

Thermodynamik irreversibler Prozesse

Stand: 07.11.2018

2. Thermodynamik irreversibler Prozesse

konsistente Verknüpfung von Kinetik und Thermodynamik

Voraussetzung: Gültigkeit der thermodynamischen Beziehungen in

- jedem Volumenelement
- jedem Zeitintervall (lokale Gleichgewichte)

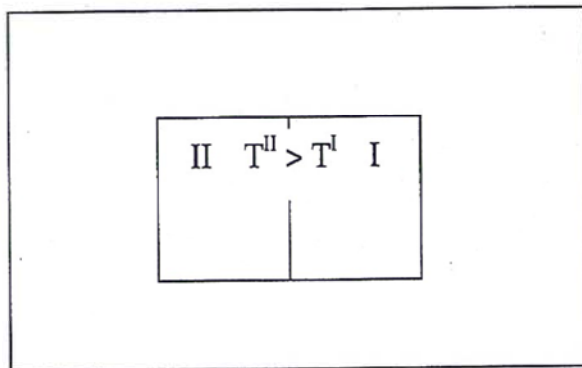
Schlußfolgerungen:

- * die Ungleichung von Clausius (Ausgangspunkt der Betrachtungen) gilt
- die Zahl der Freiheitsgrade (notwendige Bestimmungsgleichungen wächst)
- Bilanzen haben den Austausch mit der Umgebung mit zu berücksichtigen

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_A S}{dt} + \frac{d_I S}{dt} \quad \frac{d_I S}{dt} \geq 0$$

Ungleichung von Clausius

/1/



a) Strömung aus I $d_A Q^I$
 aus II $d_A Q^{II}$

b) irreversibler Prozeß (Wärmeleitung)

$$d_I Q^I = - d_{II} Q^{II}$$

/2/

Entropiebilanz:

$$dS = dS^I + dS^{II} = \frac{d_A Q^I}{T^I} + \frac{d_I Q^I}{T^I} + \frac{d_A Q^{II}}{T^{II}} + \frac{d_I Q^{II}}{T^{II}} = \left(\frac{d_A Q^I}{T^I} + \frac{d_A Q^{II}}{T^{II}} \right) + d_I Q^I \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right)$$

Entropieströmung

irreversibel
produzierte
Entropie

$d_A S$

$d_I S$

$$\frac{d_I S}{dt} = \frac{d_I Q}{dt} \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) = \frac{d_I Q}{dt} \frac{\Delta T}{T^2}$$

Entropieproduktion = Fluß (J) x thermodynamische Triebkraft (X)

Fluß =

$$\frac{d_I Q}{dt}$$

Thermodynamische Triebkraft =

$$\frac{\Delta T}{T^2}$$

Verallgemeinert: $dU = dQ - pdV = TdS + \sum_i M_i d\xi_i$

„Potential M_i “	„Arbeitskoordinate ξ_i “	
-P	V	Volumenarbeit
T	Q/S	Wärmefluss
ϕ	n_e	elektrisches Feld
μ_i	n_i	chem. Arbeit

Entropieproduktion: $P_E = \frac{d_I S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d_I U}{dt} - \sum_j \frac{M_j}{T} \frac{dl_j}{dt} = \sum_k \frac{J_K}{T} X_K \geq 0$

Dissipationsfunktion: $\Psi = T \frac{d_I S}{dt} = \frac{d_I U}{dt} - \sum_j L_j \frac{dl_j}{dt} = \sum_k J_K X_K \geq 0 \quad D_S$

gekoppelte Flüsse: $J_1 X_1 < 0$ wenn $J_2 X_2 \gg 0$

Für den Zeitablauf irreversibler Prozesse wird eine Korrelation zwischen Fluß und thermodynamischer Triebkraft benötigt.

Dazu kann man sich der Taylor-Reihen Entwicklung bedienen

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^n(x_0)}{n!} \cdot (x - x_0)^n = f(x_0) + f'(x_0) \cdot (x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2} \cdot (x - x_0)^2 + R$$

Übertragen auf die gewünschte Fluß-Triebkraft Korrelation bedeutet das:

- Das Anfangsglied entfällt (weil es im Gleichgewicht keine Flüsse gibt)
- Der Bezugspunkt x_0 ist das Gleichgewicht selber und entfällt folglich
- Die Entwicklung wird typischerweise nach dem linearen Glied abgebrochen
- Das heißt, die lineare Nichtgleichgewichtsthermodynamik ist nur in Gleichgewichtsnähe anwendbar
- J ist der Fluß und X die thermodynamische Triebkraft

$$J(X) = \frac{J'}{1!} \cdot X + \frac{J''}{2!} \cdot X^2 + R$$

Praktischerweise schreibt man in Bereich der linearen irreversiblen Thermodynamik

$$J = \alpha \cdot X$$

α – phänomenologischer Koeffizient

Beispiele für die Gültigkeit des linearen Ansatzes

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dQ}{dt} = -\lambda \frac{dT}{dX}$$

Transport von Wärme (Fouriersches Gesetz),
X-Durchströmter Abstand, A-Fläche durch die die Wärme strömt

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -D_i \frac{dc_i}{dX}$$

Stofftransport n_i (Erstes Fick'sches Gesetz),
 c_i -Konzentration des Stoffes i

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{de}{dt} = -\chi \frac{d\varphi}{dX}$$

Transport von Ladung e (Ohmsches Gesetz),
 φ -elektrisches Potential

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dp_x}{dt} = -\eta \frac{dv_x}{dY}$$

Transport von Impuls p_x (Newtonsche Gesetz),
X-Durchströmter Abstand, A-Fläche durch die die Wärme strömt

Praktischerweise schreibt man in Bereich der linearen irreversiblen Thermodynamik

