

# Modellierung und numerische Simulation geohydrodynamischer Transportprozesse 1. Theorie

Hans-Jörg Diersch, Gunnar Nützmann, Hubertus Scholz

## 1. Einleitung

Der wachsende anthropogene Einfluß auf die Umwelt erfordert eine zunehmend bessere Beherrschung und Vor-ausberechnung der ablaufenden oder auslösenden dynamischen Prozesse in hydrologischen Regimen und Wasserressourcen, die sich durch Komplexität auszeichnen und mit großen Raum- und Zeitmaßstäben behaftet sein können. Schwerpunkte hierbei bilden Stoff- und Wärmetransportprozesse in Wasserwirtschaft, im Bergbau, in Landwirtschaft und Ökologie. Im Zusammenhang mit der begrenzten Verfügbarkeit und Belastbarkeit der Naturressourcen sind die Bewegungs- und Ausbreitungsvorgänge in unterirdischen Systemen von besonderer Bedeutung. Aktuelle Fragestellungen betreffen:

- Grundwasserkontaminationsprobleme (Schadherdausbreitung, Grundwasserschutz)
- Geogen bedingte Salzwasserintrusionsprozesse bei Tagebauentwässerungsproblemen und Wassernutzungserweiterungen
- Wärmeausbreitungsprozesse (geothermische Energiegewinnung, Wärmepumpeneinsatz, Lagerstättenuche)
- Förderung und Ausbeutung fester und fluider Rohstoffe (Erdgas/Erdöl-Gewinnung, Erzlaugung, Solung, Speicherung)
- Feuchte- und Stoffbewegungsvorgänge im Boden (Meliorationsmaßnahmen, Düngung, Pflanzenschutz, Abwasserwertung)

Bei der Beschreibung dieser Prozesse führt man auf Mehrkomponenten- und/oder Mehrphasenströmungen mischbarer bzw. nichtmischbarer Fluidsysteme in porösen Medien. Infolge ihrer geologischen und thermodynamischen Komplexität besteht der Anspruch einerseits auf verallgemeinerte theoretische Grundlagen, die über das bisherige Maß hinausgehen, und andererseits auf verbesserte Mittel bei der praktischen Untersuchung und

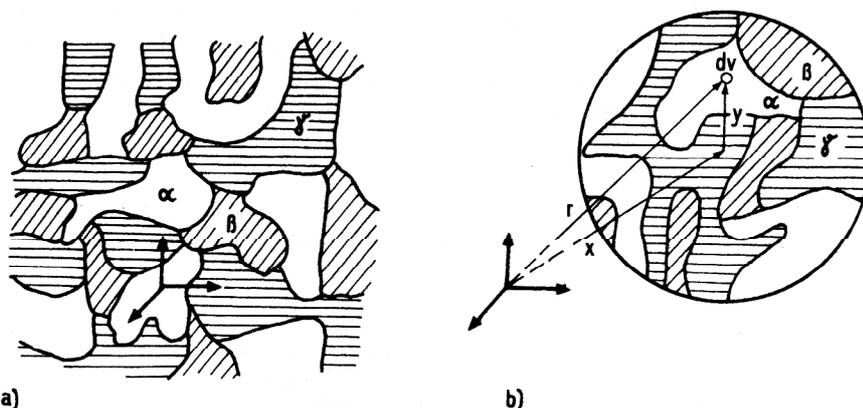
Prognose der Prozesse, wobei der numerischen Simulation eine wichtige, oftmals zentrale Rolle zukommt.

Der vorliegende dreiteilige Beitrag widmet sich Fragen der Modellbildung und praktischen Modellierung (numerische Simulation) mehrphasiger und mehrkomponentiger Transportprozesse in porösen Medien. Hierbei besteht das Ziel, die theoretischen, numerischen und anwendungsspezifischen Aspekte herauszuarbeiten und zusammenzufassen. Im 1. Teil „Theorie“ erfolgt eine Darstellung der verallgemeinerten mehrphasigen Kontinuumstheorie und die Begründung repräsentativer makroskopischer Modellgleichungen. Die bisherigen Untersuchungen [3] [6] [7] [5] werden dabei hinsichtlich des Mehrphasen- und Mehrkomponenteneinflusses erweitert. Der 2. Teil „Finite-Element-Methoden“ widmet sich der numerischen Lösung der Transportprozesse nach der Methode der finiten Elemente. Die Möglichkeiten der Finite-Element-Simulation werden anhand praxisrelevanter Anwendungsprobleme im 3. Teil „Anwendungen“ beschrieben.

## 2. Mehrphasentheorie poröser Medien

### 2.1. Mehrphasen-Mehrkomponentensystem und mikroskopische Bilanzgleichungen

Die Transportprozesse sind rückführbar auf ein heterogenes Medium, welches sich aus  $M$  Phasen zusammensetzt. Im Bild 1a ist ein Ausschnitt aus einem hypothetischen 3-( $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ )-Phasensystem dargestellt, wobei  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma = 1, \dots, M$  Phasenindikatoren repräsentieren. Unter Phasen werden hierbei Bereiche verstanden, die sich durch Phasengrenzflächen, an den sich die Systemeigenschaften diskontinuierlich ändern, abgrenzen lassen. Die Existenz derartiger Grenzflächen ist postulierbar für Fest-fest-, Fluid-fest- und nichtmischbare Fluid-fluid-Systeme. Jede Phase  $\alpha$  setzt sich wiederum aus  $N$  che-



**Bild 1**  
Hypothetisches 3-Phasensystem  
a) Gebietsausschnitt  
b) Mittelungsvolumen (REV)

mischen Komponenten zusammen, gekennzeichnet durch ein Gemisch von ineinander verteilten, besonders hervorzuhebenden chemischen Spezies  $i$  ( $i = 1, \dots, N$ ), für die sich im allgemeinen keine Diskontinuitätsflächen ausweisen lassen.

Im Sinne einer kontinuumsmechanischen Betrachtung bedeutet die Bilanzierung einer speziesbezogenen Eigenschaft

$$\frac{D^i G_i}{Dt} = \frac{D^i}{Dt} \int_{dv} \rho_i \psi_i dv$$

$$- \int_{dv} \rho_i f_i dv = \int_{dv} \rho_i P_i dv \quad (1a)$$

bezüglich eines festen mikroskopischen Volumenelementes  $dv$ , sog. mikroskopisches Niveau. Hierbei bezeichnen

$$\frac{D^i}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{v}_{G_i} \cdot \nabla) \quad (1b)$$

die materielle Ableitung,  $G_i$  extensive, speziesbezogene Größen (wie Masse, Impuls, Energie, Entropie),  $\mathbf{v}_{G_i}$  den Geschwindigkeitsvektor der betrachteten Partikel mit der Eigenschaft  $G_i$ ,  $\psi_i$  speziesmassenbezogene intensive (ggf. tensorielle) thermodynamische Größen,  $\rho_i$  die Massendichtefunktion des Spezies  $i$ ,  $f_i$  äußere Quellrate und  $P_i$  eine innere Nettoproduktionsrate. Für konservative Größen (wie Masse, Impuls, Energie) repräsentiert Gleichung (1a) Erhaltungsprinzip mit  $P_i = 0$ . Für die nicht-konservative Größe der Entropie genügt  $P_i$  einer Ungleichung (2. Hauptsatz). Für Mehrkomponentensysteme lassen sich unterschiedliche, in Abhängigkeit von der gewählten Bezugsgeschwindigkeit, Diffusionsströme einführen. Bezüglich der Komponentenströmungsgeschwindigkeit  $\mathbf{v}_i$  ist

$$\mathbf{j}_{G_i} = -\rho_i \psi_i (\mathbf{v}_{G_i} - \mathbf{v}_i) \quad (2)$$

Danach ergeben sich die in Tabelle 1 zusammengefaßte speziesbezogene Bilanzgrößen. Für den Quellterm der Massenbilanz  $\rho_i Q_i$  werden chemische Reaktionen eingeschlossen, so daß

$$\rho_i Q_i = \sum_{l=1}^W \nu_{il} M_i \bar{J}_l, \quad (3)$$

**Tabelle 1**  
Partielle Bilanzgrößen

$G_i$	$\psi_i$	$\mathbf{v}_{G_i}$	$\mathbf{j}_{G_i}$	$f_i$	$P_i$
Masse	1	$\mathbf{v}_i$	0	$Q_i$	0
Impuls	$\mathbf{v}_i$	$\mathbf{v}_i^m$	$\underline{\sigma}_i$	$\mathbf{g}_i$	0
innere Energie	$E_i$	$\mathbf{v}_i^e$	$\mathbf{j}_{Ti}$	$-A_{int} + Q_{Ti}$	0
Entropie	$S_i$	$\mathbf{v}_i^s$	$\mathbf{j}_{Si}$	$Q_{Si}$	$\Gamma_i$

für  $W$  unabhängige chemische Reaktionen, wobei  $\nu_{il}$  Stöchiometriezahlen,  $M_i$  die Molmasse der chemischen Spe-

zies  $i$  und  $\bar{J}_l$  die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten bezeichnen.

Da die partielle Geschwindigkeit  $\mathbf{v}_i$  nicht meßtechnisch faßbar ist, wird der Bezug zur baryzentrischen Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  (massenmittlere Gemischgeschwindigkeit) hergestellt. Unter Einführung von

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i \mathbf{v}_i \quad (4a)$$

mit

$$\rho = \sum_i \rho_i \quad (4b)$$

und dem Diffusionsstrom

$$\mathbf{j}_i = -\rho \omega_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}), \quad (4c)$$

wobei  $\omega_i = \rho_i/\rho$  die Konzentrationsmassenfraktion bezeichnet, ergibt sich nach Summation von Gleichung (1a) über  $i=1, N$  die baryzentrische, mikroskopische Bilanzgleichung in der Form:

$$\frac{\partial (\rho \psi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \psi) - \nabla \cdot \mathbf{j} - \rho f = \rho P \quad (5)$$

Die spezifischen Bilanzausdrücke folgen aus der Präzisierung der Variablen für  $\psi$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $f$  und  $P$ , welche in Tabelle 2 zusammengefaßt sind.

**Tabelle 2**  
Baryzentrische Bilanzgrößen

$G$	$\psi$	$\mathbf{j}$	$f$	$P$
Masse				
Fluidmasse	1	0	0	0
Stoffmasse	$\omega_i$	$\mathbf{j}_i$	$\omega_i Q_i$	0
Impuls	$\mathbf{v}$	$\underline{\sigma}$	$\mathbf{g}$	0
Energie	$E + \frac{1}{2} \mathbf{v}^2$	$\underline{\sigma} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j}_T$	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{v} + Q_T$	0
Entropie	$S$	$\mathbf{j}_S$	$Q_S$	$\Gamma$

Darin ergeben sich

$$\sum_i \rho_i Q_i = 0$$

$$\sum_i \mathbf{j}_i = 0,$$

sowie die baryzentrischen Beziehungen

$$\underline{\sigma} = \sum_i (\underline{\sigma}_i + \mathbf{j}_i \mathbf{v}_i) \quad \text{Spannungstensor}$$

$$\mathbf{g} = (\sum_i \rho_i \mathbf{g}_i) / \rho \quad \text{spezifische äußere Kraft}$$

$$E = (\sum_i \rho_i E_i) / \rho \quad \text{innere Energie}$$

$$\mathbf{j}_T = \sum_i (\mathbf{j}_{Ti} + \mathbf{j}_i E_i) \quad \text{Wärmestrom}$$

$$Q_T = \sum_i (\rho_i Q_{Ti} - \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{g}_i) / \rho \quad \text{äußerer Wärmezugang}$$

$$\begin{aligned}
S &= (\sum_i \rho_i S_i) / \rho && \text{Entropie} \\
j_S &= \sum_i (j_{Si} + j_i S_i) && \text{Entropiestrom} \\
Q_S &= (\sum_i \rho_i Q_{Si}) / \rho && \text{äußerer Entropiezugang} \\
\Gamma &= (\sum_i \rho_i \Gamma_i) / \rho && \text{innere Entropieproduktion.}
\end{aligned}$$

Hierbei wurden die kinetischen Energieeinflüsse der Diffusion vernachlässigt [10], da

$$\frac{1}{2} \rho v^2 \gg \frac{1}{2} \sum_i \rho_i (v_i - v)^2.$$

Die Bilanzgleichung (5) ist nicht an einer Diskontinuitätsfläche gültig. An einer  $\alpha\beta$ -Grenzfläche gilt ohne Berücksichtigung thermodynamischer Grenzflächeneigenschaften dann

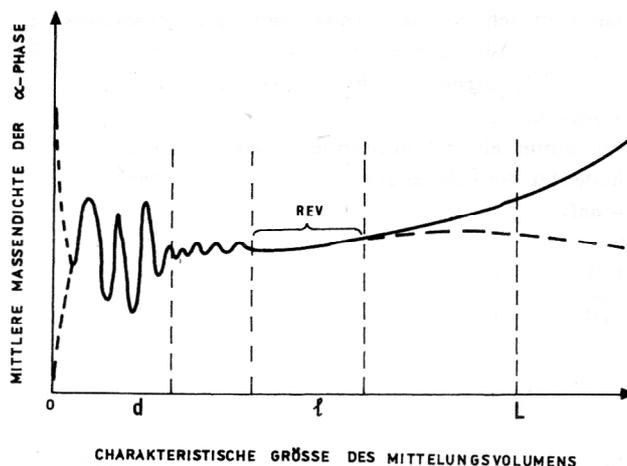
$$\begin{aligned}
(\rho \psi(w - v) + j) |_{\alpha} \cdot n^{\alpha\beta} \\
+ (\rho \psi(w - v) + j) |_{\beta} \cdot n^{\beta\alpha} &= 0 \\
\alpha, \beta &= 1, \dots, M; \quad \alpha \neq \beta
\end{aligned} \tag{6}$$

wobei  $w$  die Grenzflächengeschwindigkeit und  $n^{\alpha\beta} = -n^{\beta\alpha}$  den positiv nach außen gerichteten Normaleneinheitsvektor bezeichnen.

