der-Waals-Koeffizienten ansieht, so existiert für den Expansionskoeffizienten nur eine kleine Abhängigkeit. Wie zuvor werden  $m_1$  und  $m_2$  konstant gesetzt,  $a_1$ ,  $b_1$  null, nun aber wird  $a_2$  variiert und  $b_2$  ist null. Dann existiert nur ein kleiner Anstieg mit den Werten von  $a_2$ . Es gibt für sehr viele Realgasmischungen solutale Expansionskoeffizienten, die nicht negativ sind, da bei ihnen die Einflüsse von  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  und  $b_2$  klein sind gegenüber der Abhängigkeit von  $\beta$  von  $m_1$  und  $m_2$ .

In Abbildung 11.10 kann man anhand des Beispiels der Mischungen Wasserstoff-Y sehen, daß  $\beta_{\text{id}}$  mit höherem  $N_2$  oder  $m_2$  größer wird. Außerdem ist zu sagen, daß bei  $C = 1$   $\beta_{\text{id}}$  kleiner wird mit größerem  $m_1$ . Es ist festzustellen, daß  $\beta_{\text{real}}$  beinahe unabhängig vom Binnendruck  $a$  ist, da seine Werte normalerweise nur von der Größenordnung 10 sind (siehe Tabelle 11.1). Dies ergibt sich aus der Größenordnung von  $a$  gegenüber dem Covolumen.

Es ist sehr wichtig zu erwähnen, daß es ein Definitionsproblem beim solutalen Expansionskoeffizienten gibt. In den vorgestellten Realgasmodellen ergeben sich für einige Gasmischungen negative Werte für den solutalen Expansionskoeffizienten  $\beta_{\text{sol}}$ . Dies ist auch ein Problem, wenn man in Lehrbücher schaut (z. B. [29]), wobei dort die Konzentrationsabhängigkeit von  $\beta_{\text{sol}}$  in anderer Weise definiert wird. Der solutale Expansionskoeffizient  $\beta_{\text{sol}}$  ist positiv, wenn die erste Komponente (also diejenige, deren Konzentration mit  $C$  in der Mischung zunimmt) die schwerere Komponente ist, und negativ im anderen Fall. Wenn man  $\beta_{\text{sol}}$  für den idealen Fall in der ersten Art und Weise definiert – wie in der hier vorgelegten Arbeit geschehen – ergibt sich ein Problem: die Abhängigkeit von  $\beta_{\text{real}}$  von den van-der-Waals-Koeffizienten  $a$  und  $b$ , deren Einfluß dazu führen kann, daß  $\beta_{\text{real}}$  sein Vorzeichen

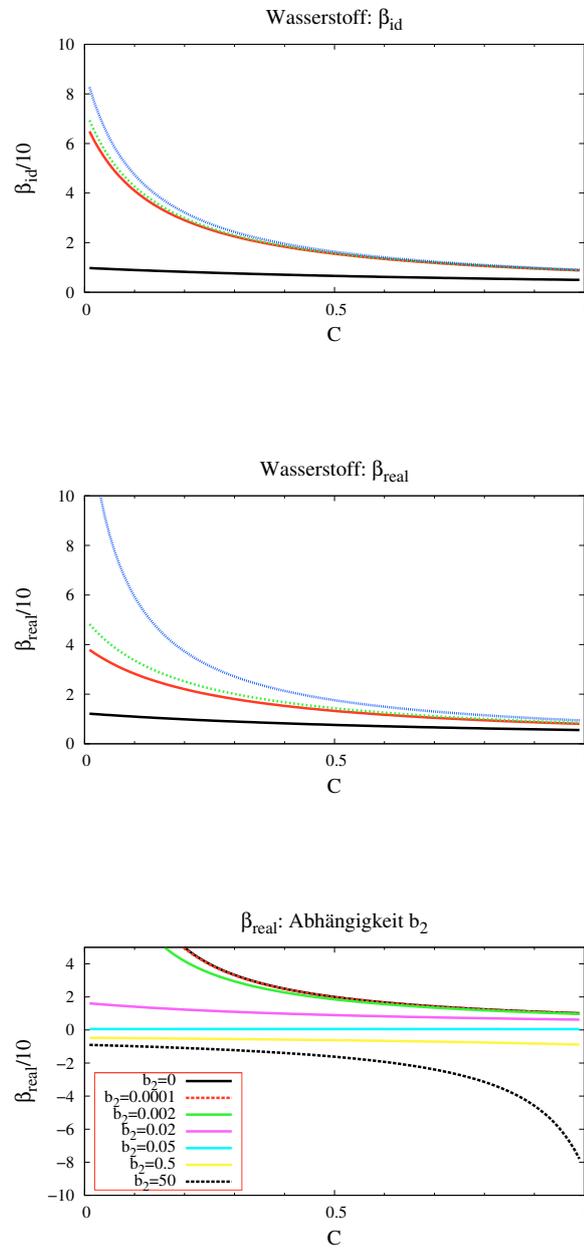


Abbildung 11.10: Der solutale Expansionskoeffizient: Oben sieht man, wie  $\beta_{id}$  mit höheren  $N_2$  bzw.  $m_2$  größer wird. Das mittlere Bild zeigt verschiedene Typen für  $\beta_{real}$  für ausgewählte Mischungen. Es sind dies: Helium (Schwarz), Methan (Rot), Ammoniak (Grün), Neon (Blau). Unten wiederum wird die Abhängigkeit von  $\beta_{real}$  von  $b_2$  gezeigt. Dabei werden die anderen Parameter konstant gehalten.

ändern kann. Dann ist die Dichte der Komponente 1 nicht mehr größer als die der Komponente 2 wie im idealen Fall. Da aber ein Vergleich mit dem idealen Fall geschehen soll, müssen die Konzentrationsabhängigkeiten von  $\beta_{\text{real}}$  (es existieren negative Werte für den solutalen Expansionskoeffizienten) invertiert werden und somit alle Konzentrationsachsen für alle Observablen. In all den Fällen, in denen  $\beta_{\text{real}}$  nicht negativ ist, besteht allerdings kein Definitionsproblem.

#### 11.2.4 Die Dufour-Zahl Q

Die Konzentrationsabhängigkeit der Dufour-Zahl Q ist ein Zusammenspiel der Konzentrationsabhängigkeiten der spezifischen Wärme  $c_p$ , des solutalen Expansionskoeffizienten  $\beta$  und der des chemischen Potentials  $\mu$ . Im folgenden wird der thermale Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  auf seinen idealen Wert festgesetzt, um die Untersuchung zu vereinfachen. Die Kurvengestalt von  $Q(C)$  wird durch  $\Gamma_{T,p}$  dominiert. Die Minima von Q sind gegenüber denen von  $\Gamma_{T,p}$  durch die Wirkung des solutalen Expansionskoeffizienten und die spezifische Wärme verschoben. Die Verringerung von  $\beta_{\text{id}}$  mit der Konzentration führt nicht nur zu höheren Konzentrationswerten der Minima der Dufour-Zahl, sondern auch zu einer Verbreiterung des Kurvenverlaufs. Dies ist noch besser für  $\beta_{\text{real}}$  zu sehen, wenn es, wie in den meisten Fällen, zu größeren Konzentrationen  $C$  hin kleiner wird. Hingegen steigen negative  $\beta_{\text{real}}$  mit höheren  $C$  an. Die spezifische Wärme  $c_p$  verursacht ebenfalls in den meisten Fällen ( $c_{p,1} > c_{p,2}$ ) eine Verbreiterung des Q-Kurvenverlaufs und eine Verschiebung des Minimums zu höheren  $C$ . Es gibt aber auch Fälle, in denen diese beiden Effekte (solutaler Expansionskoeffizient und spezifische Wärme) gegeneinander arbeiten und sich mehr oder weniger gegenseitig aufheben. Dann ist die Situation natürlich komplexer, und die Veränderung in der Lage des Minimums und die Form der Kurve von  $Q(C)$  sind quantitativ und qualitativ stark abhängig von den Werten der beiden Funktionen. Insgesamt ist zu sagen, daß Q im wesentlichen von  $\Gamma_{T,p}$  abhängt und der solutale Expansionskoeffizient und die spezifische Wärme normalerweise in erster Näherung nur Faktoren sind. Wenn aber der solutale Expansionskoeffizient sehr klein ist, dann werden die Werte für Q groß oder im Extremfall sogar unendlich aufgrund des solutalen Expansionskoeffizienten. Besonders die Funktion für  $\beta_{\text{id}}$  zeigt ein solches irreguläres Verhalten für  $m_1 = m_2$ . Deswegen muß man die Konsequenzen dieser Phänomene überprüfen und in diesen Fällen eine bessere Beschreibung finden. Für die Realgasmodelle mildert der Einfluß der Covolumina und der Binnendrucke  $a$  und  $b$  dieses irreguläre Verhalten ab, es existieren aber auch bei diesen Modellen Fälle, in denen der solutale Expansionskoeffizient sehr klein wird (z. B. Distickstoffoxid-Stickstoffdioxid und Sauerstoff-Kohlendioxid (siehe Tabelle 11.4)).

Es gibt auch Fälle, in denen  $\beta_{\text{real}}$  sehr klein ist und  $\beta_{\text{id}}$  demgegenüber sehr groß. Dann ist  $Q_{\text{min,id}}$  wesentlich kleiner als in den Realgasmodellen (siehe in Tabelle 11.4 z. B. Sauerstoff-Kohlendioxid). Die Werte für die Dufour-Zahl sind besonders dann unterschiedlich für die idealen und die realen Gasmischungen, wenn der reale Expansionskoeffizient sich von dem idealen Fall sehr unterscheidet. Dagegen

sind die  $\Gamma_{T,p}$  im idealen Fall und im Realgasmodell 2 normalerweise etwa gleich (abgesehen von besonders großen Covolumina  $b$ ). Die Dufour-Zahl kann aber wegen großer Unterschiede in  $\beta$  stark voneinander abweichen. Und während  $\Gamma_{T,p}$  für das Realgasmodell 1 immer größer ist als für die beiden anderen Fälle, kann es aufgrund des solutalen Expansionskoeffizienten zu  $Q_{id} > Q_1$  führen. Dagegen ist  $Q_2 > Q_1$  unmöglich. Es ist zu bemerken, daß die vorhergehenden Aussagen für den Konzentrationsbereich von  $C = 0.1$  bis  $C = 0.9$  gelten. Die Ränder werden hier nicht betrachtet. Normalerweise gilt also die folgende Reihenfolge in der Größe der verschiedenen Dufour-Zahlen:  $Q_1 > Q_2 > Q_{id}$ . Die spezifische Wärme hat keinen Einfluß auf diese Reihenfolge, da im Modell  $c_p$  für alle drei Typen gleich ist.

Die Positionen der Minima von  $Q_{id}$  sind in den meisten Fällen zu niedrigeren Konzentrationswerten gegenüber  $\Gamma_{T,p,id,min}$  verschoben. Nur für kleine  $m_1/m_2$  ergeben sich positive Werte für die Verschiebung. In Abbildung 11.14 zeigen sich ausgeprägte Peakstrukturen für Y-Komponenten mit einem großen  $c_{p,2}$ . Die Differenz zwischen  $Q_{id,min}$  und  $\Gamma_{T,p,id,min}$  nimmt mit größerer Masse  $m_1$  ab und vergrößert sich mit größerem  $m_2$ .

Für das ideale Gas kann man erkennen, daß  $Q_{min}$  mit  $N_2$  und  $m_2$  abnimmt. Dagegen steigt die Größe von  $Q_{min}$  mit  $m_1$ . Für Ethan, Propan, Butan und die anderen Y-Komponenten der Mischungen, bei denen  $c_{p,2}$  größer als  $c_{p,1}$  ist, ergeben sich große Abweichungen in den Kurven. Die spezifische Wärme ist der einzige andere Parameter neben  $m_1$  und  $m_2$ , der bei den Mischungen idealer Gase mitwirkt (außer der Temperatur  $T$ ).

Abbildung 11.15 zeigt für Mischungen von Wasserstoff mit verschiedenen Gasen die normierten Differenzen von  $Q$  für die drei Modelle. Wie im Falle der normierten Differenzen von  $\Gamma$  ergeben sich Effekte an den Rändern. Ansonsten ist folgendes zu beobachten: Ganz oben ist die Differenz zwischen Realgasmodell 1 und dem idealen Gas zu sehen. Die Kurve wird mit größerem  $N_2$  asymmetrischer, und ihr Minimum verschiebt sich zu kleineren Konzentrationen. Dies entspricht dem Verhalten bei den  $\Gamma$ -Differenzen. Man erkennt somit eindeutig, daß  $\Gamma$  hier wie auch im folgenden das globale Bild der Dufour-Zahl beherrscht. Im Bild darunter ist der Fall aufgetragen, in dem die normierte Differenz von Realgasmodell 2 und dem idealen Gas zu sehen sind. Es ergeben sich wie bei  $\Delta\Gamma$  größere Abweichungen für die Mischungen mit den organischen Gasen. Die Form der Kurven ist asymmetrisch, da die Abweichungen zu kleinen Konzentrationen wesentlich größer sind. Dies liegt am Massenverhältnis der beiden Gase in der Mischung. Das dritte Bild schließlich zeigt die normierten Differenzen beider Realgasmodelle. Es ähnelt dem ersten Bild. Auch hier zeigen sich wie bei  $\Delta\Gamma$  aber deutlich wieder die durch die großen Covolumina der organischen Gase bewirkten Abweichungen.

In Abbildung 11.16 sind die normierten Differenzen der Minima von  $Q$  für die drei Modelle für verschiedene Mischungen aufgetragen. In fast allen Fällen sind diese Differenzen für den Fall  $\frac{Q_{min,1} - Q_{min,id}}{Q_{min,id}}$  im obersten Bild positiv, besonders groß sind sie für die Mischungen mit den organischen Gasen. Im Falle von Methan-Ammoniak und einigen weiteren Mischungen ergeben sich allerdings Werte klei-

Komponente 1	Komponente 2	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>id</sub>
Methan	Ammoniak	89.90	22.53	243.86
Methan	Neon	3.92	1.01	21.10
Ammoniak	Neon	5.70	1.45	39.86
Ammoniak	Acetylen	355.12	86.06	4.80
Ammoniak	Kohlenmonoxid	22.42	5.41	4.01
Ammoniak	Stickstoff	20.63	4.99	4.01
Neon	Acetylen	6.72	1.60	16.42
Neon	Kohlenmonoxid	20.86	4.82	12.55
Neon	Stickstoff	22.39	5.19	12.54
Neon	Ethan	5.19	1.20	5.92
Neon	Stickstoffmonoxid	627.45	151.01	8.48
Neon	Sauerstoff	213.77	49.97	6.36
Acetylen	Kohlenmonoxid	35.32	8.89	173.13
Acetylen	Stickstoff	31.70	7.99	172.45
Acetylen	Ethan	500.20	125.04	35.20
Acetylen	Stickstoffmonoxid	6.79	1.73	45.21
Acetylen	Sauerstoff	8.17	2.09	21.36
Acetylen	Argon	5.33	1.36	5.20
Kohlenmonoxid	Ethan	20.90	5.31	171.26
Kohlenmonoxid	Stickstoffmonoxid	25.10	6.27	239.59
Kohlenmonoxid	Sauerstoff	35.84	9.01	64.39
Kohlenmonoxid	Argon	16.44	4.11	10.12
Kohlenmonoxid	Distickstoffoxid	33.03	8.19	4.94
Kohlenmonoxid	Kohlendioxid	27.96	6.94	5.03
Kohlenmonoxid	Stickstoffdioxid	25.88	6.41	4.04
Stickstoff	Ethan	19.15	4.87	171.96
Stickstoff	Stickstoffmonoxid	27.40	6.84	240.57
Stickstoff	Sauerstoff	39.81	10.00	64.52
Stickstoff	Argon	17.53	4.38	10.13
Stickstoff	Distickstoffoxid	36.80	9.11	4.94
Stickstoff	Kohlendioxid	30.84	7.64	5.04
Stickstoff	Stickstoffdioxid	28.49	7.05	4.04
Ethan	Sauerstoff	5.99	1.54	190.21
Ethan	Argon	4.06	1.07	10.00
Ethan	Distickstoffoxid	5.29	1.35	4.80
Ethan	Kohlendioxid	4.94	1.26	4.85

Tabelle 11.3: Diese Tabelle zeigt einige Mischungen, für die gilt:  $Q_{\min, id} > 4$ . Zusätzlich werden auch die Ergebnisse für die beiden Realgasmodelle gezeigt.

ner null. Dies ist im Falle von Methan-Ammoniak darauf zurückzuführen, daß die Differenzen in den Massen, spezifischen Wärmen und Covolumina sehr gering sind und sich in der Formel für Q gerade so aufheben, daß dieser Sonderfall entsteht.

Komponente 1	Komponente 2	$Q_1$	$Q_2$	$Q_{id}$
Stickstoffmonoxid	Sauerstoff	988.49	246.52	271.03
Stickstoffmonoxid	Argon	249.60	60.23	15.42
Stickstoffmonoxid	Distickstoffoxid	692.77	166.55	6.79
Stickstoffmonoxid	Propan	5.96	1.46	4.74
Stickstoffmonoxid	Kohlendioxid	2341.86	563.04	6.91
Stickstoffmonoxid	Stickstoffdioxid	3493.69	837.26	5.37
Sauerstoff	Argon	118.42	29.18	26.34
Sauerstoff	Propan	7.17	1.81	6.85
Sauerstoff	Kohlendioxid	6196.63	1522.34	10.13
Sauerstoff	Stickstoffdioxid	3465.67	849.64	7.54
Sauerstoff	Krypton	50.46	11.33	4.35
Argon	Distickstoffoxid	97.09	24.46	121.61
Argon	Propan	4.55	1.22	77.00
Argon	Kohlendioxid	139.62	35.13	124.45
Argon	Stickstoffdioxid	146.90	37.00	56.22
Argon	Krypton	483.56	114.81	16.24
Argon	Carbonoxysulfid	134.60	33.34	6.58
Distickstoffoxid	Stickstoffdioxid	1945.31	486.86	443.34
Distickstoffoxid	Krypton	42.44	10.29	20.67
Distickstoffoxid	n-Butan	4.08	1.09	6.34
Distickstoffoxid	Carbonoxysulfid	2645.61	648.21	8.68
Propan	Stickstoffdioxid	5.50	1.43	307.94
Propan	Krypton	3.51	0.94	12.23
Propan	n-Butan	182.76	46.02	5.20
Propan	Carbonoxysulfid	5.23	1.34	5.91
Kohlendioxid	Krypton	53.87	13.02	21.42
Kohlendioxid	n-Butan	3.80	1.02	6.41
Kohlendioxid	Chlor	91.96	21.84	4.08
Stickstoffdioxid	Krypton	54.31	13.21	30.78
Stickstoffdioxid	n-Butan	3.60	0.96	8.85
Stickstoffdioxid	Chlor	95.89	22.87	4.76
Krypton	n-Butan	2.43	0.71	335.94
Krypton	Carbonoxysulfid	52.24	13.26	216.58
Krypton	Chlor	513.82	130.13	24.46
n-Butan	Carbonoxysulfid	3.37	0.91	416.24
n-Butan	Chlor	2.26	0.63	11.44
Carbonoxysulfid	Chlor	87.34	21.74	31.43

Tabelle 11.4: Diese Tabelle zeigt einige Mischungen, für die gilt:  $Q_{\min,id} > 4$ . Zusätzlich werden auch die Ergebnisse für die beiden Realgasmodelle gezeigt.

Insbesondere spielten die unterschiedlichen solutalen Expansionskoeffizienten an dieser Stelle eine entscheidende Rolle (siehe oben). Auch die anderen negativen

Werte sind so zu erklären. Insgesamt ergeben sich trotz aller Schwankungen die folgenden Tendenzen: Die Abweichung wird mit steigendem  $N_2$  größer und mit steigendem  $N_1$  kleiner, wobei die organischen Gase wie immer deutlich von dieser Regel abweichen. Das zweite Bild zeigt  $\frac{Q_{\min,2} - Q_{\min,id}}{Q_{\min,id}}$ . Es ist zu sehen, daß die Minima für das Realgasmodell 2 im Wert meist denen des idealen Gasmodells entsprechen. Negative Abweichungen sind auch hier im wesentlichen auf den solutalen Expansionskoeffizienten zurückzuführen. Große Unterschiede im Wert von  $Q$  ergeben sich in den Fällen, in denen das Covolumen  $b$  groß ist, insbesondere also bei den Mischungen mit den organischen Gasen. Das Bild darunter zeigt  $\frac{Q_{\min,1} - Q_{\min,2}}{Q_{\min,2}}$ . Die Differenzen in den Minima sind im allgemeinen nahe null. Ausnahme sind auch hier die Mischungen mit kleineren Covolumina, wie die Edelgasmischungen. Denn in Modell 1 sind die Einflüsse von  $b$  auch bei kleineren Werten wesentlich größer als im Modell 2.

In Abbildung 11.17 sind die Differenzen der  $C$ -Werte der Minima von  $\Gamma$  und  $Q$  verschiedener Mischungen aufgetragen. Es geht somit um die Verschiebung des Minimum von  $\Gamma$  durch  $c_p$  und den solutalen Expansionskoeffizienten. In der obersten Abbildung für das ideale Gasmodell, sind die Änderungen des Minimumwertes fast immer positiv und betragen bis zu 0.2. Die Peakstrukturen stammen von der spezifischen Wärme  $c_p$ , die z. B. für die organischen Gemische (also solche mit Butan, Propan etc.) besonders groß sind. Dies gilt auch für Wasserstoff und Helium. Im Bild darunter ist das gleiche für den Realgasfall 1 aufgetragen. Hier ist allerdings einfacher festzustellen, welcher Gesetzmäßigkeit die Differenz  $\Delta C$  gehorcht. Mit steigendem  $N_1$  verringert sich der Abstand der Minima und bleibt mehr oder weniger konstant mit  $N_2$ . Die Abweichungen hiervon verursachen die Überlagerung der van-der-Waals-Konstanten und der spezifischen Wärme  $c_p$ . Dies gilt auch für das 2. Realgasmodell. Die Minima und Maxima in der Kurve sind gegenüber dem Realgasmodell 1 aber im wesentlichen von der spezifischen Wärme dominiert. Die van-der-Waals-Konstanten haben hauptsächlich bei den Mischungen mit den organischen Gasen einen großen Einfluß (siehe  $N_1 = 9, 14, 18$ ).

### Vergleich mit den Resultaten von Liu und Ahlers

Vergleicht man die aus in dieser Arbeit vorgestellten Modellen erhaltenen Dufour-Zahlen mit denen von Liu und Ahlers (Tabelle 11.5), kann man erkennen, daß die Werte von  $Q_2$  am besten mit diesen übereinstimmen, wenn man die Ausnahme Ne-Ar berücksichtigt. Diese Mischung besteht aus zwei Edelgasen. Hier ist das Modell für die Mischung zweier idealer Gase am besten geeignet, da bei Edelgasen das Covolumen und der Binnendruck vernachlässigbar sind (siehe auch Tabelle 11.1).

