

Thermodynamik irreversibler Prozesse

Stand: 10.11.2020

2. Thermodynamik irreversibler Prozesse

konsistente Verknüpfung von Kinetik und Thermodynamik

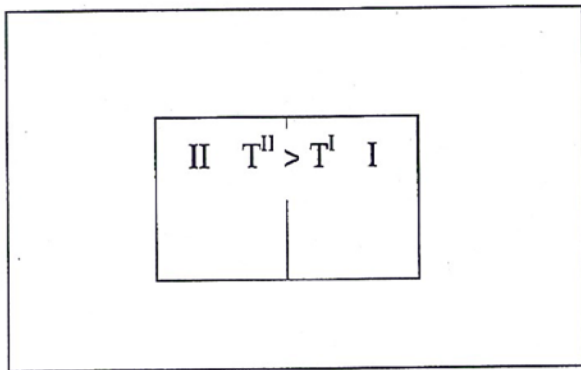
- Voraussetzung:** Gültigkeit der thermodynamischen Beziehungen in
- jedem Volumenelement
 - jedem Zeitintervall (lokale Gleichgewichte)

- 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)

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 $J_2 X_2 \gg 0$

Zeitablauf irreversibler Prozesse – Dynamische Gesetze

Entwicklung der Dynamik beliebiger physikalischer Größen als Taylor-Reihe

$$f(t) = f(t_0) + \frac{f'(t_0)}{1!} (t - t_0) + \frac{f''(t_0)}{2!} (t - t_0)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(t_0)}{n!} (t - t_0)^n + R$$

Anwendung zur Beschreibung der Flüsse als Funktion der Triebkräfte

t_0 – sei Gleichgewicht; in Gleichgewichtsnähe – linearer Ansatz; in Gleichgewichtsfeme – nichtlinearer Ansatz (nichtlineare irreversible Thermodynamik)

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

Wärmeleitung

Fourier-Gesetz

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

Diffusion

Ficksches Gesetz

$$\frac{dn}{dt} = A dx \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = J(x) - J(x+dx)$$

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

Transport von Ladungsträgern Ohmsches Gesetz

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_t$$

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

Transport von Impuls

Newtonsches Gesetz

$J = \alpha X$ ← Triebkraft
 ↑
 FLUSS
 ↑
 phänomenologischer Koeffizient

Allgemeiner

Fluß = phänomenologischer Koeffizient \times 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

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

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

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

Flux-Force-Beziehungen

Beispiel Enzymkinetiken: $S \rightleftharpoons P$

$$r = \alpha \cdot \Delta_r G$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{S}$$

Funktioniert super:

1. Gleichgewicht, $\Delta_r G = 0$ folglich $r=0$
2. Bei kleinen P ist der $\ln (P/S) \ll 0$, $r < 0$, Reaktion in Richtung Gleichgewicht
3. Bei großen P ist der $\ln (P/S) > \Delta_r G^0$, $r > 0$, Reaktion in Richtung Gleichgewicht aus der anderen Richtung

Nachteil:

1. In Gleichgewichtsferne (bei $P=0$) läuft der $\ln(P/S) \rightarrow -\infty$ also $r \rightarrow -\infty$

Flux-Force-Beziehungen

Beispiel Enzymkinetiken: $S \leftrightarrow P$

Also hier eine **besser definierte** thermodynamische Triebkraft:

$$r = L \cdot \iota \quad \text{mit} \quad \iota = 1 - e^{\Delta_r G / R \cdot T}$$

Funktioniert besser:

1. Im Gleichgewicht, $\Delta_r G = 0$; e-Funktion=1; $\iota = 0$; folglich $r=0$
2. Bei sehr kleinen P ist $\Delta_r G \ll 0$, e-Funktion $\rightarrow 0$, $\iota = 1$; maximale aber endliches r
3. Nachteil bei sehr großen P läuft $\iota \rightarrow \infty$

Flux-Force-Relationships

Triebkraftkonzepte

$$\frac{r^+}{r^-} = e^{-\Delta_r G/R \cdot T}$$

$$r = r^+ - r^-$$

$$\frac{r}{r^+} = \frac{r^+ - r^-}{r^+} = 1 - \frac{r^-}{r^+} = 1 - e^{-\Delta_r G/R \cdot T} = \iota$$