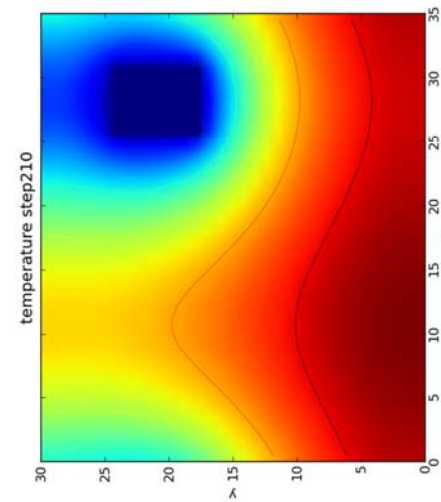
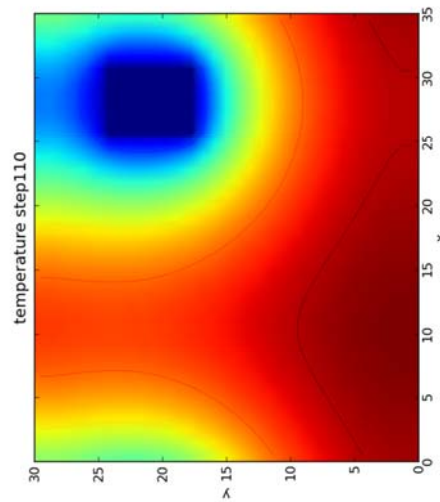
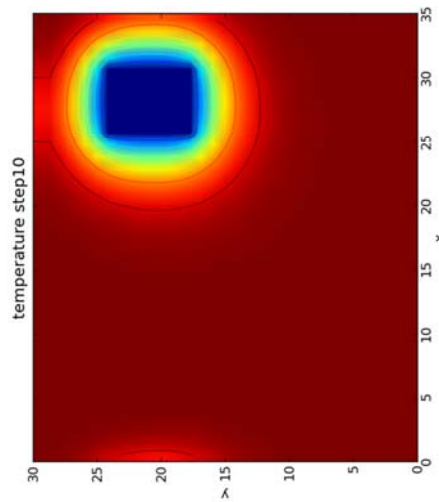
$$J = \alpha \cdot X$$

α – phänomenologischer Koeffizient

Beispiele für die Gültigkeit des linearen Ansatzes

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dQ}{dt} = -\lambda \frac{dT}{dX}$$

Transport von Wärme (Fouriersches Gesetz),
X-Durchströmter Abstand, A-Fläche durch die die Wärme strömt



Praktischerweise schreibt man in Bereich der linearen irreversiblen Thermodynamik

$$J = \alpha \cdot X$$

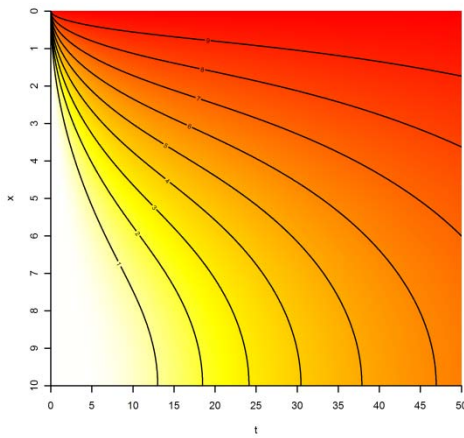
α – phänomenologischer Koeffizient

Beispiele für die Gültigkeit des linearen Ansatzes

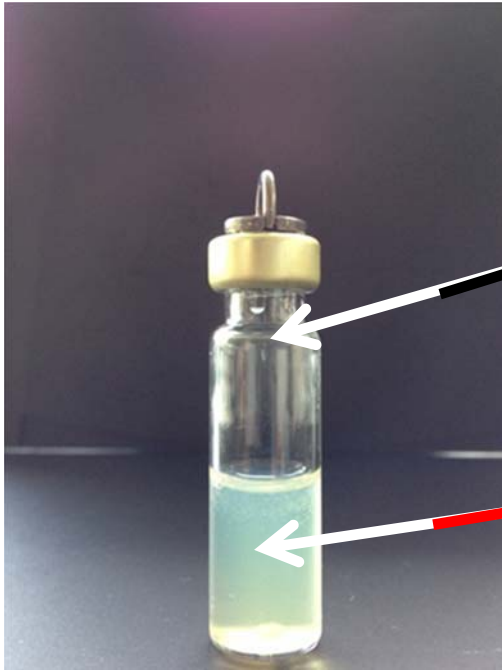
$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -D_i \frac{dc_i}{dX}$$

Stofftransport n_i (Erstes Fick'sches Gesetz),
 c_i -Konzentration des Stoffes i

Linearer Ansatz stimmt nur begrenzt, weil sich die Konzentration über die Zeit ändert:

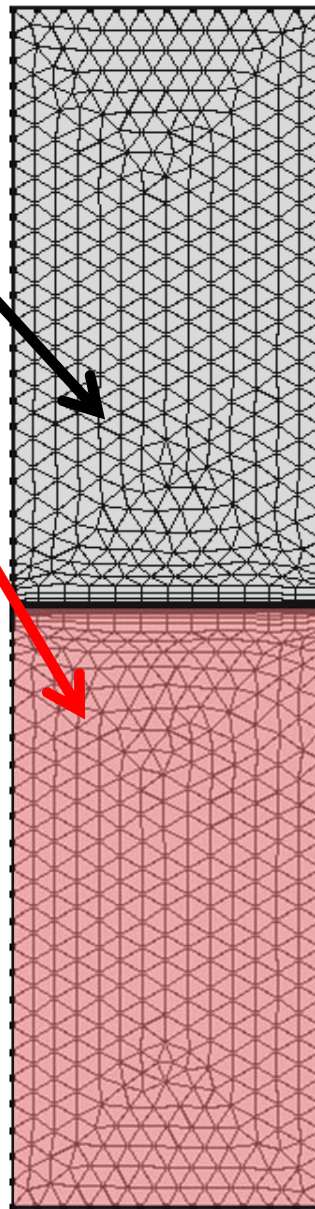


$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial^2 X}$$



Air
space

Bacterial
broth



Finite Element Methods (FEM)

solve simultaneously
for each segment and time:

- Transport equations
- Growth reaction equations
- Liquid –vapour equilibria

$$\frac{\partial O}{\partial t} + \nabla(-D\nabla O) = -r_{O_2}$$

$$r_{O_2} = Y_{O/B} B \mu_{\max} \frac{O}{k_O + O}$$

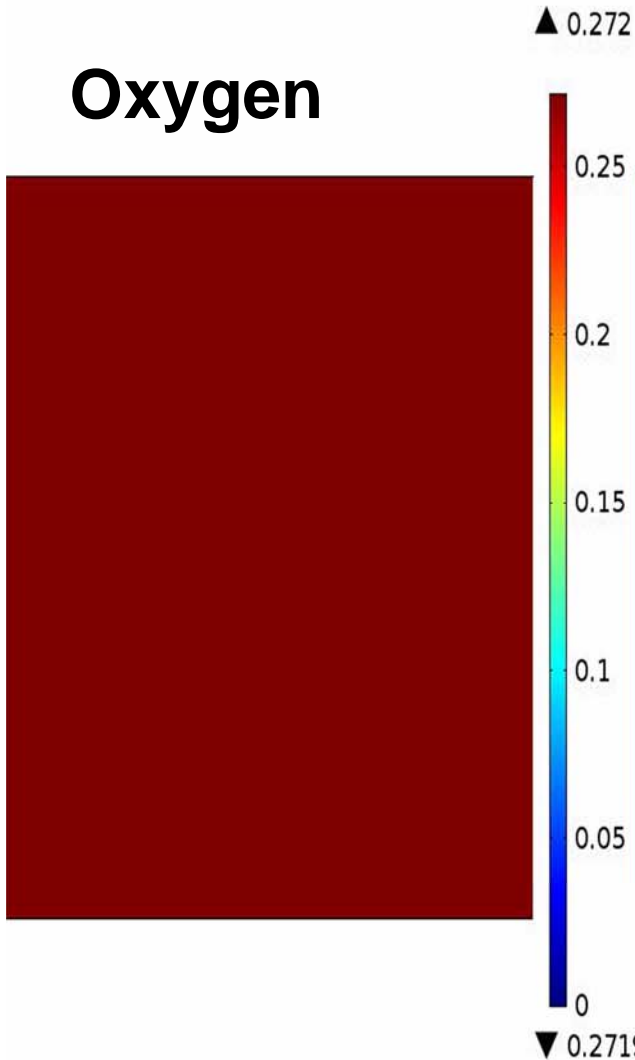
$$\frac{dB}{dt} = B \mu_{\max} \frac{O}{k_O + O} \frac{S}{k_s + S}$$