## 2.2. Mittelungsprozess

### 2.2.1. Repräsentatives Elementarvolumen

Infolge der komplizierten Phasenstruktur ist es weder analytisch noch experimentell im Regelfall möglich, mikroskopische Größen zu behandeln. Meßbar und von praktischem Interesse sind Mittelwerte, welche für einen bestimmten materiellen Volumenausschnitt  $V$  des Mehrphasensystems repräsentativ sind und makroskopische, dem Mehrphasencharakter Rechnung tragende Größen darstellen. Die Mittel ergeben sich dann aus der Integration der mikroskopischen Bilanzgleichungen (5) über ein geeignetes Mittelungsvolumen, dem sog. repräsentativen Elementarvolumen (REV)  $dV$ . Die mittleren, makroskopischen Größen sollen sich dabei unabhängig von der Größe  $dV$  selbst verhalten und stetige Beziehungen einschließen. Dies bedingt folgende Eigenschaften des REV, wie am Beispiel für das Verhalten der mittleren Massendichte der  $\alpha$ -Phase an einem festen Punkt und zu einer festen Zeit in Bild 2 charakterisiert wird. Wenn das Volumen sehr klein ist, repräsentiert durch eine mikroskopische charakteristische Länge  $d$ , ist die Dichte der  $\alpha$ -Phase entweder endlich oder Null. Mit Vergrößerung des Gebietes werden Fluktuationen präsent, je nachdem, ob größere Teile der  $\alpha$ -Phase oder anderer Phasen im Volumen eingeschlossen werden. Ab einer bestimmten Größe des Mittelungsvolumens verschwinden die Fluktuationen und innerhalb eines Intervalls verhalten sich die mittleren Dichten und im Regelfall alle Mittelungsgrößen unabhängig vom Mittelungsgebiet. Dies entspricht dann dem Bereich des REV mit seiner charakteristischen Länge  $l$ . Eine weitere Vergrößerung des Mittelungsvolumens führt infolge großmaßstäblicher Inhomogenitäten des Mediums, gekennzeichnet durch eine charakteristi-



**Bild 2**

Die Dichte als Funktion der Größe des Mittelungsvolumens

sche Länge  $L$ , zu erneuten Abweichungen. Die Repräsentativität der Mittelungsgrößen im REV ist verbunden mit der Forderung [1]

$$d \ll l \ll L.$$

Im Bild 1b sei ein REV mit dem Volumen  $dV$  für ein 3-Phasensystem ausgegrenzt. Wegen oben genannter Bedingungen ist dann seine Form und Aufbau nicht weiter von konkretem Belang. Die Lage des Mittelpunktes bezüglich eines festen Bezugssystems wird durch den Vektor  $x$  bezeichnet. Er charakterisiert gleichzeitig den physikalischen, makroskopischen Bezugspunkt der Mittelungsgrößen. Die lokale mikroskopische Lage eines Partikels im REV sei bezüglich des Mittelpunktes mit dem Vektor  $y$  beschrieben, so daß sich sein allgemeiner Lagevektor  $r$  ergibt zu

$$r = x + y.$$

Für jede Phase läßt sich eine Phasenverteilungsfunktion  $f_{\alpha}$  definieren [2]

$$f_{\alpha} = f_{\alpha}(r, t) = \begin{cases} 1 & r \text{ in } \alpha\text{-Phase} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{und } \forall t. \tag{7}$$

Die Volumenfraktion der  $\alpha$ -Phase  $\epsilon_{\alpha}$  ist dann das Verhältnis des Volumenanteils  $dV_{\alpha}$ , der durch die  $\alpha$ -Phase im REV eingenommen wird

$$\epsilon_{\alpha}(x, t) = \frac{dV_{\alpha}(x, t)}{dV} \tag{8a}$$

mit

$$dV_{\alpha}(x, t) = \frac{1}{dV} \int f_{\alpha}(x + y, t) dv(y) \tag{8b}$$

und

$$\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} = 1 \quad \text{bei} \quad 0 \leq \epsilon_{\alpha} \leq 1, \tag{8c}$$

wobei  $dv(y)$  einem mikroskopischen Differentialvolumen und  $dV$  den makroskopischen (REV)-Volumen entsprechen.

### 2.2.2. Mittelungsoperatoren und Mittelungsgrößen

Die Mittelung thermodynamischer Größen ist an eine Reihe mathematischer und physikalischer Bedingungen und Kriterien gebunden, deren wichtigste zusammengefaßt lauten [3] [4]:

1. Mittelungen führen nur in Anwendung auf additive Größen zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen (Größen sind nur in der Form  $\rho \psi dv$  additiv!).
2. Es liegt reguläre Geometrie (ausreichend glatt, kompakt usw.) des Mehrphasensystems vor.
3. Es besteht Konsistenz zwischen mikroskopischen und makroskopischen thermodynamischen Eigenschaften.
4. Meßbarkeit/Beobachtbarkeit der makroskopischen Variablen wird vorausgesetzt.
5. Verhältnisse zwischen abhängigen und unabhängigen makroskopischen Variablen sind identifizierbar.

Für den Makroskopisierungsprozeß werden drei unterschiedliche Mittelungsoperatoren benötigt [3] [5]

Volumenmittelungsoperator:

$$\langle \dots \rangle_{\alpha}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{dV} \int_{dV} (\dots) f_{\alpha}(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t) dv(\mathbf{y}) \quad (9)$$

echter Volumenmittelungsoperator:

$$\langle \dots \rangle^{\alpha}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{dV_{\alpha}(\mathbf{x}, t)} \int_{dV} (\dots) f_{\alpha}(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t) dv(\mathbf{y}) \quad (10)$$

(echter) Massenmittelungs-(Boltzmann)-Operator:

$$\langle \dots \rangle^{\alpha}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\langle \rho \rangle_{\alpha} dV} \int_{dV} (\dots) \rho(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t) f_{\alpha}(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t) dv(\mathbf{y}) \quad (11)$$

Zwischen dem Phasenmittel (9) und dem echten Phasenmittel (10) einer Variablen  $\varphi = \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t)$  besteht der Zusammenhang (in vereinfachter Schreibweise)

$$\langle \varphi \rangle_{\alpha} = \epsilon_{\alpha} \langle \varphi \rangle^{\alpha} \quad (12)$$

Nur im Falle, daß die mikroskopische Dichte  $\rho$  konstant ist, d. h.  $\langle \rho \rangle^{\alpha} = \rho^{\alpha}$  und  $\langle \rho \rangle_{\alpha} / \epsilon_{\alpha} = \rho^{\alpha}$ , werden die Volumen- und Massenmittelungsgrößen gleich sein:  $\langle \rho \rangle^{\alpha} = \bar{\rho}^{\alpha}$ .

Die Abweichung einer mikroskopischen Größe  $\varphi$  am Punkt  $\mathbf{r}$  vom Massenmittelwert der  $\alpha$ -Phase  $\bar{\varphi}^{\alpha}$  am Punkt  $\mathbf{x}$  sei durch  $\tilde{\varphi}^{\alpha}$  bezeichnet, d. h.

$$\tilde{\varphi}^{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t) - \bar{\varphi}^{\alpha}(\mathbf{x}, t) \quad (13 a)$$

oder

$$\varphi = \bar{\varphi}^{\alpha} + \tilde{\varphi}^{\alpha} \quad (13 b)$$

Da  $\bar{\varphi}^{\alpha}(\mathbf{x}, t)$  in  $dV$  konstant ist, gilt

$$\overline{\tilde{\varphi}^{\alpha}}^{\alpha} = 0 \quad (14 a)$$

$$\overline{\tilde{\varphi}^{\alpha} \tilde{\eta}^{\alpha}}^{\alpha} = \overline{\tilde{\varphi}^{\alpha}}^{\alpha} \overline{\tilde{\eta}^{\alpha}}^{\alpha} = 0 \quad (14 b)$$

$$\overline{\varphi \tilde{\eta}^{\alpha}}^{\alpha} = \overline{\varphi}^{\alpha} \overline{\tilde{\eta}^{\alpha}}^{\alpha} + \overline{\tilde{\varphi}^{\alpha} \tilde{\eta}^{\alpha}}^{\alpha} \quad (14 c)$$

wenn  $\tilde{\eta} = \tilde{\eta}(\mathbf{r}, t)$  irgendeine andere thermodynamische Größe darstellt.

Die materielle Ableitung einer Größe bezüglich der Bewegung der  $\alpha$ -Phase wird definiert zu

$$\frac{D^{\alpha}}{Dt}(\cdot) = \frac{\partial}{\partial t}(\cdot) + \bar{\mathbf{v}}^{\alpha} \cdot \nabla(\cdot) \quad (14 d)$$

Unter Einführung der Phasensystemdichte und -geschwindigkeit mit

$$\bar{\rho}^{\alpha} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \langle \rho \rangle^{\alpha} \quad (14 e)$$

bzw.

$$\bar{\mathbf{v}}^{\alpha} = \frac{1}{\bar{\rho}^{\alpha}} \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \langle \rho \rangle^{\alpha} \bar{\mathbf{v}}^{\alpha} \quad (14 f)$$

sei die materielle Ableitung bezüglich der Phasensystemgeschwindigkeit definiert

$$\frac{D}{Dt}(\cdot) = \frac{\partial}{\partial t}(\cdot) + \bar{\mathbf{v}}^{\alpha} \cdot \nabla(\cdot) \quad (14 g)$$

Zwischen (14 d) und (14 g) besteht die Beziehung

$$\frac{D}{Dt}(\cdot) = \frac{D^{\alpha}}{Dt}(\cdot) - \bar{\mathbf{v}}^{\alpha} \cdot \nabla(\cdot), \quad (14 h)$$

wobei

$$\bar{\mathbf{v}}^{\alpha} = \bar{\mathbf{v}}^{\alpha} - \overset{\circ}{\mathbf{v}} \quad (14 i)$$

die Referenzgeschwindigkeit bezeichnet.

### 2.2.3. Mittelungstheoreme

Wenn differentielle Beziehungen über  $dV$  zu mitteln sind, entstehen Terme, die Mittel von Ableitungen verkörpern. Diese Terme lassen sich durch folgende Theoreme in Ableitungen von Mitteln überführen [2] [3] [5]. Für eine extensive thermodynamische Größe  $G$  gilt das

Transporttheorem

$$\left\langle \frac{\partial G}{\partial t} \right\rangle_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial t} \langle G \rangle_{\alpha} - \frac{1}{dV} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{dA_{\alpha\beta}} G \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}^{\alpha\beta} da(\mathbf{y}) \quad (15)$$

und das Mittelungstheorem

$$\langle \nabla \cdot G \rangle_{\alpha} = \nabla \cdot \langle G \rangle_{\alpha} + \frac{1}{dV} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{dA_{\alpha\beta}} G \cdot \mathbf{n}^{\alpha\beta} da(\mathbf{y}), \quad (16)$$

wobei  $dA_{\alpha\beta}$  die  $\alpha$ -Phasengrenzfläche repräsentiert.

Bezüglich echter Phasenmittel werden in [5] modifizierte Theoreme dargestellt.

