

Thermodynamische Grundlagen

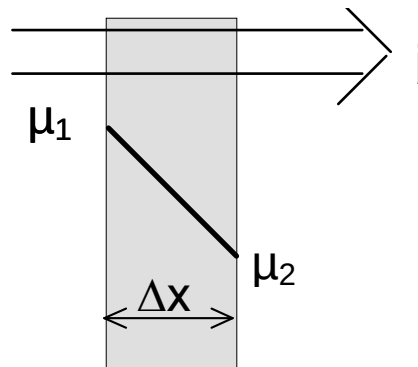
1. Lineare irreversible Thermodynamik

Beispiel Diffusion:

der Fluß der diffundierenden Teilchen

j (Einheit: Teilchenmenge pro Zeit pro Fläche)

ist proportional der Differenz der chemischen Potentiale über eine gegebene Länge:



$$j = -L \cdot \frac{\frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_2}{T}}{\Delta x} \xrightarrow{\lim \Delta x \rightarrow 0} j = -L \cdot \frac{d\left(\frac{\mu}{T}\right)}{dx}$$

Verallgemeinerung:

$j \rightarrow$ thermodynamischer Fluß $J = J(X)$

$\frac{d\left(\frac{\mu}{T}\right)}{dx} \rightarrow$ thermodynamische Kraft X

lineare irreversible Thermodynamik bedeutet:

die Flüsse sind den entsprechenden Kräften direkt proportional: **$J = L X$**

Ableitung der Diffusionsgesetze:

für verdünnte Lösungen (bzw. Gase) gilt für das chemische Potential folgende Abhängigkeit von der Konzentration c (bzw. vom Partialdruck p):

$$\mu = \mu^*(T, p) + k_B T \cdot \ln(c)$$

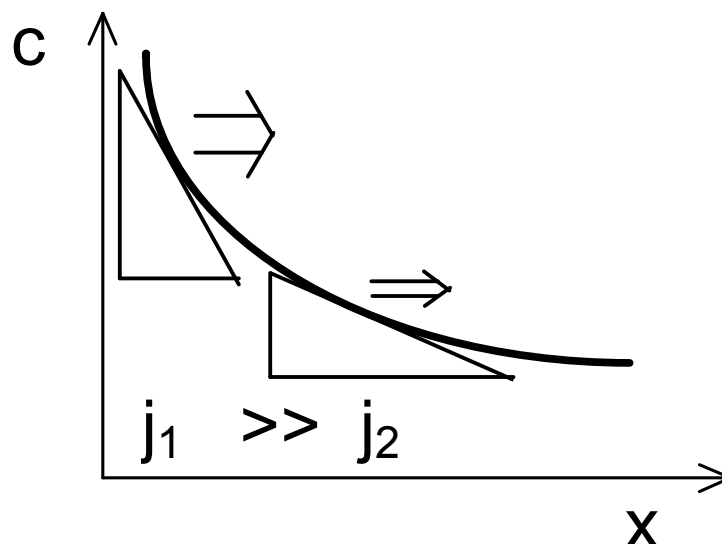
eingesetzt in die Diffusionsformel ergibt das:

$$j = -\frac{L}{T} \cdot \left(\frac{d\mu}{dc} \right)_{T,p} \frac{dc}{dx}, \quad \text{da} \quad \frac{d\mu}{dx} = \left(\frac{d\mu}{dc} \right)_{T,p} \frac{dc}{dx}$$

bzw.

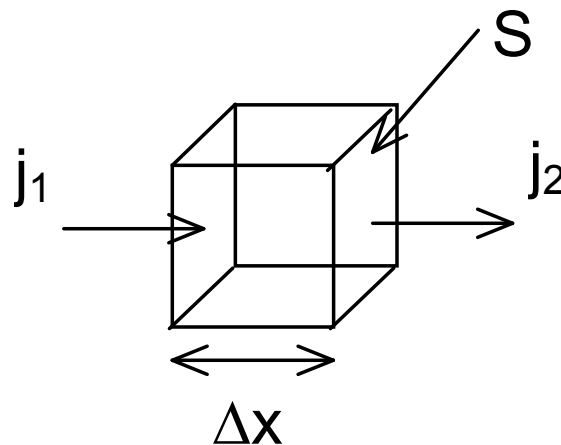
$$j = -D(c) \frac{dc}{dx} \quad (\text{Diffusionsfluß} \sim \text{Konzentrationsgradient})$$

mit dem Diffusionskoeffizienten $D(c) \equiv \frac{L}{T} \cdot \left(\frac{d\mu}{dc} \right)_{T,p}$



→ wenn die Konzentrationsverteilung nicht linear ist, ist kein stationärer Zustand möglich!