Mischung	$Q_{AL}$	$Q_{id}$	$Q_1$	$Q_2$
Ar-CO <sub>2</sub>	37.82	126.6	139	39.4
Ne-Ar	3.52	3.3	2511	846
He-CO <sub>2</sub>	0.4	0.17	2.41	0.58
He-Xe	0.43	1.87	1.62	0.54
H <sub>2</sub> -Xe	0.36	0.02	1.01	0.25

Tabelle 11.5: Vergleich der berechneten Dufour-Zahlen mit den Resultaten von Liu und Ahlers [16] bei  $p = 22$  bar und der im Artikel vorgegebenen Temperatur bei einem Konzentrationswert von  $C = 0.5$ . In der ersten Reihe stehen die untersuchten Mischungen. Die zweite Reihe enthält die von Liu und Ahlers erhaltenen Werte für die Dufour-Zahl  $Q_{AL}$ . In den darauf folgenden Reihen sind die aus den in dieser Arbeit vorgestellten Modellen errechneten Dufour-Zahlen  $Q_{id}$ ,  $Q_1$  und  $Q_2$  aufgeführt.

### Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden drei Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe man die Dufour-Zahl  $Q$  für ein binäres Gasgemisch berechnen kann. Zunächst wurde das bereits vorhandene Modell einer Mischung zweier idealer Gase besprochen, dann die Dufour-Zahl für ein Gemisch realer Gase. Dabei wurde die Formel für die ideale binäre Gasmischung erweitert. Die Resultate für die Dufour-Zahl zeigen, daß man experimentell entscheiden kann, welche Formel für die Dufour-Zahl der Realität am nächsten kommt, da es für viele Mischungen genügend große Abweichungen sowohl quantitativer als auch qualitativer Natur gibt. So ist die Verschiebung der Minima von  $\Gamma_{T,p}$  und  $Q$  erfaßt und diskutiert. Die Minima sind deswegen so interessant, weil sie die Größe von  $Q$  in der gewünschten Konzentrationsregion ( $C > 0.1$  und  $C < 0.9$ ) gut wiedergeben. Außerdem wurde für die realen Gasmoleküle eine neue Definition für den solutalen Expansionskoeffizienten gefunden und dieser mit dem schon bekannten idealen Koeffizienten verglichen.

Aus den Tabellen 11.3 und 11.4 ist zu ersehen, daß es viele interessante Mischungen mit Dufour-Zahlen gibt, deren Größe auch einen entsprechend großen Dufour-Effekt nach sich ziehen kann. Allerdings sind dabei auch noch die anderen Parameter (siehe Gleichungssystem 5.19) wie die Separationskonstante  $\psi$  (siehe Kapitel 13) zu beachten.

Man muß aber auch die Grenzen der vorgestellten Modelle anführen. Zunächst ist dabei an die lineare Gleichung für die spezifische Wärme  $c_p$  zu denken. Es muß experimentell untersucht werden, ob diese Approximation gerechtfertigt ist. Aber auch die Verwendung des idealen thermalen Expansionskoeffizienten für alle drei Modelle stellt ein Problem dar. Bei beiden Parametern ist sowohl mit Druck- als auch mit Temperaturabhängigkeiten zu rechnen, ebenso mit einer Abhängigkeit von der Konzentration für  $\alpha$ . Auch die Probleme bei der Neudefinition des solutalen Expansionskoeffizienten für die realen Mischungen müssen in Betracht gezogen werden. Es ist zu untersuchen, ob und bei welchen Mischungen die van-der-Waals-Zusatzterme das Ergebnis wie beeinflussen. Eine Mischung aus Isomeren von Butan oder anderer organischen Fluiden sollte nach den Modellen eine

große Dufour-Zahl besitzen, da hierfür besonders große Dufour-Zahlen in dem gewünschten Konzentrationsregime zu erwarten sind. Das nächste Kapitel wird sich mit zwei weiteren Realgasmodellen beschäftigen, die mit den hier gezeigten bis auf eine Größe übereinstimmen. Es wird anstatt des realen solutalen Expansionskoeffizienten der ideale solutale Expansionskoeffizient für die Dufour-Zahl benutzt.

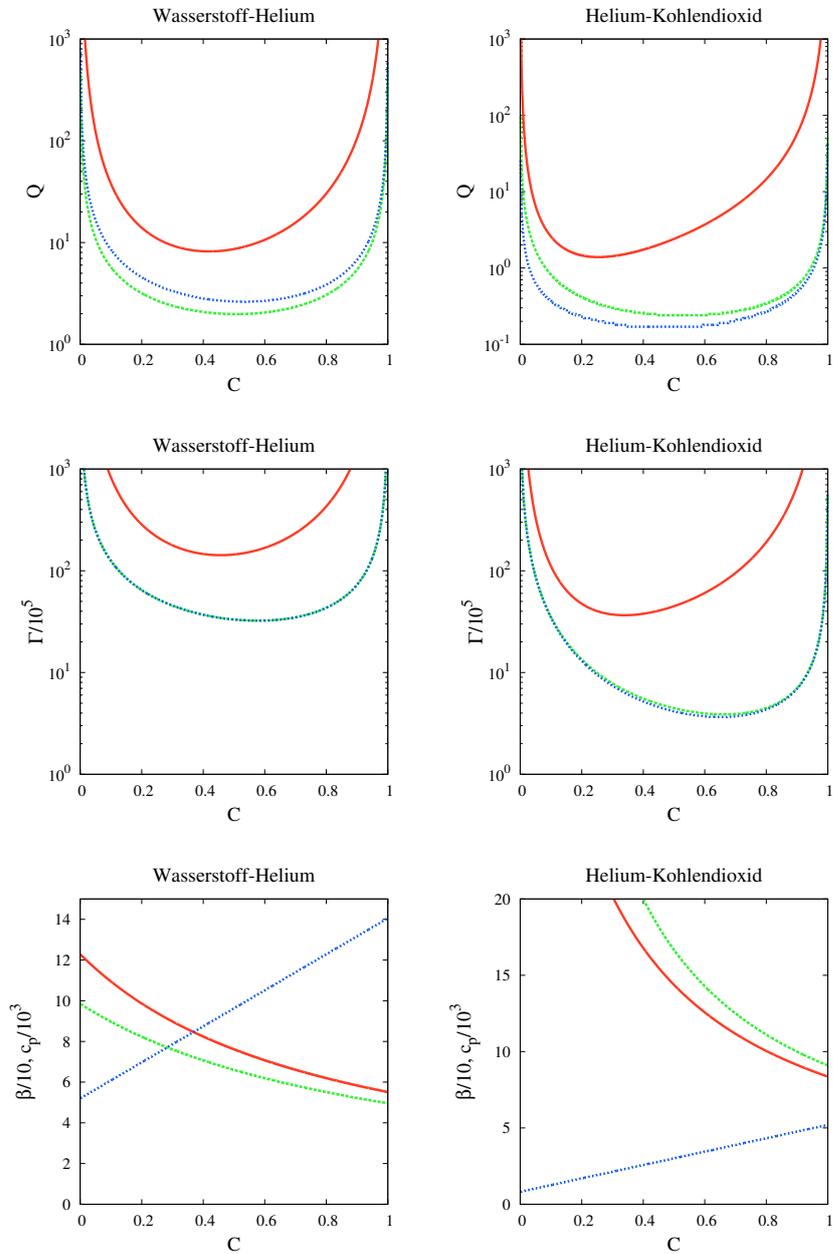


Abbildung 11.11: In dieser Abbildung sind die Dufour-Zahl  $Q$ , die Ableitung des chemischen Potentials nach  $C$ , der solutale Expansionskoeffizient und die spezifische Wärme für alle drei Modelle für die Mischungen Wasserstoff-Helium und Helium-Kohlendioxid aufgetragen. Von oben nach unten:

$Q_{\text{real},1}$ : rot,  $Q_{\text{real},2}$ : grün,  $Q_{\text{id}}$ : blau;

$\Gamma_{\text{real},1}$ : rot,  $\Gamma_{\text{real},2}$ : grün,  $\Gamma_{\text{id}}$ : blau;

$\beta_{\text{real}}$ : rot,  $\beta_{\text{id}}$ : grün,  $c_p$ : blau.

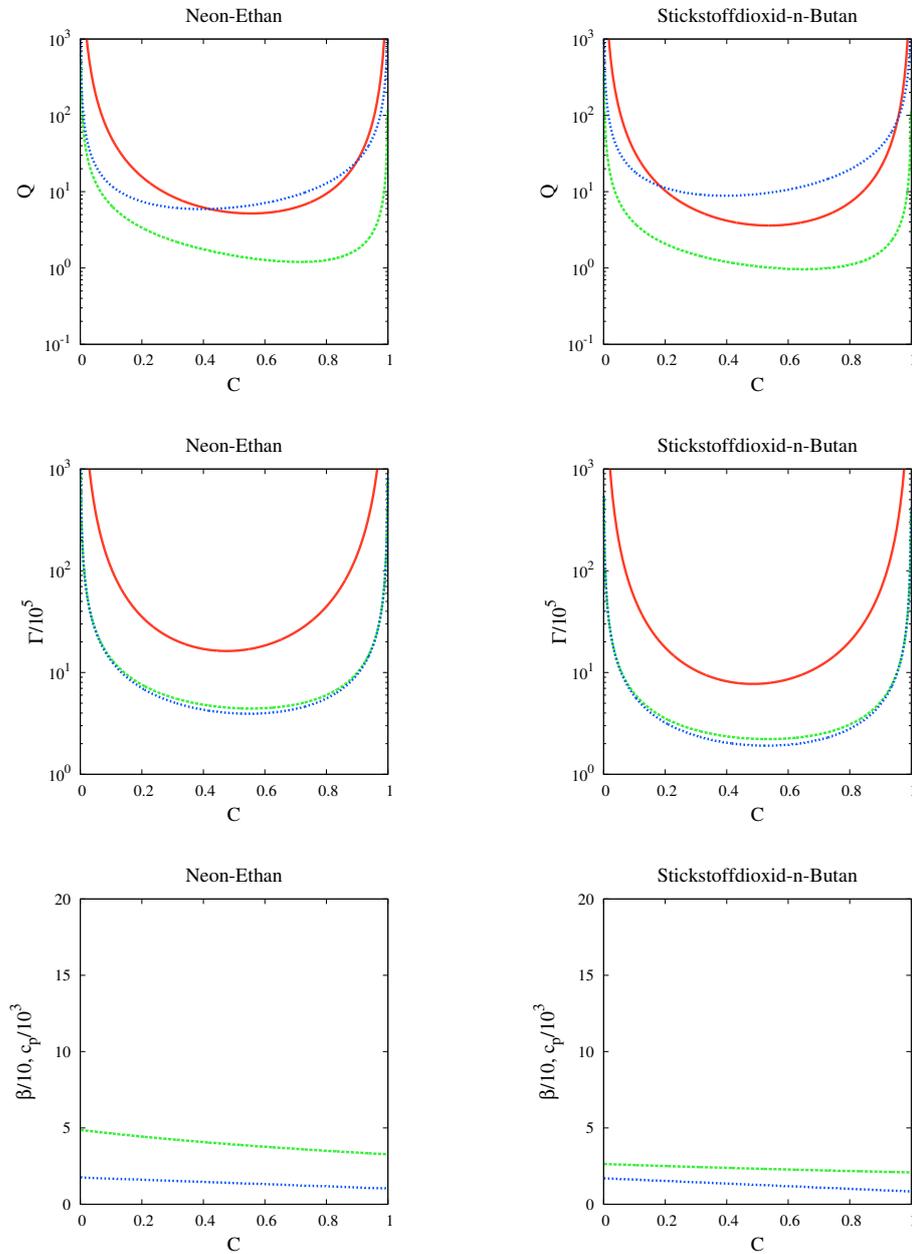


Abbildung 11.12: In dieser Abbildung sind die Dufour-Zahl  $Q$ , die Ableitung des chemischen Potentials nach  $C$ , der solutale Expansionskoeffizient und die spezifische Wärme für alle drei Modelle für die Mischungen Neon-Ethan und Stickstoffdioxid-n-Butan aufgetragen:

$Q_{\text{real},1}$ : rot,  $Q_{\text{real},2}$ : grün,  $Q_{\text{id}}$ : blau;

$\Gamma_{\text{real},1}$ : rot,  $\Gamma_{\text{real},2}$ : grün,  $\Gamma_{\text{id}}$ : blau;

$\beta_{\text{real}}$ : rot,  $\beta_{\text{id}}$ : grün,  $c_p$ : blau.

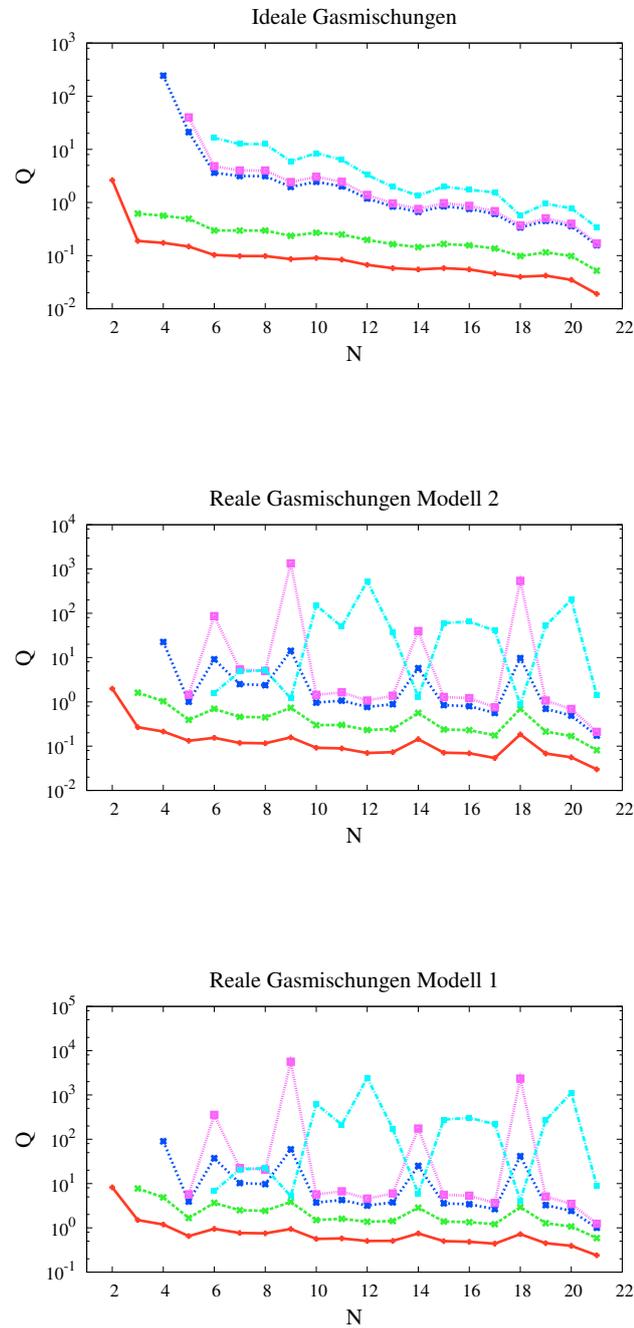


Abbildung 11.13:  $Q_{\min}$ -Werte. Oben werden die Werte für die ideale binäre Gasmischung gezeigt, in der Mitte sind die  $Q_{\min}$  für das zweite Realgasmodell aufgetragen und das Bild unten gibt die  $Q_{\min}$ -Werte für das van-der-Waals-Gas-Modell 1 an. Rot: Wasserstoff; Grün: Helium; Blau: Methan; Magenta: Ammoniak; Hellblau: Neon.

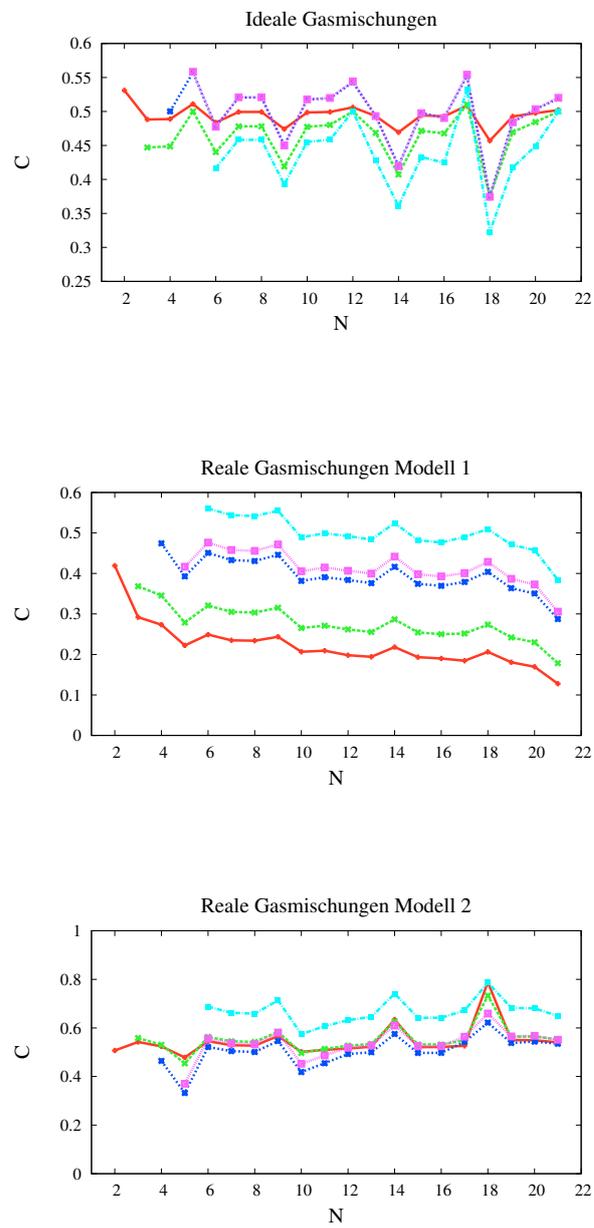


Abbildung 11.14: Diese Abbildung zeigt die Konzentrationswerte  $C$  von  $Q_{\min}$  einiger Mischungen. Rot: Wasserstoff; Grün: Helium; Blau: Methan; Magenta: Ammoniak; Hellblau: Neon.

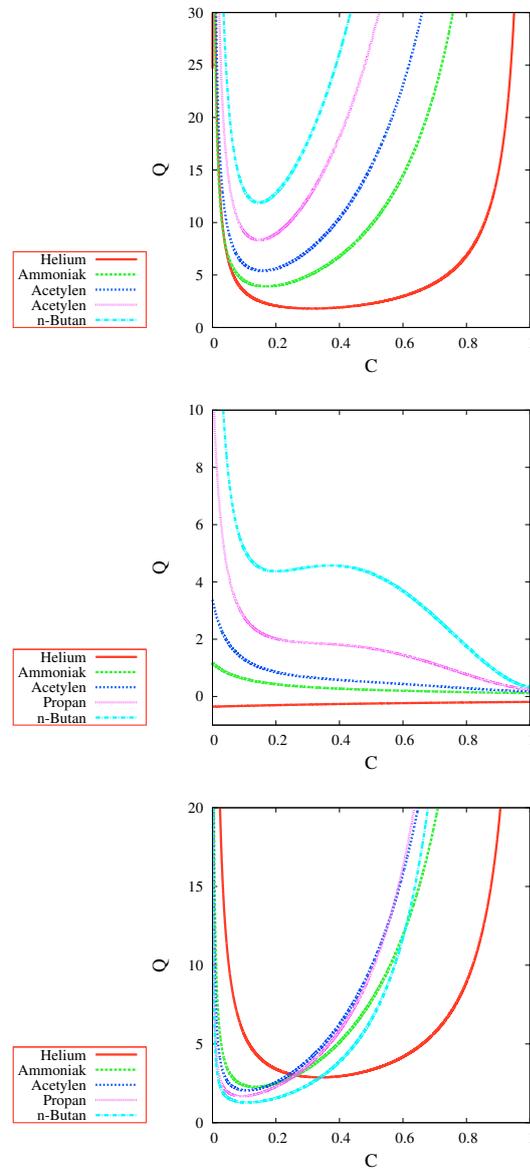


Abbildung 11.15: Differenzen der  $Q$ -Werte der drei Modelle für verschiedene Mischungen der Sorte Wasserstoff-Y. Dabei werden die  $Q$ -Differenzen mit dem idealen Modell auf dieses normiert, die Differenz der beiden Realgasmodelle ist auf die Dufour-Zahl des Realgasmodells 2 normiert. Das oberste Bild zeigt die Differenz zwischen Realgasmodell 1 und dem idealen Gas. Darunter ist die Differenz von  $Q$  zwischen Realgasmodell 2 und dem Idealgasmodell aufgetragen. Als letztes wird die Differenz zwischen Realgasmodell 2 und Realgasmodell 1 gezeigt.

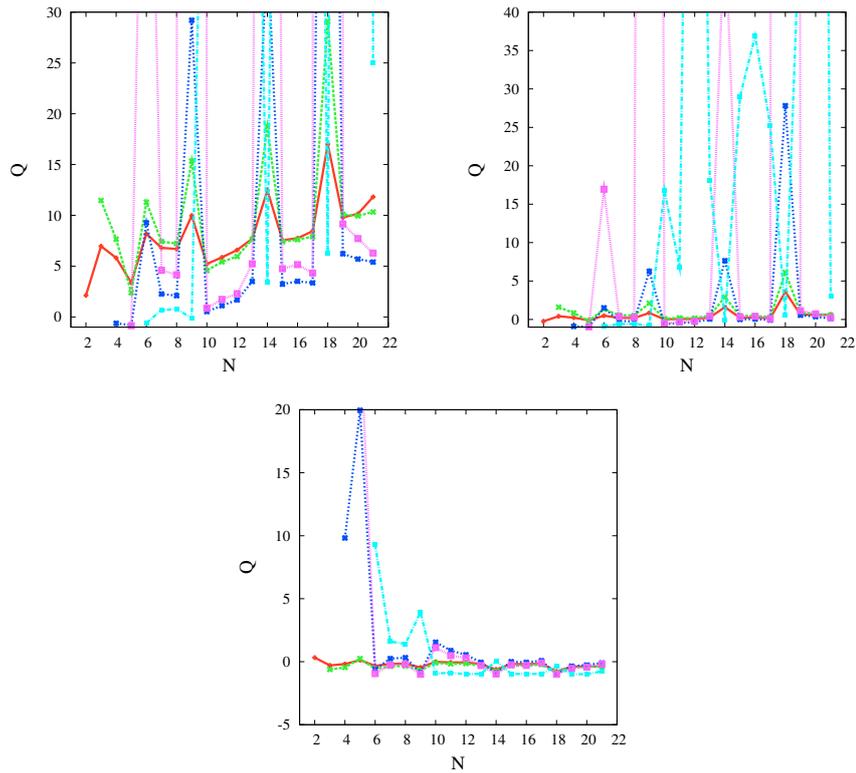


Abbildung 11.16: Differenzen der  $Q_{\min}$ -Werte der drei Modelle für verschiedene Mischungen. Dabei werden die  $Q_{\min}$ -Differenzen mit dem idealen Modell auf dieses normiert, die Differenz der beiden Realgasmodelle ist auf  $Q_{\min}$  (Realgasmodells 2) normiert. Das oberste Bild zeigt die Differenz zwischen Realgasmodell 1 und dem idealen Gas. Darunter ist die Differenz von  $Q_{\min}$  zwischen Realgasmodell 2 und dem idealen Gasmodell aufgetragen. Als letztes wird die Differenz zwischen Realgasmodell 2 und Realgasmodell 1 gezeigt. Rot: Wasserstoff; Grün: Helium; Blau: Methan; Magenta: Ammoniak; Hellblau: Neon.