### 2.3. Makroskopisierung

#### 2.3.1. Allgemeine Bilanzgleichung

Die Transformation der mikroskopischen Bilanzgleichung (5) in das makroskopische Niveau führt unter Anwendung der Mittelungsbeziehungen (9) bis (16) auf die allgemeine Form für die  $\alpha$ -Phase

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\langle \rho \rangle_{\alpha} \bar{\psi}^{\alpha}) + \nabla \cdot (\langle \rho \rangle_{\alpha} \bar{\mathbf{v}}^{\alpha} \bar{\psi}^{\alpha}) - \nabla \cdot \mathbf{j}^{\alpha} \\ - \langle \rho \rangle_{\alpha} [\bar{f}^{\alpha} + e^{\alpha}(\rho \psi) + \mathbf{J}^{\alpha}] = \langle \rho \rangle_{\alpha} \bar{P}^{\alpha} \end{aligned} \quad (17)$$

mit

$$\mathbf{j}^\alpha = \langle \mathbf{j} \rangle_\alpha - \langle \rho \rangle_\alpha \overline{\mathbf{v}^\alpha \psi^\alpha} \quad (18)$$

dem makroskopischen nichtkonvektiven Stromvektor für  $\overline{\psi^\alpha}$ ,

$$e^\alpha(\rho \psi) = \frac{1}{\langle \rho \rangle_\alpha} \frac{1}{dV} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{dA_{\alpha\beta}} \rho \psi (\mathbf{w} - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n}^{\alpha\beta} da \quad (19)$$

dem Gesamtaustausch der Eigenschaft  $\psi$  infolge Phasenänderung und

$$\mathbf{J}^\alpha = \frac{1}{\langle \rho \rangle_\alpha} \frac{1}{dV} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{dA_{\alpha\beta}} \mathbf{j} \cdot \mathbf{n}^{\alpha\beta} da \quad (20)$$

dem Austausch von  $\psi$  zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen durch Phasenübergang.

Die Integration der Grenzflächenbedingung (6) über  $dA_{\alpha\beta}$  und Summation über alle Phasen liefert:

$$\sum_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha [e^\alpha(\rho \psi) + \mathbf{J}^\alpha] = 0. \quad (21)$$

### 2.3.2. Phasenmassenerhaltung

Es gelten die makroskopischen Quantitäten (Tabelle 2):

$$\overline{\psi^\alpha} \equiv 1, \quad \mathbf{j}^\alpha \equiv 0, \quad \overline{\mathbf{f}^\alpha} \equiv 0, \quad \mathbf{J}^\alpha \equiv 0,$$

$$e^\alpha(\rho \psi) \equiv e(\rho) \quad \text{und} \quad \overline{\mathbf{P}^\alpha} \equiv 0.$$

Damit erhält man die makroskopischen Kontinuitätsgleichungen aus (17) und (21) unter Benutzung des echten Phasenmittels (10) bzw. der Umformung (12) für  $\rho$  zu

$$\frac{D^\alpha}{Dt} (\epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha) + \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha \nabla \cdot \overline{\mathbf{v}^\alpha} = \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha e^\alpha(\rho) \quad (22)$$

und

$$\sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha e^\alpha(\rho) = 0. \quad (23)$$

### 2.3.3. Stoffmassenerhaltung

Mit

$$\overline{\psi^\alpha} \equiv \overline{\omega}_i^\alpha = \langle \rho_i \rangle_\alpha / \langle \rho \rangle_\alpha, \quad \mathbf{j}_i^\alpha \equiv \mathbf{j}_i^\alpha, \quad \overline{\mathbf{f}^\alpha} \equiv \overline{\omega}_i^\alpha Q_i^\alpha = \overline{\omega}_i^\alpha Q_i^\alpha$$

$$\mathbf{J}^\alpha \equiv \mathbf{J}_i^\alpha, \quad e^\alpha(\rho \psi) \equiv e^\alpha(\rho \omega_i) \quad \text{und} \quad \overline{\mathbf{P}^\alpha} = 0,$$

wobei  $\omega_i$  die Konzentrationsmassenfraktion und  $\rho_i$  die Massenkonzentration der chemischen Spezies  $i$  ( $i=1, \dots, N$ ),  $\mathbf{j}_i^\alpha$  einen makroskopischen dispersiven Stromvektor (gemäß Gleichung (18) und Tabelle 2),  $Q_i^\alpha$  die makroskopische chemische Reaktionsrate und  $\mathbf{J}_i^\alpha$  den phasenbezogenen Stoffübergang (gemäß Gleichung (20) und Tabelle 2) bezeichnen, erhält man unter Verwendung von Gleichung (22) die makroskopische Stofftransportgleichung

$$\begin{aligned} & \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha \frac{D^\alpha \overline{\omega}_i^\alpha}{Dt} - \nabla \cdot \mathbf{j}_i^\alpha + \overline{\omega}_i^\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha e^\alpha(\rho) \\ & = \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha [\overline{\omega}_i^\alpha Q_i^\alpha + e^\alpha(\rho \omega_i) + \mathbf{J}_i^\alpha] = R_i^\alpha \end{aligned} \quad (24)$$

verbunden mit

$$\sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha [e^\alpha(\rho \omega_i) + \mathbf{J}_i^\alpha] = 0 \quad (25)$$

oder nach Summation über alle Phasen  $\alpha$  und bei Einführung einer makroskopischen Reaktionsrate

$$R_i = \sum_\alpha R_i^\alpha = \sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha \overline{\omega}_i^\alpha Q_i^\alpha \quad \text{bei (25)}$$

$$\sum_\alpha \left\{ \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha \frac{D^\alpha \overline{\omega}_i^\alpha}{Dt} - \nabla \cdot \mathbf{j}_i^\alpha + \overline{\omega}_i^\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha e^\alpha(\rho) \right\} = R_i$$

$$i = 1, \dots, N \quad (26)$$

Aus Konservativitätsgründen gelten folgende Nebenbedingungen:

1. Summe der Ströme aller Spezies  $i$  in die  $\alpha$ -Phase müssen der Gesamtmassenveränderung in  $\alpha$  entsprechen, d. h.

$$\sum_{i=1}^N (e^\alpha(\rho \omega_i) + \mathbf{J}_i^\alpha) = e^\alpha(\rho) \quad (27 a)$$

2. Für ein konservatives chemisches Stoffsystem muß die Summe der reagierenden Stoffmassen der Summe der produzierenden entsprechen, d. h.

$$\sum_{i=1}^N R_i = 0 \quad (27 b)$$

3. Summe der Ströme über alle Spezies  $i$  verschwindet

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i^\alpha = 0. \quad (27 c)$$

Existieren chemische Spezies  $i$  nur innerhalb einer Phase, kann die Summation in (26) entfallen.

### 2.3.4. Impulserhaltung

Hierbei sind

$$\overline{\psi^\alpha} \equiv \overline{\mathbf{v}^\alpha}, \quad \mathbf{j}^\alpha \equiv \underline{\sigma}^\alpha, \quad \overline{\mathbf{f}^\alpha} \equiv \underline{\mathbf{g}}^\alpha, \quad \mathbf{J}^\alpha \equiv \mathbf{J}_\sigma^\alpha,$$

$$e^\alpha(\rho \omega) \equiv e^\alpha(\rho \mathbf{v}) = e^\alpha(\rho) \overline{\mathbf{v}^\alpha} + e^\alpha(\rho \overline{\mathbf{v}^\alpha}) \quad \text{und} \quad \overline{\mathbf{P}^\alpha} \equiv 0,$$

wobei  $\underline{\sigma}^\alpha$  den makroskopischen Spannungstensor (gemäß Gleichung (18) und Tabelle 2),  $\underline{\mathbf{g}}^\alpha$  den äußeren Impulszugang (z. B. Gravitation) und  $\mathbf{J}_\sigma^\alpha$  den phasenbezogenen Impulsübergang (gemäß Gleichung (20) und Tabelle 2) bezeichnen.

Damit ergibt sich die makroskopische Bewegungsgleichung nach Umformung zu

$$\epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha \frac{D^\alpha \overline{\mathbf{v}^\alpha}}{Dt} - \nabla \cdot \underline{\sigma}^\alpha = \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha [\underline{\mathbf{g}}^\alpha + e^\alpha(\rho \overline{\mathbf{v}^\alpha}) + \mathbf{J}_\sigma^\alpha], \quad (28)$$

verbunden mit

$$\sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle_\alpha [e^\alpha(\rho \overline{\mathbf{v}^\alpha}) + e^\alpha(\rho) \overline{\mathbf{v}^\alpha} + \mathbf{J}_\sigma^\alpha] = 0. \quad (29)$$

### 2.3.5. Energieerhaltung (1. Hauptsatz)

Für den 1. Hauptsatz der Thermodynamik ergeben sich

$$\bar{\psi}^\alpha \equiv \overline{E + \frac{1}{2} v^2}^\alpha = E^\alpha + \frac{1}{2} (\bar{v}^\alpha)^2,$$

$$j^\alpha \equiv \underline{\sigma}^\alpha \cdot \bar{v}^\alpha + j_T^\alpha \text{ nach Anwendung von Gleichung (18), Tabelle 2}$$

$$\bar{f}^\alpha \equiv \overline{g \cdot v + Q_T}^\alpha = \bar{g}^\alpha \cdot \bar{v}^\alpha + Q_T^\alpha,$$

$$J^\alpha \equiv J_\sigma^\alpha \cdot \bar{v}^\alpha + J_1^\alpha \text{ nach Anwendung von Gleichung (20), Tabelle 2}$$

$$e^\alpha(\rho \psi) \equiv e^\alpha(\rho(E + \frac{1}{2} v^2)) = e^\alpha(\rho E)$$

$$+ e^\alpha(\rho \bar{v}^\alpha) \cdot \bar{v}^\alpha + \frac{1}{2} e^\alpha(\rho) (\bar{v}^\alpha)^2,$$

wobei  $E$  und  $E^\alpha = \bar{E}^\alpha + \frac{1}{2} \overline{v^\alpha}^2$  die lokale bzw. die makroskopische innere Energie, der Anteil  $1/2 e^\alpha(\rho \bar{v}^{\alpha 2})$  vernachlässigt wird,

$$j_T^\alpha = \langle j_T \rangle_\alpha + \langle \underline{\sigma} \cdot \bar{v}^\alpha \rangle_\alpha - \langle \rho \rangle_\alpha \overline{v^\alpha (E + \frac{1}{2} (\bar{v}^\alpha)^2)}^\alpha$$

den makroskopischen Wärmestromvektor ( $j_T$  entspricht dem mikroskopischen Wärmestrom),

$$Q_T^\alpha = \bar{Q}_T^\alpha + \overline{g^\alpha \cdot \bar{v}^\alpha}^\alpha$$

den äußeren makroskopischen Wärmezugang ( $Q_T$  entspricht dem mikroskopischen Wert) und

$$J_T^\alpha = \frac{1}{\langle \rho \rangle_\alpha} \frac{1}{dV} \sum_{\beta \neq \alpha} \int dA_{\alpha\beta} (\underline{\sigma} \cdot \bar{v}^\alpha + j_T) \cdot n^{\alpha\beta} \text{ da}$$

den makroskopischen Wärmeaustausch identifizieren. Nach Anwendung der Beziehungen in Gleichung (17) folgt im Ergebnis die makroskopische Energiebilanzgleichung

$$\begin{aligned} \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha \frac{D^\alpha E^\alpha}{Dt} - \nabla \cdot j_T^\alpha - \underline{\sigma}^\alpha : \nabla \bar{v}^\alpha \\ = \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha [Q_T^\alpha + J_T^\alpha + e^\alpha(\rho \bar{E}^\alpha)] \end{aligned} \quad (30)$$

verbunden mit

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha [e^\alpha(\rho E) + e^\alpha(\rho \bar{v}^\alpha) \cdot \bar{v}^\alpha \\ + \frac{1}{2} e^\alpha(\rho) (\bar{v}^\alpha)^2 + J_\sigma^\alpha \cdot \bar{v}^\alpha + J_1^\alpha] = 0 \end{aligned} \quad (31)$$

Die Integration  $\sum_\alpha$  über Gleichung (30) liefert die Energiebilanz des gesamten Mehrphasensystems, welche von weiterem praktischen Interesse ist. Unter Berücksichtigung von Gleichungen (14h), (22), (23) und (31) erhält man

$$\dot{\rho} \frac{D \bar{E}}{Dt} - \sum_\alpha \left\{ \nabla \cdot j_T^\alpha + \underline{\sigma}^\alpha : \nabla \bar{v}^\alpha - \nabla \cdot (\epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha E^\alpha \bar{v}^\alpha) \right\}$$

$$\begin{aligned} - \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha (J_\sigma^\alpha + e^\alpha(\rho \bar{v}^\alpha) + \frac{1}{2} e^\alpha(\rho) \bar{v}^\alpha) \cdot \bar{v}^\alpha \} \\ = \sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha [Q_T^\alpha - e^\alpha(\rho) E^\alpha], \end{aligned} \quad (32)$$

wobei

$$\bar{E} = \left( \sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha E^\alpha \right) / \bar{\rho}$$

die Systemenergie repräsentiert.