$$O(X=0) = k_H P_{O_2} \quad P_{O_2} = \xi^V P$$

Consequences for mixed metabolism; spatial

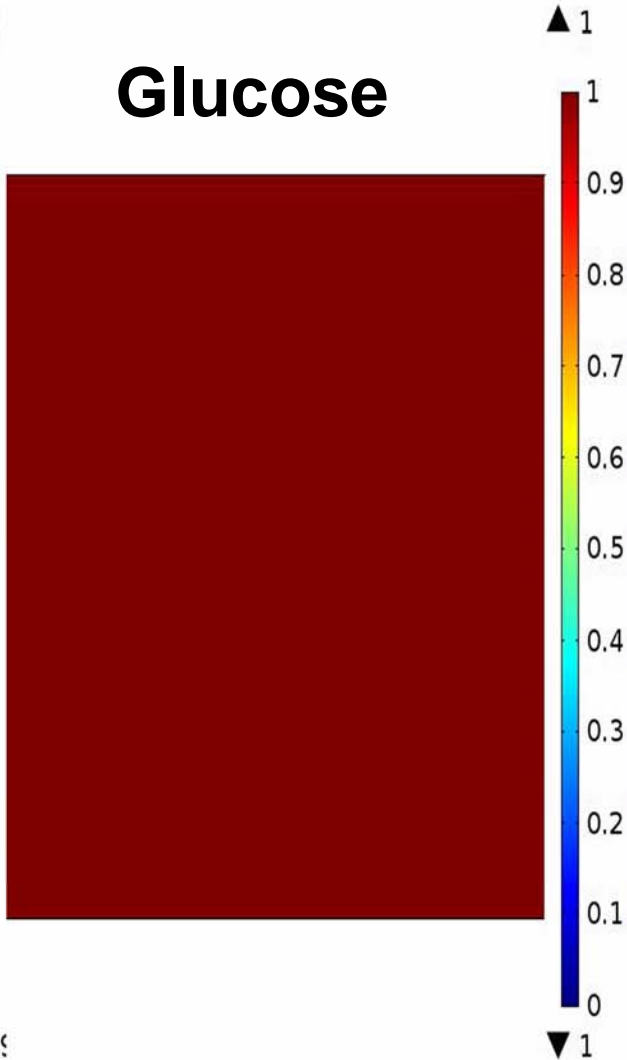
Time=0 Oxygen (mol/m³)

Oxygen



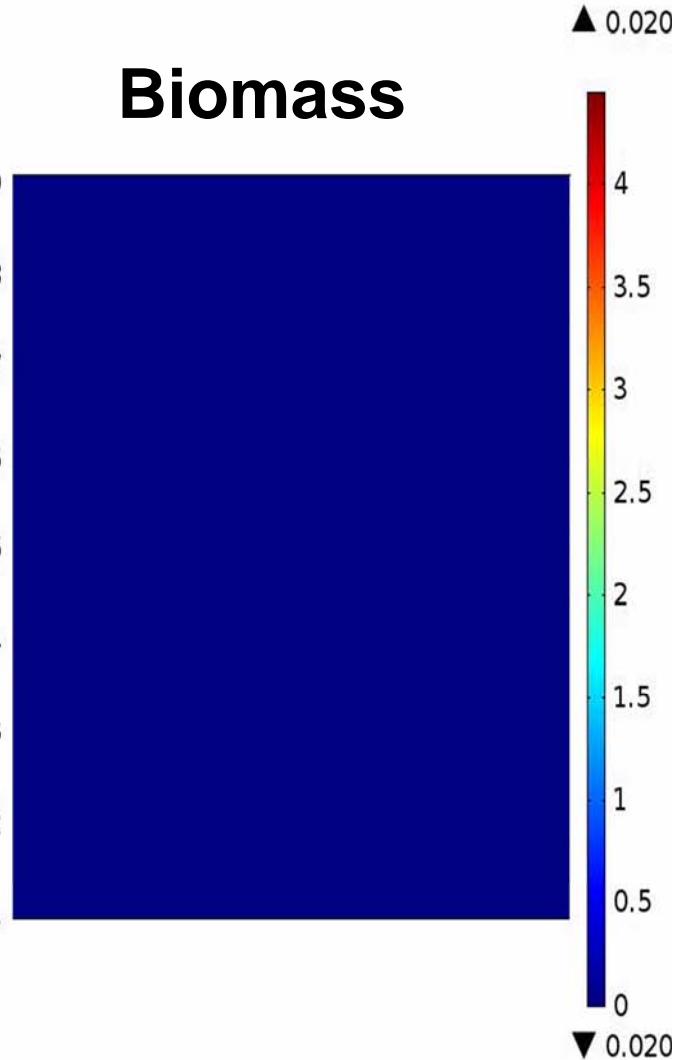
Time=0 Glucose (mol/m³)

Glucose



Time=0 Biomass (mol/m³)