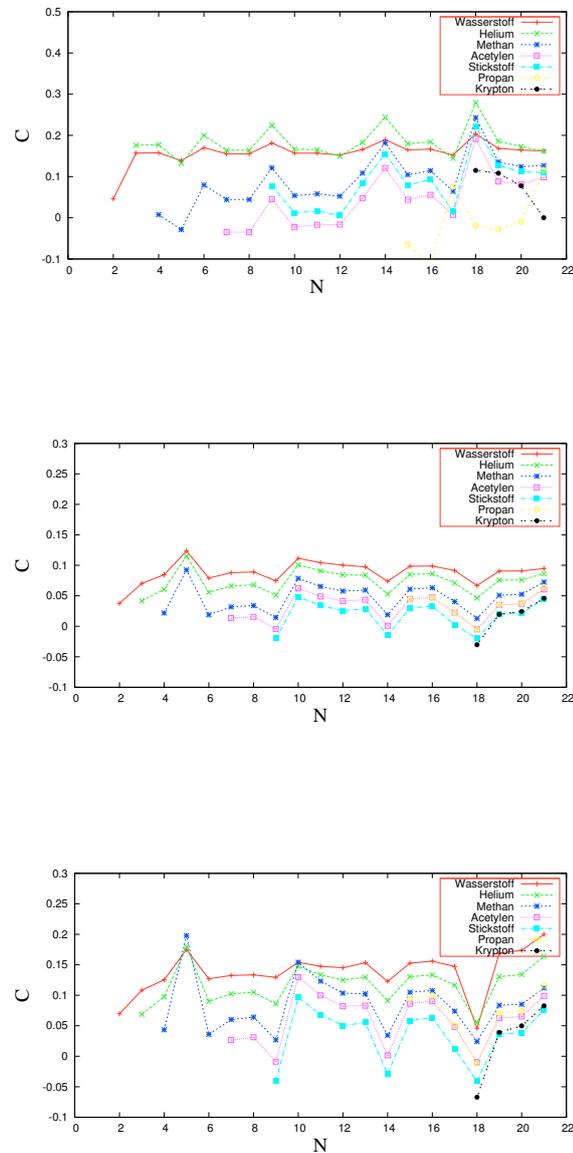


Abbildung 11.17: Differenzen der Konzentrationswerte von  $Q_{\min}$  und  $\Gamma_{\min}$  der drei Modelle für verschiedene Mischungen. Das oberste Bild zeigt die Differenz beim Idealgasmodell. Darunter ist sie für das erste Realgasmodell aufgetragen. Als letztes wird die Differenz für das zweite Modell des realen Gases gezeigt.

## Kapitel 12

# Zwei weitere Modelle für die Dufour-Zahl $Q$

In diesem Kapitel werden zwei weitere Modelle für Dufour-Zahlen aus Realgasgemischen vorgestellt. Sie werden mit dem idealen Fall verglichen. Im Unterschied zu den Realgasgemischen aus Kapitel 11 (Literatur siehe dort) sollen die Änderungen, die von den van-der-Waals-Konstanten hervorgerufen werden, im Falle des solutalen Expansionskoeffizienten vernachlässigt werden. Weiterhin sollen die Van-der-Waals-Koeffizienten aber auf das chemische Potential einwirken. Durch das Ignorieren dieser Koeffizienten beim solutalen Expansionskoeffizienten entfällt auch das Problem, daß große van-der-Waals-Koeffizienten das Vorzeichen der Dichte des Gemisches ändern (siehe Kapitel 11, Unterpunkt: Der solutale Ausdehnungskoeffizient). Im folgenden werden noch einmal kurz einige Definitionen und Größen zusammengefaßt (siehe auch Kapitel 11).

- Abkürzung für die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration:

$$\Gamma_A = \left( \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_A. \quad (12.1)$$

- Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration für ein ideales Gasgemisch:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_{T,p,\text{id}} = \frac{k_B T}{(1-C)m_1 + Cm_2} \left( \frac{1}{C} + \frac{1}{1-C} \right). \quad (12.2)$$

- Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration für den ersten Typ eines Realgasgemisches:

$$\Gamma_{T,p,1} = \Gamma_{T,p,\text{id}} + Z_1, \quad (12.3)$$

wobei  $Z_1$  folgendermaßen definiert ist:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{m_1} \left( \frac{2k_B T \rho_1 b_1}{m_1 - \rho_1 C b_1} + \frac{k_B T b_1^2 \rho_1^2 C}{m_1^2 (1 - \rho_1 C \frac{b_1}{m_1})^2} - \frac{2a_1 \rho_1}{m_1} \right) \\ &+ \frac{1}{m_2} \left( \frac{2k_B T \rho_2 b_2}{m_2 - \rho_2 (1-C) b_2} \right) \\ &+ \frac{1}{m_2} \left( \frac{k_B T b_2^2 \rho_2^2 (1-C)}{m_2^2 (1 - \rho_2 (1-C) \frac{b_2}{m_2})^2} - \frac{2a_2 \rho_2}{m_2} \right). \end{aligned} \quad (12.4)$$

- Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration für den zweiten Type eines Realgasgemisches:

$$\Gamma_{T,p,2} = \Gamma_{T,p,\text{id}} + Z_2, \quad (12.5)$$

wobei  $Z_2$  folgendermaßen definiert ist:

$$Z_2 = -\frac{1}{m_1} \left( 2(1-C) \frac{\Delta B p}{RT} \right) - \frac{1}{m_2} \left( \frac{2\Delta B C p}{RT} \right). \quad (12.6)$$

- Dufour-Zahl des idealen Gasgemisches:

$$Q_{\text{id}} = \frac{T_0 \alpha^2}{c_p \beta_{\text{id}}^2} \Gamma_{T,p,\text{id}}. \quad (12.7)$$

- Dufour-Zahl für den dritten Typ eines Realgasgemisches:

$$Q_3 = \frac{T_0 \alpha^2}{c_p \beta_{\text{id}}^2} \Gamma_{T,p,\text{real},1}. \quad (12.8)$$

- Dufour-Zahl für den vierten Typ eines Realgasgemisches:

$$Q_4 = \frac{T_0 \alpha^2}{c_p \beta_{\text{id}}^2} \Gamma_{T,p,\text{real},2}. \quad (12.9)$$

Die Definitionen für  $T_0$ ,  $\alpha$ ,  $c_p$  und  $\beta_{id}$  finden sich in Kapitel 11. Dort wird auch das Verhalten der chemischen Potentiale und solutalen Expansionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration besprochen.

Wie zuvor ist die Konzentrationsabhängigkeit der Dufour-Zahl  $Q$  ein Zusammenspiel der Konzentrationsabhängigkeiten der spezifischen Wärme  $c_p$ , des solutalen Expansionskoeffizienten  $\beta$  und der des chemischen Potentials  $\mu$ . Weiterhin dominiert  $\Gamma_{T,p}$  die Kurvengestalt von  $Q(C)$ . Der Einfluß des solutalen Expansionskoeffizienten und der spezifische Wärme beschränkt sich weitestgehend auf die Lage des Minimums der Kurve,  $\beta_{id}$  sorgt aber auch für eine Verbreiterung des Kurvenverlaufs in der Nähe der Ränder. Das Aussehen von  $\Gamma_A$ ,  $\beta_{id}$  und  $c_p$  verändert sich für die neuen Modelle nicht gegenüber denen aus Kapitel 11 und wird deswegen nicht noch einmal diskutiert. Auch der ideale Fall für die Mischungen wurde schon in Kapitel 11 eingehend besprochen und wird deswegen hier nur als Referenzzustand aufgeführt.

Ein wichtiger Punkt ist, daß durch das Vernachlässigen der Van-der-Waals-Koeffizienten für den solutalen Expansionskoeffizienten nun die folgende Relation immer gilt:

$$Q_3 > Q_4 > Q_{id}. \quad (12.10)$$

Vergleicht man nun die Ergebnisse für die Dufour-Zahlen der Mischungen Wasserstoff-Helium, Helium-Kohlendioxid, Neon-Ethan und Stickstoffdioxid-n-Butan in Abbildung 12.1 mit denen für die beiden anderen Realgasmodelle in den Abbildungen 11.11 und 11.12, so erkennt man sofort deutliche Unterschiede. Während sich dort z. B. für die Mischung Neon-Ethan die Kurven von  $Q_{real,1}$  und  $Q_{real,2}$  überschneiden, so sind sie entsprechend der Relation (12.10) deutlich voneinander getrennt, wobei man betrachtet, daß  $Q_3$  und  $Q_4$   $Q_1$  und  $Q_2$  entsprechen, wenn man berücksichtigt, daß nur der solutale Expansionskoeffizient geändert wurde. Ähnliches ergibt sich auch für das Verhältnis der Realgasmodelle untereinander und zum idealen Gemisch in den anderen Bildern. Man kann also schon an diesen Bildern erkennen, wie sich die Unterschiede zwischen  $\beta_{real}$  und  $\beta_{id}$  auf die Realgasmodelle für  $Q$  auswirken. Auch in den Tabellen mit den Minima-Werten der Dufour-Zahlen (Tabelle 12.1 und 12.2) ist die Relation (12.10) nun im Gegensatz zu Kapitel 11 stets erfüllt.

Betrachtet man nun die Minima-Werte der Dufour-Zahl für die Mischungen von Wasserstoff, Helium, Methan, Ammoniak und Neon in Abbildung 12.2 und vergleicht diese mit denen aus Abbildung 11.13, so sieht man, daß für die Realgasmodelle 3 und 4 nun immer ein zum idealen Gemisch ähnlicher Verlauf (siehe Kapitel 11) vorliegt, der sich für Modell 3 im wesentlichen nur durch einen Faktor 10 unterscheidet und für Modell 4 sogar fast gleich ist. Dagegen sind bei den Realgasmodellen 1 und 2 deutliche Unterschiede im qualitativen und quantitativen Verhalten feststellbar. Dies beruht auf dem Einfluß des solutalen Expansionskoeffizienten.

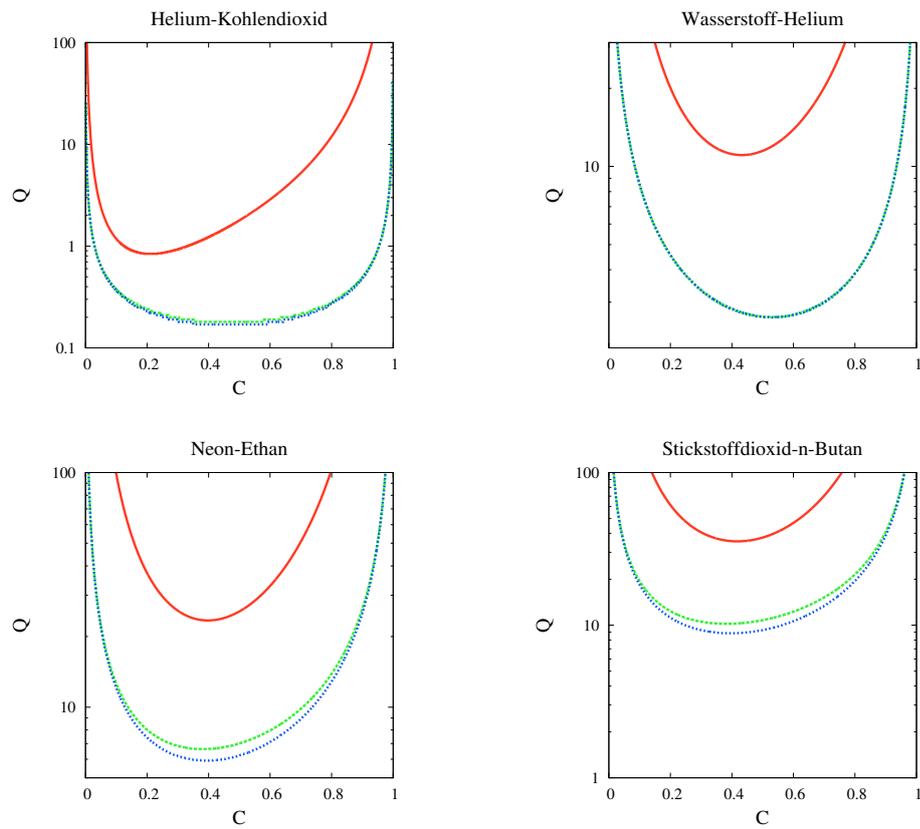
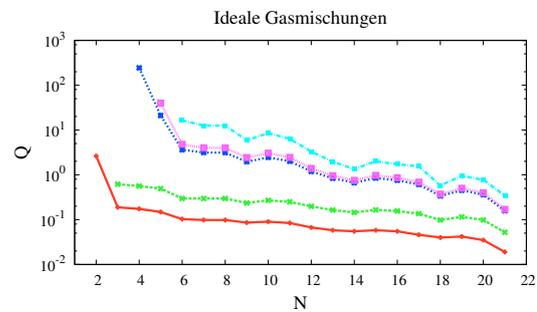
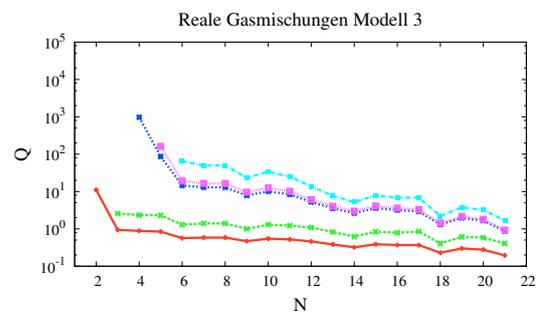


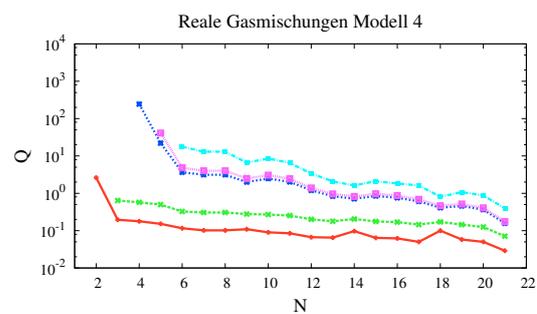
Abbildung 12.1: In dieser Abbildung ist die Dufour-Zahl für alle drei Modelle für die Mischungen Wasserstoff-Helium, Helium-Kohlendioxid, Neon-Ethan und Stickstoffdioxid-n-Butan aufgetragen:  $Q_{real,3}$ : rot,  $Q_{real,4}$ : grün,  $Q_{id}$ : blau.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 12.2:  $Q_{\min}$ -Werte von Wasserstoff, Helium, Methan, Ammoniak und Neon. In (a) werden die Werte für die ideale binäre Gasmischung gezeigt, in (b) sind die  $Q_{\min}$  für das dritte Realgasmodell aufgetragen, und (c) gibt die  $Q_{\min}$ -Werte für das van-der-Waals-Gas-Modell 4 an. Rot: Wasserstoff; Grün: Helium; Blau: Methan; Magenta: Ammoniak; Hellblau: Neon.

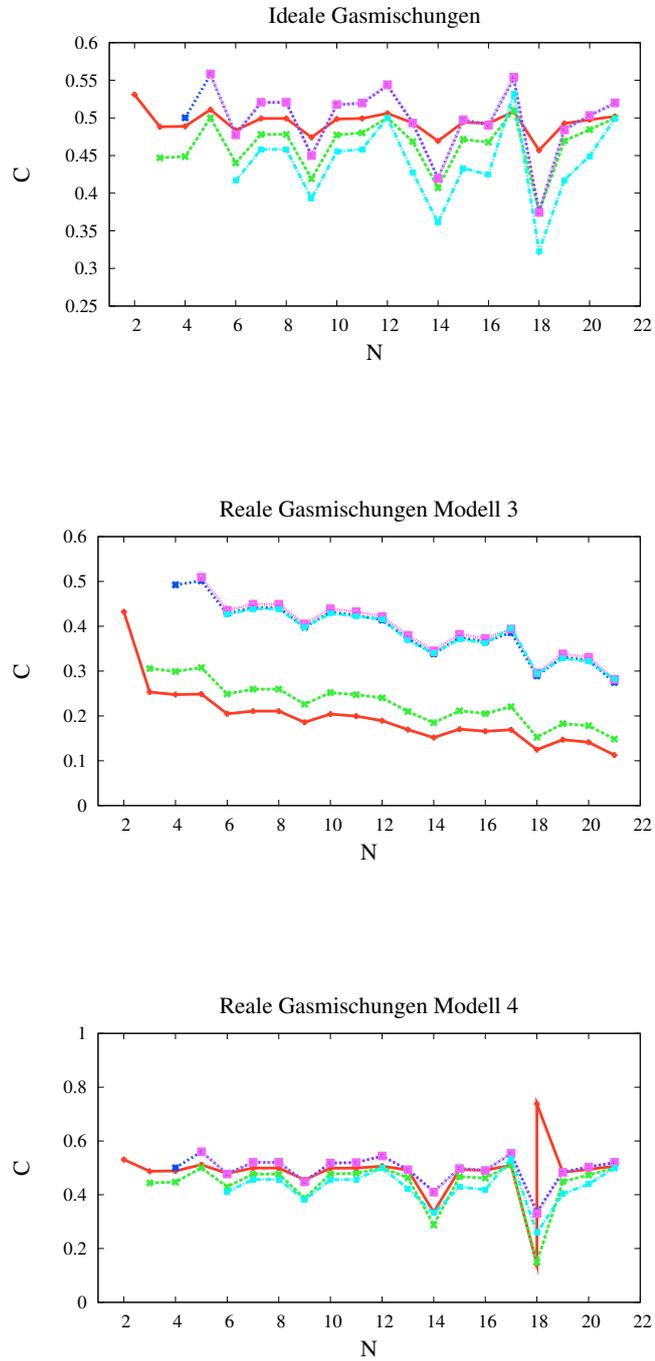


Abbildung 12.3: Diese Abbildung zeigt die Konzentrationswerte  $C$  von  $Q_{\min}$  einiger Mischungen. Rot: Wasserstoff; Grün: Helium; Blau: Methan; Magenta: Ammoniak; Hellblau: Neon.

Komponente 1	Komponente 2	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>id</sub>
Methan	Ammoniak	974.50	244.27	243.86
Methan	Neon	86.29	22.09	21.10
Ammoniak	Neon	162.19	41.09	39.86
Ammoniak	Acetylen	19.21	4.84	4.80
Ammoniak	Kohlenmonoxid	16.45	4.01	4.01
Ammoniak	Stickstoff	16.44	4.01	4.01
Neon	Acetylen	65.37	17.63	16.42
Neon	Kohlenmonoxid	49.93	13.04	12.55
Neon	Stickstoff	49.88	13.01	12.54
Neon	Ethan	23.43	6.63	5.92
Neon	Stickstoffmonoxid	33.70	8.57	8.48
Neon	Sauerstoff	25.33	6.48	6.36
Acetylen	Kohlenmonoxid	697.03	174.15	173.13
Acetylen	Stickstoff	694.26	173.60	172.45
Acetylen	Ethan	140.53	35.40	35.20
Acetylen	Stickstoffmonoxid	182.52	46.52	45.21
Acetylen	Sauerstoff	86.66	21.76	21.36
Acetylen	Argon	21.92	5.30	5.20
Kohlenmonoxid	Ethan	687.99	175.10	171.26
Kohlenmonoxid	Stickstoffmonoxid	957.02	241.67	239.59
Kohlenmonoxid	Sauerstoff	257.48	64.63	64.39
Kohlenmonoxid	Argon	41.43	10.15	10.12
Kohlenmonoxid	Distickstoffoxid	19.75	4.95	4.94
Kohlenmonoxid	Kohlendioxid	20.15	5.04	5.03
Kohlenmonoxid	Stickstoffdioxid	16.13	4.04	4.04
Stickstoff	Ethan	690.82	176.08	171.96
Stickstoff	Stickstoffmonoxid	960.93	242.44	240.57
Stickstoff	Sauerstoff	258.01	64.72	64.52
Stickstoff	Argon	41.46	10.16	10.13
Stickstoff	Distickstoffoxid	19.76	4.95	4.94
Stickstoff	Kohlendioxid	20.16	5.04	5.04
Stickstoff	Stickstoffdioxid	16.14	4.04	4.04
Ethan	Sauerstoff	770.69	198.58	190.21
Ethan	Argon	41.95	10.43	10.00
Ethan	Distickstoffoxid	19.71	4.87	4.80
Ethan	Kohlendioxid	19.97	4.94	4.85

Tabelle 12.1: Diese Tabelle zeigt einige Mischungen, für die gilt:  $Q_{\min, id} > 4$ . Zusätzlich werden auch die Ergebnisse für die beiden Realgasmodelle 3 und 4 gezeigt.

Auch für die Lage der Minima der Dufour-Zahlen existieren große Unterschiede zwischen den Realgasmodellen (Abbildungen 12.3 und 11.14). Vergleicht man hier Modell 1 und 3, so ergibt sich im wesentlichen nur eine quantitative Verschie-

Komponente 1	Komponente 2	$Q_3$	$Q_4$	$Q_{id}$
Stickstoffmonoxid	Sauerstoff	1082.84	271.31	271.03
Stickstoffmonoxid	Argon	62.86	15.44	15.42
Stickstoffmonoxid	Distickstoffoxid	27.11	6.89	6.79
Stickstoffmonoxid	Propan	18.78	5.33	4.74
Stickstoffmonoxid	Kohlendioxid	27.66	7.01	6.91
Stickstoffmonoxid	Stickstoffdioxid	21.45	5.46	5.37
Sauerstoff	Argon	106.80	26.34	26.34
Sauerstoff	Propan	27.22	7.54	6.85
Sauerstoff	Kohlendioxid	40.45	10.20	10.13
Sauerstoff	Stickstoffdioxid	30.07	7.61	7.54
Sauerstoff	Krypton	18.62	4.36	4.35
Argon	Distickstoffoxid	487.56	122.52	121.61
Argon	Propan	313.53	84.31	77.00
Argon	Kohlendioxid	498.57	125.19	124.45
Argon	Stickstoffdioxid	224.99	56.65	56.22
Argon	Krypton	66.59	16.29	16.24
Argon	Carbonoxysulfid	26.02	6.78	6.58
Distickstoffoxid	Stickstoffdioxid	1771.36	443.34	443.34
Distickstoffoxid	Krypton	86.46	20.68	20.67
Distickstoffoxid	n-Butan	25.31	7.32	6.34
Distickstoffoxid	Carbonoxysulfid	34.76	8.75	8.68
Propan	Stickstoffdioxid	1245.56	323.82	307.94
Propan	Krypton	52.34	13.02	12.23
Propan	n-Butan	20.71	5.35	5.20
Propan	Carbonoxysulfid	24.31	6.02	5.91
Kohlendioxid	Krypton	89.46	21.43	21.42
Kohlendioxid	n-Butan	25.62	7.45	6.41
Kohlendioxid	Chlor	16.62	4.12	4.08
Stickstoffdioxid	Krypton	128.32	30.81	30.78
Stickstoffdioxid	n-Butan	35.42	10.21	8.85
Stickstoffdioxid	Chlor	19.39	4.79	4.76
Krypton	n-Butan	1401.73	392.25	335.94
Krypton	Carbonoxysulfid	881.42	219.51	216.58
Krypton	Chlor	97.73	24.73	24.46
n-Butan	Carbonoxysulfid	1699.08	455.05	416.24
n-Butan	Chlor	47.87	12.59	11.44
Carbonoxysulfid	Chlor	126.55	31.43	31.43

Tabelle 12.2: Diese Tabelle zeigt einige Mischungen, für die gilt:  $Q_{\min, id} > 4$ . Zusätzlich werden auch die Ergebnisse für die beiden Realgasmodelle 3 und 4 gezeigt.

bung zu kleineren Konzentrationen für Modell 3. Dagegen unterschieden sich Modell 4 und Modell 2 auch qualitativ sehr stark. Modell 4 orientiert sich wesentlich

stärker am idealen Modell, als Modell 2 es schon tut. Dessen Peakstruktur bei den C-Werten der organischen Gasmischungen ist hier bei weitem nicht mehr so ausgeprägt.