Annahme das die Summe der Raten von Hin- und Rückreaktion der Triebkraft proportional ist:

$$r = r^+ + r^- = k \cdot E \quad \text{mit} \quad \frac{r}{r^+ + r^-} = \frac{1 - \frac{r^-}{r^+}}{1 + \frac{r^-}{r^+}} = \frac{1 - e^{-\Delta_r G/R \cdot T}}{1 + e^{-\Delta_r G/R \cdot T}} = \frac{\iota}{2 - \iota}$$

Folgt

$$r = k \cdot E \cdot \frac{\iota}{2 - \iota}$$

Rate = Faktor x Triebkraft

Super und perfekt:

1. Im Gleichgewicht $\iota=0$, $r=0$
2. Bei hohen S/P; $\iota = 1$; Triebkraft = $1/(2-1)=1$, maximale Rate in Richtung P
3. Bei kleinen S/P; $\iota \rightarrow \infty$; Triebkraft = $\infty/(2-\infty) = -1$

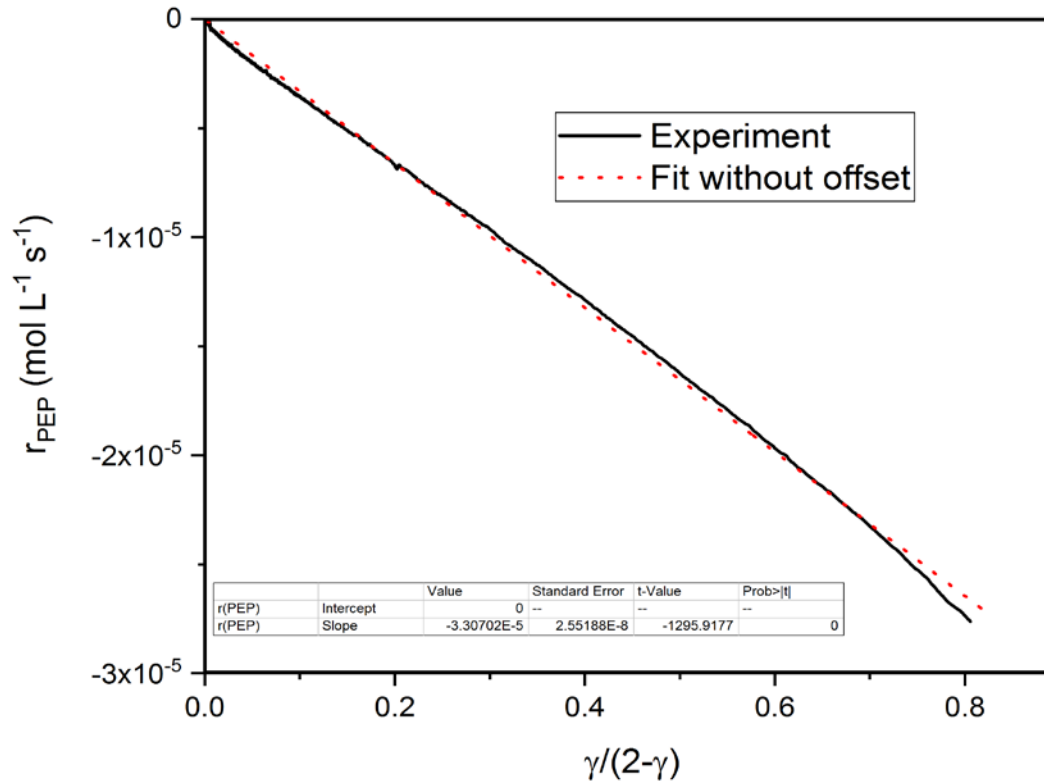
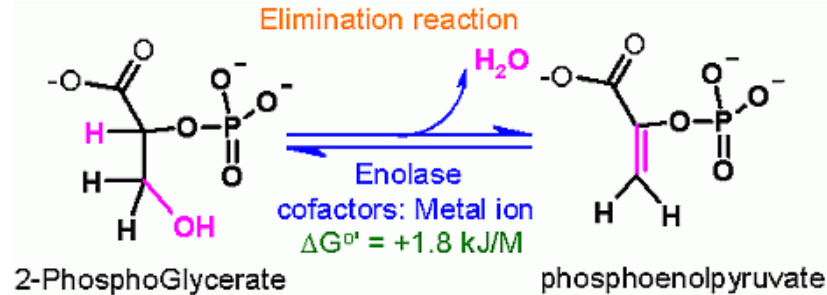