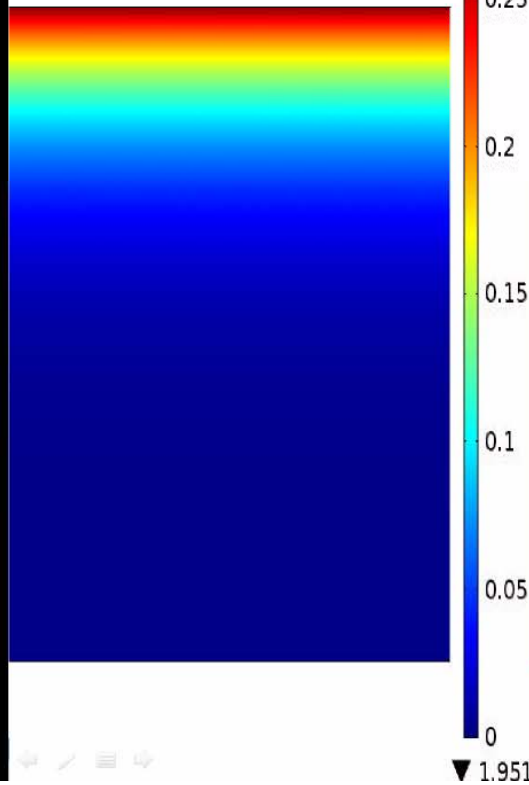
Biomass



Consequences for mixed metabolism; spatial

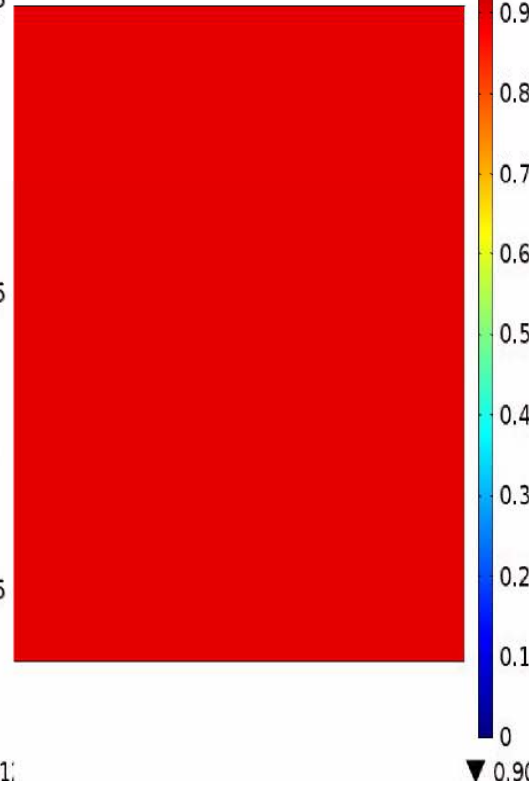
me=12600 Oxygen (mol/m³)

Oxygen



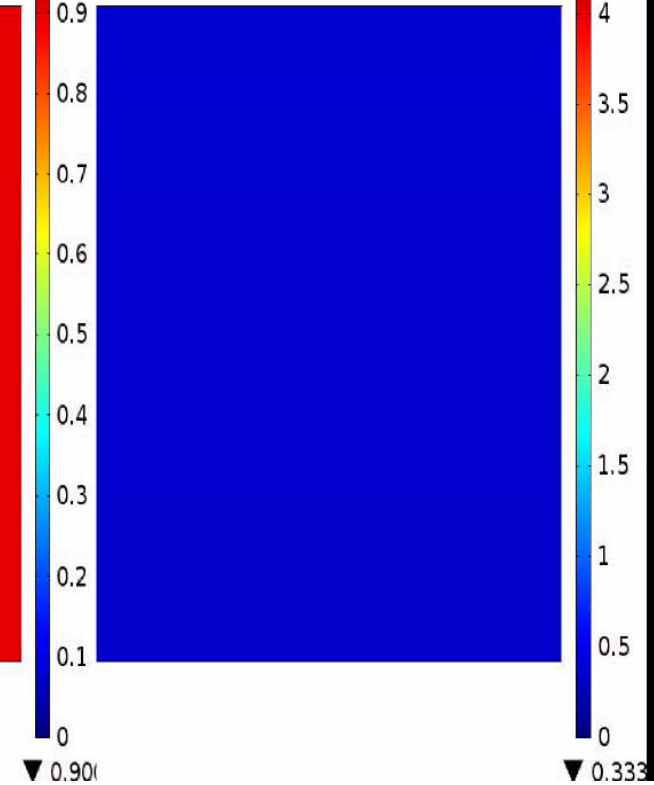
me=12600 Glucose (mol/m³)

Glucose



me=12600 Biomass (mol/m³)

Biomass

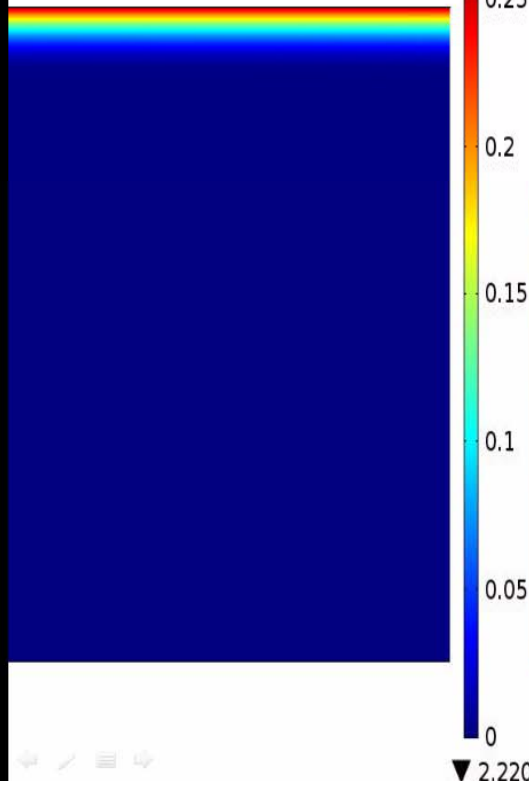


Oxygen depletes fast due to slow diffusion

Consequences for mixed metabolism; spatial

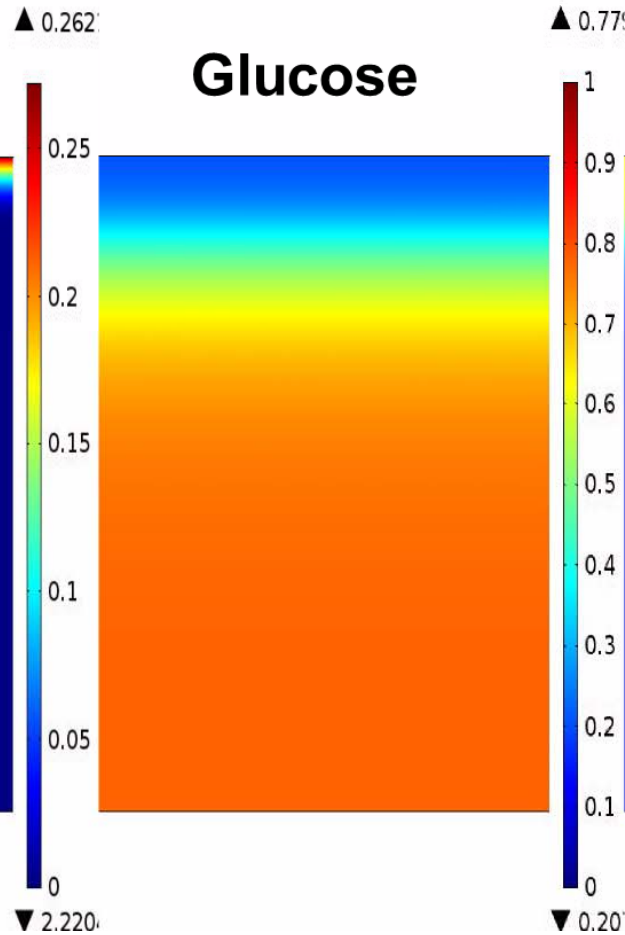
me=22100 Oxygen (mol/m³)