Abbildung 12.4 zeigt für Mischungen von Wasserstoff mit verschiedenen Gasen die normierten Differenzen von  $Q$  für die drei Modelle. Ganz oben ist die Differenz zwischen Realgasmodell 3 und dem idealen Gas zu sehen. Die Kurve wird mit größerem  $N_2$  asymmetrischer, und ihr Minimum verschiebt sich zu kleineren Konzentrationen. Dies entspricht dem Verhalten bei den  $\Gamma$ -Differenzen. Man erkennt somit eindeutig, daß  $\Gamma$  hier wie auch im folgenden das globale Bild der Dufour-Zahl beherrscht. Somit entspricht dieses Verhalten dem von Realgasmodell 1. Im Bild darunter ist der Fall zu sehen, in dem die normierte Differenz von Realgasmodell 4 und dem idealen Gas aufgetragen wird. Hier kann man am deutlichsten eine Veränderung zu Realgasmodell 2 erkennen. Im entsprechenden Bild der Abbildung 11.15 ist die Asymmetrie der Kurve durch das Verhalten des realen solutalen Expansionskoeffizienten hervorgerufen. Der Kurvenverlauf in Abbildung 12.4 entspricht dagegen dem Verlauf bei  $\Gamma$  (siehe Abbildung 11.8). Hingegen ähneln sich die Kurven für die normierten Differenzen der Realgasmodelle 1 und 2 und 3 und 4.

In Abbildung 12.5 sind die normierten Differenzen der Minima von  $Q$  für die drei Modelle für verschiedene Mischungen aufgetragen. Man kann deutliche Unterschiede zum Verhalten der Realgasmodelle 1 und 2 in Abbildung 11.16 erkennen. Dort ist keine geordnete Struktur für die Differenzen der Realgasmodelle zum idealen Modell zu sehen. Der Einfluß der Unterschiede der solutalen Expansionskoeffizienten verhindert eine solche Struktur (für weiteres siehe Diskussion dort). Nur im Fall der normierten Differenz der Realgasmodelle 1 und 2 (also bei gleichem Expansionskoeffizienten) kann man einige Aussagen treffen. Die Differenzen in den Minima sind im allgemeinen nahe null. Ausnahme sind auch hier die Mischungen mit kleineren Covolumina, wie die Edelgasmischungen. Vergleicht man dies mit der normierten Differenz der Realgasmodelle 3 und 4, so ist auch dort eine deutliche Peakstruktur bei den organischen Gasmischungen zu erkennen. Diese ist aber zu negativen Werten hin gerichtet. Auch hier sind die Differenzen eher klein, aber im Unterschied zu den Realgasfällen 1 und 2 im wesentlichen negativ. Dabei ist insgesamt ein Abfall des Betrages der Differenz zu größeren  $N_1$  und ein Anstieg zu größeren  $N_2$  festzustellen.

Für die beiden Realgasmodelle 3 und 4 sind außerdem für die beiden anderen normierten Differenzen einige allgemeine Aussagen zu treffen. Die normierten Differenzen sind beide positiv, wobei die normierte Differenz  $\frac{Q_{\min,3} - Q_{\min,id}}{Q_{\min,id}}$  größer ist als die von  $\frac{Q_{\min,4} - Q_{\min,id}}{Q_{\min,id}}$ . Letztere ist wiederum deutlich an den Stellen der organischen Gase aufgrund seiner großen Covolumina gepeakt. Dabei ist insgesamt ein Abfall der Größe der Differenz zu größeren  $N_1$  und ein Anstieg zu größeren  $N_2$  festzustellen. Im Falle von  $\frac{Q_{\min,4} - Q_{\min,id}}{Q_{\min,id}}$  ist ein Abfall der Differenz mit größerem  $N_1$  und ein Anstieg mit größerem  $N_2$  zu beobachten.

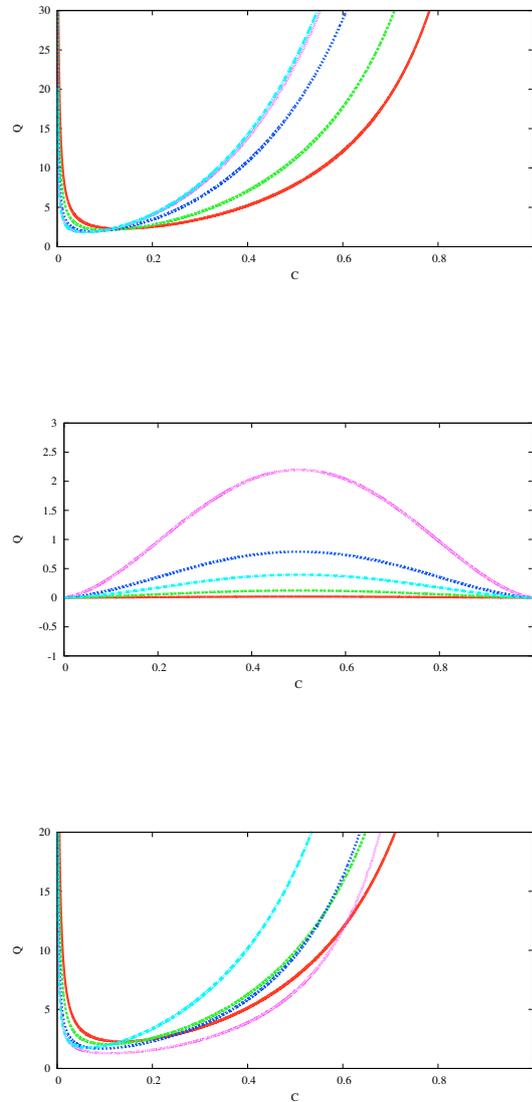


Abbildung 12.4: Differenzen der  $Q$ -Werte der drei Modelle für verschiedene Mischungen der Sorte Wasserstoff-Y. Dabei werden die  $Q$ -Differenzen mit dem idealen Modell auf dieses normiert, die Differenz der beiden Realgasmodelle ist auf die Dufour-Zahl des Realgasmodells 4 normiert. Das oberste Bild zeigt die Differenz zwischen Realgasmodell 3 und dem idealen Gas. Darunter ist die Differenz von  $Q$  zwischen Realgasmodell 4 und dem Idealgasmodell aufgetragen. Als letztes wird die Differenz zwischen Realgasmodell 4 und Realgasmodell 3 gezeigt. Rot: Ammoniak; Grün: Acetylen; Blau: Propan; Magenta: n-Butan; Hellblau: Carbonylsulfid.

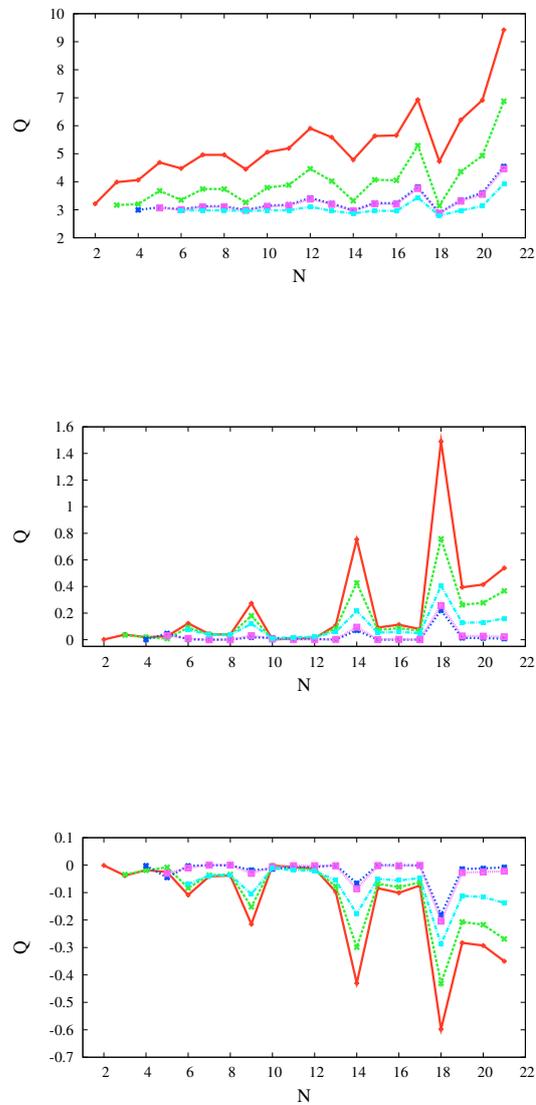


Abbildung 12.5: Differenzen der  $Q_{\min}$ -Werte der drei Modelle für verschiedene Mischungen. Dabei werden die  $Q_{\min}$ -Differenzen mit dem idealen Modell auf dieses normiert, die Differenz der beiden Realgasmodelle ist auf  $Q_{\min}$  (Realgasmodell 4) normiert. Das oberste Bild zeigt die Differenz zwischen Realgasmodell 3 und dem idealen Gas. Darunter ist die Differenz von  $Q_{\min}$  zwischen Realgasmodell 4 und dem idealen Gasmodell aufgetragen. Als letztes wird die Differenz zwischen Realgasmodell 4 und Realgasmodell 3 gezeigt. Rot: Wasserstoff; Grün: Helium; Blau: Methan; Magenta: Ammoniak; Hellblau: Neon.

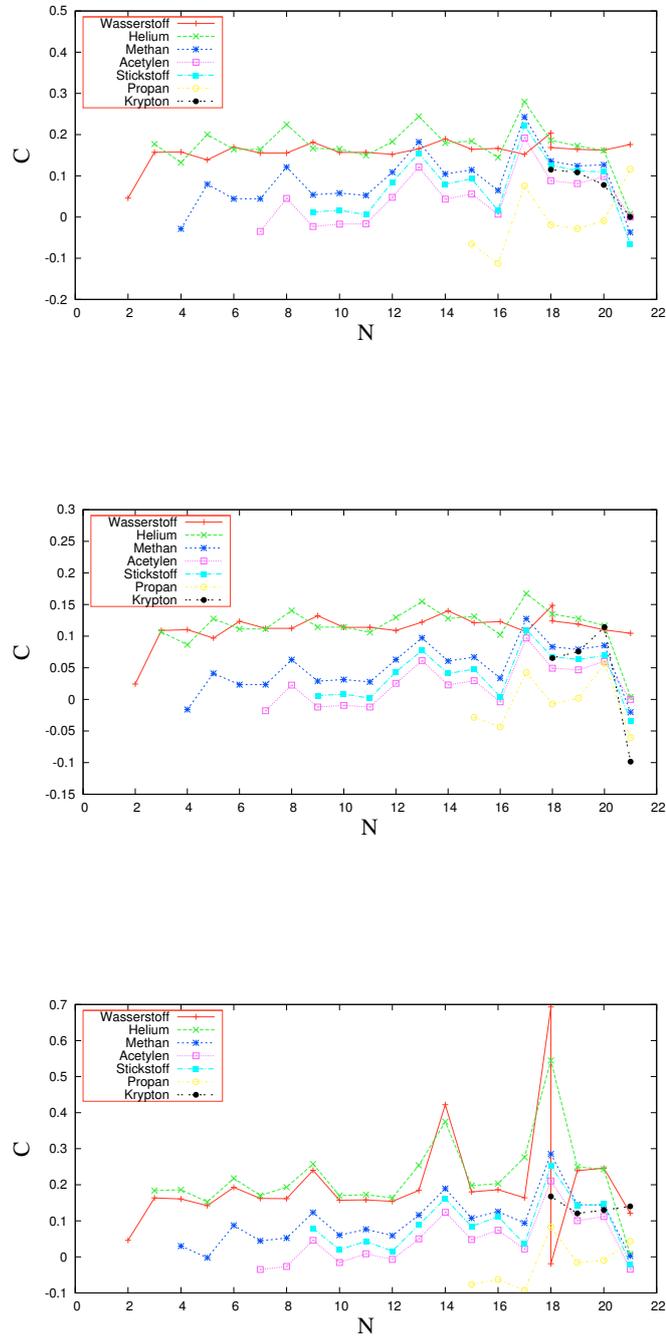


Abbildung 12.6: Differenzen der Konzentrationswerte von  $Q_{\min}$  und  $\Gamma_{\min}$  der drei Modelle für verschiedene Mischungen. Das oberste Bild zeigt die Differenz beim Idealgasmodell. Darunter ist sie für das Realgasmodell 3 aufgetragen. Als letztes wird die Differenz für das Realgasmodell 4 gezeigt.

In Abbildung 12.6 sind die Differenzen der C-Werte der Minima von  $\Gamma$  und Q verschiedener Mischungen aufgetragen. Es geht somit um die Verschiebung des Minimums von  $\Gamma$  durch  $c_p$  und den solutalen Expansionskoeffizienten. In der obersten Abbildung für das ideale Gasmodell sind die Änderungen des Minimumwertes fast immer positiv und betragen bis zu 0.2. Die Peakstrukturen stammen von der spezifischen Wärme  $c_p$ , die z. B. für die organischen Gemische (also solche mit Butan, Propan etc.) besonders groß sind. Dies gilt auch für Wasserstoff und Helium. Im Bild darunter ist das gleiche für den Realgasfall 3 aufgetragen. Die Abweichungen zum entsprechenden Realgasmodell 1 in Abbildung 11.17 sind deutlich zu erkennen. Die Differenzen orientieren sich im Falle vom Realgasmodell 3 wesentlich stärker am idealen Fall. Diese Abweichungen von Modell 1 werden durch die Änderung im solutalen Expansionskoeffizienten verursacht. Dies gilt auch für das 4. Realgasmodell. Die hier nun auftretenden Maxima in der Kurve sind im wesentlichen mit den Mischungen mit den organischen Gasen verknüpft (siehe  $N_1 = 9, 14, 18$ ).

### Zusammenfassung

In diesen beiden Kapiteln wurden fünf Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe man die Dufour-Zahl Q für ein binäres Gasgemisch berechnen kann. Zunächst wurde das bereits vorhandene Modell einer Mischung zweier idealer Gase besprochen, dann die Dufour-Zahl für ein Gemisch realer Gase. Dabei wurde die Formel für die ideale binäre Gasmischung erweitert. Die Resultate für die Dufour-Zahl zeigen, daß es experimentell sehr einfach sein dürfte zu erkennen, welche Formel für die Dufour-Zahl der Realität am nächsten kommt, da es für viele Mischungen genügend große Abweichungen sowohl quantitativer als auch qualitativer Natur gibt. So ist die Verschiebung der Minima von  $\Gamma_{T,p}$  und Q erfaßt und diskutiert. Die Minima sind deswegen so interessant, weil sie die Größe von Q in der gewünschten Konzentrationsregion ( $C > 0.1$  und  $C < 0.9$ ) gut wiedergeben. Außerdem wurde für die realen Gasmodelle eine neue Definition für den solutalen Expansionskoeffizienten gefunden und dieser mit dem schon bekannten idealen Koeffizienten verglichen. Aus den Tabellen 11.3 und 11.4 ist zu ersehen, daß es auch für die beiden in diesem Kapitel besprochenen Realgasmodellen für Q viele interessante Mischungen mit Dufour-Zahlen gibt, deren Größe auch einen entsprechend großen Dufour-Effekt nach sich ziehen kann. Welches Modell besonders geeignet ist, die Dufour-Zahl zu beschreiben, ist eine Frage, welche letztendlich nur durch Experimente beantwortet werden kann. Bei Mischungen aus Edelgasen oder anderen Gasen, die nur sehr van-der-Waals-Koeffizienten besitzen, wird der ideale Gas-Ansatz in erster Näherung hinreichend sein. Bei den Gasen mit großem Covolumen  $b$  wie den hier untersuchten organischen Gasen muß dieses hingegen beachtet werden. Dabei ist die Frage zu stellen, ob die hier untersuchte Entwicklungsordnung der Dichte ausreichend ist oder ob höhere Ordnungen miteinbezogen werden müssen. Bei den Realgasmodellen 1 und 3 hat das Covolumen einen sehr großen Einfluß und dies sogar bei relativ kleinen Werten dieser Größe. Dagegen zeigen die

beiden anderen Modelle nur bei sehr großen Werten von  $b$  deutliche Abweichungen vom idealen Fall, wenn man den solutalen Expansionskoeffizienten außer acht läßt. Dieser ist bei den Modellen 1 und 2 stark abhängig von  $b$ , während die beiden anderen Modelle mit dem idealen Koeffizienten arbeiten. Dies muß gesondert im Experiment untersucht werden. Wahrscheinlich aber kann der Einfluß der van-der-Waals-Koeffizienten auf den solutalen Expansionskoeffizienten zumindest bei sehr großen Werten nicht vernachlässigt werden. Man muß dabei aber insgesamt auch noch die anderen Parameter (siehe Gleichungssystem 5.19) wie die Separationskonstante  $\psi$  beachten. Diese wird deswegen im anschließenden Kapitel 13 näher betrachtet.

## Kapitel 13

# Die Separationskonstante und die Dufour-Zahl in ausgewählten Mischungen

In diesem Kapitel werden die Separationskonstante  $\psi$  und die Dufour-Zahl  $Q$  für verschiedene Mischungen bestimmt. Dabei wird der Einfachheit halber nur der ideale Fall  $Q_{id}$  betrachtet, die beiden realen Fälle kann man analog mit den Formeln aus Kapitel 11.1 behandeln. Es müssen dabei nur die Werte für den solutalen Ausdehnungskoeffizienten  $\beta$  ersetzt werden:

$$\psi = -\frac{\beta k_T}{\alpha T}. \quad (13.1)$$

Für ein ideales Gas ist der thermale Ausdehnungskoeffizient bekanntlich folgendermaßen gegeben [8]:

$$\alpha = \frac{1}{T}. \quad (13.2)$$

Der ideale solutale Expansionskoeffizient ergibt sich zu (siehe Kapitel 6):

$$\beta_{id} = \frac{m_2 - m_1}{(1 - C)m_1 + Cm_2}. \quad (13.3)$$

Damit ergibt sich schließlich:

$$\psi = -\beta_{id} k_T. \quad (13.4)$$

Die Temperaturabhängigkeit geht für das Gemisch zweier idealer Gase nur über die thermale Diffusivität  $k_T$  ein. In den Tabellen 13.1 und 13.2 sind die mit der Hilfe von (13.1) berechneten Werte für die Separationskonstante aufgetragen. Es wird deutlich, daß alle errechneten Separationskonstanten negativ sind. Ebenfalls fällt auf, daß sie dabei vom Betrag her sehr klein sind. Die Bestimmung der zur jeweils

angegebenen Konzentration gehörigen Dufour-Zahl  $Q$  ergibt sich aus (siehe dazu Kapitel 11):

$$Q_{\text{id}} = \frac{T_0 \alpha^2}{c_p \beta_{\text{id}}^2} \Gamma_{T,p,\text{id}} \quad (13.5)$$

mit

$$\Gamma_A = \left( \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_A. \quad (13.6)$$

Auch diese Werte werden in den Tabellen 13.1 und 13.2 für die untersuchten Mischungen gezeigt. Die Größe der Dufour-Zahl schwankt über eine recht große Bandbreite von fast 200 bei der Mischung Wasserstoff-Helium bis hin zu 0.04 bei Wasserstoff-Kohlendioxid. Dies erklärt sich mit den unterschiedlichen Temperaturen und Konzentrationen, bei denen gemessen wurde, aber natürlich auch mit den Massenverhältnissen und anderen Stoffeigenschaften der betrachteten Gas-mischungen (siehe hierzu Kapitel 11).

In Abbildung 13.1 kann man deutlich den Zusammenhang zwischen der Konzentration  $C$  und der Dufour-Zahl  $Q$  erkennen und sehen, wie der tabellarische  $Q$ -Wert zustande gekommen ist.

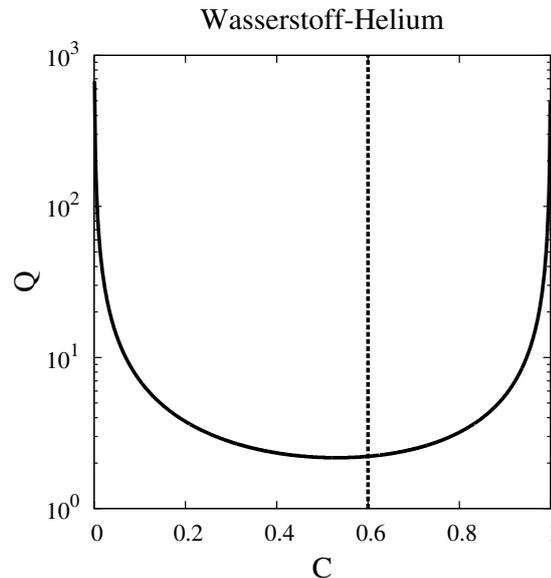


Abbildung 13.1:  $Q_{\text{id}}$  des Gemisches Wasserstoff-Helium: Bestimmung der zum tabellarischen Konzentrationswert gehörigen Größe der Dufour-Zahl.

Aus dem Kapitel 6 ist die folgende Formel für die stationäre Instabilität bekannt:

$$r_{\text{stat}} = \frac{L}{1 + QL\psi(1 + \psi)}. \quad (13.7)$$

Damit lassen sich nun aus den bekannten Separationskonstanten und Dufour-Zahlen die Werte für die stationären Instabilitäten bestimmen. Diese sind in den Tabellen 13.3 und 13.4 aufgetragen. Die Lewis-Zahlen wurden hierbei in Anlehnung an den Abschnitt II gewählt, da bei den Literaturwerten in [17] keine Werte für die Lewis-Zahl angegeben waren. Es ist deutlich zu erkennen, daß alle stationären Instabilitäten positiv sind.