Westerhoff



Beard

Flux-Force funktioniert prima



Beispiel: Einfacher Kreuzprozeß

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

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

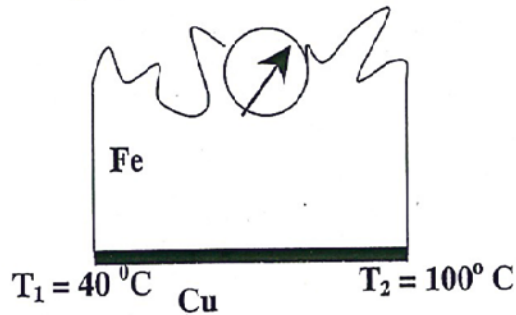
1931 Onsager Reziprozitätstheorem

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

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

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

physikalisches Beispiel



- $\Delta\phi = e_{AB} \Delta T$ Seebeck 1824
 $dQ/dt = \Pi_{AB} J_e$ Peltier 1834
 $\Pi_{AB} = e_{AB} T$ Thompson 1854

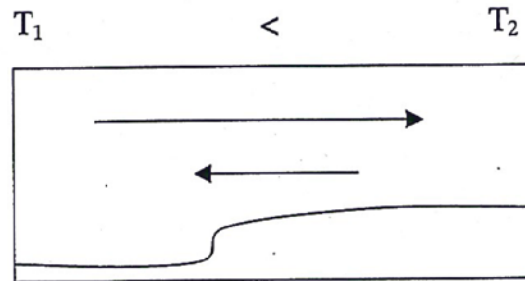
Weitere Interferenzeffekte:

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:



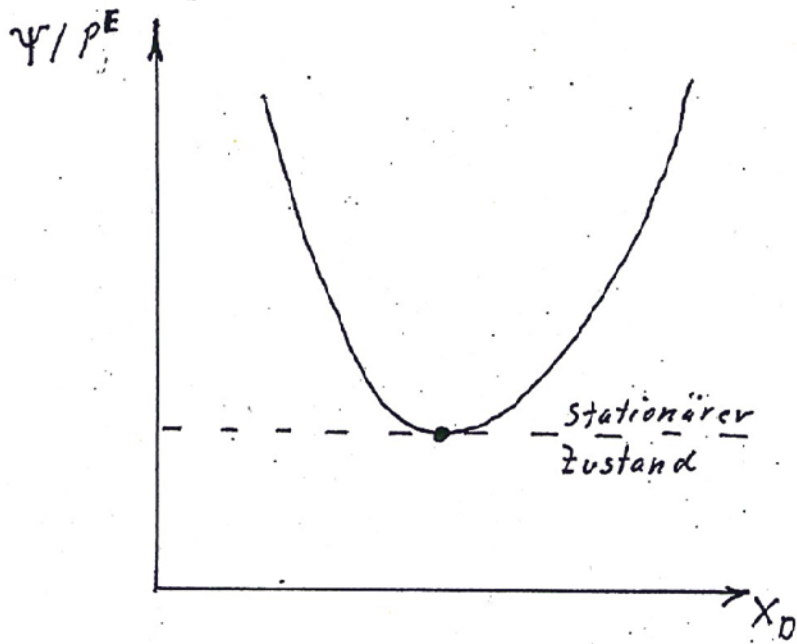
sofort $X_Q \neq 0$ $dX_Q/dt = 0$ $J_Q \neq 0$ $X_D = 0$
 später $X_a \neq 0$ $\frac{\partial X_a}{\partial t} = 0$ und $J_a \neq 0$ $\frac{\partial J_a}{\partial t} = 0$
 $\rightarrow J_D = 0$ und $X_D \neq 0$ $\frac{\partial X_D}{\partial t} = 0$

