

## 2. Nichtlineare Thermodynamik

### Thermodynamik chemischer Reaktionen

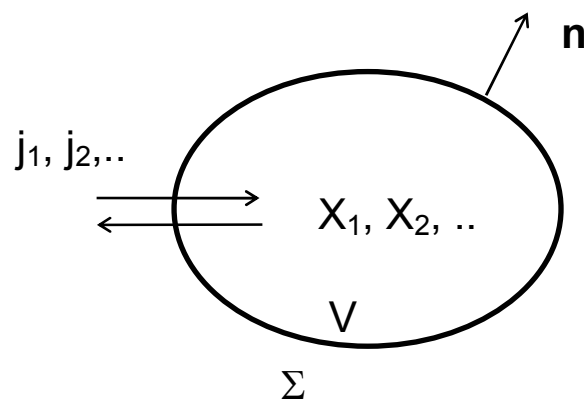
(Bedingungen bei den Ableitungen hier:  
mechanisches Gleichgewicht,  $T = \text{const.}$ ,  
zeitlich konstante Randbedingungen)

Gemisch von  $n$  chemischen Substanzen:  $X_1, X_2, \dots, X_n$   
offenes System mit Volumen  $V$

Gleichungen für die Massenbilanz:

Änderung der Gesamtmasse = Massenflüsse durch die  
Umrandung  $\Sigma$ :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d_{\text{ext}}m}{dt}$$



Die Massenbilanz für jeden einzelnen Stoff jedoch muß die  
ablaufenden chemischen Reaktionen berücksichtigen:

$$\frac{dm_j}{dt} = \sum \frac{d_{\text{ext}}m_j}{dt} + \frac{d_{\text{int}}m_j}{dt}, \quad j = 1, \dots, n$$

Beispiel:  $A + X \rightarrow C$  Reaktion 2. Ordnung

$W = \Delta V k_1 [A][X]$  Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d_{\text{int}} m}{dt} = (-1) \cdot W = -\Delta V k_1 [A][X]$$

d.h. stöchiometrischer Koeffizient  $\nu$  mal  
Reaktionsgeschwindigkeit

allgemein gilt:

$$\frac{dm_j}{dt} = -\int_{\Sigma} \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_j dS + \sum_k \nu_{jk} W_k, \quad \mathbf{n}\text{-Normalvektor der Oberfläche}$$

externe Summe über alle Reaktionen, an  
Flüsse denen  $X_j$  beteiligt ist

Umrechnung in Konzentrationen:

$$\frac{dc_j}{dt} = -\text{div } \mathbf{j}_j + \sum_k \nu_{jk} w_k$$

bzw. am obigen Beispiel und mit 1-dim. Diffusion:

$$\boxed{\frac{\partial c_X}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 c_X}{\partial x^2} - k_1 c_X c_A} \quad \text{Reaktions-Diffusions-Gleichung}$$

## Die chemische Affinität

Für die Entropiedichte  $\mathbf{s}$ , mit  $\mathbf{S} = \int_V \mathbf{s} dV$ , gilt:

$$\frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} = \sum_j \left( \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial c_j} \right) \frac{\partial c_j}{\partial t}$$

andererseits folgt aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad \text{und} \quad c_i = \frac{dn_i}{dV} :$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial c_i} \right) = -\frac{\mu_i}{T} \quad \text{d.h. also:} \quad \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} = -\sum_j \frac{\mu_i}{T} \frac{\partial c_j}{\partial t}$$

In diese Gleichung für die Änderung der Entropiedichte kann nun der Ausdruck für die Stoffbilanz eingesetzt werden:

$$\frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} = -\sum_j \frac{\mu_i}{T} \left( -\text{div } \mathbf{j}_j + \sum_k v_{jk} \mathbf{w}_k \right)$$

bzw. umgeformt: ( $k$  numeriert die Reaktionen,  $j$  die Stoffe)

$$\frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} = -\sum_k \left( \sum_j v_{jk} \frac{\mu_i}{T} \right) \mathbf{w}_k + \text{div} \left( \sum_j \frac{\mu_i}{T} \mathbf{j}_j \right) - \sum_j \mathbf{j}_j \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right)$$

*Die Summe der chemischen Potentiale aller an einer Reaktion beteiligten Stoffe, gewichtet mit den jeweiligen*

stöchiometrischen Koeffizienten, nennt man die **Affinität  $A$**  dieser Reaktion:

$$A_k = - \sum_j v_{jk} \mu_j$$

Thermodynamische Begründung der Affinitätsdefinition:

$$\mu_j = \mu_j^*(T, p) + k_B T \cdot \ln c_j \quad (\text{gilt für verdünnte Lösungen})$$

$$\rightarrow A_k = - \sum_j v_{jk} \mu_j^* - k_B T \sum_j v_{jk} \ln c_j$$

$$A_k = k_B T \cdot \ln K^{\text{eq}}(T, p) - k_B T \cdot \ln \prod_j c_j^{v_{jk}}$$

mit der Gleichgewichtskonstanten  $K^{\text{eq}}$

$\Rightarrow$  Die Affinität ist ein Maß für die Entfernung vom chemischen Gleichgewicht, welches durch

$$K^{\text{eq}}(T, p) = \prod_j c_{j, \text{eq}}^{v_{jk}}$$

definiert ist.