Die oszillatorische Instabilität wurde ebenfalls schon in Kapitel 6 besprochen. Sie ergibt sich zu:

$$r_{\text{osc}} = L \frac{(L^{-1} + 1 + Q\psi^2) \left(1 + \sigma + \frac{L}{\sigma} + L + QL\psi^2\right)}{(\sigma + L(1 - Q\psi))}. \quad (13.8)$$

Damit eine oszillatorische Instabilität existiert, muß das Quadrat der Hopf-Frequenz  $\Omega_H$

$$\Omega_H^2 = - \frac{(\sigma + L + L\sigma(1 + Q\psi^2))(1 + QL\psi(1 + \psi)) - \sigma L}{\sigma + L(1 - Q\psi)}.$$

größer als null sein. Neben der Lewis-Zahl taucht hier auch die Prandtl-Zahl  $\sigma$  auf. Da auch für diese in [17] keine näheren Angaben gemacht werden, soll das Verhalten der oszillatorischen Instabilität für die gegebenen Mischungen wieder bei den Werten für diese beiden Kennzahlen wie in Abschnitt II untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13.5 zu sehen. Für die drei betrachteten Lewis-Zahlen existiert abhängig von der Prandtl allenfalls für die Mischung Wasserstoff-Helium ( $C = 22.2$  und  $T_0 = 46$  K) eine oszillatorische Instabilität, wobei deren  $r_{\text{osc}}$  negativ ist. Die stationäre Instabilität ist für diese Mischung positiv, außerdem gibt es eine globale stationäre Lösung für negative Rayleigh-Zahlen (siehe Kapitel 8). Trägt man nun die gewonnenen Ergebnisse für die Separationskonstanten und Dufour-Zahlen in  $\psi$ -Q-Diagrammen auf, so ergeben sich die Abbildungen 13.2 bis 13.4. In Tabelle 13.6 wird die Bedeutung der Farben in diesen Abbildungen erklärt.

In allen Abbildungen ist zu erkennen, daß die Literaturwerte nur in einem sehr kleinen Ausschnitt der  $\psi$ -Q-Ebene liegen, wobei insbesondere die Werte der Separationskonstanten auf einen sehr kleinen negativen Bereich beschränkt sind. Wenn die Lewis-Zahl  $L = 0.1$  bzw.  $L = 0.5$  ist, dann liegen für alle betrachteten Prandtl-Zahlen die stationären Instabilitäten im mit der Farbe Weiß gekennzeichneten Bereich. Dies bedeutet, daß nach Tabelle 13.6 eine superkritische Pitchfork-Bifurkation mit  $r_{\text{stat}} > 0$  vorliegt. Hinzu kommt, daß für negative Rayleigh-Zahlen keinerlei Lösung außer der Nulllösung existiert. Für  $L = 5.0$  existiert hingegen eine große Anzahl von  $\psi$ -Q-Paaren, die im cyanfarbenen Bereich liegen, womit bei diesem Gemisch eine superkritische Pitchfork-Bifurkation mit Wendepunkt und positiven  $r_{\text{stat}}$  existiert. Wichtig ist, daß man bei der Suche nach experimentellen Daten für  $k_T$  auf die Definition des Vorzeichens und damit auf die Definition der thermalen Diffusivität achten muß (gilt auch für die hier verwendeten Daten aus [17]).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß mit den gegebenen Literaturdaten die interessanten Gebiete in der  $\psi$ -Q-Ebene um  $\psi = -0.5$  nicht erreicht werden können.

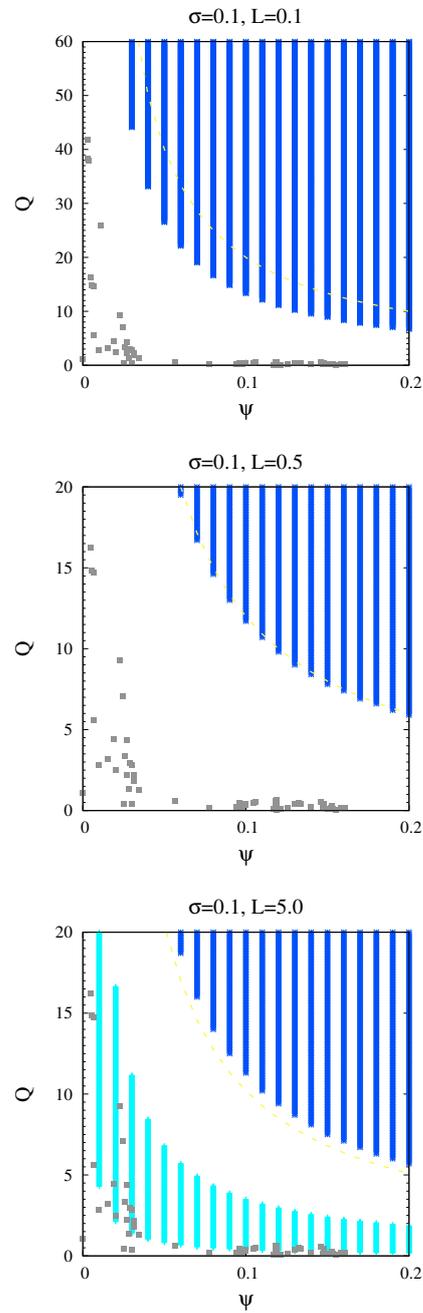


Abbildung 13.2:  $\psi$ - $Q$ -Ebene der SOC- und SW-Lösungstypen für verschiedene Lewis-Zahlen  $L$  und Prandtl-Zahlen  $\sigma$ . Die Farben im Diagramm zeigen den Bereich an, in dem die verschiedenen Lösungen auftreten.

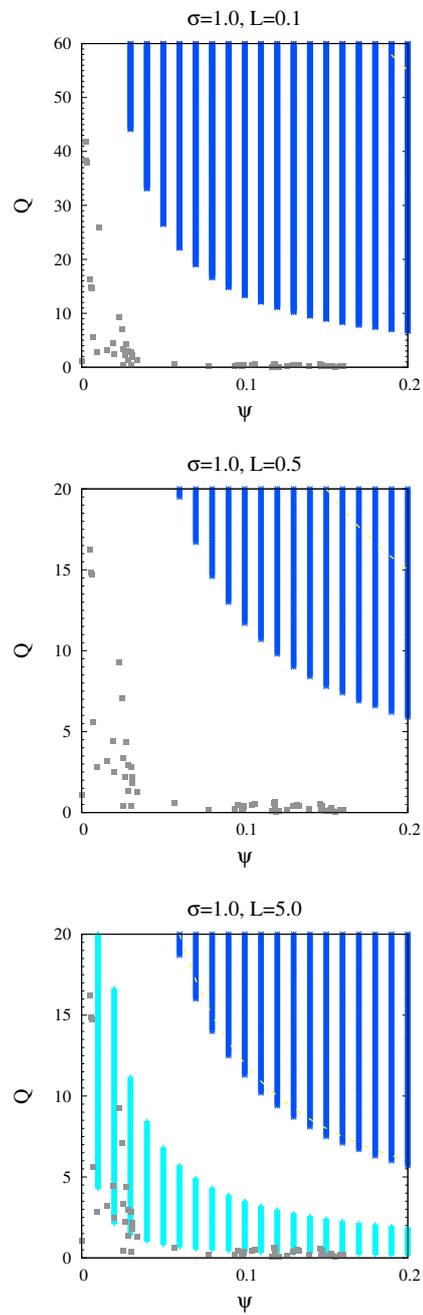


Abbildung 13.3:  $\psi$ - $Q$ -Ebene der SOC- und SW-Lösungstypen für verschiedene Lewis-Zahlen  $L$  und Prandtl-Zahlen  $\sigma$ . Die Farben im Diagramm zeigen den Bereich an, in dem die verschiedenen Lösungen auftreten.

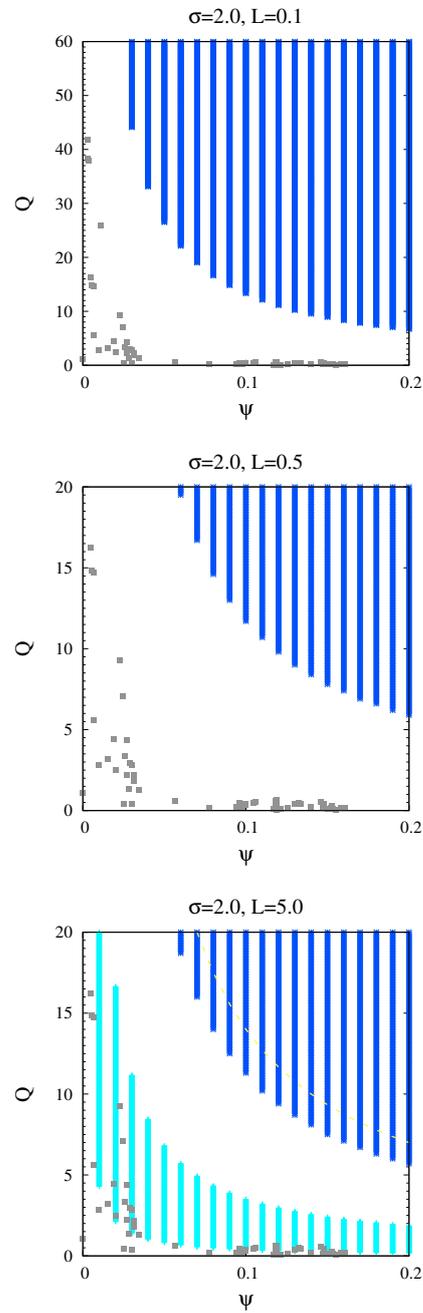


Abbildung 13.4:  $\psi$ - $Q$ -Ebene der SOC- und SW-Lösungstypen für verschiedene Lewis-Zahlen  $L$  und Prandtl-Zahlen  $\sigma$ . Die Farben im Diagramm zeigen den Bereich an, in dem die verschiedenen Lösungen auftreten.

Dies stimmt mit den Ergebnissen von Liu und Ahlers [16], in dem die Autoren berichten, daß negative Separationskonstanten, die in Flüssigkeitsmischungen bereits gefunden wurden, für Gasmischungen experimentell nur schwer zu erreichen sind und bisher nicht beobachtet wurden. Wollte man nun den Dufour-Effekt mit den in den vorhergehenden Kapiteln erhaltenen  $Q$ -Werten in Flüssigkeiten untersuchen, so muß man sich neue Ansätze für die Dufour-Zahl überlegen, da die Modelle auf dem idealen Gas bzw. dem Van-der-Waals-Gas basieren. In Flüssigkeiten sind andere Ansätze vonnöten. Die oszillatorische Instabilität existiert bei den untersuchten Mischungen nur für Wasserstoff-Helium und das auch nur für negative Rayleigh-Zahlen. Diese sind aber vom Betrag her nicht alzu groß, die dafür benötigte Dufour-Zahl mit etwa  $Q = 177$  aber sehr hoch.

In diesem Abschnitt wurden fünf Modelle für die Dufour-Zahl  $Q$  besprochen, wovon vier die Mischung realer Gase beschreiben und das fünfte eine Mischung idealer Gase voraussetzt. Es zeigt sich, daß die Unterschiede in den sich ergebenden Dufour-Zahlen groß genug sind, damit man mit der Hilfe geeigneter Experimente herausfinden kann, wann und ob welches Modell das Verhalten der jeweiligen Mischung zutreffend beschreibt. Außerdem ist gezeigt worden, daß es genügend Gasmischungen mit hohen Dufour-Zahlen gibt, die für das im vorherigen Abschnitt besprochene Modell geeignet sind. Die Ergebnisse des Kapitels 13 zeigen aber, daß in Gasmischungen zumindest bisher nur positive Separationskonstanten experimentell gefunden wurden. Hier muß dringend weiter geforscht werden.

Verbindung	$C$	$T_0$	$k_T$	$\psi$	$Q_{id}(C)$
Helium-Neon	53.8	205	-7.65	0.0974	1.06
Helium-Neon	53.8	330	-7.82	0.0996	0.41
Helium-Neon	53.8	365	-7.83	0.0997	0.34
Helium-Neon	20	330	-5.31	0.1187	0.64
Helium-Neon	30	330	-7.24	0.1323	0.49
Helium-Neon	40	330	-8.64	0.1334	0.42
Helium-Neon	50	330	-9.70	0.1298	0.41
Helium-Neon	60	330	-10.04	0.1185	0.42
Helium-Argon	51.2	179	-9.10	0.1460	0.56
Helium-Argon	51.2	205	-9.20	0.1476	0.42
Helium-Argon	51.2	365	-9.56	0.1534	0.13
Helium-Argon	10	330	-2.50	0.1183	0.45
Helium-Argon	20	330	-4.76	0.1529	0.26
Helium-Argon	30	330	-6.60	0.1604	0.19
Helium-Argon	40	330	-8.10	0.1584	0.17
Helium-Argon	50	330	-9.31	0.1523	0.16
Wasserstoff-Helium	22.2	46	-2.39	0.0189	177.92
Wasserstoff -Helium	81	118	-2.03	0.0109	25.93
Wasserstoff -Helium	81	358	-1.79	0.0096	2.82
Wasserstoff-Helium	50	330	-4.81	0.0311	2.18
Wasserstoff-Helium	60	330	-4.42	0.0269	2.21
Wasserstoff-Helium	70	330	-3.50	0.0200	2.48
Wasserstoff-Helium	80	330	-2.84	0.0154	3.19
Wasserstoff-Helium	90	330	-1.32	0.0068	5.59
Helium- Stickstoff	34.5	145	-7.42	0.0254	0.42
Helium- Stickstoff	53.1	145	-9.42	0.0303	0.39
Helium- Stickstoff	34.5	261	-8.31	0.0285	1.36
Helium- Stickstoff	53.1	261	-10.7	0.0344	1.28

Tabelle 13.1:  $k_T$ - und  $\psi$ -Werte für verschiedene Mischungen. Die Werte für  $C$  (in Prozent),  $T$  und  $k_T \cdot 100$  sind [17] entnommen.

Die Werte für die Dufour-Zahlen ergeben sich mit aus den Formeln (13.1) und (13.5).

Verbindung	$C$	$T_0$	$k_T$	$\psi$	$Q_{id}(C)$
Neon-Argon	51.2	179	-3.50	0.0228	9.28
Neon-Argon	51.2	205	-3.80	0.0248	7.07
Neon-Argon	51.2	261	-4.15	0.0271	4.36
Neon-Argon	51.2	406	-4.77	0.0311	1.80
Neon-Argon	20	324	-2.33	0.0191	4.42
Neon-Argon	30	324	-3.39	0.0257	3.37
Neon-Argon	40	324	-4.07	0.0286	2.95
Neon-Argon	50	324	-4.57	0.0301	2.83
Neon-Argon	60	324	-4.67	0.0288	2.95
Wasserstoff-Argon	47	167	-5.14	0.0981	0.22
Wasserstoff-Argon	55.6	167	-5.73	0.0939	0.22
Wasserstoff-Argon	47	258	-6.35	0.1212	0.09
Wasserstoff-Argon	55.6	258	-7.12	0.1167	0.09
Stickstoff Argon	46	157	-1.01	0.0036	37.92
Stickstoff Argon	62.5	157	-0.842	0.0028	38.24
Stickstoff Argon	70	157	-0.83	0.0027	41.83
Stickstoff Argon	46	252	-1.82	0.0065	14.72
Stickstoff Argon	62.5	252	-1.70	0.0057	14.84
Stickstoff -Argon	70	252	-1.53	0.0050	16.23
Wasserstoff- Stickstoff	29.4	143	-3.95	0.1060	0.52
Wasserstoff- Stickstoff	42.0	143	-5.21	0.1045	0.44
Wasserstoff- Stickstoff	77.5	143	-4.84	0.0567	0.62
Wasserstoff- Stickstoff	29.4	264	-5.48	0.1470	0.15
Wasserstoff- Stickstoff	42.0	264	-7.49	0.1502	0.13
Wasserstoff-Stickstoff	77.5	264	-6.63	0.0777	0.18
Wasserstoff - Kohlenmonoxid	24	142	-3.76	0.1179	0.60
Wasserstoff - Kohlenmonoxid	53	142	-5.83	0.0958	0.44
Wasserstoff - Kohlenmonoxid	24	246	-4.45	0.1396	0.20
Wasserstoff -Kohlenmonoxid	53	246	-7.38	0.1258	0.15
Wasserstoff -Kohlendioxid	53	300	-6.89	0.1190	0.06
Wasserstoff -Kohlendioxid	53	370	-8.99	0.1553	0.04

Tabelle 13.2:  $k_T$ - und  $\psi$ -Werte für verschiedene Mischungen. Die Werte für  $C$  (in Prozent),  $T$  und  $k_T \cdot 100$  sind [17] entnommen. Die Werte für die Dufour-Zahlen ergeben sich mit aus den Formeln (13.1) und (13.5).

Verbindung	$C$	$T_0$	$L = 0.1$	$L = 0.5$	$L = 5$
Helium-Neon	53.8	205	0.09888	0.47319	3.19183
Helium-Neon	53.8	330	0.09955	0.48902	4.08324
Helium-Neon	53.8	365	0.09963	0.49085	4.21447
Helium-Neon	20	330	0.09916	0.47962	3.50895
Helium-Neon	30	330	0.09927	0.48230	3.65760
Helium-Neon	40	330	0.09937	0.48461	3.79504
Helium-Neon	50	330	0.09940	0.48541	3.84430
Helium-Neon	60	330	0.09945	0.48646	3.91133
Helium-Argon	51.2	179	0.09907	0.47762	3.40487
Helium-Argon	51.2	205	0.09929	0.48283	3.68810
Helium-Argon	51.2	365	0.09977	0.49432	4.48428
Helium-Argon	10	330	0.09941	0.48555	3.85308
Helium-Argon	20	330	0.09954	0.48880	4.06781
Helium-Argon	30	330	0.09965	0.49131	4.24873
Helium-Argon	40	330	0.09969	0.49232	4.32538
Helium-Argon	50	330	0.09972	0.49308	4.38444
Wasserstoff-Helium	22.2	46	0.07448	0.18429	0.27577
Wasserstoff -Helium	81	118	0.09722	0.43750	2.05881
Wasserstoff -Helium	81	358	0.09973	0.49326	4.39885
Wasserstoff-Helium	50	330	0.09931	0.48311	3.70499
Wasserstoff-Helium	60	330	0.09939	0.48519	3.83071
Wasserstoff-Helium	70	330	0.09950	0.48766	3.99055
Wasserstoff-Helium	80	330	0.09950	0.48783	4.00188
Wasserstoff-Helium	90	330	0.09962	0.49061	4.19691
Helium- Stickstoff	34.5	145	0.09989	0.49728	4.74071
Helium- Stickstoff	53.1	145	0.09988	0.49697	4.71309
Helium- Stickstoff	34.5	261	0.09960	0.49023	4.16902
Helium- Stickstoff	53.1	261	0.09955	0.48887	4.07255

Tabelle 13.3:  $r_{\text{stat}}$ -Werte für die in den Tabellen 13.1 und 13.1 aufgetragenen Q- und  $\psi$ -Werte bei verschiedenen Lewis-Zahlen L. Benutzt wird hierbei Formel (13.7).

Verbindung	$C$	$T_0$	$L = 0.1$	$L = 0.5$	$L = 5$
Neon-Argon	51.2	179	0.09788	0.45118	2.40149
Neon-Argon	51.2	205	0.09823	0.45878	2.63377
Neon-Argon	51.2	261	0.09880	0.47140	3.11179
Neon-Argon	51.2	406	0.09943	0.48597	3.88017
Neon-Argon	20	324	0.09915	0.47938	3.49608
Neon-Argon	30	324	0.09912	0.47874	3.46219
Neon-Argon	40	324	0.09914	0.47921	3.48696
Neon-Argon	50	324	0.09913	0.47899	3.47528
Neon-Argon	60	324	0.09913	0.47906	3.47939
Wasserstoff-Argon	47	167	0.09976	0.49414	4.47029
Wasserstoff-Argon	55.6	167	0.09977	0.49441	4.49241
Wasserstoff-Argon	47	258	0.09988	0.49696	4.71187
Wasserstoff-Argon	55.6	258	0.09988	0.49708	4.72303
Stickstoff Argon	46	157	0.09865	0.46794	2.96733
Stickstoff Argon	62.5	157	0.09894	0.47452	3.25339
Stickstoff Argon	70	157	0.09888	0.47321	3.19238
Stickstoff Argon	46	252	0.09905	0.47703	3.37494
Stickstoff Argon	62.5	252	0.09916	0.47960	3.50791
Stickstoff -Argon	70	252	0.09919	0.48041	3.55169
Wasserstoff- Stickstoff	29.4	143	0.09939	0.48521	3.83196
Wasserstoff- Stickstoff	42.0	143	0.09949	0.48762	3.98748
Wasserstoff- Stickstoff	77.5	143	0.09963	0.49088	4.21679
Wasserstoff- Stickstoff	29.4	264	0.09975	0.49376	4.43870
Wasserstoff- Stickstoff	42.0	264	0.09978	0.49445	4.49521
Wasserstoff-Stickstoff	77.5	264	0.09985	0.49626	4.64959
Wasserstoff - Kohlenmonoxid	24	142	0.09922	0.48098	3.58320
Wasserstoff - Kohlenmonoxid	53	142	0.09954	0.48871	4.06190
Wasserstoff - Kohlenmonoxid	24	246	0.09968	0.49217	4.31374
Wasserstoff -Kohlenmonoxid	53	246	0.09979	0.49474	4.51990
Wasserstoff -Kohlendioxid	53	300	0.09992	0.49801	4.80793
Wasserstoff -Kohlendioxid	53	370	0.09993	0.49821	4.82680

Tabelle 13.4:  $r_{\text{stat}}$ -Werte für die in den Tabellen 13.1 und 13.1 aufgetragenen Q- und  $\psi$ -Werte bei verschiedenen Lewis-Zahlen L. Benutzt wird hierbei Formel (13.7).

Verbindung ( $L = 0.1$ )	$C$	$T_0$	$\sigma = 0.1$	$\sigma = 1$	$\sigma = 2$
Wasserstoff-Helium	22.2	46	-17.91322	-	-
Verbindung ( $L = 0.5$ )	$C$	$T_0$	$\sigma = 0.1$	$\sigma = 1$	$\sigma = 2$
Wasserstoff-Helium	22.2	46	-9.39424	-25.60883	-
Verbindung ( $L = 5.0$ )	$C$	$T_0$	$\sigma = 0.1$	$\sigma = 1$	$\sigma = 2$
Wasserstoff-Helium	22.2	46	-30.42955	-7.19668	-6.96435

Tabelle 13.5:  $r_{\text{osc}}$  bei  $L = 0.1$ ,  $L = 0.5$  und  $L = 5.0$ . Benutzt wird Formel 13.8.

Farbe	Bifurkationstyp
weiß	superkritische Pitchfork-Bifurkation ( $r_{\text{stat}} > 0$ )
cyan	superkritische Pitchfork-Bifurkation mit Wendepunkt ( $r_{\text{stat}} > 0$ )
dunkelblau	subkritische Pitchfork-Bifurkation ( $r_{\text{stat}} = -\infty$ ) superkritische Pitchfork-Bifurkation ( $r_{\text{stat}} > 0$ )
rot	subkritische Pitchfork-Bifurkation mit positiven $r_{\text{stat}}$
schwarze gepunktete Linie	subkritische Pitchfork-Bifurkation $r_{\text{stat}} \rightarrow \infty$
magenta	superkritische Pitchfork-Bifurkation ( $r_{\text{stat}} < 0$ ) subkritische Pitchfork-Bifurkation ( $r_{\text{stat}} \rightarrow \infty$ )
gelbe Linie	oszillatorische Instabilität bei positiven $r_{\text{osc}}$

Tabelle 13.6: Die den Farben in den Abbildungen 13.2 - 13.4 entsprechenden Bifurkationstypen. Siehe hierzu auch Kapitel 8 und 10 und Abbildung 8.7.