### 2.3.6. Entropiebilanz und 2. Hauptsatz

Für die Entropiebilanz sind

$$\bar{\psi}^\alpha \equiv \bar{S}^\alpha, \quad j^\alpha \equiv j_S^\alpha, \quad \bar{f}^\alpha \equiv \bar{Q}_S^\alpha, \quad J^\alpha \equiv J_S^\alpha,$$

$$e^\alpha(\rho \psi) \equiv e^\alpha(\rho S) \text{ und } \bar{P}^\alpha = \bar{\Gamma}^\alpha,$$

wobei  $S$  die Entropie,  $j_S^\alpha$  den Entropiestrom,  $Q_S$  den äußeren Entropiezugang,  $J_S^\alpha$  den Entropieaustausch durch Phasenübergang und  $\Gamma$  die Nettoentropieproduktion bezeichnen.

Danach ergibt sich die makroskopische Entropiebilanzgleichung für die  $\alpha$ -Phase

$$\begin{aligned} \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha \frac{D^\alpha \bar{S}^\alpha}{Dt} - \nabla \cdot j_S^\alpha = \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha [ \bar{Q}_S^\alpha + J_S^\alpha \\ + e^\alpha(\rho \bar{S}^\alpha) + \bar{\Gamma}^\alpha ] \end{aligned} \quad (33)$$

verbunden mit

$$\sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha [e^\alpha(\rho \bar{S}^\alpha) + e^\alpha(\rho) \bar{S}^\alpha + J_S^\alpha] = 0 \quad (34)$$

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik erfordert, daß die gesamte Entropieproduktion nicht negativ ist. Demgemäß gilt über einen Bereich  $V$

$$\int_V \rho \Gamma dV \geq 0. \quad (35)$$

Ungleichung (35) führt bei unabhängigen Phasen-Teilprozessen auf die Lokalbeziehung

$$\rho \Gamma \geq 0. \quad (36)$$

Die Makroskopisierung der Ungleichungen (35) und (36) ergibt

$$\sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha \bar{\Gamma}^\alpha \geq 0 \quad (37)$$

bzw.

$$\epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha \bar{\Gamma}^\alpha \geq 0 \quad (38)$$

als 2. Hauptsatz für das Mehrphasensystem.

Es wird vorausgesetzt, daß sich der äußere Entropiezugang proportional zum Wärmezugang verhält mit

$$\bar{Q}_S^\alpha = \frac{Q_T^\alpha}{T^\alpha},$$

wobei  $T^\alpha$  die absolute Phasentemperatur bezeichnet. Im Falle konstanter äußerer Kraftwirkungen  $\bar{g}$  ist  $\bar{g}^\alpha = 0$  und somit

$$\bar{Q}_S^\alpha = \frac{\bar{Q}_T^\alpha}{T^\alpha} \quad (39 a)$$

Für den Entropiestrom kann folgender Zusammenhang [11] postuliert werden

$$\dot{j}_S^\alpha = \frac{1}{T^\alpha} \left( \dot{j}_T^\alpha - \sum_i^N \mu_i^\alpha \dot{j}_i^\alpha \right), \quad (39 b)$$

wobei  $\mu_i^\alpha$  das chemische Potential der  $i$ -ten Komponente in der  $\alpha$ -Phase bezeichnet. Unter Berücksichtigung von Gleichungen (39) sowie der Bedingungen (34), (31) erhält man die Gesamtentropieproduktion für das Mehrphasensystem aus (33) mit (30) und (24)

$$\begin{aligned} T \hat{\Gamma} &= T \sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha \bar{\Gamma}^\alpha = \\ &= \sum_\alpha \left\{ -\epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha \left( \frac{D^\alpha P^\alpha}{Dt} + \bar{S}^\alpha \frac{D^\alpha T}{Dt} + \sum_i^N \bar{\omega}_i^\alpha \frac{D^\alpha \mu_i^\alpha}{Dt} \right) \right. \\ &+ \underline{\sigma}^\alpha : \nabla \bar{v}^\alpha + T \sum_i^N \dot{j}_i^\alpha \cdot \nabla \left( \frac{\mu_i^\alpha}{T} \right) + \frac{1}{T} \dot{j}_T^\alpha \cdot \nabla T \\ &- \epsilon_\alpha \langle \rho \rangle^\alpha [e^\alpha(\rho) P^\alpha + \sum_i^N \mu_i^\alpha R_i^\alpha + \mathbf{J}_\sigma^\alpha \cdot \bar{v}^\alpha \\ &\left. + e^\alpha(\rho) \bar{v}^\alpha \cdot \bar{v}^\alpha + \frac{1}{2} e^\alpha(\rho) (\bar{v}^\alpha)^2 \right] \geq 0, \quad (40) \end{aligned}$$

wenn im porösen Medium eine phasenausgeglichene Temperatur  $T^\alpha = T$  angenommen sei [9], wobei

$$P^\alpha = F^\alpha - \sum_i \mu_i^\alpha \bar{\omega}_i^\alpha \quad (41 a)$$

und

$$F^\alpha = E^\alpha - T^\alpha \bar{S}^\alpha \quad (41 b)$$

die freie Energie der  $\alpha$ -Phase bezeichnet.

#### 2.4. Konstitutivtheorie

Die allgemeinen makroskopischen Erhaltungsgleichungen (22), (25), (28), (32) und die Ungleichung (40) erfordern die Formulierung konstitutiver Funktionen für die abhängigen, nicht direkt meßbaren Variablen

$$\dot{j}_i^\alpha, \mu_i^\alpha, R_i^\alpha, \underline{\sigma}^f, \mathbf{J}_\sigma^f, F^\alpha, \dot{j}_T^\alpha, \bar{S}^\alpha \text{ und } e^\alpha(\rho), e^\alpha(\rho) \bar{v}^\alpha \quad (42)$$

um das System abzuschließen. Für poröse Medien differenziert sich hierbei das  $\alpha$ -Phasensystem in eine Feststoffphase  $s$  (poröse Matrix) und in fluide Phasen  $f$ , wobei für den Phasenindikator  $\alpha$  jetzt geschrieben sei

$$\alpha = s, f \quad \text{mit} \quad f = 1, \dots, M-1.$$

In diesem Zusammenhang kann im allgemeinen davon Gebrauch gemacht werden, daß Kompressionen und Deformationen der Feststoffphase  $s$  vernachlässigbar bzw. nicht existent sind.

Bei der Aufstellung der Konstitutivgleichungen bestehen die axiomatischen Prinzipien bezüglich Äquipräsenz von unabhängigen Variablen und Koordinateninvarianz der Konstitutivgleichungen [8]. Letzteres erfordert die Einführung der Feststoffphase als Referenzsystem, und die Phasengeschwindigkeit  $\bar{v}^\alpha$  wird ersetzt durch die Referenzgeschwindigkeit

$$\bar{u}^f \equiv \bar{v}^f - \bar{v}^s, \text{ wobei } |\bar{v}^s| = 0$$

im Falle nichtdeformierbarer Medien.

Als letztlich bestimmende, unabhängige konstitutive Variablen können gewählt werden:

$$\left\{ \chi_j; j = 1, \dots, M(13+4N)-5 \right\} \\ = \left\{ \rho^\alpha; \epsilon_{\alpha,k}; u_k^f; d_{kl}^f; \omega_i^\alpha; \omega_{i,k}^\alpha; T; T_{,k} \right\} \quad (43)$$

$$k, l = 1, 2, 3 \quad \alpha = s, f \quad i = 1, \dots, N,$$

wobei die Symbolik zur Kennzeichnung von Phasennittelungen ab hier entfallen kann und Komponentenschreibweise vorgezogen wird (Ableitungen werden durch Komma angezeigt, z. B.  $\omega_{i,k}^\alpha = \partial \omega_i^\alpha / \partial x_k$ ). In Gleichung (43) bezeichnet

$$d_{kl}^f = \frac{1}{2} (v_{k,l}^f + v_{l,k}^f)$$

den Deformationstensor der fluiden Phasen  $f$ .

Die Zulässigkeit und Beschränkungen der konstitutiven Größen resultieren aus der Auswertung der Entropiegleichung (40). Die Entwicklung der abhängigen Variablen  $F^\alpha, \mu_i^\alpha$  nach den unabhängigen  $\chi_j$  unter Benutzung der differentiellen Beziehung zwischen Feststoff- und Fluidphase(n)

$$\frac{D^f}{Dt} (\cdot) = \frac{D^s}{Dt} (\cdot) + u_k^f (\cdot)_{,k} \quad (44 a)$$

und

$$\sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha \frac{D^\alpha}{Dt} (\cdot)^\alpha = \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha \frac{D^s}{Dt} (\cdot)^\alpha \\ + \sum_f \epsilon_f \rho^f u_k^f (\cdot)_{,k}^f \quad (44 b)$$

sowie bei Anwendung der Kontinuitätsgleichung (22) für die Fluidphasen  $f$  mit

$$\epsilon_f \frac{D^f \rho^f}{Dt} = -\rho^f \left( \frac{D^s \epsilon_f}{Dt} + u_k^f \epsilon_{f,k} \right) \\ - \epsilon_f \rho^f d_{kk}^f + \epsilon_f \rho^f e^f(\rho) \quad (45)$$

und der Nebenbedingung (29) führt im Ergebnis auf die Entropiegleichung in der Form

$$T \hat{\Gamma} = \sum_f [\epsilon_f (\rho^f)^2 \frac{\partial F^f}{\partial \rho^f} \delta_{kl} - \epsilon_f (\rho^f)^2 \sum_i \mu_i^f \frac{\partial \omega_i^f}{\partial \rho^f} \delta_{kl} \\ + \sigma_{kl}^f] d_{kl}^f + \left[ \sum_{\alpha=s,f} \left( \frac{j_{(T)k}^\alpha}{T} + T \sum_i \dot{j}_{(i)k}^\alpha \frac{\partial (\mu_i^\alpha/T)}{\partial T} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_f \epsilon_f \rho^f (S^f + \frac{\partial F^f}{\partial T}) - u_k^f ] T_{,k} \\
& + \sum_i j_{(i)k}^s \frac{\partial \mu_i^s}{\partial \omega_i^s} \omega_{i,k}^s \\
& + \sum_f [ \sum_i j_{(i)k}^f \frac{\partial \mu_i^f}{\partial \omega_i^f} ] - \epsilon_f \rho^f ( \frac{\partial F^f}{\partial \omega_i^f} - \sum_i \mu_i^f ) u_k^f ] \omega_{i,k}^f \\
& - \sum_{\alpha=s,f} \sum_i \mu_i^\alpha R_i^\alpha \\
& + \sum_f [ (\rho^f)^2 \frac{\partial F^f}{\partial \rho^f} \epsilon_{f,k} \\
& - \epsilon_f \rho^f ( J_{(\sigma)k}^f + e^f (\rho \tilde{v}_k) + \frac{1}{2} e^f (\rho) u_k^f ) ] u_k^f \\
& - \sum_{\alpha=s,f} \epsilon_\alpha \rho^\alpha e^\alpha(\rho) [ P^\alpha + \rho^f \frac{\partial F^f}{\partial \rho^f} ] \geq 0,
\end{aligned} \tag{46}$$

verbunden mit den unabhängigen Variablen

$$\begin{aligned}
& \{ \chi_j ; j = 1, \dots, M(9+3N) - 6 \} \\
& = \{ d_{kl}^f ; T_{,k} ; \omega_{i,k}^\alpha ; u_k^f \}.
\end{aligned}$$

Restriktive Beziehungen für die konstitutiven Größen ergeben sich aus (46) unter Betrachtung thermodynamischer Gleichgewichtsbedingungen. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die unabhängigen Variablen  $\chi_j, j = 1, \dots, M(9+3N) - 6$  alle Null, und ebenso die konstitutiven Funktionen

$$e^\alpha(\rho) \Big|_e = 0, \quad \sum_i \mu_i^\alpha R_i^\alpha \Big|_e = 0. \tag{47 a}$$

Die Entropieproduktion  $T \hat{\Gamma}$  wird somit zu Null, was ihrem minimalen Wert entspricht. Die notwendige und hinreichende Bedingung, daß  $T \hat{\Gamma}$  am Gleichgewicht minimal ist, lautet

$$\frac{\partial \hat{\Gamma}}{\partial \chi_j} \Big|_e = 0 \tag{47 b}$$

und

$$\left\| \frac{\partial^2 \hat{\Gamma}}{\partial \chi_j \partial \chi_k} \right\|_e \text{ ist positiv definit.} \tag{47 c}$$