Oxygen



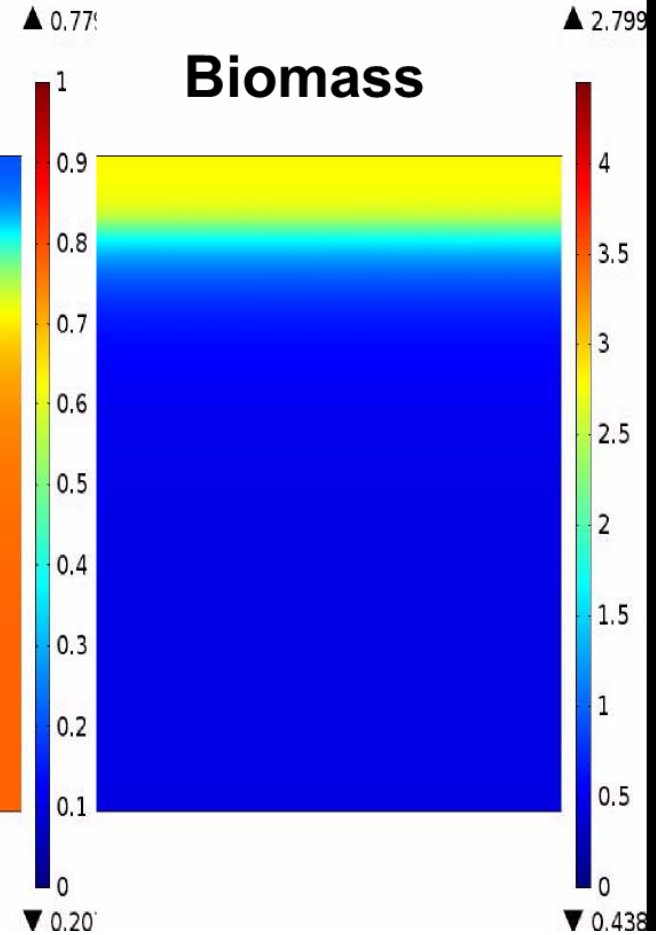
me=22100 Glucose (mol/m³)

Glucose



me=22100 Biomass (mol/m³)

Biomass

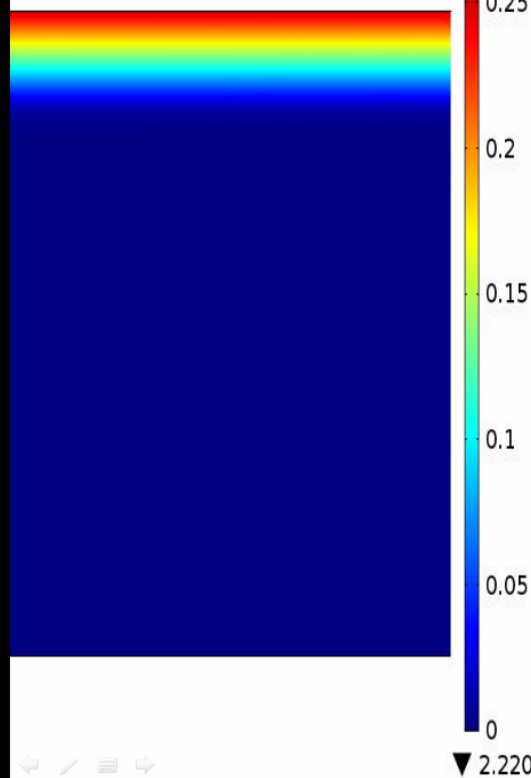


Fast glucose consumption and growth on top due to oxygen transport

Consequences for mixed metabolism; spatial

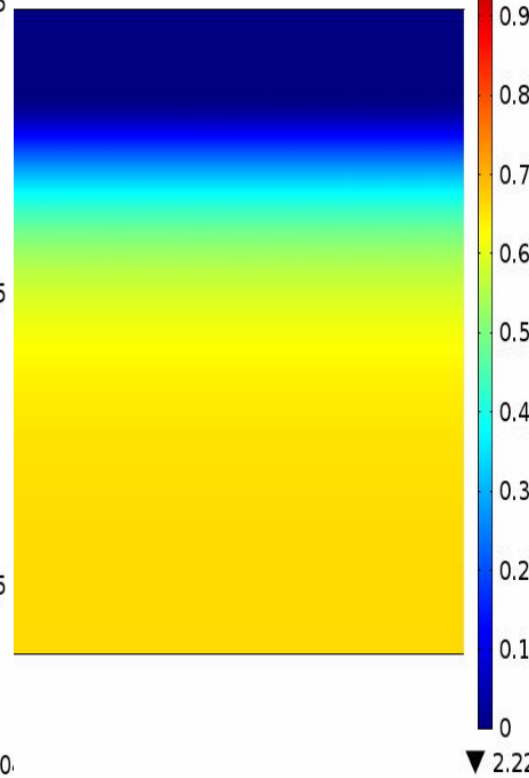
me=29400 Oxygen (mol/m³)

Oxygen



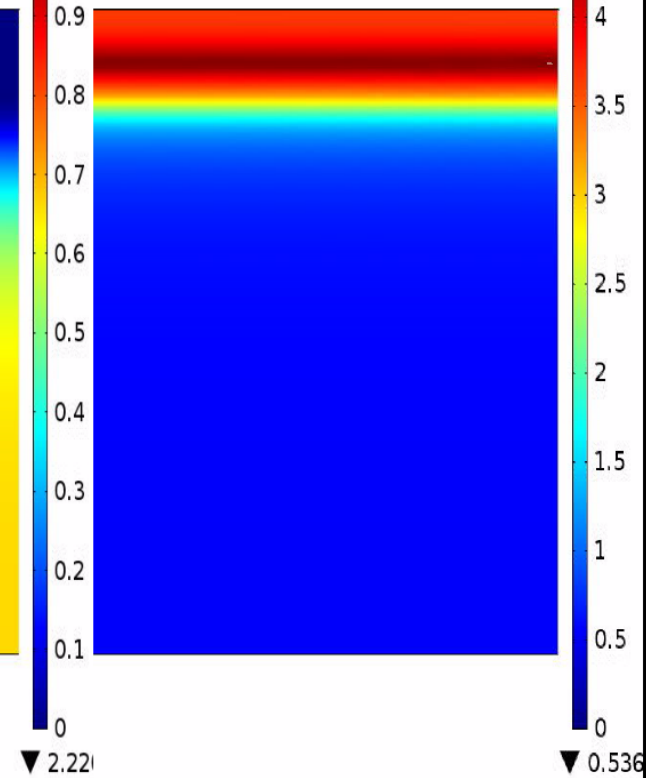
me=29400 Glucose (mol/m³)