## **Teil IV**

# **Direkte numerische Simulation des vollständigen Gleichungssystems**



## Kapitel 14

# Grundlagen des Pseudospektralverfahrens

In diesem Kapitel soll kurz das verwendete Pseudospektralverfahren und seine Implementierung in einen Code besprochen werden [96, 97]. Dazu werden zunächst einige Konzepte der Fourier-Transformation wiederholt. Neben dem Pseudospektralverfahren gibt es weitere Möglichkeiten, ein System wie das in dieser Arbeit behandelte, numerisch direkt zu lösen. Dabei ist insbesondere das *Marker and Cell*-Verfahren (kurz MAC) hervorzuheben, das eine Standardmethode für eine solche Lösungssuche ist (siehe z. B. [98, 99, 100] und die dortigen Referenzen. Dieses Kapitel folgt [101] (siehe auch die dortigen Referenzen und [102]).

### 14.1 Pseudospektralverfahren und Fourier-Transformation

Die Fourier-Transformation und ihre Rücktransformation für eine beliebige, wohldefinierte Funktion  $g: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  sehen folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned}\tilde{g}(\mathbf{k}) &= \mathcal{F}[g(\mathbf{x})](\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^3} \int d\mathbf{x}^3 g(\mathbf{x}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}) \\ g(\mathbf{x}) &= \mathcal{F}^{-1}[\tilde{g}(\mathbf{k})](\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^3} \int d\mathbf{k}^3 \tilde{g}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}).\end{aligned}\quad (14.1)$$

Dabei ist  $\mathbf{k}$  der Wellenzahlvektor und  $\tilde{g}$  ist die Fourier-Transformierte zu  $g$ . Diese Fourier-Transformierte ist im allgemeinen komplex und die zu der Fourier-Mode  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$  gehörige Amplitude. Wie man weiß, wird durch eine solche Fourier-Transformation kein Informationsverlust verursacht, sie ist eindeutig. Für die folgenden Untersuchungen wird auch die Fourier-Transformation einer Ableitung benötigt. Diese ist folgendermaßen gegeben:

$$\mathcal{F}[\nabla g(\mathbf{x})](\mathbf{k}) = i\mathbf{k}\mathcal{F}[g(\mathbf{x})](\mathbf{k}) = i\mathbf{k}\tilde{g}(\mathbf{k}).\quad (14.2)$$

Damit läßt sich die Ableitung einer Funktion im Fourier-Raum einfach als Produkt des Wellenzahlvektors mit der imaginären Einheit und der Fourier-Transformierten

eben dieser Funktion berechnen. Für den Laplace-Operator  $\Delta$ , angewendet auf die Funktion  $g$ , ergibt sich im Fourier-Raum dann folgende Form:

$$\mathcal{F}[\Delta g(\mathbf{x})](\mathbf{k}) = -\mathbf{k}^2 \tilde{g}(\mathbf{k}). \quad (14.3)$$

Ein weiteres für das Pseudospektralverfahren wichtiges Verfahren ist die Fourier-Transformation des Produktes zweier Funktionen. Führt man diese durch, so erhält man als Ergebnis die Faltung dieser Funktionen:

$$\mathcal{F}[f(\mathbf{x})g(\mathbf{x})](\mathbf{k}) = [\tilde{f}\tilde{g}](\mathbf{k}) = \int d\mathbf{k}'^3 \tilde{f}(\mathbf{k}')\tilde{g}(\mathbf{k}-\mathbf{k}'). \quad (14.4)$$

Mit der Hilfe dieses Ausdrucks können dann die Nichtlinearitäten im Modell ausgedrückt werden. Wenn man eine solche Faltung allerdings numerisch ausführt, so ist dies rechentechnisch sehr aufwendig, da zu jedem Punkt  $\mathbf{k}$  das ganze Integral berechnet werden muß. Dies benötigt sehr viel Rechenzeit. Man kann das Problem dadurch umgehen, indem man statt der Faltung im Fourier-Raum ein Produkt im Ortsraum ausführt. Dazu muß man über eine Fourier-Transformation zunächst in den Ortsraum zurückkehren, dann die Multiplikation dort ausführen und dann das Ergebnis wieder in den Fourier-Raum zurücktransformieren. Dazu benötigt man drei Fourier-Transformationen. Diese sind zusammen mit der Multiplikation im Ortsraum aber numerisch weniger rechenaufwendig, und damit läuft das Programm wesentlich schneller. Wegen dieser Rückkehr in den Ortsraum für Faltungen hat sich denn auch der Name Pseudospektralverfahren ergeben. Die eigentliche Rechnung passiert im Spektralraum der Fourier-Transformierten, Operationen mit hohem Rechenaufwand wie die Faltung werden aber wieder im Ortsraum berechnet und danach zurücktransformiert.

## 14.2 Wirbeltransportgleichung

Man kann die Notwendigkeit, den nichtlokalen Druckterm in der Navier-Stokes-Gleichung (5.5) explizit zu erwähnen, mit der Hilfe der Wirbeltransportgleichung umgehen. Dabei benutzt man die Vortizität:

$$\boldsymbol{\omega}(\mathbf{x}, t) = \nabla \times \mathbf{u}(\mathbf{x}, t), \quad (14.5)$$

wobei  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  das Geschwindigkeitsfeld ist. Für die Rotation der Vortizität ergibt sich wegen der angenommenen Divergenzfreiheit des Geschwindigkeitsfeldes:

$$\nabla \times \boldsymbol{\omega} = -\Delta \mathbf{u}. \quad (14.6)$$

Die Inkompressibilitätsbedingung ist erfüllt, weil in dem Modell die Strömungsgeschwindigkeit klein gegenüber der Schallgeschwindigkeit ist [82]. Dies kann man nach dem Geschwindigkeitsfeld auflösen:

$$\mathbf{u} = -\Delta^{-1} \nabla \times \boldsymbol{\omega}. \quad (14.7)$$

Das aus der Vortizität entstehende Geschwindigkeitsfeld ist divergenzfrei:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = -\Delta^{-1} \nabla \cdot (\nabla \times \boldsymbol{\omega}) = 0. \quad (14.8)$$

Wird nun die Navier-Stokes-Gleichung (5.5) einer Rotation unterzogen, so ergibt sich die Wirbeltransportgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\omega} = \nabla \times (\mathbf{u} \times \boldsymbol{\omega}) + \nu \Delta \boldsymbol{\omega}. \quad (14.9)$$

Damit ergibt sich mit den Fourier-Transformationen  $\tilde{\boldsymbol{\omega}}(\mathbf{k}, t) = \mathcal{F}[\boldsymbol{\omega}(\mathbf{x}, t)]$  und  $\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k}, t) = \mathcal{F}[u(\mathbf{x}, t)]$  folgende für das Pseudospektralverfahren benötigte Form:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\boldsymbol{\omega}} &= i\mathbf{k} \times \mathcal{F}[\mathcal{F}^{-1}[\tilde{\mathbf{u}}] \times \mathcal{F}^{-1}[\tilde{\boldsymbol{\omega}}]] - \nu k^2 \tilde{\boldsymbol{\omega}} \\ \tilde{\mathbf{u}} &= \frac{i\mathbf{u} \times \tilde{\boldsymbol{\omega}}}{k^2}. \end{aligned} \quad (14.10)$$

Neben der Tatsache, daß in der Wirbeltransportgleichung der nichtlokale Druckterm verschwindet, hat diese Gleichung noch den Vorteil, daß in zwei Dimensionen (wie in dieser Arbeit) die Vortizität nur ein skalares Feld ist. Damit muß man anstatt eines zweidimensionalen Feldes nur ein eindimensionales Feld simuliert werden, d. h. man benötigt weniger Fourier-Transformationen und Simulationszeit für die Wirbeltransportgleichung als für die Navier-Stokes-Gleichung.

### 14.3 Randbedingungen und *Volume Penalization*

Nachdem nun die Form der Gleichung für die Geschwindigkeit bzw. Vortizität feststeht, sollen nun die *no-slip*-Randbedingungen in die Simulation integriert werden. Mit der Hilfe des Verfahrens der *Volume-Penalization*, das in den 90er Jahren entwickelt wurde, kann man feste Wände mit *no-slip*-Randbedingungen numerisch simulieren. Man erweitert bei diesem Verfahren die Navier-Stokes-Gleichung um einen Term, der die Randbedingung erzeugt [101, 103, 104, 105]. Aus der Literatur ergibt sich, daß dieser Term  $G$  die folgende Form besitzt:

$$G = -\frac{1}{\eta} H(\mathbf{x}), \quad (14.11)$$

wobei  $\eta$  ein Parameter und  $H(\mathbf{x})$  eine sogenannte Maskierungsfunktion ist, die angibt, an welchen Stellen das Fluid und an welchen Stellen die Ränder vorliegen (siehe unten). Ein Term dieser Form erzeugt eine exponentielle Dämpfung, die umso stärker wird, je kleiner  $\eta$  ist. In [103] wurde gezeigt, daß das Geschwindigkeitsfeld für  $\eta \rightarrow 0$  für das Gebiet der Wand und insbesondere dessen Rand gegen null konvergiert. Damit werden die *no-slip*-Randbedingungen für das Geschwindigkeitsfeld erfüllt. Ein besonderes Problem ergibt sich allerdings aus der

Tatsache, daß der Zeitschritt  $\Delta t$  des verwendeten Zeitschritt-Verfahrens von eben diesem  $\eta$  abhängt. Es muß dabei gelten:

$$\Delta t < \eta. \quad (14.12)$$

Die Maskierungsfunktion  $H(\mathbf{x})$  für ein zweidimensionales System zwischen zwei unendlich ausgedehnten Platten wie in dem in dieser Arbeit verwendeten Modell (siehe Abschnitt II und Abbildung 14.1) hat die folgenden Eigenschaften:

$$\begin{aligned} H(\mathbf{x}) &= 0, & 0 < z < d \\ H(\mathbf{x}) &= 1, & \text{sonst.} \end{aligned} \quad (14.13)$$

Die Funktion  $H(\mathbf{x})$  ist fast beliebig wählbar, so daß sehr viele Systemtypen, wie z. B. Kreise oder Zylinder, in drei Dimensionen so simuliert werden können. Wäh-

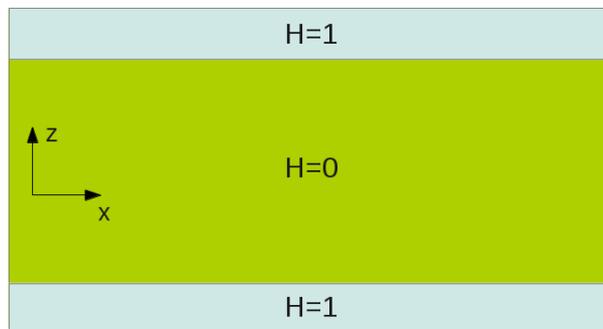


Abbildung 14.1: Verhalten der Maskierungsfunktion  $H(\mathbf{x})$  für das Modell aus Abschnitt II.

rend diese Methode für die Simulation der Randbedingungen des Geschwindigkeitsfeldes geeignet ist, ergibt sich für die Anwendung auf das Konzentrations- und das Temperaturfeld ein Problem. Diese sind zwar auf den Rändern ebenfalls konstant ( $T_0, C_0, C_0 + \Delta C$ ), aber nicht gleich null, wie es für die Anwendung der *Penalization*-Methode nötig wäre. Dieses Problem kann allerdings dadurch umgangen werden, daß man statt der vollen Felder nur die Abweichungen zum Ruhezustand (*Motionless State*)  $\theta$  bzw.  $c$  wie in Abschnitt II berücksichtigt. Dann sind auch hier die Felder an den Rändern null:

$$\begin{aligned} \theta(z=0) &= \theta(z=d) = 0 \\ c(z=0) &= c(z=d) = 0. \end{aligned} \quad (14.14)$$

Auch die Felder für Temperatur und Konzentration werden wie oben Fourier-transformiert und erhalten ebenfalls, wie oben schon gesagt, einen entsprechenden Abklingterm. Die Kopplungen zwischen den Gleichungen werden entsprechend den oben genannten Regeln ebenso einer Fourier-Transformation unterzogen. Weitere Informationen sind [102] zu entnehmen. Als Startfelder werden zu Beginn in

der Simulation Zufallfelder generiert, die sich dann mit den Gleichungen und Runge-Kutta-4-Verfahren weiterentwickeln. Die Ergebnisse der direkten numerischen Simulation aus dem Pseudospektralcode werden im folgenden Kapitel mit den Ergebnissen aus dem 8-Moden-Modell (auch mit Runge-Kutta-4-Verfahren) verglichen.



## Kapitel 15

# Pseudospektral- und Galerkin-Verfahren

Die im vorhergehenden Kapitel dargestellte Methode der direkten Simulation des Modellgleichungssystems, die Pseudospektralmethode, wird nun ausgeführt. Es wird mit Feldern auf zweidimensionalen  $128 \times 128$ -Gittern gerechnet. Diese werden zunächst mit Zufallszahlen initialisiert. Danach wird die Zeitentwicklung unter den Modellgleichungen (siehe Kapitel 5 und 14) untersucht. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind Gegenstand dieses Kapitels. Dabei werden sie mit den Resultaten verglichen, die mit der Hilfe der Galerkin-Approximation erzielt wurden. Beide Codes verwenden das Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung [106].

Zunächst sollen die Werte der Rayleigh-Zahlen miteinander verglichen werden, an denen die Instabilitätspunkte liegen. Mit der Hilfe der linearen Stabilitätsanalyse sind diese in Kapitel 6 für das Galerkin-Modell bestimmt worden. Dabei sind allerdings *free-slip*-Randbedingungen vorausgesetzt worden, während bei der direkten Simulation *no-slip*-Randbedingungen vorliegen. In [56] wird hergeleitet, daß die relativen Rayleigh-Zahlen  $r$  mit dem Faktor  $R_0 = 1728.38$ , der für die *no-slip*-Randbedingungen gilt, zu multiplizieren bzw. die Ergebnisse der direkten Simulation durch diese Zahl zu dividieren sind (hier geschehen), um so die Ergebnisse von Galerkin-Modell und direkter Simulation zu vergleichen. In den Abbildungen 15.1 und 15.2 kann man die Ergebnisse für die Dufour-Zahlen  $Q = 3$  und  $Q = 9$  bei den Parameterwerten  $\sigma = 1$  und  $L = 0.5$  sehen. Man erkennt, daß die Werte für die stationären Instabilitäten in beiden Bildern sehr gut übereinstimmen. Der Fehler für die Werte der direkten Simulation liegt bei etwa  $\pm 0.05$ . Bei der direkten Simulation ergibt sich die Schwierigkeit, daß die Werte unterhalb der Instabilität für die betrachteten Felder (Vortizität, Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentration) nicht besonders gut konvergieren, so daß sehr lange Zeitreihen genommen werden mußten. Außerdem kann der Wert der Instabilitäten hier nicht, wie bei der linearen Stabilitätsanalyse, exakt bestimmt werden. Der Fehlerbereich wurde mit der Hilfe des Quadrates der Vortizität festgelegt, welches ein sehr guter Indikator für die Bifurkationen ist. Während also die stationären Instabilitäten in beiden

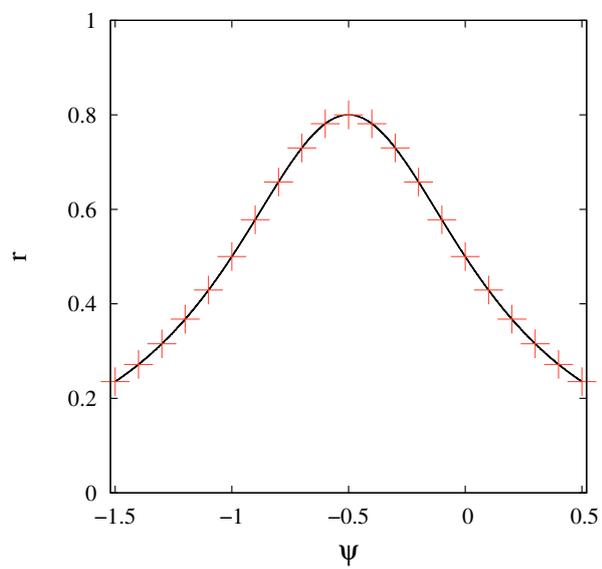


Abbildung 15.1: Instabilitäten:  $L = 0.5$ ,  $Q = 3$ . Für diese Dufour-Zahl und Lewis-Zahl existiert keine oszillatorische Lösung. Die schwarze durchgezogene Linie ist das Ergebnis aus der linearen Stabilitätsanalyse. Die roten Kreuze markieren die stationären Instabilitäten aus der direkten Simulation. Die Größe der Fehler ist dabei kleiner als die Kreuze selber.

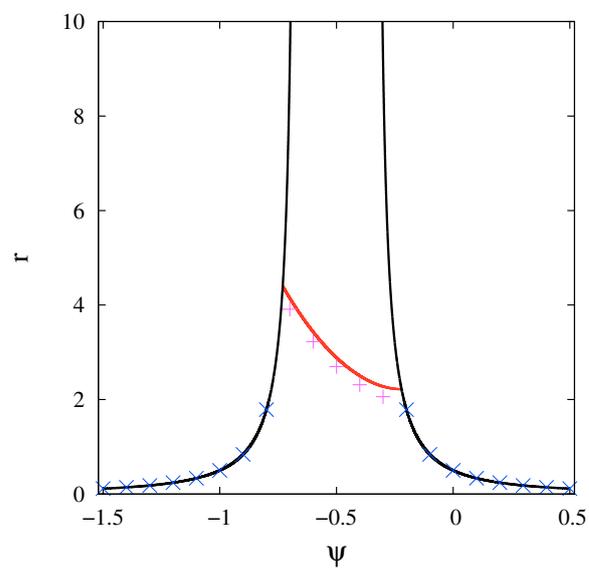


Abbildung 15.2: Instabilitäten:  $\sigma = 1$ ,  $L = 0.5$ ,  $Q = 9$ . Die schwarze Linie entspricht der stationären Instabilität aus der linearen Stabilitätsanalyse. Die rote Linie markiert die oszillatorische Instabilität aus der linearen Stabilitätsanalyse für  $r_{\text{osc}}$ . Die blauen Kreuze markieren die stationären Instabilitäten aus der direkten Simulation. Die Größe der Fehler ist dabei kleiner als die Kreuze selber. Die magentafarbenen Kreuze markieren die oszillatorischen Instabilitäten aus der direkten Simulation. Die Größe der Fehler ist dabei kleiner als die Kreuze selber.

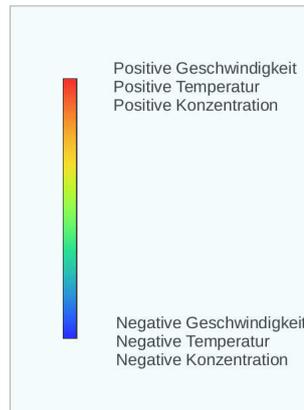


Abbildung 15.3: Farbskala.

Modellen gut übereinstimmen, existiert, wie schon in [10] berichtet, bei der direkten Simulation eine deutliche Verschiebung der oszillatorischen Instabilität zu niedrigeren Rayleigh-Zahlen. Sie beträgt etwa  $-0.2$  in relativen Rayleigh-Zahlen. Bei dieser Instabilität hat es sich als noch schwerer herausgestellt, den genauen Wert der Rayleigh-Zahl zu finden, weswegen ein größerer Fehlerbereich von  $\pm 0.1$  festgelegt wird. Genauere Werte für beide Instabilitäten zu finden, wird Aufgabe weiterer Arbeiten mit dem Programm sein.

Im folgenden sollen die Ergebnisse für die Felder der Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentration für beide Simulationstypen verglichen werden. Zunächst sollen dabei die Resultate der Galerkin-Approximation besprochen werden. In Abbildung 15.3 sind die verwendeten Farben für die Felder erklärt. Es sollen hier nur qualitative Vergleiche gemacht werden, weswegen auf Beträge an den Skalen verzichtet wird. Zunächst sollen als Beispiel für eine stationäre Lösung des Modells bei den Parametern  $L = 0.5$ ,  $Q = 3$ ,  $\psi = -0.5$  und  $r = r_{\text{stat}} + 0.2$  die Felder gezeigt werden. In der Abbildung 15.4 sind die Ergebnisse gezeigt. Man muß dabei berücksichtigen, daß eine Pitchfork-Bifurkation vorliegt, so daß es aufgrund unterschiedlicher Anfangsbedingungen und insbesondere wegen der in der direkten Simulation verwendeten Zufallsfelder dazu kommen kann, daß der entsprechend entgegengesetzte Ast der Bifurkation erreicht wird. Dies äußert sich dann in einer einfachen Vertauschung der Farben in allen Bildern der Felder. Anhand von 15.4 kann man sagen, daß nahe der Instabilität hier eine sehr gute Übereinstimmung zwischen direkter Simulation und Galerkin-Approximation vorliegt. Selbst weit von  $r_{\text{stat}}$  entfernt stimmen in Abbildung 15.5 Pseudospektralcode und Galerkin-Approximation für stationäre Lösungen noch sehr gut überein.

Nach dieser qualitativen Betrachtung, sollen die Ergebnisse auch quantitativ miteinander verglichen werden.

Dazu soll als Beispiel die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Rayleigh-Zahl für  $Q = 6$  über den Bereich der Separationskonstanten von  $\psi = -1.5$  bis

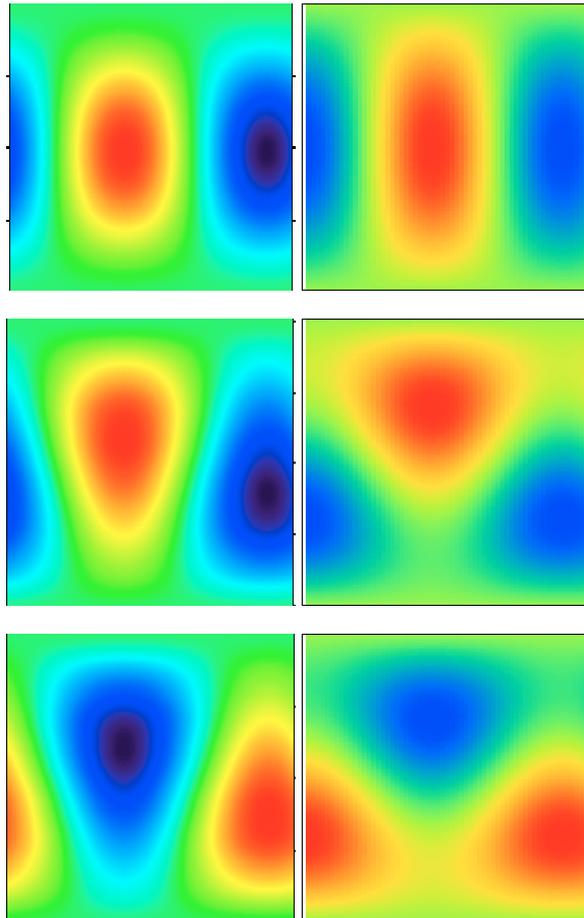


Abbildung 15.4: Pseudospektralverfahren links, Galerkin-Approximation rechts:  $L = 0.5$ ,  $Q = 3$ ,  $\psi = -0.5$ ,  $r = r_{\text{stat}} + 0.1$ .  $\frac{r - r_{\text{stat}}}{r_{\text{stat}}} = 0.125$ . Von oben nach unten: Geschwindigkeit, Konzentration, Temperatur.