Somit ergeben sich (unter Vernachlässigung von Kreuzeffekten [10] für den Wärmestrom):

$$\begin{aligned}
j_{(i)k}^\beta \frac{\partial \mu_j^\beta}{\partial \omega_{j,k}^\beta} \Big|_e &= \sum_\alpha \sum_i \frac{\partial R_i^\alpha}{\partial \omega_{j,k}^\beta} \Big|_e \mu_i^\alpha + \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha \frac{\partial e^\alpha(\rho)}{\partial \omega_{j,k}^\beta} \Big|_e G^\alpha \\
&- \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha \sum_i \frac{\partial (\omega_i^\alpha e^\alpha(\rho))}{\partial \omega_{j,k}^\beta} \Big|_e \mu_i^\alpha, \beta = s, f \tag{48 a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
j_{(T)k}^\beta \Big|_e &= \sum_\alpha \sum_i \frac{\partial R_i^\alpha}{\partial T_{,k}} \Big|_e \mu_i^\alpha + \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha \frac{\partial e^\alpha(\rho)}{\partial T_{,k}} \Big|_e G^\alpha \\
&- \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha \sum_i \frac{\partial (\omega_i^\alpha e^\alpha(\rho))}{\partial T_{,k}} \Big|_e \mu_i^\alpha, \beta = s, f \tag{48 b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{kl}^\beta \Big|_e + \epsilon_\beta p^\beta \delta_{kl} &= \sum_\alpha \sum_i \frac{\partial R_i^\alpha}{\partial d_{kl}^\beta} \Big|_e \mu_i^\alpha \\
+ \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha \frac{\partial e^\alpha(\rho)}{\partial d_{kl}^\beta} \Big|_e G^\alpha - \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha \sum_i \frac{\partial (\omega_i^\alpha e^\alpha(\rho))}{\partial d_{kl}^\beta} \Big|_e \mu_i^\alpha, \beta = f \tag{48 c}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\epsilon_\beta \rho^\beta ( J_{(\sigma)k}^\beta + e^\beta (\rho \tilde{v}_k) ) \Big|_e + \epsilon_{\beta,k} p^\beta &= \sum_\alpha \sum_i \frac{\partial R_i^\alpha}{\partial u_k^\beta} \Big|_e \mu_i^\alpha \\
+ \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha \frac{\partial e^\alpha(\rho)}{\partial u_k^\beta} \Big|_e G^\alpha - \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha \sum_i \frac{\partial (\omega_i^\alpha e^\alpha(\rho))}{\partial u_k^\beta} \Big|_e \mu_i^\alpha, \beta = f \tag{48 d}
\end{aligned}$$

wobei

$$p^f = (\rho^f)^2 \frac{\partial F^f}{\partial \rho^f} \tag{48 e}$$

den Gleichgewichtswert des Spannungstensors, der als thermodynamischer Druck bezeichnet wird, und

$$G^\alpha = F^\alpha + \frac{p^\alpha}{\rho^\alpha} \tag{48 f}$$

die freie Enthalpie repräsentieren.

Das thermodynamische Gleichgewichtskriterium zwischen den Phasen und Komponenten beinhaltet

$$G^\alpha = \text{const}$$

$$\mu_i^\alpha = \text{const}$$

für alle  $\alpha$  und  $i$ . Dann sind die rechten Seiten von (48a-d) alle Null.

Definiert man

$$j_{(i)k}^\alpha \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial \omega_i^\alpha} = \epsilon_\alpha \rho^\alpha \hat{j}_{(i)k}^\alpha (\rho^\alpha ; \epsilon_{\alpha,k} ;$$

$$u_k^f; d_{kl}^f; \omega_i^\alpha; \omega_{i,k}^\alpha; T; T_{,k} \quad (49 a)$$

$$j_{(T)k}^\alpha = \epsilon_\alpha \rho^\alpha \hat{j}_{(T)k}^\alpha (\rho^\alpha; \epsilon_{\alpha,k};$$

$$u_k^f; d_{kl}^f; \omega_i^\alpha; \omega_{i,k}^\alpha; T; T_{,k} \quad (49 b)$$

$$\sigma_{kl}^f = -\epsilon_f p^f \delta_{kl} + \hat{\sigma}_{kl}^f (\rho^\alpha; \epsilon_{\alpha,k};$$

$$u_k^f; d_{kl}^f; \omega_i^\alpha; \omega_{i,k}^\alpha; T; T_{,k} \quad (49 c)$$

$$\epsilon_f \rho^f (J_{(\sigma)k}^f + e^f (\rho \tilde{v}_k)) = p^f \epsilon_{f,k} + \hat{J}_{(\sigma)k}^f (\rho^\alpha; \epsilon_{\alpha,k}; u_k^f; d_{kl}^f; \omega_i^\alpha; \omega_{i,k}^\alpha; T; T_{,k}) \quad (49 d)$$

wobei  $\hat{\sigma}_{kl}^f$  und  $\hat{J}_{(\sigma)k}^f$  dissipative Nichtgleichgewichtsteile des Spannungstensors bzw. des Impulsaustauschtermes bezeichnen, so ist wegen (48 a) bis (48 d)

$$\hat{j}_{(i)k}^\alpha (\rho^\alpha; \epsilon_{\alpha,k}; 0; 0; \omega_i^\alpha; 0; T; 0) = 0 \quad (50 a)$$

$$\hat{j}_{(T)k}^\alpha (\rho^\alpha; \epsilon_{\alpha,k}; 0; 0; \omega_i^\alpha; 0; T; 0) = 0 \quad (50 b)$$

$$\hat{\sigma}_{kl}^f (\rho^\alpha; \epsilon_{\alpha,k}; 0; 0; \omega_i^\alpha; 0; T; 0) = 0 \quad (50 c)$$

$$\hat{J}_{(\sigma)k}^f (\rho^\alpha; \epsilon_{\alpha,k}; 0; 0; \omega_i^\alpha; 0; T; 0) = 0 \quad (50 d)$$

und für die Entropiegleichung (46) ergibt sich schließlich

$$T \hat{\Gamma} = \sum_f [\hat{\sigma}_{kl}^f d_{kl}^f - (\hat{J}_{(\sigma)k}^f + \frac{1}{2} e^f (\rho) u_k^f) u_k^f]$$

$$+ \sum_{\alpha=s,f} \epsilon_\alpha \rho^\alpha \left[ \frac{\hat{j}_{(T)k}^\alpha}{T} \times T_{,k} + \sum_i \hat{j}_{(i)k}^\alpha \omega_{i,k}^\alpha \right.$$

$$\left. - e^\alpha (\rho) (G^\alpha - \sum_i \mu_i^\alpha \omega_i^\alpha) \right] + \sum_{\alpha=s,f} \epsilon_\alpha \rho^\alpha [\dots] - \sum_i \mu_i^\alpha R_i^\alpha \geq 0 \quad (51)$$

Die konstitutiven abhängigen Funktionen in (51), mit Ausnahme für  $e^\alpha(\rho)$  und  $R_i^\alpha$ , lassen sich durch Entwicklung um  $\chi_j = 0, j = 1, \dots, M(9 + 3N) - 6$  näher beschreiben. Hierbei soll für praktische Belange von einer linearen Theorie (Taylor-Approximation erster Ordnung bezüglich der in (51) verbundenen unabhängigen Variablen) Gebrauch gemacht werden. Unter Berücksichtigung der Restriktionen (50) erhält man für den Konzentrationsmassenstrom

$$\hat{j}_{(i)k}^\alpha = \sum_f \left( \frac{\partial \hat{j}_{(i)k}^\alpha}{\partial u_1^f} \right)_0 u_1^f + \sum_f \left( \frac{\partial \hat{j}_{(i)k}^\alpha}{\partial d_{mn}^f} \right)_0 d_{mn}^f + \left( \frac{\partial \hat{j}_{(i)k}^\alpha}{\partial T_{,1}} \right)_0 T_{,1} + \sum_\beta \left[ \left( \frac{\partial \hat{j}_{(i)k}^\alpha}{\partial \omega_{(i),l}^\beta} \right)_0 \right.$$

$$+ \sum_f \left( \frac{\partial^2 \hat{j}_{(i)k}^\alpha}{\partial \omega_{(i),l}^\beta \partial u_m^f} \right)_0 u_m^f + \sum_f \left( \frac{\partial^2 \hat{j}_{(i)k}^\alpha}{\partial \omega_{(i),l}^\beta \partial d_{mn}^f} \right)_0 d_{mn}^f + \sum_f \sum_\gamma \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^3 \hat{j}_{(i)k}^\alpha}{\partial \omega_{(i),l}^\beta \partial u_m^f \partial u_n^\gamma} \right)_0 u_m^f u_n^\gamma \Big] \omega_{(i),l}^\beta \quad (52)$$

mit

$$\alpha = s, f$$

$$\beta = \alpha$$

$$\gamma = f$$

wobei alle übrigen mit  $\omega_{(i),l}^\beta$  linearkombinierten Terme vernachlässigt werden können. Für isotrope poröse Medien verschwinden in (52) tensorielle Größen mit ungerader Stufe. Somit folgt

$$\hat{j}_{(i)k}^\alpha = \sum_f a_{kl}^{\alpha f} u_1^f + b_{kl}^\alpha T_{,1} + \sum_\beta (D_{kl}^{\alpha\beta} + \sum_f \sum_\gamma D_{klmn}^{\alpha\beta f \gamma} u_m^f u_n^\gamma + \sum_f p_{klmn}^{\alpha\beta f} d_{mn}^f) \omega_{(i),l}^\beta \quad (53)$$

bei Einführung isotroper Materialkoeffizienten, welche Funktionen von  $\rho^\alpha, \epsilon_\alpha, \omega_i$  und  $T$  sind.

Die große Zahl an Materialwerten läßt sich durch Ausschluß des Interphaseneinflusses einschränken, indem

$$D_{kl}^{\alpha\beta} = \begin{cases} D_{kl}^\alpha & \text{für } \beta = \alpha \\ 0 & \text{für } \beta \neq \alpha \end{cases}$$

sowie

$$D_{klmn}^{\alpha\beta f \gamma} = \begin{cases} D_{klmn}^\alpha & \text{für } (\beta f \gamma) = \alpha \\ 0 & \text{für } (\beta f \gamma) \neq \alpha \end{cases}$$

und analog für  $a_{kl}^{\alpha f}$  und  $p_{klmn}^{\alpha\beta f}$ .

Unter isotropen Bedingungen vereinfachen sich die Tensoren im zweistufigen Fall zu

$$D_{kl}^\alpha = \hat{D}_d^\alpha \delta_{kl}$$

und im vierstufigen Fall zu

$$D_{klmn}^\alpha = \hat{\alpha}_T^\alpha \delta_{kl} \delta_{mn} + \frac{\hat{\alpha}_L^\alpha - \hat{\alpha}_T^\alpha}{2} (\delta_{km} \delta_{ln} + \delta_{kn} \delta_{lm}) \quad (54)$$

Soweit die übrigen Einflüsse in (53) vernachlässigbar sind, erhält man mit (54) dann eine bekannte Form des hydrodispersiven Massenstromes

$$\hat{j}_{(i)k}^\alpha = [(\hat{D}_d^\alpha + \hat{\alpha}_T^\alpha u_m^f u_m^f) \delta_{kl} + (\hat{\alpha}_L^\alpha - \hat{\alpha}_T^\alpha) u_k^f u_l^f] \omega_{(i),l}^\alpha \quad (55)$$

wobei  $\hat{\alpha}_L^\alpha$  und  $\hat{\alpha}_T^\alpha$  sog. longitudinale und transversale Dispersivitäten sowie  $\hat{D}_d^\alpha$  den makroskopischen Diffusionskoeffizienten bezeichnen. Es ist zu bemerken, daß die vorliegende, strenge konstitutive Ableitung eine quadratische Geschwindigkeitsabhängigkeit in  $\hat{J}_{(i)k}^\alpha$  offenbart, während empirische Betrachtungen oftmals nur von einer linearen Geschwindigkeitsbeziehung ausgehen [9], vergleiche hierzu auch [4].

In analoger Weise erhält man für den Wärmestrom

$$\hat{J}_{(T)k}^\alpha = c_{kl}^\alpha u_l^f + e_{kl}^\alpha \omega_{(i),l}^\alpha + (H_{kl}^\alpha + H_{klmn}^\alpha u_m^f u_n^f + G_{klmn}^\alpha d_{mn}^f) T_{,l} \quad (56)$$

bzw.

$$\hat{J}_{(T)k}^\alpha = [(H_d^\alpha + \gamma_T^\alpha u_m^f u_m^f) \delta_{kl} + (\gamma_L^\alpha - \gamma_T^\alpha) u_k^f u_l^f] T_{,l} \quad (57)$$

wobei  $\gamma_L^\alpha$  und  $\gamma_T^\alpha$  Thermodispersivitäten und  $H_d^\alpha$  den Thermodiffusionskoeffizienten repräsentieren.