Berechnung der lokalen Änderung der Konzentration infolge der Diffusion (Stoffbilanz):



$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = - \frac{S \cdot (j_1 - j_2)}{S \cdot \Delta x} \xrightarrow{\lim \Delta x \rightarrow 0} \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} (j(x))$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Diffusionsgesetz}$$

bzw. wenn $D = \text{const.}$

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

stationäre Lösung: $\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \rightarrow D \frac{dc}{dx} = K_1 = \text{const.}$

$$\rightarrow c(x) = \frac{K_1}{D} \cdot x + K_2 \quad + \text{Randbed.: } c(0) = c_1, c(d) = c_2$$

$$\rightarrow c(x) = c_1 + (c_2 - c_1) \frac{x}{d} \quad \text{linear!}$$

Gleichgewicht wenn: $c_1 = c_2$!

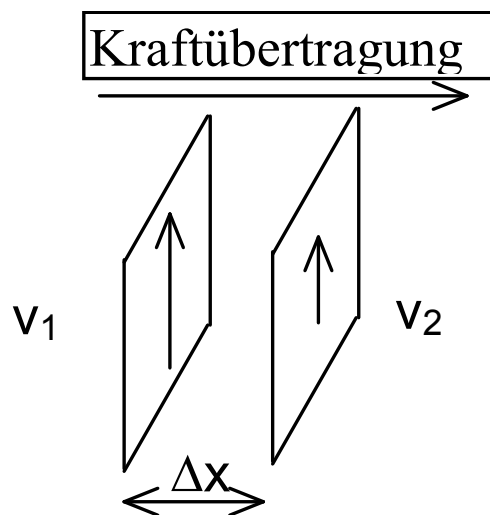
Andere Beispiele für lineare Kraft-Fluß-Beziehungen

Wärmeleitung: $J_w = -\lambda \text{ grad } T$ Fourier

Wärmestrom $J_w = \Delta Q / (S \Delta t)$

Viskosität: $J_F = -\eta \text{ grad } v$ Kraftübertragung

$J_F = \Delta F / S$ - Reibungskraft pro Fläche



Ohmsches Gesetz: $J_E = (1/\rho) E$ elektr. Stromdichte

ρ - spezifischer Widerstand, E - elektr. Feldstärke

da für den Gleichstromkreis gilt: $E = \Delta U / \Delta x$ und
 $R = \rho \Delta x / S$

folgt daraus das Ohmsche Gesetz in der bekannteren Form:

$$I = \Delta U / R$$

Lineare Kopplung verschiedener Kräfte und Flüsse

Kopplung von Stofftransport (Diffusion) J und Wärmeleitung J_w beim gleichzeitigen Vorliegen von Konzentrations- und Temperaturgradienten (X_c und X_T):

$$J = L_{11} X_c + L_{12} X_T \quad L_{11} - \text{Diffusionskoeff.}$$

$$J_w = L_{12} X_c + L_{22} X_T \quad L_{22} - \text{Wärmeleitungszahl}$$

und die Kreuzkoeffizienten:

L_{12} - Thermodiffusionskoeff.

L_{22} - Koeff. des Dufour-Effektes

Aus Gründen der mikroskopischen Reversibilität folgen für lineare Systeme die

Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen:

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad i, k = 1, 2, \dots, n$$

Die Entropieproduktion als neue charakteristische Zustandsgröße

Zeitliche Änderung der Entropie des Systems im Nichtgleichgewicht:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{ext}}}{dt} + \frac{dS_{\text{int}}}{dt}$$

$$\frac{dS_{\text{ext}}}{dt} = - \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_s dS \quad \begin{array}{l} \text{Oberflächenintegral über alle} \\ \text{externen Entropieströme} \end{array}$$

$$\frac{dS_{\text{int}}}{dt} = \int_V \sigma dV \quad \begin{array}{l} \text{Volumenintegral über die lokale} \\ \text{Entropieproduktion:} \end{array}$$

Es gilt immer: $\sigma \geq 0$ 2. Hauptsatz!

Berechnung der Entropieproduktion (lokal!):

$$\sigma = \sum_k J_k X_k$$

Produkt aller thermodynamischen Flüsse mit den entsprechenden verursachenden Kräften

bzw. im Bereich der linearen Thermodynamik:

$$\sigma = \sum_i \sum_k L_{ik} X_i X_k$$

Beispiel für zwei gekoppelte Prozesse:

$$\sigma = L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2$$

Satz vom Minimum der Entropieproduktion im stationären Zustande

Aus dem 2. Hauptsatz folgt für das Nichtgleichgewicht für die lokale Entropieproduktion:

$$\sigma = L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0$$

d.h. σ muß eine "positiv definite quadratische Form" sein

mathematische Bedingung dafür:

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

d.h. aus dem 2. Hauptsatz folgt, daß die Diagonalkoeffizienten (Diffusionskoeffizient, Wärmeleitungszahl, elektrischer Widerstand) immer positiv sein müssen!