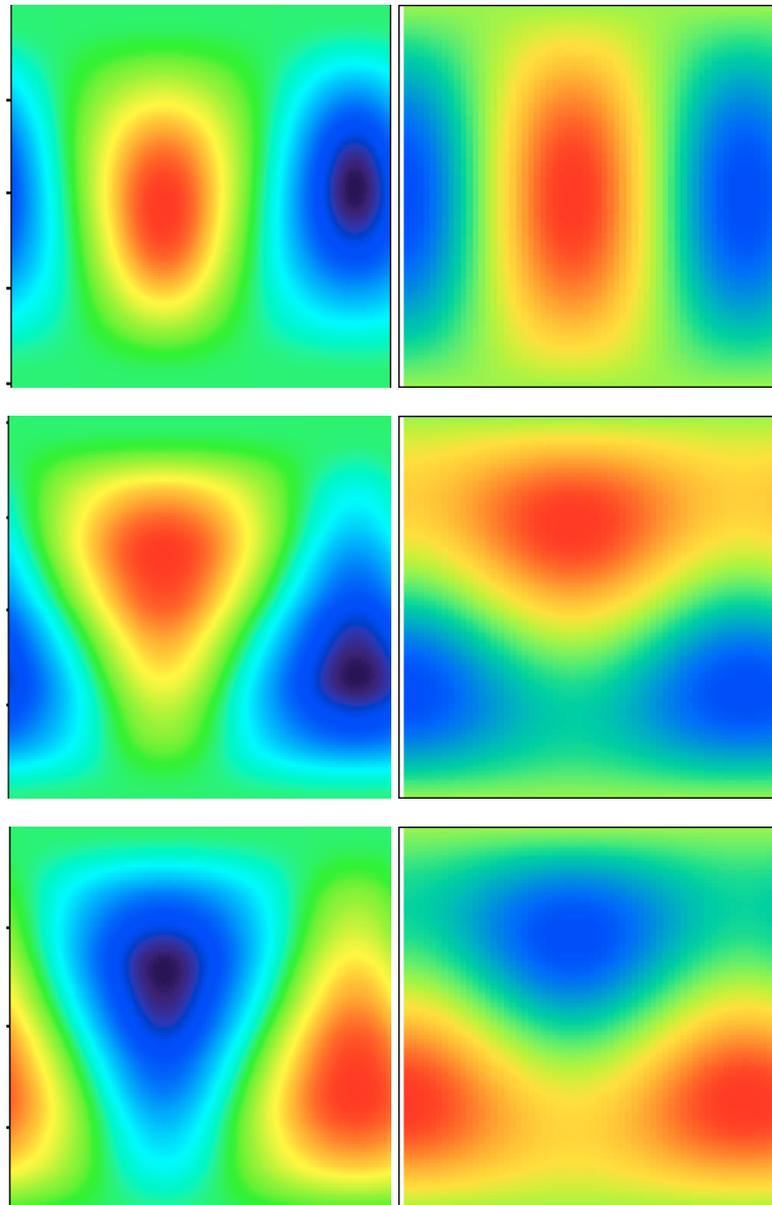


Abbildung 15.5: Pseudospektralverfahren links, Galerkin-Approximation rechts:  $Q = 10$ ,  $r = -8$ ,  $\frac{r-r_{\text{stat}}}{r_{\text{stat}}} = 3$ .

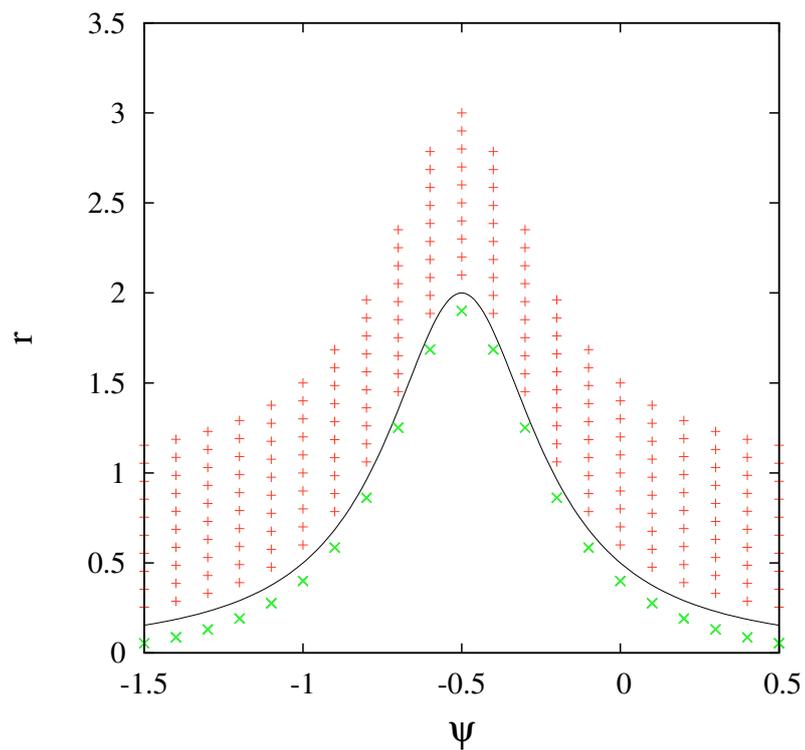


Abbildung 15.6: Instabilitäten:  $\sigma = 1$ ,  $L = 0.5$ ,  $Q = 6$ . Die schwarze Linie entspricht der stationären Instabilität aus der linearen Stabilitätsanalyse. Die roten Kreuze markieren die untersuchten Rayleigh-Zahlen, bei denen im Pseudospektralcode stationäre Lösungen gefunden werden. Die grünen Kreuze stehen für die unterhalb der Instabilität existierenden Nulllösungen. Der Übersicht halber wurden nicht alle untersuchten Rayleigh-Zahlen markiert (insbesondere nahe der Instabilität).

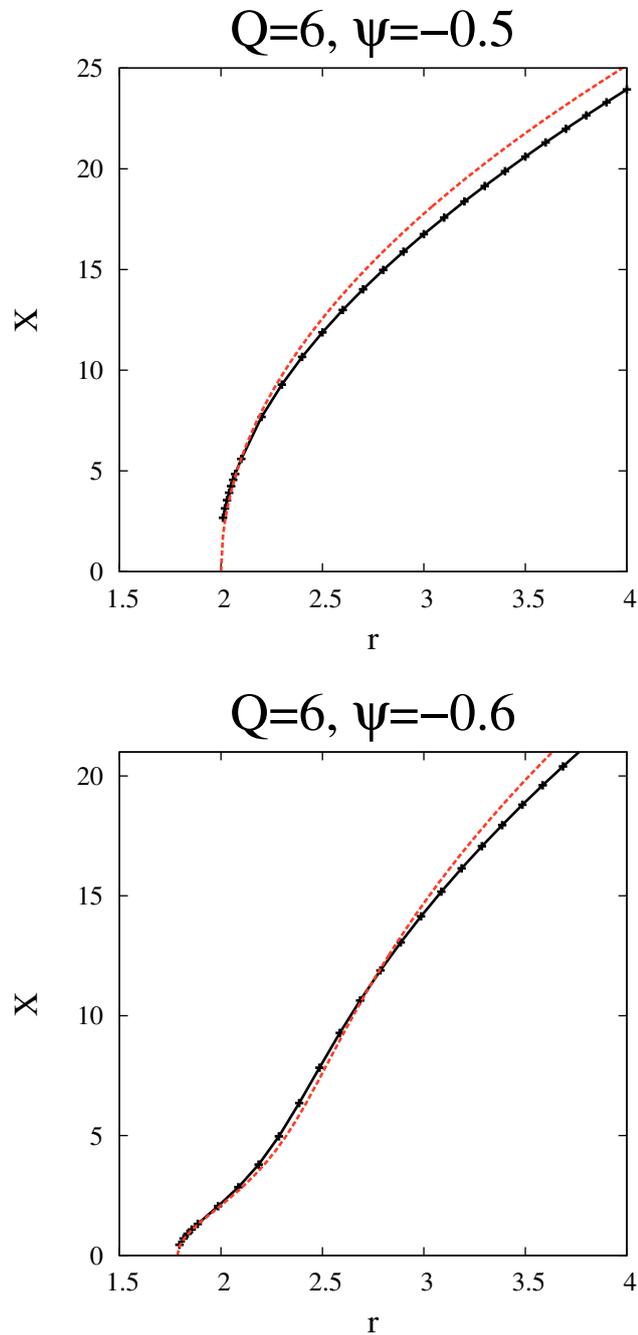


Abbildung 15.7:  $Q = 6$ . Aufgetragen sind die Geschwindigkeitsmoden von Pseudospektralcode (schwarz) und Galerkin-Ansatz (rot). Die schwarzen Punkte markieren die Meßpunkte aus der Numerik.

$\psi = 0.5$  (siehe Abbildung 15.6) gezeigt werden, wobei sämtliche weiteren Parameter konstant gehalten werden. Für kleine Abstände von der Instabilität dauert es dabei sehr lange, bis das Runge-Kutta-4-Verfahren auskonvergiert. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse aus beiden Methoden qualitativ und quantitativ übereinstimmen (siehe Abbildung 15.7). Es ist wichtig festzuhalten, daß eine Skalierung der Ergebnisse des Pseudospektralcodes nötig ist, um die Übereinstimmung auch quantitativ zu erreichen. Der benötigte Faktor beträgt bei allen untersuchten Lösungen etwa  $4\pi$ . Dieser Faktor resultiert zum einen aus der Skalierung der X-Mode gegenüber der Mode  $w_{11}$  (siehe Kapitel 7). Zum anderen spielt hier wieder der Unterschied zwischen *free-slip*-Randbedingung (Galerkin-Ansatz) und *no-slip*-Randbedingung (Pseudospektralcode) eine Rolle. Dieser Anteil am Skalierungsfaktor kann in Zukunft dadurch untersucht werden, daß man auch den Galerkin-Ansatz mit *no-slip*-Randbedingungen rechnet, indem man für das Geschwindigkeitsfeld Chandrasekhar-Funktionen [107] verwendet. Die *free-slip*-Randbedingung wird hier für den Galerkin-Ansatz benutzt, da mit seiner Hilfe die Instabilitäten in der linearen Stabilitätsanalyse exakt bestimmt werden können. Mit der *no-slip*-Randbedingung und dem entsprechenden Chandrasekhar-Funktionen-Ansatz ist dies nur näherungsweise möglich. Gerade die Bestimmung der Lösungen des Systems nahe an den Instabilitätspunkten ist aber das Ziel der vorliegenden Arbeit. Dies gelingt auch beim Pseudospektralcode sehr gut, wenn man die Übereinstimmungen in der Geschwindigkeitsmode (siehe Abbildung 15.7) betrachtet. Die Abweichungen zu größeren Rayleigh-Zahlen ist mit der Aktivierung von Moden des nichtlinearen Systems zu erklären, die nicht mehr im 8-Moden-Galerkin-Ansatz enthalten sind. Um diese Änderungen zu beschreiben, wäre die Hinzunahme weiterer Moden und damit eine wesentliche Verkomplizierung des Modells nötig. Dies ist aber nicht mehr Aufgabe dieser Dissertation.

Anders als bei den stationären Lösungen des Systems verhält es sich mit den oszillatorischen Lösungen im Pseudospektralcode. Dort kann man zwar die Instabilitätspunkte noch gut bestimmen (siehe oben), die eigentliche oszillatorische Lösung ist aber numerisch sehr zeitaufwendig und wegen der Instabilität gegenüber der globalen SOC-Lösung (siehe Kapitel 10) nur schwer zu finden. Dies ist eine Arbeit, die weiterer Forschung bedarf und deshalb innerhalb dieser Dissertation nicht mehr behandelt werden kann.

Abschließend ist zu sagen, daß die Instabilitätspunkte in Galerkin-Verfahren und Pseudospektralverfahren unter der Berücksichtigung der unterschiedlichen Randbedingungen gut übereinstimmen. Dies gilt auch für die stationäre Lösung nahe der Instabilität. Dagegen wird die oszillatorische Lösung noch weitere Forschungsarbeit benötigen.



## Kapitel 16

# Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der Fülle der Literatur, die in den letzten drei Jahren zum Dufour- und Soret-Effekt entstanden ist, zeigt es sich, daß diese Effekte zurzeit wieder in der Forschung stärker berücksichtigt werden. Insbesondere gilt dies für den Bereich der Magnetohydrodynamik und den der porösen Medien. In Kapitel 4 ist darüber berichtet worden. Zum Abschluß dieser Arbeit sollen die Ergebnisse zusammengefaßt in einen Kontext mit der aktuellen Forschung gestellt werden. Der erste Abschnitt hat sich mit den theoretischen Grundlagen der irreversiblen Thermodynamik beschäftigt. In Kapitel 2 sind Grundlagen der Onsager-Theorie der irreversiblen Thermodynamik dargelegt worden, die auch den Soret- und den Dufour-Effekt umfassen, auf die in Kapitel 3 näher eingegangen worden ist. Im anschließenden Abschnitt II ist ein in [10] untersuchtes Modell vorgestellt worden, in dem der Dufour-Effekt auftritt. In Kapitel 5 sind die Grundlagen des Modells und seine Randbedingungen aufgezeigt worden. Zusätzlich ist die Herleitung der Systemgleichungen durchgeführt worden. Die lineare Stabilitätsanalyse (Kapitel 6) hat zu den stationären und die oszillatorischen Instabilität und ihrem Verhalten in Abhängigkeit der verwendeten Parameter der Einflußgrößen des Dufour-Effekts geführt. Mit der Hilfe des Galerkin-Verfahrens (Kapitel 7) haben sich Näherungslösungen nahe der Instabilität ergeben. Diese wurden eingehend in Abhängigkeit der Kennzahlen des Dufour-Effektes untersucht (Kapitel 8 bis 10). Zusammenfassend läßt sich sagen, daß oszillatorische Lösungen in diesem System nach der linearen Stabilitätsanalyse für positive Rayleigh-Zahlen nur bei Separationskonstanten im Bereich von  $-1 < \psi < 0$  vorkommen können. Für negative Rayleigh-Zahlen existiert eine weitere oszillatorische Lösungen für  $\psi > 0$ . Ab welcher Dufour-Zahl  $Q$  diese Lösungen auftreten, wird allerdings durch die Werte der Prandtl-Zahl  $\sigma$  und der Lewis-Zahl  $L$  entschieden. Stationäre Lösungen dagegen existieren nach der linearen Stabilitätsanalyse für alle Separationskonstanten  $\psi$ . Aber nur zwischen  $-1 < \psi < 0$  sind solche mit negativen Bifurkationspunkten  $r_{\text{stat}}$  möglich. In diesem Bereich sind auch sehr interessante Entwicklungen erkennbar, abhängig von  $Q$ ,  $L$  und  $\sigma$ . Ist für kleine  $Q$  zunächst nur eine stationäre Instabilität möglich, so wird diese durch eine oszillatorische Lösung abgelöst, sobald das Quadrat der Hopf-

Frequenz größer als null ist. Hierbei treten dann auch ein oder zwei CT-Punkte auf. Welche weiteren Eigenschaften die aus den in diesem Kapitel besprochenen Bifurkationspunkten entstammenden stationären und oszillatorischen Lösungen des Systems haben, wird in den nächsten Kapiteln mit der Hilfe einer Galerkin-Approximation für das Modellgleichungssystem untersucht. Es ist festzuhalten, daß als oszillatorische Lösung nur die Standing-Waves existieren und diese auch nur in einem gewissen Bereich oberhalb bzw. unterhalb der oszillatorischen Instabilität stabile Lösungen besitzen. Nahe dem Limes  $r \rightarrow r_{\text{osc}}$  ist die vorgestellte Näherung exakt, und die Moden  $X$ ,  $Y$  und  $u$  wachsen mit  $\delta$  an. Diese oszillieren dann nahezu mit der Hopf-Frequenz (siehe Kapitel 6). Die Korrekturen zu Hopf-Frequenz gehen mit  $\delta^2$ . Ebenso oszillieren die nichtlinear getriebenen Moden  $V$  und  $Z$ , nun aber mit der doppelten Hopf-Frequenz um endliche Mittelwerte. Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Modellsystem in der Nähe der Instabilitäten eine stationäre Lösung, die SOC-Lösung, und eine oszillatorische Lösung, die SW-Lösung, besitzt. Es stellt sich heraus, daß die stationäre Lösung im betrachteten Bereich der Parameter stabil ist, wohingegen die SW-Lösung wie im Feigenbaum-Szenario mit der Rayleigh-Zahl  $r$  zerfällt. Nachdem nun in diesem Abschnitt ein Modell, das den Dufour-Effekt enthält, vorgestellt worden ist, wurden im folgenden Abschnitt verschiedene Modelle für die Kennzahl dieses Effektes, die Dufour-Zahl untersucht. Im Abschnitt III wurden zwei Kennzahlen, die für das Auftreten des Dufour-Effektes entscheidend sind, genauer untersucht: die Dufour-Zahl  $Q$  und die Separationskonstante  $\psi$ . Es wurden fünf verschiedene Modelle (ein ideales und vier Realgasmodelle) zur Berechnung von  $Q$  vorgestellt und ihre Resultate miteinander verglichen (Kapitel 11 und 12). Mit der Hilfe von experimentellen Untersuchungen ließe sich klären, welches dieser Modelle die Wirklichkeit beschreibt, bzw. welche Verbesserungen an diesen durchgeführt werden müssten. Es wurden auch eine Vielzahl von Gasmischungen untersucht, um zu zeigen, daß der Dufour-Effekt (bzw. die Dufour-Zahl) in vielen Mischungen signifikant, darunter auch experimentell sehr einfach zu untersuchenden Mischungen, vorliegt. Auch die Separationskonstante  $\psi$  (Kapitel 13) wurde daraufhin untersucht. Hier allerdings lagen experimentelle Daten vor. Daraus wurden die idealen Dufour-Zahlen und die Separationskonstanten bestimmt, wobei aber für die Prandtl-Zahl und die Lewis-Zahl Annahmen getroffen werden mußten. Leider ergeben die Ergebnisse für die bisher untersuchten Mischungen für die Separationskonstante nur positive Werte, so daß der interessante Bereich um  $\psi = -0.5$  zumindest bisher noch nicht experimentell erreichbar ist (siehe auch [16]).

In Abschnitt IV wurde eine direkte numerische Simulation, die mit der Hilfe eines Pseudospektralcodes gewonnen wurde, vorgestellt und mit numerischen Ergebnissen aus der Galerkin-Approximation verglichen. Es hat sich gezeigt, daß die Galerkin-Approximation in der Nähe der Instabilitäten sehr gut mit den Ergebnissen aus der direkten numerischen Simulation übereinstimmt. Problematisch ist die genaue Bestimmung der Rayleigh-Zahl des Instabilitätspunktes in dieser direkten Simulation, da die Werte für die Felder (Vortizität, Geschwindigkeit, Temperatur, Konzentration) für Rayleigh-Zahlen nahe der Instabilität nur sehr langsam kon-

vergiehen. Eine genauere Untersuchung dieses Umstandes muß Teil der weiteren Beschäftigung mit diesem Thema sein.

In dieser Dissertation ist der Dufour-Effekt nicht nur für ein spezielles Modell vorgestellt worden, ebenso wichtig sind die angegebenen Möglichkeiten, die Dufour-Zahl theoretisch zu berechnen. Experimentell ist einiges zu tun, um diesen stark vernachlässigten Effekt, der für Gasmischungen durchaus sehr wichtig sein kann, besser zu verstehen. Erst mit der Hilfe entsprechender Experimente wird es möglich sein, die hier vorgestellten theoretischen Ergebnisse zu untermauern oder entsprechend zu erweitern. Insgesamt ist zu sagen, daß diese Arbeit Grundlagenforschung an einem einfachen Modell für die oben genannten wesentlich komplexeren, aber sehr wichtigen Themen ist. Die direkte numerische Simulation vervollständigt die Arbeit.

Warum das Feld Onsager-Theorie und Dufour-Effekt auch in Zukunft interessant sein wird, soll im folgenden dargelegt werden: Die Literatur (siehe Kapitel 4) gibt viele mögliche Anwendungsmöglichkeiten für den Dufour- und den Soret-Effekt an. So können diese beim Abtransport von Wärme bzw. zur Kühlung von Raketen innerhalb der Antriebskammern dienen. Insbesondere das Auftreten des Dufour-Effektes innerhalb von porösen Medien hat neben dieser Anwendung weitere. Filtrations- und Reinigungsprozesse in der chemischen Industrie, aber auch das Verständnis dieser Prozesse im Boden sind hier zu nennen. In der Öl- und Gasindustrie stehen die Bewegungen von Gas und Öl in den Reservoirgesteinen im Vordergrund. Daneben sollten die Kreuzkorrelationseffekte auch in der Plasma-physik nicht vernachlässigt werden, sondern ihr Einfluß genauer untersucht werden. Damit wird zurzeit begonnen.



## Anhang A

# Experimente zum Dufour-Effekt

In diesem Teil des Anhangs sollen in aller Kürze experimentelle Aufbauten zur Messung des Dufour-Effektes in Gasen und Flüssigkeiten besprochen werden.

Nachdem Louis Dufour den nach ihm benannten Effekt 1872 in Gasen gefunden hatte [11], dauerte es bis in die vierziger Jahre des letzten Jahrhunderts, daß dieser Effekt experimentell genauer von Waldmann untersucht wurde. Der dazu benutzte Aufbau und seine Ergebnisse sind in den folgenden Artikeln wiederzufinden: [12, 13].

Im folgenden soll ein experimenteller Aufbau von Rastogi und Madan [108, 31] vorgestellt werden (siehe Abbildung A.1). Dabei soll [108] als Referenz dienen. Zunächst werden die Halbzellen A und B mit einer Vakuumpumpe über den Hahn  $Q_1$  evakuiert. Danach wird eines der Gase der Mischung solange in das System geleitet, bis sich dort ein Druck von einer Atmosphäre aufgebaut hat. Dann wird der entsprechende Absperrhahn geschlossen und das zweite Gas wird in den anderen Behälter eingelassen. Während dieser Prozedur wird die Temperatur konstant bei etwa 35 Grad Celsius gehalten. Danach wird etwa zwei Stunden gewartet, damit die Temperatur des Systems sich angleicht. Anschließend wird der Sperrhahn S geöffnet, so daß nun Diffusion zwischen den Behältern A und B möglich ist. Die Temperaturänderungen werden nun über die Potentiometer gemessen. Mögliche Gasmischungen waren im Artikel [108]  $N_2-H_2$ ,  $H_2-CO_2$ ,  $N_2-O_2$ ,  $CO_2-O_2$  und  $CO_2-N_2$ .