Für den viskosen Spannungstensor folgt

$$\sigma_{kl}^f = z_{klm}^f u_m^f + \sigma_{klmn}^f d_{mn}^f + h_{klm}^f T_{,m} + q_{klm}^f \omega_{(i),m}^f,$$

wiederm ohne komplexen Mehrphaseneinfluß auf die Materialwerte. Unter isotropen Bedingungen ist

$$z_{klm}^f = h_{klm}^f = q_{klm}^f = 0$$

und (analog zu (54))

$$\sigma_{klmn}^f = \lambda^f \delta_{kl} \delta_{mn} + \mu^f (\delta_{km} \delta_{ln} + \delta_{kn} \delta_{lm}), \quad (58)$$

womit

$$\sigma_{kl}^f = \lambda^f d_{mm}^f \delta_{kl} + 2 \mu^f d_{kl}^f, \quad (59)$$

wobei  $\lambda^f$  und  $\mu^f$  Viskositätskoeffizienten als Funktion von  $\rho^\alpha$ ,  $c_\alpha$ ,  $\omega_i$  und  $T$  bezeichnen.

Der Nichtgleichgewichtsanteil des Impulsaustauschtermes  $\hat{J}_{(\sigma)k}^f$  liefert bei (50d) und isotropen Verhältnissen

$$\hat{J}_{(\sigma)k}^f = \sum_\beta R_{kl}^{f\beta} u_l^\beta + S_{kl}^f T_{,l} + \sum_\beta Q_{kl}^{f\beta} \omega_{(i),l}^\beta, \quad (60)$$

wobei

$$R_{kl}^{f\beta} = \left( \frac{\partial \hat{J}_{(\sigma)k}^f}{\partial u_l^\beta} \right)_o, \quad S_{kl}^f = \left( \frac{\partial \hat{J}_{(\sigma)k}^f}{\partial T_{,l}} \right)_o$$

$$Q_{kl}^{f\beta} = \left( \frac{\partial \hat{J}_{(\sigma)k}^f}{\partial \omega_{(i),l}^\beta} \right)_o$$

Materialfunktionen von  $\rho^\alpha$ ,  $\epsilon_\alpha$ ,  $\omega_i$  und  $T$  identifizieren.

Mit (55), (57), (59) und (60) ergibt sich für die Entropieungleichung (51)

$$\begin{aligned} T \hat{\Gamma} &= \sum_f \left[ \left( \lambda^f + \frac{2}{3} \mu^f \right) d_{kk}^f d_{ll}^f + 2 \mu^f d_{kl}^f d_{kl}^f \right. \\ &\quad - \sum_\beta R_{kl}^{f\beta} u_l^\beta u_k^f - S_{kl}^f T_{,l} u_k^f - \sum_\beta Q_{kl}^{f\beta} \omega_{(i),l}^\beta u_k^f \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} e^f(\rho) u_k^f u_k^f \right] \\ &\quad + \sum_{\alpha=s,f} \epsilon_\alpha \rho^\alpha \left\{ \frac{1}{T} [(H_d^\alpha + \gamma_T^\alpha u_m^f u_m^f) \delta_{kl} \right. \\ &\quad \left. + (\gamma_L^\alpha - \gamma_T^\alpha) u_k^f u_l^f] T_{,k} T_{,l} \right. \\ &\quad \left. + [(\hat{D}_d^\alpha + \hat{\alpha}_T^\alpha u_m^f u_m^f) \delta_{kl} + (\hat{\alpha}_L^\alpha - \hat{\alpha}_T^\alpha) u_k^f u_l^f] \omega_{(i),k}^\alpha \omega_{(i),l}^\alpha \right. \\ &\quad \left. - e^\alpha(\rho) (G^\alpha - \sum_i \mu_i^\alpha \omega_i^\alpha) \right\} - \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha R_i^\alpha \geq 0, \quad (61) \end{aligned}$$

wobei der viskose Spannungsdeviator

$$d_{kl}^f = d_{kl}^f - \frac{1}{3} d_{mm}^f \delta_{kl}$$

eingeführt sei.

Da (61) für alle  $d_{kl}^f$ ,  $u_k^f$ ,  $T_{,k}$ ,  $\omega_{(i)}^\alpha$ ,  $\omega_{(i),k}^\alpha$ ,  $R_i^\alpha$  und  $e^\alpha(\rho)$  zu befriedigen ist, sind die notwendigen und hinreichenden (restriktiven) Bedingungen für die Materialkoeffizienten:

$$\begin{aligned} \lambda^f + \frac{2}{3} \mu^f &\geq 0 \\ \mu^f &\geq 0 \\ - R_{kl}^{f\beta} &\text{ positiv definit} \\ - S_{kl}^f &\text{ positiv definit} \\ - Q_{kl}^{f\beta} &\text{ positiv definit} \\ H_d^\alpha &\geq 0 \\ \gamma_T^\alpha &\geq 0 \\ \gamma_L^\alpha - \gamma_T^\alpha &\geq 0 \\ \hat{D}_d^\alpha &\geq 0 \\ \hat{\alpha}_T^\alpha &\geq 0 \\ \hat{\alpha}_L^\alpha - \hat{\alpha}_T^\alpha &\geq 0 \end{aligned} \quad (62)$$

Die verallgemeinerten Gleichungen (22), (24), (28) und (32) zur Beschreibung des mehrphasigen Stoff- und Wärmetransportes in porösen Medien lauten dann:

**Masse**

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_\alpha \rho^\alpha) + (\epsilon_\alpha \rho^\alpha v_k^\alpha)_{,k} - \epsilon_\alpha \rho^\alpha e^\alpha(\rho) = 0 \quad (63)$$

**Stoff**

$$\begin{aligned} \epsilon_\alpha \rho^\alpha \left( \frac{\partial \omega_i^\alpha}{\partial t} + v_l^\alpha \omega_{i,l}^\alpha \right) - \left\{ \epsilon_\alpha \rho^\alpha [(D_d^\alpha + \alpha_T^\alpha u_m^f u_m^f) \delta_{kl} \right. \\ \left. + (\alpha_L^\alpha - \alpha_T^\alpha) u_k^f u_l^f] \omega_{i,l}^\alpha \right\}_{,k} + \epsilon_\alpha \rho^\alpha e^\alpha(\rho) \omega_i^\alpha - R_i^\alpha = 0 \end{aligned} \quad (64)$$

**Impuls**

$$\begin{aligned} \epsilon_\alpha \rho^\alpha \left( \frac{\partial v_k^\alpha}{\partial t} + v_l^\alpha v_{k,l}^\alpha \right) + \epsilon_\alpha p_{,k}^\alpha - (\lambda^\alpha d_{mm}^\alpha)_{,k} - 2(\mu^\alpha d_{kl}^\alpha)_{,l} \\ - \epsilon_\alpha \rho^\alpha g_k^\alpha - \sum_\beta R_{kl}^{\alpha\beta} u_l^\beta - S_{kl}^\alpha T_{,l} - \sum_\beta Q_{kl}^{\alpha\beta} \omega_{(i),l}^\beta = 0 \end{aligned} \quad (65)$$

**Energie**

$$\begin{aligned} \rho \overset{\circ}{C}_v \frac{DT}{Dt} \\ + \sum_\alpha \left\{ \frac{\epsilon_\alpha}{\rho^\alpha} [p^\alpha - T \left( \frac{\partial p^\alpha}{\partial T} \right)_o] \frac{D\rho^\alpha}{Dt} + \epsilon_\alpha \rho^\alpha \sum_i [\mu_i^\alpha - T \left( \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial T} \right)_o] \frac{D\omega_i^\alpha}{Dt} \right. \\ + p^\alpha (\epsilon_\alpha u_k^\alpha)_{,k} + \epsilon_\alpha p^\alpha v_{k,k}^\alpha - \lambda^\alpha d_{mm}^\alpha d_{kk}^\alpha - 2\mu^\alpha d_{kl}^\alpha d_{kl}^\alpha \\ - [\epsilon_\alpha \rho^\alpha [(H_d^\alpha + \gamma_T^\alpha u_m^\alpha u_m^\alpha) \delta_{kl} + (\gamma_L^\alpha - \gamma_T^\alpha) u_k^\alpha u_l^\alpha] T_{,l}]_{,k} \\ + (\epsilon_\alpha \rho^\alpha E^\alpha v_k^\alpha)_{,k} + \sum_\beta R_{kl}^{\alpha\beta} u_l^\beta u_k^\alpha + S_{kl}^\alpha T_{,l} u_k^\alpha \\ \left. + \sum_\beta Q_{kl}^{\alpha\beta} \omega_{(i),l}^\beta u_k^\alpha + \epsilon_\alpha \rho^\alpha [e^\alpha(\rho) \left( \frac{1}{2} u_k^\alpha u_k^\alpha + E^\alpha \right) - Q_T^\alpha] \right\} = 0, \end{aligned} \quad (66)$$

wobei

$$D_d^\alpha = \overset{\wedge}{D}_d^\alpha \left( \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial \omega_i^\alpha} \right)^{-1}, \quad \alpha_L^\alpha = \overset{\wedge}{\alpha}_L^\alpha \left( \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial \omega_i^\alpha} \right)^{-1} \quad \text{und}$$

analog für  $\alpha_T^\alpha$ . In der Energiegleichung (66) erfolgte hierbei eine Entwicklung des Differentials für die innere Systemenergie [5].

Es ist dann

$$C_v = \frac{\partial \overset{\circ}{E}}{\partial T} = \frac{1}{\rho} \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha C_v^\alpha \quad (\text{bei } C_v^\alpha = \frac{\partial E^\alpha}{\partial T})$$

die Wärmekapazität des Mehrphasensystems.

Für zahlreiche geohydrodynamische Transportprozesse in porösen Medien können die allgemeinen Impuls- und Energiegleichungen (65), (66) drastisch vereinfacht werden. Unter Vernachlässigung der Trägheits- und makroskopischen viskosen Wirkungen sowie unter Ausschluß der thermischen und chemischen Effekte und der Annahme  $R_{kl}^{\alpha\beta} = 0$ , falls  $\alpha \neq \beta$ , erhält man aus (65) die „klassische“ Darcy-Bewegungsgleichung in der Form

$$u_l^\alpha = - \frac{\overset{\wedge}{K}_{lk}^\alpha}{\epsilon_\alpha} (p_{,k}^\alpha - \rho^\alpha g_k) , \quad (67)$$

wobei

$$\overset{\wedge}{K}_{lk}^\alpha = - \epsilon_\alpha^2 (R_{lk}^{\alpha\alpha})^{-1} = \overset{\wedge}{K}_{lk}^\alpha (\epsilon_\alpha, \rho^\alpha, T, \omega_i^\alpha) \geq 0 ,$$

in Übereinstimmung mit der Forderung (62) aus der Entropiegleichung, einen spezifischen Durchlässigkeits- bzw. Mobilitätstensor definiert. Unter Einführung der Piezometerhöhe

$$h^\alpha = \frac{p^\alpha}{\rho_o^\alpha g} + x_k$$

bei ausschließlicher Schwerkraft ( $g_k = -g e_k$ ) führt die Darcy-Gleichung (67) auf die bekannte Darstellung

$$u_l^\alpha = - \frac{K_{lk}^\alpha}{\epsilon_\alpha} \left( h_{,k}^\alpha + \frac{\rho^\alpha - \rho_o^\alpha}{\rho_o^\alpha} e_k \right) , \quad (68)$$

wobei  $K_{lk}^\alpha = \overset{\wedge}{K}_{lk}^\alpha \rho_o^\alpha g$  die hydraulische Durchlässigkeit,  $\rho_o^\alpha$  die Referenzdichte,  $g$  die Erdbeschleunigung und  $e_k$  die Komponente des Gravitationseinheitsvektors bezeichnen.

Kann man sämtliche Kompressions-, dissipativen und chemischen Wirkungen auf den Energietransport vernachlässigen, so reduziert sich Gleichung (66) auf die „gebräuchliche“ Form

$$\begin{aligned} \rho \overset{\circ}{C}_v \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha C_v^\alpha v_l^\alpha T_{,l} - [\sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha [(H_d^\alpha + \gamma_T^\alpha u_m^\alpha u_m^\alpha) \delta_{kl} \\ + (\gamma_L^\alpha - \gamma_T^\alpha) u_k^\alpha u_l^\alpha] T_{,l}]_{,k} - \sum_\alpha \epsilon_\alpha \rho^\alpha Q_T^\alpha = 0, \end{aligned} \quad (69)$$

soweit zusätzlich Phasenübergangseinflüsse unberücksichtigt bleiben dürfen.