Durch Diffusions-Gegenkraft

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

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

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



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 (Ferroin))
- Strukturen mit hohen 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

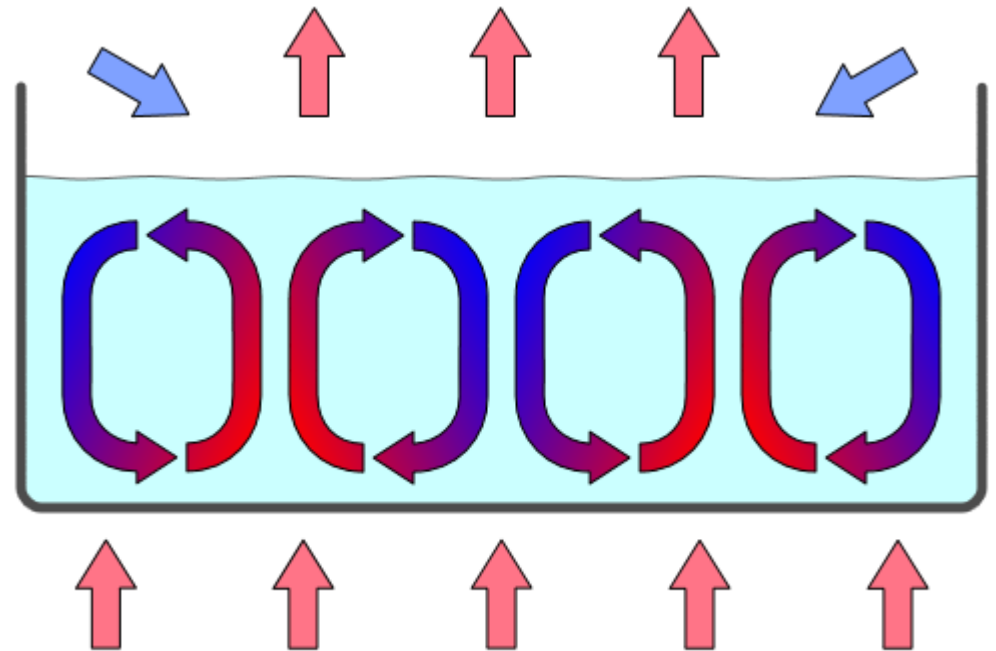
Reservefolien

Die folgenden Folien dienen nur zur Veranschaulichung

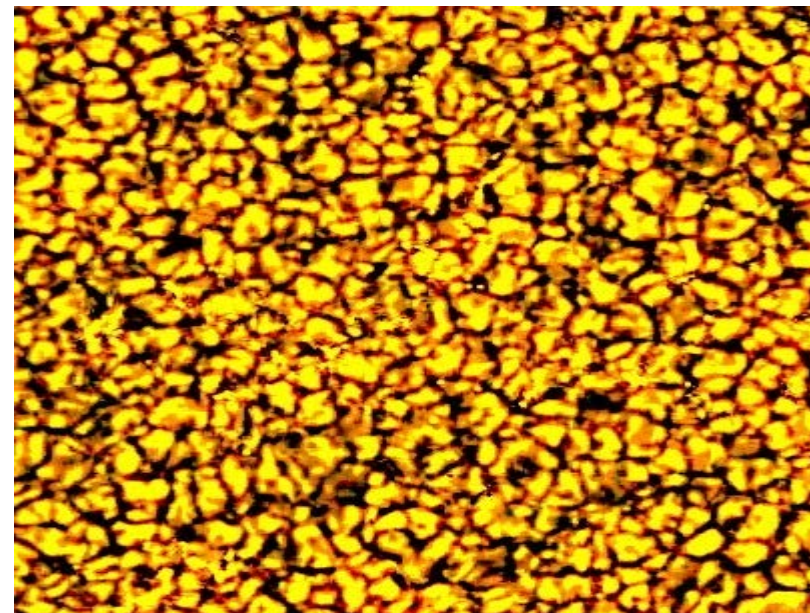
1. Beispiel für nicht-lineare irreversible Prozesse: Rayleigh-Bénard-Konvektion