Glucose



me=29400 Biomass (mol/m³)

Biomass



Biomass stratification due to the opposite effects of glucose consumption and oxygen transport

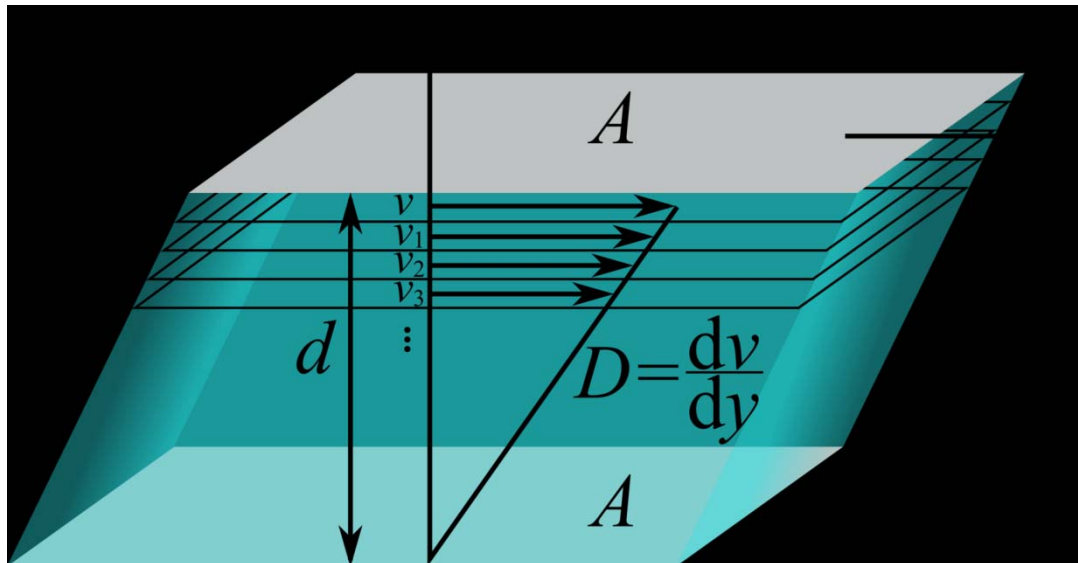
Praktischerweise schreibt man in Bereich der linearen irreversiblen Thermodynamik

$$J = \alpha \cdot X$$

α – phänomenologischer Koeffizient

Beispiele für die Gültigkeit des linearen Ansatzes

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dp_x}{dt} = -\eta \frac{dv_x}{dY} \quad \text{Transport von Impuls } p_x \text{ (Newtonsche Gesetz)}$$



Wenn es nur Singleprozesse gibt, gibt es keine stationären Zustände, alles strebt dem Gleichgewicht zu.

Allgemeiner

Fluß = phänomenologischer Koeffizient x thermodynamische Triebkraft

$$J = \alpha X$$

nur ein Prozeß

$$J_i = \sum_k \alpha_{ik} X_k$$

wenn gekoppelte Prozesse erlaubt sind, immer dann wenn Triebkräfte den gleichen tensoriellen Charakter haben

Thermodiffusion T, n_i
Seebeck-/Peltiereffekt T, n_e

$$\vec{J} = (\hat{\alpha}) \vec{X}$$

α_{ij} – korrespondierende Prozesse

$\alpha_{ij (i \neq j)} \neq 0$ – gekoppelte Prozesse, Kreuzprozesse, Interferenzeffekte

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}$$

Angenommen im System laufen 3 Prozesse zeitgleich ab.

Beispiel: Einfacher Kreuzprozeß

$$\Psi = J_1 X_1 + J_2 X_2 = \alpha_{11} X_1^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{21}) X_1 X_2 + \alpha_{22} X_2^2 > 0$$

$$\alpha_{11} > 0, \alpha_{22} > 0 \quad \alpha_{12} = \alpha_{21} \quad \text{woher ???}$$

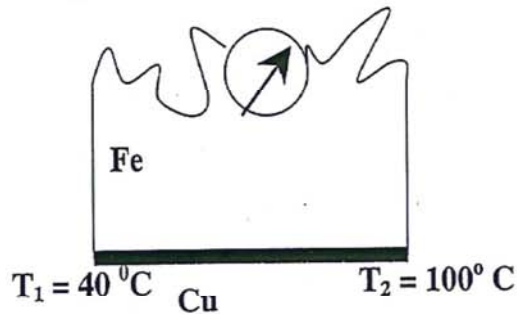
1931 Onsager Reziprozitätstheorem

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

$$\Psi = \alpha_{11} X_1^2 + 2 \alpha_{12} X_1 X_2 + \alpha_{22} X_2^2 > 0$$

- Bedeutung:** Vereinfacht die Lösung des Gleichungssystems
Jedem Kreuzeffekt wird ein Umkehreffekt zugeordnet
- Nachteil:** Gilt nur für lineare Ansätze

physikalisches Beispiel



$$\Delta \phi = e_{AB} \Delta T \quad \text{Seebeck} \quad 1824$$

$$dQ/dt = \Pi_{AB} J_e \quad \text{Peltier} \quad 1834$$

$$\Pi_{AB} = e_{AB} T \quad \text{Thompson} \quad 1854$$

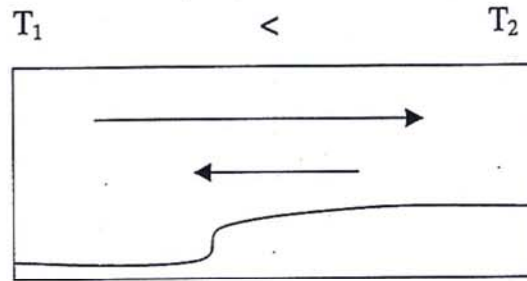
Weitere Interferenzeffekte:

Thermoosmose $\Delta P=0, \Delta T \Rightarrow \Delta C_i$ Osmotischer Temperatureffekt $\Delta P=0, \Delta C_i \Rightarrow \Delta T$
 Diffusionsthermo- oder Dufour Effekt, Diffusion bewirkt einen Temperaturgradienten