### 3. Stofftransportprozesse im Grundwasser

#### 3.1. Repräsentative Transportgleichungen

Stofftransportprozesse im Grundwasser verkörpern einen wichtigen Sonderfall der Gleichungen (63), (64) und (68), welche sich auf zwei  $\alpha$ -Phasen s und f (=1) beschränken. Unter der Vorgabe einer ruhenden (nicht-deformierbaren) Feststoffmatrix, d. h.  $u_k^f = v_k^f$ , gilt dann

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s \rho^s) = \epsilon_s \rho^s e^s(\rho) \quad (70)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_f \rho^f) + (\epsilon_f \rho^f u_k^f)_{,k} = \epsilon_f \rho^f e^f(\rho) \quad (71)$$

$$u_1^f = - \frac{K_{lk}^f}{\epsilon_f} \left( h_{,k}^f + \frac{\rho^f - \rho_o^f}{\rho_o^f} e_k \right) \quad (72)$$

$$\epsilon_s \rho^s \frac{\partial \omega_j^s}{\partial t} - (\epsilon_s \rho^s D_d^s \omega_{j,k}^s)_{,k} + \epsilon_s \rho^s e^s(\rho) \omega_j^s = R_j^s \quad (73)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_f \rho^f \left( \frac{\partial \omega_i^f}{\partial t} + u_1^f \omega_{i,l}^f \right) - (\epsilon_f \rho^f D_{kl}^f \omega_{i,l}^f)_{,k} \\ + \epsilon_f \rho^f e^f(\rho) \omega_i^f = R_i^f, \end{aligned} \quad (74)$$

wobei  $D_{kl}^f$  den Tensor der hydrodynamischen Dispersion gemäß Gleichung (64) und  $j$  die chemischen Spezies der Feststoffphase  $s$  bezeichnen. Aus Gleichung (70) und nach (23) erhält man bei  $\rho^s = \text{const}$  (Inkompressibilität)

$$\epsilon_f \rho^f e^f(\rho) = -\rho^s \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} \quad (75)$$

Analog folgt aus (73) für  $D_d^s \approx 0$

$$R_j^s = \rho^s \frac{\partial (\epsilon_s \omega_j^s)}{\partial t}$$

### 3.2. Chemische Reaktion/Sorption

Eine verallgemeinerte Repräsentation der konstitutiven Funktion  $R_i^\alpha$  ( $\alpha = s, f$ ), unter der Voraussetzung

$$R_i^\alpha = R_i^\alpha(\epsilon_\alpha \rho^\alpha, \omega_1^\alpha, \dots, \omega_N^\alpha), \quad \text{lautet}$$

$$\begin{aligned} R_i^\alpha = \epsilon_\alpha \rho^\alpha \omega_i^\alpha (b^0 + b^1 \sum_{j=1}^N \omega_j^\alpha + b^2 \sum_{j,k}^N \omega_j^\alpha \omega_k^\beta + \dots \\ \dots + b^N \prod_{j=1}^N \omega_j^\alpha) \quad \alpha, \beta = s, f \end{aligned} \quad (76)$$

wobei

$$\prod_{j=1}^N \omega_j^\alpha = \omega_1^{\alpha_1} \omega_2^{\alpha_2} \dots \omega_N^{\alpha_N}$$

Die Koeffizienten  $b^0, \dots, b^N$  differenzieren die Ordnung der Reaktionen in einfache oder komplexe kinetische Systeme.

Für Mehrkomponentensysteme, insbesondere bei irreversiblen Prozessabläufen, läßt sich die allgemeine Form (76) abkürzen [4]. Existieren die chemischen Spezies nur innerhalb einer jeden Phase  $s, f$  (d. h.  $R_j^s = R_j, R_i^f = R_i$ ), so ist

$$R_i = \nu_i M_i \bar{J} \prod_{m=1}^{N^*} \omega_m^\alpha \quad (i+j) = 1, \dots, N \quad (77)$$

und analog für  $R_j$ , wobei  $N^* < N$  die Anzahl der Reaktanten kennzeichnet.

Die herrschenden Gleichungen für den reaktiven Stofftransport im Grundwasser lauten somit zusammengefaßt:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_f \rho^f) + (\epsilon_f \rho^f u_k^f)_{,k} = -\rho^s \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} \quad (78)$$

$$u_1^f = - \frac{K_{lk}^f}{\epsilon_f} \left( h_{,k}^f + \frac{\rho^f - \rho_o^f}{\rho_o^f} e_k \right) \quad (79)$$

$$\rho^s \frac{\partial (\epsilon_s \omega_j^s)}{\partial t} = \nu_j M_j \bar{J} \prod_{m=1}^{N^*} \omega_m^\alpha \quad (80)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_f \rho^f \left( \frac{\partial \omega_i^f}{\partial t} + u_1^f \omega_{i,l}^f \right) - (\epsilon_f \rho^f D_{kl}^f \omega_{i,l}^f)_{,k} \\ = \nu_i M_i \bar{J} \prod_{m=1}^{N^*} \omega_m^\alpha + \omega_i^f \rho^s \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} \end{aligned} \quad (81)$$

$\alpha = s, f$

Eine Vereinigung der Betrachtung der chemischen Spezies  $i(j)$  in beiden Phasen erhält man nach Summation von (64) bzw. (73) in Form der Stofftransportgleichung

$$\begin{aligned} \epsilon_f \rho^f \frac{\partial \omega_i^f}{\partial t} + \rho^s \sum_j \frac{\partial (\epsilon_s \omega_j^s)}{\partial t} + \epsilon_f \rho^f u_1^f \omega_{i,l}^f \\ - (\epsilon_f \rho^f D_{kl}^f \omega_{i,l}^f)_{,k} = R_i^f + \sum_j R_j^s + \omega_i^f \rho^s \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} \end{aligned} \quad (82)$$

Im Falle eines konservativen chemischen Stoffsystems reduziert sich die rechte Seite von Gleichung (82) wegen (27b) zu

$$- \sum_{j \neq i} R_j^f + \omega_i^f \rho^s \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t}$$

Die Wirkung des radioaktiven Zerfalls einer chemischen Spezies  $i$  ergibt sich als Reaktion erster Ordnung aus (76):

$$R_i^\alpha = \epsilon_\alpha \rho^\alpha (-\omega_i^\alpha \lambda_i + \hat{Q}_i^\alpha), \quad \alpha = s, f \quad (83)$$

wobei  $\lambda_i = \ln 2/t_{1/2}$  die Zerfallsrate der Spezies  $i$  ( $t_{1/2}$  ist die Halbwertszeit) und  $\hat{Q}_i^\alpha$  chemische Reaktionen höherer Ordnung kennzeichnen.

Die mit der Phase  $s$  in (82) verbundenen Größen identifizieren die Sorption der chemischen Komponenten am Feststoff. Es ist oftmals üblich, die Sorptionsstoffmasse  $\omega_i^s$  zur Inhaltskomponente der fluiden Phase  $\omega_i^f$  in Proportion zu setzen (Gleichgewicht).

Man verwendet hierbei

$$\rho^s \omega_j^s = k_j (\rho^f \omega_j^f)^n \quad (84 a)$$

die Freundlich-Adsorptionsisotherme (Sonderfall  $n = 1$ : Henry-Adsorption) oder

$$\rho^s \omega_j^s = \rho^f \frac{a_j \omega_j^f}{1 + b_j \omega_j^f} \quad (84b)$$

(keine Summation über j)

die Langmuir-Adsorptionsisotherme, wobei  $k_j$ ,  $a_j$  und  $b_j$  Sorptionskoeffizienten repräsentieren. Im Nichtgleichgewichtsfalle sind die allgemeineren Gleichungen (80), (81) anzuwenden.

Im Falle einer linearen Henry-Adsorption lautet Gleichung (82) dann (bei  $\rho^f = \text{const}$ ):

$$\begin{aligned} \epsilon_f \frac{\partial \omega_i^f}{\partial t} + (1 - \epsilon_f) \sum_j k_j \frac{\partial \omega_j^f}{\partial t} + \epsilon_f u_1^f \omega_{i,1}^f - (\epsilon_f D_{kl}^f \omega_{i,1}^f)_{,k} \\ = -\epsilon_f \lambda_i \omega_i^f - (1 - \epsilon_f) \sum_j k_j \lambda_j \omega_j^f + \epsilon_f \hat{Q}_i^f + (1 - \epsilon_f) x \\ \times \frac{\rho^s}{\rho^f} \sum_j \hat{Q}_j^s + \left( \frac{\rho^s}{\rho^f} \omega_i^f - \sum_j k_j \omega_j^f \right) \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} \end{aligned} \quad (85)$$

### 3.3. Hydrodynamische Dispersion

Der Tensor der hydrodynamischen Dispersion in der Form

$$D_{kl}^f = (D_d^f + \alpha_T^f u_m^f u_m^f) \delta_{kl} + (\alpha_L^f - \alpha_T^f) u_k^f u_l^f, \quad (86)$$

wie er hier auf reiner axiomatischer Grundlage abgeleitet wurde, beinhaltet explizit quadratische Geschwindigkeitsbeziehungen. Für geringe Medium-Peclet-Zahlen  $Pe = U^f d/D_f < 10$ , wobei  $U^f = (u_m^f u_m^f)^{1/2}$  die absolute

Geschwindigkeit,  $d$  den charakteristischen Porendurchmesser und  $D_f$  den Koeffizienten der molekularen Diffusion im Fluid bezeichnen, bestimmte Saffman [12] die Dispersivitätskoeffizienten  $\alpha_L^f$  und  $\alpha_T^f$  theoretisch zu

$$\alpha_L^f = \frac{D}{15}, \quad \alpha_T^f = \frac{D}{40} \quad (87)$$

mit

$$D = d^2 / D_f.$$

Empirische Relationen weisen Abweichungen insbesondere für große  $Pe$ -Zahlen ( $Pe > 100$ ) auf. Die „klassischen“ Dispersionsmodelle beinhalten in diesem Zusammenhang lediglich lineare Geschwindigkeitsabhängigkeiten und Gleichung (86) wird in der Form benutzt [9]

$$D_{kl}^f = (D_d^f + \beta_T^f U^f) \delta_{kl} + (\beta_L^f - \beta_T^f) \frac{u_k^f u_l^f}{U^f}, \quad (88)$$

wobei  $\beta_L^f$  und  $\beta_T^f$  andere Dispersivitätskoeffizienten repräsentieren. Ihre Bestimmung ist nicht trivial und mit Unsicherheiten behaftet. Dies insbesondere deswegen, da Maßstabeffekte infolge Heterogenität des porösen Mediums eingeschlossen sind [13]; mit der Konsequenz, daß Labormessungen nicht auf großmaßstäbliche, regionale Transportprozesse übertragen werden können.

### 3.4. Horizontalebener Stofftransport

Für regionale Strömungsfelder, deren horizontale Ausdehnung die Mächtigkeit  $B$  eines Grundwasserleiters bei weitem übertrifft, können die dreidimensionalen Gleichungen (78), (79) und z. B. (85) auf horizontalebene, zweidimensionale reduziert werden, da Zustandsänderungen über die Tiefe im Vergleich zur Horizontaldynamik in der Regel unbedeutend und somit vernachlässigbar sind. Die Integration der Gleichungen in Vertikal- $(x_3)$ -Richtung [14] liefert im Rahmen der Dupuit-Annahme [9] bei Einführung der Mittelwerte

$$\omega_i^f \rightarrow \hat{\omega}_i^f(x_1, x_2, t) = \frac{1}{B} \int_B \omega_i^f(x_1, x_2, x_3, t) dx_3 \quad (89)$$

und analog für  $\hat{h}$  und  $\hat{u}_k^f$  das System:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_f \rho^f B) + (\rho^f \bar{q}_k^f)_{,k} = -Q + W - \rho^s \frac{\partial (\epsilon_s B)}{\partial t} \quad (90)$$

$$\bar{q}_k^f + T_{kl}^f \hat{h}_{,l} = 0 \quad (91)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_f \frac{\partial (B \hat{\omega}_i^f)}{\partial t} + (1 - \epsilon_f) \sum_j k_j \frac{\partial (B \hat{\omega}_j^f)}{\partial t} + \bar{q}_1^f \hat{\omega}_{i,1}^f \\ - (\epsilon_f \bar{D}_{kl}^f \hat{\omega}_{i,1}^f)_{,k} = -\epsilon_f B \lambda_i \hat{\omega}_i^f - (1 - \epsilon_f) B \sum_j k_j \lambda_j \hat{\omega}_j^f \\ + B (\epsilon_f \hat{Q}_i^f + (1 - \epsilon_f) \frac{\rho^s}{\rho^f} \sum_j \hat{Q}_j^s) + \left( \frac{\rho^s}{\rho^f} \omega_i^f - \sum_j k_j \omega_j^f \right) x \\ \times \frac{\partial (B \epsilon_s)}{\partial t} - \omega_i^f \Big|_B Q + \omega_i^f \Big|_G W, \end{aligned} \quad (92)$$

wobei

$$\bar{q}_k^f = B \epsilon_f \hat{u}_k^f$$

den spezifischen Darcy-Volumenstrom,

$$Q = \sum_{l=1}^b Q_B(x_l) \delta(x_1 - x_{1l}, x_2 - x_{2l})$$

die Brunnenfunktion

mit  $Q_B$  den Förderstrom des Einzelbrunnens bei  $(x_{1l}, x_{2l})$  (Förderbrunnen (Senke) = positives Vorzeichen, Injektionsbrunnen (Quelle) = negatives Vorzeichen),  $b$  die Anzahl der Brunnen und  $\delta(\cdot)$  die Dirac-Deltafunktion,

$$T_{kl}^f = K_{kl}^f B$$

die Transmissibilität des Grundwasserleiters,

$$\bar{D}_{kl}^f = D_{kl}^f B$$

den Tensor der Grundwasserleiter-Makrodispersion,

$W$  die Grundwasserneubildung,  $\omega_i^f \Big|_B$  die Brunnenausgangseingangskonzentration und  $\omega_i^f \Big|_G$  die grundwasserneubildungsbezogene Eingangskonzentration bezeichnen.