Bei diesen Messungen wurden Temperaturänderungen von weniger als 1 Grad Celsius erreicht. Die Ergebnisse bestätigten innerhalb des Toleranzbereiches die Aussagen der Onsager-Relationen.

Auch in flüssigen Gemischen haben Rastogi und Mahan [109] das erste Mal überhaupt den Dufour-Effekt gemessen. Später wurde dieser Aufbau (siehe Abbildung A.2) durch Rastogi und Yadava [110, 111] verbessert. Diese Apparatur ist in Abbildung A.2 gezeigt. Als Flüssigkeiten wurden Benzen in der einen und Chlorobenzen in der anderen Kammer verwendet. Wieder wird die Temperatur auf 35 Grad Celsius gehalten. Öffnet man den Absperrhahn in der Mitte der Apparatur, so kann die durch den Diffusionsthermoeffekt ausgelöste Temperaturänderung wie oben über

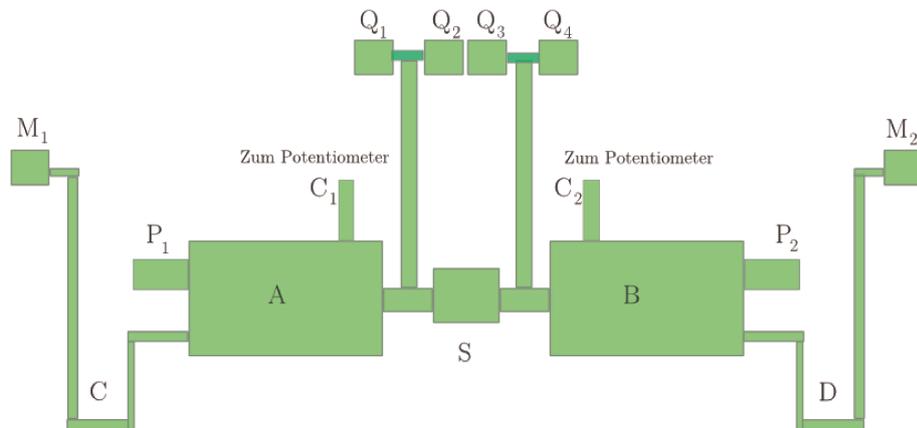


Abbildung A.1: Experimenteller Aufbau zur Messung des Dufour-Effekts in Gasen. A und B sind doppelwandige Glaskolben mit einer Kapazität von 250 ml. S ist der Absperrhahn mit einem Durchmesser von 2 cm. C und D sind Quecksilbermanometer, C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> Quecksilberbehälter. M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, Q<sub>1</sub> und Q<sub>3</sub> sind Vakuumschließventile. Q<sub>2</sub> und Q<sub>4</sub> sind die mit den Gasreservoiren verbundenen Absperrhähne. Zu weiteren Einzelheiten siehe [108]. Diese Abbildung ist Abbildung 5.1 aus [31] nachempfunden.

die angelegten Potentiometer gemessen werden.

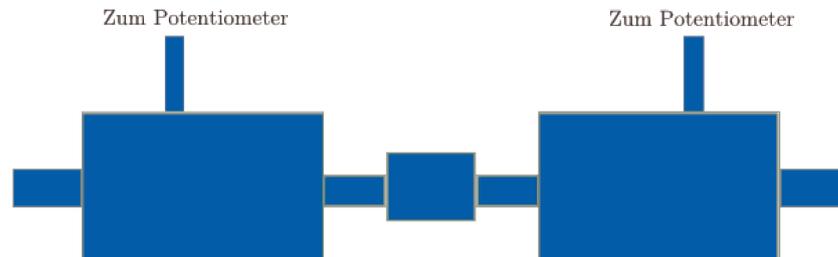


Abbildung A.2: Apparat zur Messung des Dufour-Effektes in Flüssigkeiten. Zu den Einzelheiten Näheres in [109, 110, 111]. Diese Abbildung ist Abbildung 5.2 aus [31] nachempfunden.

Ein weiterer Versuchsaufbau wird am KIT (Karlsruher Institut für Technologie) unter dem Titel *F7 Der Diffusionsthermoeffekt* gezeigt:

[www.ipc.uni-karlsruhe.de/1656.php](http://www.ipc.uni-karlsruhe.de/1656.php): Version 2010/04/15).

Des Weiteren sei auf die Experimente von Krishnamurti [77] und Swift [78] (siehe Kapitel 4) zur *double-diffusive convection* verwiesen.

# Literaturverzeichnis

- [1] D. J. Tritton. *Physical Fluid Dynamics (Oxford Science Publications)*. Oxford University Press, USA, 2 edition, 11 1988.
- [2] M. Bestehorn. *Hydrodynamik und Strukturbildung: Mit einer kurzen Einführung in die Kontinuumsmechanik (Springer-Lehrbuch) (German Edition)*. Springer, 1 edition, 9 2006.
- [3] P. Érdi. *Complexity Explained (Springer Complexity)*. Springer, 1 edition, 11 2007.
- [4] J. Argyris, G. Faust, M. Haase, and R. Friedrich. *Die Erforschung des Chaos: Eine Einführung in die Theorie nichtlinearer Systeme (Springer Complexity) (German Edition)*. Springer, 2., erw. u. aktualisierte aufl. edition, 2010.
- [5] H. Malberg. *Meteorologie und Klimatologie: Eine Einführung (Springer-Lehrbuch) (German Edition)*. Springer, 5., erw. u. aktualisierte aufl. edition, 10 2006.
- [6] Hans H Voigt. *Abriss der Astronomie (German Edition)*. Spektrum Akademischer Verlag, 5. aufl. edition, 8 1991.
- [7] *Dynamik und Strukturbildung in kondensierter Materie: Vorlesungsmanskripte des 28. IFF-Ferienkurses vom 3. bis 14. März 1997 im Forschungszentrum ... Forschungszentrums Jülich) (German Edition)*. Das Forschungszentrum, 1997.
- [8] D. Kondepudi and I. Prigogine. *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*. Wiley, 10 1998.
- [9] *Effekte der Physik und ihre Anwendungen (German Edition)*. H. Deutsch, 2., erg. aufl edition, 1997.
- [10] S. J. Linz. Binary mixtures: Onset of Dufour driven convection. *Phys. Rev. A*, 40(12):7175–7181, Dec 1989.
- [11] L. Dufour. Über die Diffusion der Gase durch poröse Wände und die sie begleitenden Temperaturveränderungen. *Annalen der Physik*, 28:490, 1873.

- [12] K. Clusius and L. Waldmann. Ein übersehener gaskinetischer Effekt. *Naturwissenschaften*, 30:771.
- [13] L. Waldmann. Der Diffusionsthermoeffekt. *Zeitschrift für Physik*, 121:501, 1943.
- [14] G.Z. Gershuni and E. M. Zhukhovitskii. *Convective Stability of Incompressible Fluids*. IPST, 9 1976.
- [15] S. J. Linz. *Konvektion in binären Mischungen*. PhD thesis, Universität des Saarlandes Saarbrücken, 1989.
- [16] J. Liu and G. Ahlers. Rayleigh-Bénard convection in binary-gas mixtures: Thermophysical properties and the onset of convection. *Phys. Rev. E*, 55(6):6950–6968, Jun 1997.
- [17] J. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, 1st edition, 1954.
- [18] H. D. Baehr and S. Kabelac. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer, 2006.
- [19] H. D. Baehr and K. Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung (German Edition)*. Springer, 5., neu bearb. aufl. edition, 3 2006.
- [20] B. Diu, C. Guthmann, and D. Lederer. *Grundlagen der Statistischen Physik: Ein Lehrbuch*. Walter de Gruyter, 8 1994.
- [21] P. Ziesche, editor. *Statistische Physik (Landau, L.D./E.M. Lifschitz: Lehrbuch Der Theoretischen Physik) (German Edition) (Part 2)*. Akademie Verlag, 12 1992.
- [22] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons Publishing, 1st edition, 1960.
- [23] W. Brenig. *Statistical Theory of Heat: Nonequilibrium Phenomena*. Springer, 3 1990.
- [24] D. N. Zubarev. *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*. Consultants Bureau New York-London, 1974.
- [25] S. R. De Groot and P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, dover ed edition, 10 1984.
- [26] J. Keizer. *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*. Springer, 1 edition, 7 1987.
- [27] J. U. Keller. *Über den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik irreversibler Prozesse (German Edition)*. de Gruyter, 1976.

- [28] J. U. Keller. *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse: Mit Aufgaben, Rechenweg u. Lösungen (De Gruyter Lehrbuch) (German Edition)*. de Gruyter, 1. aufl edition, 1977.
- [29] J. M. Ortiz de Zarate and J. V. Sengers. *Hydrodynamic Fluctuations in Fluids and Fluid Mixtures*. Elsevier Science, 1 edition, 7 2006.
- [30] N. Pottier. *Nonequilibrium Statistical Physics: Linear Irreversible Processes (Oxford Graduate Texts)*. Oxford University Press, USA, 12 2009.
- [31] R. P. Rastogi. *Introduction to Non-equilibrium Physical Chemistry*. Elsevier Science, 1 edition, 10 2007.
- [32] G. Roepke. *Statistische Mechanik für das Nichtgleichgewicht*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 3 1987.
- [33] K. Stierstadt. *Thermodynamik: Von der Mikrophysik zur Makrophysik (Springer-Lehrbuch) (German Edition)*. Springer, 1st edition. edition, 11 2010.
- [34] M. Stiftinger. *Thermoelektrizität und Hydrodynamik*. PhD thesis, Technischen Universität Wien Fakultät für Elektrotechnik, Sat Jun 10 15:00:12 MET DST 1995 1994.
- [35] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37(4):405–426, Feb 1931.
- [36] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Phys. Rev.*, 38(12):2265–2279, Dec 1931.
- [37] M. C. Cross and P. C. Hohenberg. Pattern formation outside of equilibrium. *Rev. Mod. Phys.*, 65(3):851, Jul 1993.
- [38] K. Clusius and G. Dickel. Neues Verfahren zur Gasentmischung und Isotopentrennung. *Naturwiss.*, 26:546, 1938.
- [39] C. Ludwig. Diffusion zwischen zwei ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen. *Sitzungsberichte Kaiserliche Akademie der Wissenschaften Wien*, 65:539, 1856.
- [40] D. Enskog. Über eine Verallgemeinerung der zweiten Maxwellschen Theorie der Gase. *Phys. Z.*, 12:56, 1911.
- [41] D. Enskog. Bemerkungen zu einer Fundamentalgleichung in der kinetischen Gastheorie. *Phys. Z.*, 12:533, 1911.
- [42] S. Chapman. On the kinetic theory of a gas. *Phil. Trans. roy. Soc.*, A217:115, (1917).

- [43] S. Chapman and F. W. Dootson. A note on thermal diffusion. *Phil. Mag.*, 33:248, 1917.
- [44] S. Chapman and T. G. Cowling. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases: an Account of the Kinetic Theory o.* Cambridge University Press, 1 1952.
- [45] M. von Ardenne, G. Musiol, and U. Klemradt, editors. *Effekte der Physik.* Deutsch (Harri); Auflage: 3., vollst. überarb. u. erw. A., 2005.
- [46] W. Köhler and S. Wiegand, editors. *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures (Lecture Notes in Physics, 584).* Springer, 1 edition, 8 2002.
- [47] S. Hess. In Memoriam Ludwig Waldmann. *Z. Naturforsch. A*, 58:269, 1947.
- [48] K. Clusius and L. Waldmann. Ein übersehener gaskinetischer Effekt. *Naturwissenschaften*, 30:711–711, 1942. 10.1007/BF01489524.
- [49] L. Waldmann. Zur Theorie des Isotopentrennverfahrens von Clusius und Dickel. i. *Z. Phys.*, 114:53, 1939.
- [50] L. Waldmann. Die Temperaturerscheinungen bei der Diffusion in ruhenden Gasen und ihre meßtechnische Anwendung. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 124:2, 1947.
- [51] L. Waldmann. Über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wärmeerscheinung bei der Diffusion. *Z. Naturforsch. A*, 4a:105, 1949.
- [52] S. Flügge. *Handbuch Der Physik/Encyclopedia of Physics, Band 12.* Springer-Verlag, 6 1958.
- [53] U. Kilian and C. Weber, editors. *Lexikon der Physik (German Edition).* Spektrum Akademischer Verlag, 1 edition, 6 1998.
- [54] N. D. Stein. Exact sine series solution for oscillatory convection in a binary fluid. *Phys. Rev. A*, 43:768–773, Jan 1991.
- [55] S. J. Linz. Onset of Dufour-driven convection in binary fluid mixtures: No-slip boundary conditions. *Phys. Rev. A*, 45(2):1262–1265, Jan 1992.
- [56] S. J. Linz. Separation ratio, Dufour number, and advection-diffusion equations of lorentz gas mixtures. *Phys. Rev. E*, 49(6):5881–5884, Jun 1994.
- [57] P. Sancho and J.E. Llebot. Semiempirical estimation of turbulent crossed fluxes. *Physics Letters A*, 202(5–6):389 – 394, 1995.
- [58] P. Sancho. Probability density functions in binary mixtures. *Journal of Physics A Mathematical and General*, 31:6409, 1998.

- [59] P. Sancho. Scalar fluctuations in turbulent binary mixtures. *Il Nuovo Cimento D*, 20:191–197, 1998. 10.1007/BF03036012.
- [60] M. C. Cross and K. Kim. Linear instability and the codimension-2 region in binary fluid convection between rigid impermeable boundaries. *Phys. Rev. A*, 37:3909–3920, May 1988.
- [61] M. C. Cross and K. Kim. Existence of a codimension-2 point at the threshold of binary-fluid convection between rigid, impermeable boundaries. *Phys. Rev. A*, 38:529–530, Jul 1988.
- [62] W. Hort, S. J. Linz, and M. Lücke. Onset of convection in binary gas mixtures: Role of the Dufour effect. *Phys. Rev. A*, 45:3737–3748, Mar 1992.
- [63] S. W. Joo. Marangoni instabilities in liquid mixtures with soret effects. *Journal of Fluid Mechanics*, 293:127, 1995.
- [64] S. Hollinger and M. Lücke. Influence of the soret effect on convection of binary fluids. *Phys. Rev. E*, 57:4238–4249, Apr 1998.
- [65] D. Jung, P. Matura, and M. Lücke. Oscillatory convection in binary mixtures: Thermodiffusion, solutal buoyancy, and advection. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 15:293–304, 2004. 10.1140/epje/i2004-10069-1.
- [66] A. Podolny, A. Oron, and A. A. Nepomnyashchy. Long-wave marangoni instability in a binary-liquid layer with a deformable interface in the presence of the soret effect: The case of finite biot numbers. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 32:203, 2007.
- [67] R. W. Walden, Paul Kolodner, A. Passner, and C. M. Surko. Traveling waves and chaos in convection in binary fluid mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, 55:496–499, Jul 1985.
- [68] E. Knobloch. Oscillatory convection in binary mixtures. *Phys. Rev. A*, 34:1538–1549, Aug 1986.
- [69] St. Hollinger and M. Lücke. Influence of the Dufour effect on convection in binary gas mixtures. *Phys. Rev. E*, 52:642–657, Jul 1995.
- [70] S. Weggler, B. Huke, and M. Lücke. Roll and square convection in binary liquids: A few-mode Galerkin model. *Phys. Rev. E*, 81:016309, Jan 2010.
- [71] S. J. Linz and M. Lücke. Convection in binary mixtures: A Galerkin model with impermeable boundary conditions. *Phys. Rev. A*, 35(9):3997–4000, May 1987.

- [72] R. Pérez-Cordón and J.I. Mengual. A straightforward approximation to the equations governing convective flows in multi-component fluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(6):1427 – 1436, 1997.
- [73] B. Huke, H. Pleiner, and M. Lücke. Convection patterns in colloidal solutions. *Phys. Rev. E*, 75:036203, Mar 2007.
- [74] M. Glässl, M. Hilt, and W. Zimmermann. Convection in colloidal suspensions with particle-concentration-dependent viscosity. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 32:265–272, 2010. 10.1140/epje/i2010-10652-9.
- [75] J. Zhang, R. P. Behringer, and A. Oron. Marangoni convection in binary mixtures. *Phys. Rev. E*, 76:016306, Jul 2007.
- [76] R. Krishnamurti and Y. Zhu. Double-diffusive convection with imposed vertical mass flux. *Journal of Marine Research*, 48:89–108, 1990.
- [77] R. Krishnamurti. Double diffusive transports in laboratory thermohaline staircases. *J. Fluid Mech.*, 483:281–314, 2003.
- [78] J. B. Swift A. G. Rossberg A. A. Predtechensky, W. D. McCormick and Harry L. Swinney. Traveling wave instability in sustained double-diffusive convection. *Phys. Fluids*, 6:3923, 1994.
- [79] S. Wiegand, W. Köhler, and J. K. G. Dhont, editors. *Thermal Nonequilibrium*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2008.
- [80] F. Durst. *Fluid Mechanics: An Introduction to the Theory of Fluid Flows*. Springer, 1 edition, 10 2008.
- [81] S. B. Pope. *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, 1 edition, 1 2000.
- [82] G. K. Batchelor. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 1987.
- [83] W. Weller, editor. *Hydrodynamik (Landau, L.D./E.M. Lifschitz: Lehrbuch Der Theoretischen Physik) (German Edition)*. Akademie Verlag, 12 1991.
- [84] S. J. Linz and M. Lücke. Non-Oberbeck-Boussinesq effects and barodiffusion in binary mixtures with small thermodiffusion ratio. *Phys. Rev. A*, 36(7):3505–3508, Oct 1987.
- [85] L. P. Pitajewski. *Statistische Physik (Landau, L.D./E.M. Lifschitz: Lehrbuch Der Theoretischen Physik) (German Edition) (Part 1)*. Akademie Verlag, 12 1987.

- [86] C. Großmann and H.-G. Roos. *Numerische Behandlung partieller Differentialgleichungen (Teubner Studienbücher Mathematik) (German Edition)*. Vieweg+Teubner Verlag, 3., völlig überarb. u. erw. Aufl. 2005 edition, 1 2006.
- [87] F. Pfeiffer. *Einführung in die Dynamik*. Teubner Verlag, 2 1997.
- [88] H. Oertel. *Numerische Lösungsmethoden*. Vieweg+Teubner, 2011.
- [89] M. C. Cross. An eight-mode Lorenz model of travelling waves in binary fluid convection. *Phys. Lett.*, 119A:21, 1986.
- [90] S. J. Linz, M. Lücke, H. W. Müller, and J. Niederländer. Convection in binary fluid mixtures: Traveling waves and lateral currents. *Phys. Rev. A*, 38(11):5727–5741, Dec 1988.
- [91] G. Ahlers and M. Lücke. Some properties of an eight-mode Lorenz model for convection in binary fluids. *Phys. Rev. A*, 35:470–473, (1987).
- [92] G. Iooss and D. D. Joseph. *Elementary Stability and Bifurcation Theory*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 1st edition, 12 1980.
- [93] H. D. Baehr and S. Kabelac. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer, 2006.
- [94] D. R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition (CRC Handbook of Chemistry & Physics)*. CRC Press, 69 edition, 10 1988.
- [95] H. Stöcker. *Taschenbuch der Physik. Mit CD-ROM. Formeln, Tabellen, Übersichten*. Deutsch (Harri), 9 2000.
- [96] C. Canuto, M. Y. Hussaini, A. Quarteroni, and T. A. Jr. Zang. *Spectral Methods in Fluid Dynamics (Scientific Computation)*. Springer, 1 edition, 11 1987.
- [97] J. P. Boyd. *Chebyshev and Fourier Spectral Methods: Second Revised Edition (Dover Books on Mathematics)*. Dover Publications, 2 revised edition, 12 2001.
- [98] F. Harlow and J. Welch. Numerical calculation of time-dependent viscous incompressible flow of fluid with free surface. *Phys. Fluids*, 8:2182–2189, 1965.
- [99] F. H. Harlow and A. A. Amsden, editors. *A numerical fluid dynamics calculation method for all flow speeds*. 1972.
- [100] Patrick J. Roache. *Fundamentals of Computational Fluid Dynamics*. Hermosa Pub, 0 edition, 12 1998.

- [101] J. Lüllf. Statistische Eigenschaften turbulenter Rayleigh-Bénard-Konvektion. Master's thesis, Institut für Theoretische Physik Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2011.
- [102] R. Friedrich and S. Gurevich. Skript zur Vorlesung: Numerische Methoden für komplexe Systeme, 2010.
- [103] P. Angot, C.-H. Bruneau, and P. Fabrie. A penalization method to take into account obstacles in viscous flows. *Numerische Mathematik* 81. 497-520., 81:497, 1999.
- [104] K. Schneider. Numerical simulation of the transient flow behaviour in chemical reactors using a penalisation method. *Computers & Fluids*, 34(10):1223 – 1238, 2005.
- [105] G. H. Keetels, U. D'Ortona, W. Kramer, H. J. H. Clercx, K. Schneider, and G. J. F. van Heijst. Fourier spectral and wavelet solvers for the incompressible navier-stokes equations with volume-penalization: Convergence of a dipole-wall collision. *J. Comput. Phys.*, 227(2):919–945, December 2007.
- [106] J. C. Butcher. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. Wiley, 2nd edition, 7 2003.
- [107] S. Chandrasekhar and Physics. *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability (International Series of Monographs on Physics)*. Dover Publications, dover edition, 2 1981.
- [108] R. P. Rastogi and G. L. Madan. Cross-phenomenological coefficients. part 6.-Dufour effect in gases. *Trans. Faraday Soc.*, 62:3325–3330, 1966.
- [109] R. P. Rastogi and B. L. S Yadawa. Dufour effect in liquids. *J. Chem. Phys.*, 43:4179, 1965.
- [110] R. P. Rastogi and B. L. S Yadawa. Dufour effect in liquid mixtures. *J. Chem. Phys.*, 51:2826, 1969.
- [111] R. P. Rastogi and B. L. S Yadawa. Estimation of the Dufour coefficient in liquid mixtures. *J. Chem. Phys.*, 52:2791, 1970.

## Danksagung

- Hiermit möchte ich mich bei meinem Betreuer und Doktorvater, Herrn Professor Linz, für die gute Zusammenarbeit, seine Ratschläge, die ausgiebigen Diskussionen und seine Geduld bedanken.
- Herrn Professor Hansen möchte ich für seine Bereitschaft danken, Zweitgutachter meiner Dissertation zu sein.
- Bei meiner Familie bedanke ich mich für die Unterstützung bei meiner Arbeit zu allen Zeiten.
- Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Linz sei für die anregenden Diskussionen meiner Vorträge zum Thema der Dissertation gedankt.
- Ich danke Herrn Dr. Kamps, Herrn Dr. Wilczek, Herrn Lülff und Herrn Honisch für die Hilfe beim Korrekturlesen der Dissertation.
- Ich danke auch meinen jetzigen und früheren Bürokollegen.
- Auch allen anderen Institutsmitgliedern sei gedankt, insbesondere den EDV-Administratoren.