Evolution/ Stationäre Zustände:

im Gleichgewicht: $X=0$, deshalb $P_E=0, \Psi=0$
 im stationären Zustand: $X \neq 0, J \neq 0$ keine Veränderung sichtbar also $dJ/dt = 0$

Beispiel Thermodiffusion/ Soret-Effekt:



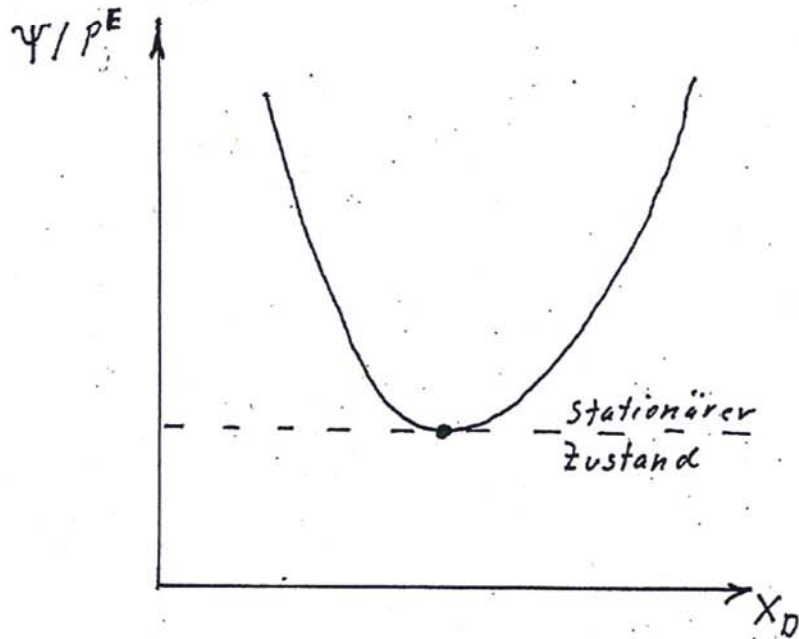
sofort $X_Q \neq 0$ $dX_Q/dt = 0$ $J_Q \neq 0$ $X_D = 0$
 später $X_a \neq 0$ $\frac{\partial X_a}{\partial t} = 0$ und $J_a \neq 0$ $\frac{\partial J_a}{\partial t} = 0$
 $\rightarrow J_D = 0$ und $X_D \neq 0$ $\frac{\partial X_D}{\partial t} = 0$

Durch Diffusions-Gegenkraft

$$P^E = \alpha_{QQ} X_Q^2 + 2 \alpha_{QD} X_Q X_D + \alpha_{DD} X_D^2 > 0$$

$$\left(\frac{\partial P^E}{\partial X_D} \right)_{X_Q} = 2 \alpha_{QD} X_Q + 2 \alpha_{DD} X_D = 2 J_D = 0 \quad \Rightarrow \text{Extremwert}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P^E}{\partial X_D^2} \right)_{X_Q} = 2 \alpha_{DD} > 0 \quad \alpha_{ii} > 0 \quad \Rightarrow \text{Minimum}$$



Theorem der minimalen Entropieproduktion

Prigogine (1945)

gilt nur für lineare Ansätze ==> in Gleichgewichtsnähe

Schlußfolgerungen:

- Irreversible System sind in Gleichgewichtsnähe stabil gegenüber Fluktuationen (vorhersagbar).
- Die Entropieproduktion nimmt bei irreversiblen Prozessen stets ab.

Evolutionsbedingung: $dP < 0$

- Endzustände irreversibler Prozesse sind stationäre Zustände oder Gleichgewichte

Stationaritätsbedingung: $P = \min, dP = 0$

- Zur Aufrechterhaltung des stationären Zustandes muß Entropie produziert werden.
- Diese Entropie wird an die Umgebung abgegeben.

Thermodynamik irreversibler Prozesse im nicht-linearen Bereich

Besonderheiten:

Das Verhalten ändert sich sprunghaft. (kinetische Phasenübergänge).
Es ist nicht möglich von dem linearen in den nichtlinearen Bereich zu extrapolieren.
Es bilden sich ausgeprägtere Strukturen.

Stationäre Zustände sind nicht stabil Oszillationen können auftreten

Beispiele:

- Bernard-Zellen
- Oszillierende chemische Reaktionen (Shabotinski-Reaktion (1964))
(Oxydation von Malonsäure mit Bromat, Katalysiert mit Cer-Ionen, Oszillation 3 und 4 wertiges Cer, Sichtbar durch Redox-Indikator (Ferroun))
- Strukturen mit hohem Ordnungsgrad / Dissipative Strukturen

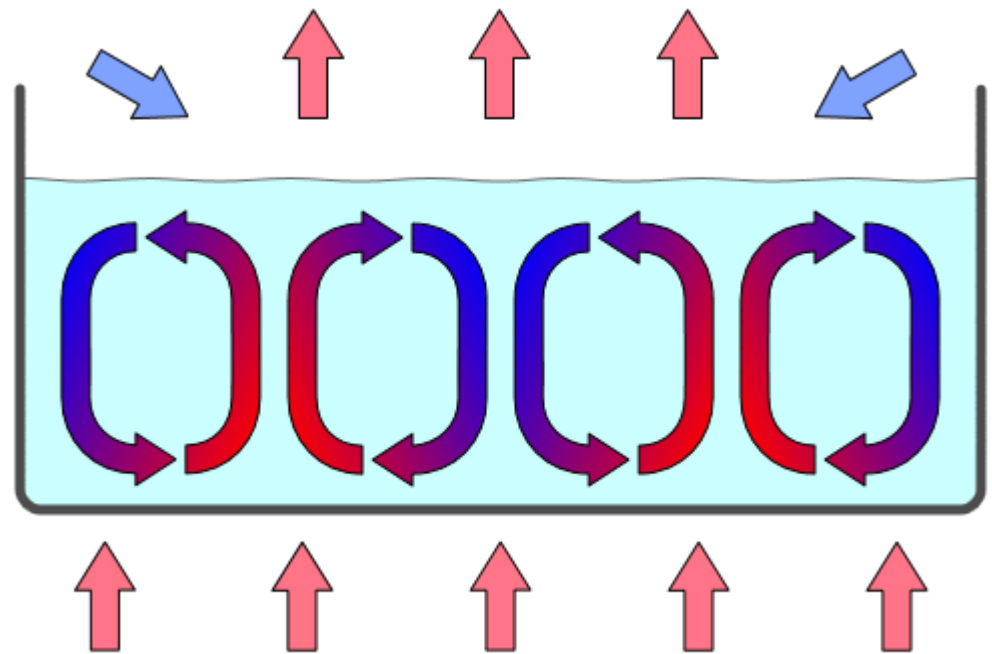
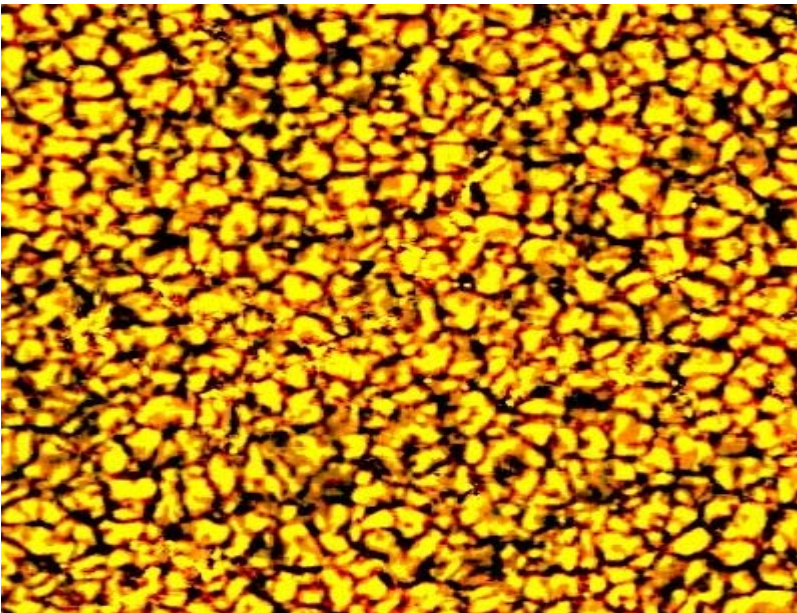
Biologie:

in der Regel weit entfernt vom GGW,
Oszillierendes Wachstum, Enzymkonzentrationen ==> MCA (Metabolic Control Analysis) (Kacser, Burns 1973)
Evolutionstheorie Selbstorganisation der Makromoleküle

1. Beispiel für nicht-lineare irreversible Prozesse: Rayleigh-Bénard-Konvektion

Siehe Video: Farbe in Aceton

Prinzip:



Granulation auf der Sonnenoberfläche

Rayleigh-Bénard-Konvektion

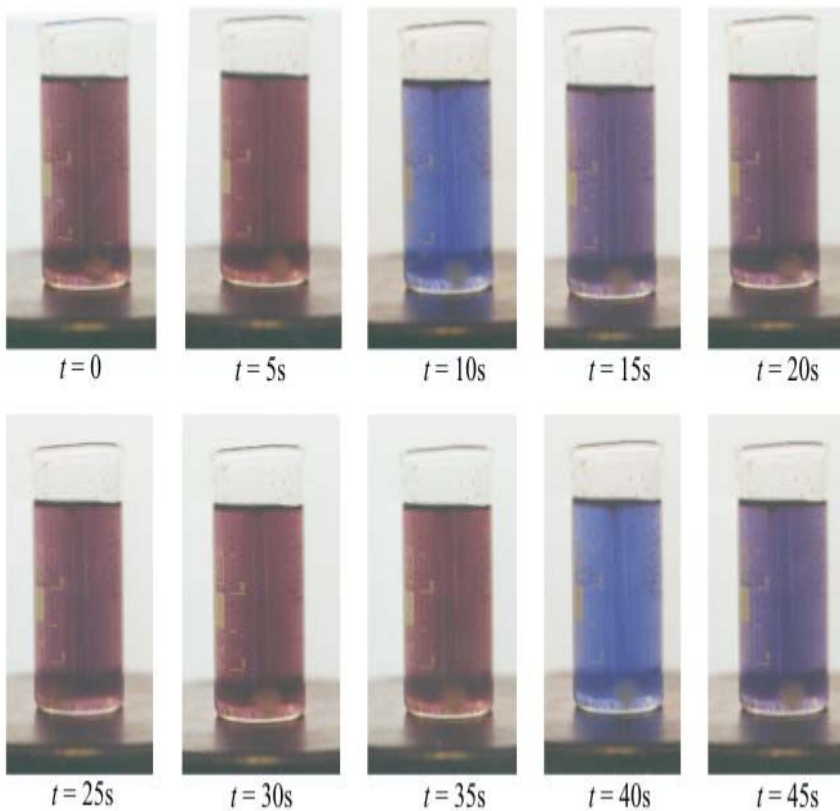
Prinzip:

$\Delta T < \Delta T_{\text{krit.}}$ Wärmetransport im wesentlichen ohne Stofftransport

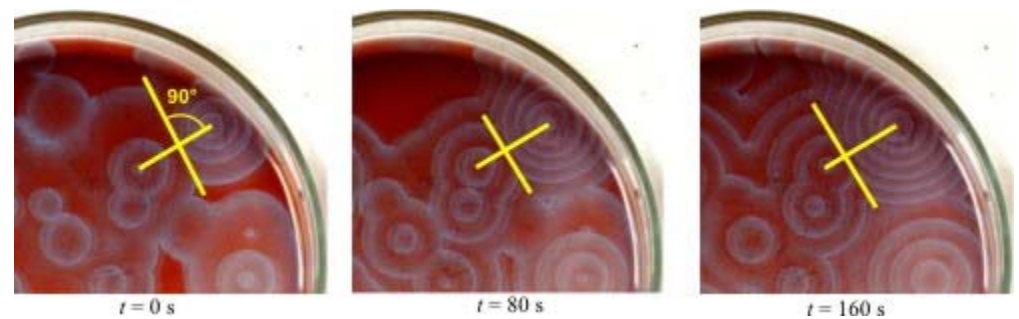
$\Delta T > \Delta T_{\text{krit.}}$ Wärmetransport durch Wärmekonvektion; Stofftransport durch Dichteunterschiede; typische polygonal Zellen, Rollenmuster

$\Delta T > \Delta T_{\text{krit, 2}}$ Periodenverdopplung, Entwicklung in Richtung Chaos, Turbulenz

2. Beispiel für nicht-lineare irreversible Prozesse: Belousov-Zhabotinsky-Reaktion



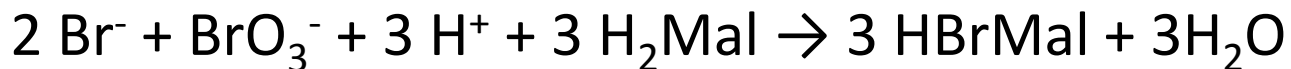
BZR in einem gerührten System



BZR in einer dünnen Schicht

Prinzip

- Reaktion A (keine Radikale)



- Reaktion B (Radikale, die von einem Indikator gezeigt werden, wird von Br^- inhibiert)



- Reaktion C (Rückbildung von Br^-)