Weiterhin können die Kreuzkoeffizienten eine bestimmte Größe nicht überschreiten:

$$|L_{12}| = |L_{21}| < 2\sqrt{L_{11}L_{22}}$$

Die (gesamte) *Entropieproduktion* des Systems wird aus der lokalen Entropieproduktion durch Integration erhalten:

$$P = \int_V \sigma \cdot dV$$

Prigogine:

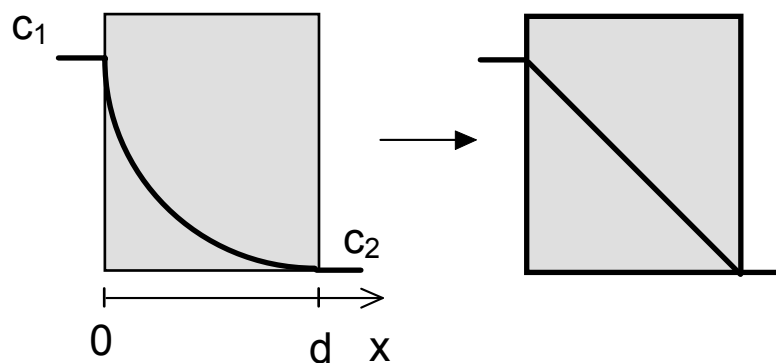
Im Bereich der linearen Kraft-Fluß-Beziehungen hat die Entropieproduktion im stationären Zustande ihr Minimum:

$$\frac{dP}{dt} < 0 \quad \text{fern vom stationären Zustande}$$

$$\frac{dP}{dt} = 0 \quad \text{im stationären Zustande}$$

→ der stationäre Zustand ist immer stabil!

Beispiel: Diffusion durch eine poröse Wand

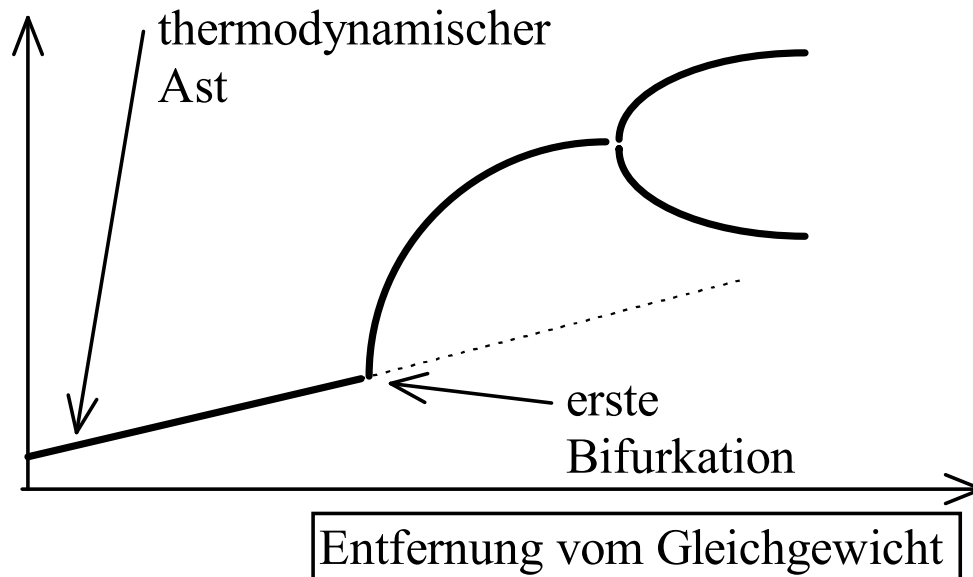


Entropieproduktion:

$$P_1 = \int_0^d \sigma(x) \cdot dx = \int_0^d \left(-D \frac{dc}{dx} \right) \cdot \left(-\frac{dc}{dx} \right) dx = D \int_0^d \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 dx$$

$$P_2 = D \cdot \left(\frac{c_1 - c_2}{d} \right)^2 < P_1 \quad !$$

Die Unmöglichkeit von dissipativen Strukturen im linearen Gebiet



Aus der Linearität folgt:

- es gibt nur einen stationären Zustand
- dieser Zustand ist stabil (Minimum der Entropieproduktion)
- dieser Zustand geht stetig in den Gleichgewichtszustand über

⇒ ***Im linearen Bereich können keine qualitativ neuen Strukturen entstehen (kein Symmetriebruch möglich)!***