Siehe Video: Farbe in Aceton

Prinzip:



Granulation auf der Sonnenoberfläche



Rayleigh-Bénard-Konvektion

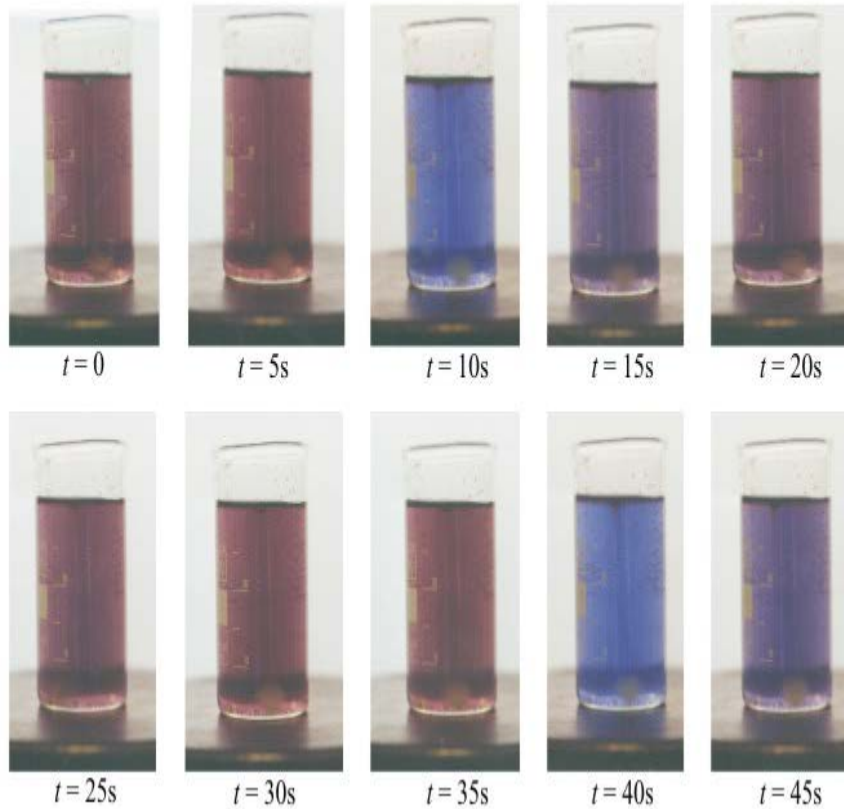
Prinzip:

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

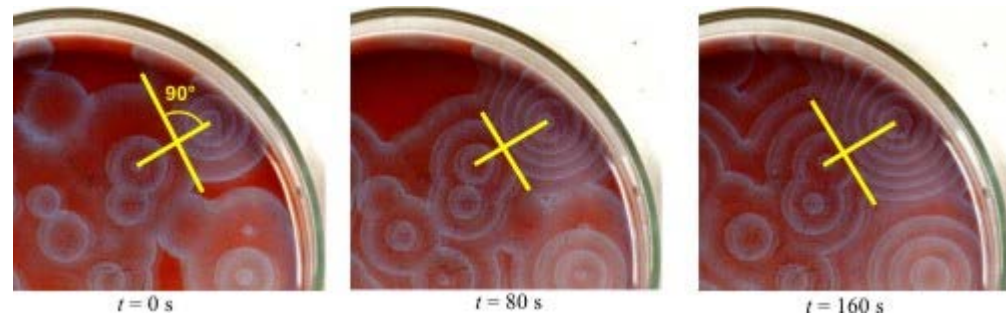
$\Delta T > \Delta T_{\text{krit.}}$ Wärmetransport durch Wärmekonvektion; Stofftransport durch Dichteunterschiede; typische polygonal Zellen, Rollenmuster

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

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



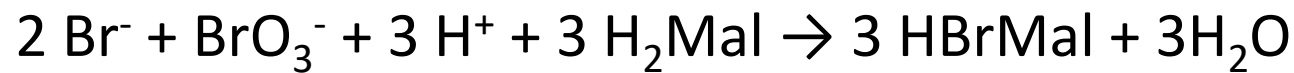
BZR in einem gerührten System



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^-)