Für einen unbedeckten Grundwasserleiter kann  $B = B(x_1, x_2, t)$  mit der Piezometerhöhe  $h = h(x_1, x_2, B, t)$  identifiziert werden, d. h.  $B = h$ . Dagegen ist für bedeckte (gespannte) Grundwasserleiter im allgemeinen Zeitinvarianz für  $B$  annehmbar, wodurch sich die Lösung des Systems (90) bis (92) wesentlich vereinfacht.

#### 4. Strömung nichtmischbarer Fluide

##### 4.1. Zweiphasenmodell

Eine Reihe wichtiger Anwendungen reduzieren sich auf die Behandlung von zwei fluiden Phasen:  $f = nw$  (nicht-netzende Phase, z. B. Gas) und  $f = w$  (netzende Phase, z. B. Wasser). Hierbei wird im allgemeinen davon Gebrauch gemacht, daß sich die Feststoffphase  $s$  inkompressibel und nichtdeformierbar verhält, selbst die fluiden Phasen  $f$  inkompressibel sind und alle chemischen und thermischen Einflüsse ausgeschlossen werden können. Das maßgebende Gleichungssystem ist dann nach (63) und (67)

$$\frac{\partial \epsilon_f}{\partial t} + (\epsilon_f u_1^f)_{,1} - Q^f = 0 \quad (93)$$

$$u_1^f = - \frac{\hat{K}_{lk}^f(\epsilon_f)}{\epsilon_f} (p_{,k}^f - \rho^f g_k) \quad (94)$$

für  $f = nw, w$ .

Unter der Einführung der Sättigung (oder des Sättigungsgrades)

$s_f = dV_f / \sum dV_f$  und der Porosität  $n = \sum dV_f / dV$ , womit

$$\epsilon_f = n s_f \quad \text{und} \quad \epsilon_s = 1 - n \quad (95)$$

bei

$$\sum s_f = 1 \quad 0 \leq s_f \leq 1,$$

ergeben sich nach Substitution von  $u_1^f$  die Modellgleichungen für die fluiden Phasen zu

$$n \frac{\partial s_f}{\partial t} - (\hat{K}_{lk}^f \Phi_{,k}^f)_{,1} - Q^f = 0, \quad (96)$$

wobei das Potential der Phasen  $f$  eingeführt sei mit

$$\Phi^f = p^f + \rho_o^f g x_k$$

und die Mobilität

$$\hat{K}_{lk}^f = \hat{K}_{lk}^f(s_f) = \hat{K}_{lk} \hat{K}_r^f(s_f)$$

in ihren linearen, gesättigten ( $s_f = 1$ ) Anteil  $\hat{K}_{lk}$  und nichtlinearen, sättigungsabhängigen Anteil  $0 < \hat{K}_r^f(s_f) < 1$ , der sog. relativen Durchlässigkeit, aufgespalten wird.

Typische Kurvenverläufe für  $\hat{K}_r^f$ ,  $f = nw, w$  sind im Bild 3a bezüglich der  $s_w$ -Abhängigkeit dargestellt. Für  $s_{nw} = 1 - s_w$  sind sie dementsprechend.

Die Sättigung  $s_w$  (und somit  $s_{nw}$ ) liegt als bekannte thermodynamische Funktion in Abhängigkeit vom Kapillardruck  $p_c$  vor:

$$p_c = p^{nw} - p^w = f(s_w). \quad (97)$$

Einen charakteristischen Verlauf zeigt Bild 3b. Damit läßt sich entwickeln

$$\frac{\partial s_w}{\partial t} = -S' \frac{\partial p_c}{\partial t}, \quad \frac{\partial s_{nw}}{\partial t} = S' \frac{\partial p_c}{\partial t} \quad (98)$$

mit der Kapazitätsfunktion

$$S' = - \frac{d s_w}{d p_c}. \quad (99)$$

Da

$$\frac{\partial p_c}{\partial t} = \frac{\partial \Phi^{nw}}{\partial t} - \frac{\partial \Phi^w}{\partial t},$$

ergibt sich für die Zweiphasenströmung das nichtlineare Differentialgleichungssystem

$$n S' \left( \frac{\partial \Phi^{nw}}{\partial t} - \frac{\partial \Phi^w}{\partial t} \right) - (\hat{K}_{lk}^{nw} \Phi_{,k}^{nw})_{,1} - Q^{nw} = 0 \quad (100 a)$$

$$n S' \left( \frac{\partial \Phi^w}{\partial t} - \frac{\partial \Phi^{nw}}{\partial t} \right) - (\hat{K}_{lk}^w \Phi_{,k}^w)_{,1} - Q^w = 0. \quad (100 b)$$

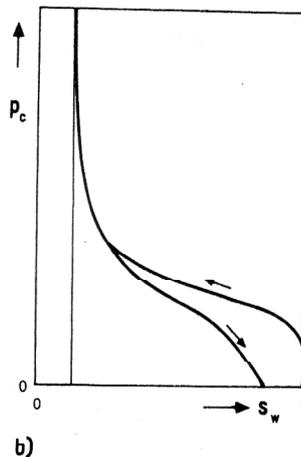
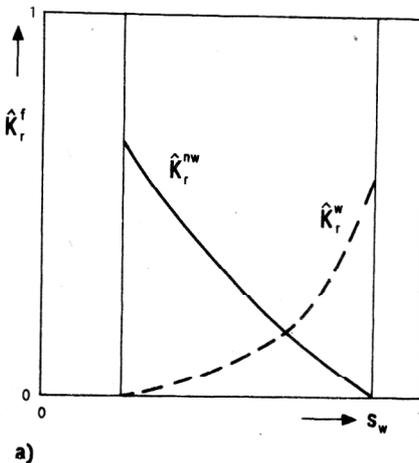


Bild 3

Typische Kurvenverläufe der konstitutiven Funktionen

a)  $\hat{K}_r^f(s_w)$  Mobilität/Durchlässigkeit

b)  $p_c(s_w)$  Kapillardruck

Bei der Lösung des Systems (100) können Probleme entstehen, da die Potentiale  $\Phi^{nw}$  und  $\Phi^w$  unter bestimmten Bedingungen nahezu gleich sind. Diese umgeht man durch Einführung der Potentialdifferenz und -summe:

$$\Phi^s = \Phi^{nw} + \Phi^w$$

$$\Phi^d = \Phi^{nw} - \Phi^w$$

Definiert man ferner

$$\lambda_{lk}^s = \hat{K}_{lk}^{nw} + \hat{K}_{lk}^w$$

$$\lambda_{lk}^d = \hat{K}_{lk}^{nw} - \hat{K}_{lk}^w$$

$$Q^s = Q^{nw} + Q^w$$

$$Q^d = Q^{nw} - Q^w$$

lassen sich die Modellgleichungen (100) formulieren in

$$-\left[\frac{1}{2}(\lambda_{lk}^s \Phi_{,k}^s + \lambda_{lk}^d \Phi_{,k}^d)\right]_{,l} - Q^s = 0 \quad (101a)$$

$$2n S' \frac{\partial \Phi^d}{\partial t} - \left[\frac{1}{2}(\lambda_{lk}^d \Phi_{,k}^s + \lambda_{lk}^s \Phi_{,k}^d)\right]_{,l} - Q^d = 0 \quad (101b)$$

für die gesuchten  $\Phi^s$  und  $\Phi^d$ .

#### 4.2. Reduziertes Modell der ungesättigten Strömung

Bei der Modellierung der Feuchtebewegungsvorgänge in Böden wird im Regelfall von der Annahme Gebrauch gemacht, daß sich auf Grund der Tiefenverhältnisse der Druck der nichtnetzenden Phase  $p^{nw}$  (Bodenluft) nahezu konstant verhält und dem Atmosphärendruck  $p_{atm}$  entspricht. Damit ist nur noch die Strömungsgleichung (100b) für die w-Phase zu berücksichtigen. Mit

$$\frac{\partial s_w}{\partial t} = S' \frac{\partial p^w}{\partial t}$$

reduziert sich Gleichung (96) zu

$$n S' \frac{\partial p^w}{\partial t} - (\hat{K}_{lk}^w \Phi_{,k}^w)_{,l} - Q^w = 0. \quad (102)$$

Verwendet man üblicherweise die Piezometerhöhe  $h^w$  als Unbekannte, ergibt sich schließlich die Arbeitsgleichung

$$C \frac{\partial h^w}{\partial t} - (K_{lk} \hat{K}_r^w h_{,k}^w)_{,l} - Q^w = 0, \quad (103)$$

wobei

$$C = n S' \rho_o^w g$$

die Speicherkapazität repräsentiert.

#### LITERATUR

- [1] Whitaker, S.: The transport equations for multiphase systems, Chem. Engin. Sci. 28 (1973), 139 – 147.
- [2] Gray, W. G.; Lee, P. C. Y.: On the theorems for local volume averaging of multiphase systems. Int. J. Multiphase Flow 3 (1977), 333 – 340.
- [3] Hassanizadeh, M.; Gray, W. G.: General conservation equations for multiphase systems 1. Averaging procedure, Advan. Water Resour. 2 (1979), 131 – 144.
- [4] Nguyen, V. V.; Gray, W. G.; Pinder, G. F.; Botha, J. F.; Crerar, D. A.: A theoretical investigation on the transport of chemicals in reactive porous media, Water Resources Research 18 (1982) 4, 1149 – 1156.
- [5] Diersch, H.-J.: Mehrphasiger Stoff-, Impuls- und Wärmetransport im ungesättigten und gesättigten porösen Medium, Acta Hydrophysica 25 (1980) 4, 351 – 407.
- [6] Hassanizadeh, M.; Gray, W. G.: General conservation equations for multiphase systems 2. Mass, momenta, energy and entropy equations, Advan. Water Resour. 2 (1979), 191 – 203.
- [7] Hassanizadeh, M.; Gray, W. G.: General conservation equations for multiphase systems 3. Constitutive theory for porous media flow, Advan. Water Resour. 3 (1980), 25 – 40.
- [8] Truesdell, C.; Toupin, R. A.: Principles of classical mechanics and field theory, Handbuch der Physik III/1, Berlin 1960, 700 – 704.
- [9] Bear, J.: Hydraulics of groundwater, McGraw-Hill, London, 1979.
- [10] Baranowski, B.: Nichtgleichgewichts-Thermodynamik in der physikalischen Chemie, Leipzig, 1975.
- [11] De Groot, S. R.; Mazur, P.: Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse, BI Hochschultaschenbücher 162/162a\*, Mannheim/Zürich 1969.
- [12] Saffman, P. G.: Dispersion due to molecular diffusion and macroscopic mixing in flow through a network of capillaries, J. Fluid Mech. 7 (1960), 194 – 208.
- [13] Pickens, J. F.; Grisak, G. E.: Modeling of scale-dependent dispersion in hydrologic systems, Water Resources Research 17 (1981) 6, 1701 – 1711.
- [14] Scholz, H.: Ableitung von Modellgleichungen zur horizontalen Beschreibung von Stofftransportvorgängen im Grundwasser, Preprint P-MECH-09/82, Institut für Mechanik der AdW der DDR, Berlin 1982, 38 S.

Anschrift der Verfasser:

Dr.-Ing. H.-J. Diersch  
 Dr. rer. nat. G. Nützmann  
 Dipl.-Math. H. Scholz  
 Akademie der Wissenschaften der DDR  
 Institut für Mechanik  
 DDR-1199 Berlin  
 Rudower Chaussee 5