Zurück zur Änderung der Entropiedichte:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \underbrace{+\text{div} \left( \sum_j \frac{\mu_j}{T} j_j \right)}_{\text{extern}} - \underbrace{\sum_j j_j \text{grad} \left( \frac{\mu_j}{T} \right)}_{\text{interne Entropieproduktion}} + \sum_k \frac{A_k}{T} w_k$$

(Kräfte • Flüsse)

$\frac{A_k}{T}$  - thermodynamische Kraft der k-ten Reaktion

$W_k$  - thermodynamischer Fluß der k-ten Reaktion

Wann ist die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Affinität abhängig?

Beispielreaktion:  $A \rightleftharpoons B$

$$w = kA - k'B = kA \left(1 - \frac{k'B}{kA}\right) \quad K = k/k'$$

$$A = k_B T \ln \frac{kA}{k'B} \Rightarrow w = kA \left(1 - \exp\left(-\frac{A}{k_B T}\right)\right)$$

$$\text{wenn } \frac{A}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow \exp\left(-\frac{A}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{A}{k_B T} \Rightarrow w = kA \frac{A}{k_B T}$$

→ Nur in unmittelbarer Nähe zum Gleichgewicht ist die Kraft-Fluß-Beziehung einer chemischen Reaktion linear!

sonst gilt (z.B. bei Reaktionsstart):

$$A = A_0, B = 0 \Rightarrow A = \lim_{B \rightarrow 0} \left( k_B T \ln \frac{kA}{k'B} \right) = \infty !$$

→ chemische Reaktionen sind geeignete Kandidaten für dissipative Strukturbildungen (im Gegensatz zur Diffusion)!

(Andere Kandidaten für Nichtlinearitäten:  
Hydrodynamik, Grenzflächenprozesse)

## Die grundlegenden Beziehungen der nichtlinearen Thermodynamik:

### 1. Das Evolutionskriterium:

Entropieproduktion:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} \int dV \sum_k J_k X_k = \underbrace{\int dV \sum_k J_k \frac{d}{dt} X_k}_{\frac{d_X P}{dt}} + \underbrace{\int dV \sum_k X_k \frac{d}{dt} J_k}_{\frac{d_J P}{dt}}$$

nur für die erste der beiden Ableitungen läßt sich eine Ungleichung ableiten (der Einfachheit halber werden hier Diffusionsprozesse nicht berücksichtigt):

$$\frac{d_X P}{dt} = \frac{1}{T} \int dV \sum_k w_k \frac{\partial}{\partial t} A_k = -\frac{1}{T} \int dV \sum_{k,i,j} w_k v_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial t}$$

da  $A_k = -\sum_i v_{ik} \mu_i(c_1, \dots, c_n)$ , und schließlich:

$$\frac{d_X P}{dt} = -\frac{1}{T} \int dV \sum_{i,j} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right) \frac{\partial c_j}{\partial t} \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad \text{da} \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_k w_k v_{ik}$$

Da die quadratische Form unter dem Integral immer nichtnegativ ist, gilt für den gesamten Ausdruck:

$$\boxed{\frac{d_X P}{dt} \leq 0}$$

"Evolutionskriterium"

→ ist gleich Null im stationären Zustande, aber was gilt für P?

## 2. Das Stabilitätskriterium:

Was passiert bei kleinen Auslenkungen vom stationären Zustande?

→ Definition der Exzeßentropie und der Exzeßentropieproduktion:

$$\Delta S = S(c) - s(c^0), \quad \Delta P = \int dV \cdot \left( \sum_k J_k X_k - \sum_k J_k^0 X_k^0 \right)$$

für den Fall eines räumlich homogenen Systems, und für die alleinige Berücksichtigung von chemischen Reaktionen, gilt für die entsprechenden Dichten:

$$\delta s = \sum_i \left( \frac{\partial s}{\partial c_i} \right) \delta c_i \quad \text{und} \quad \delta^2 s = \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 s}{\partial c_i \partial c_j} \right) \delta c_i \delta c_j \leq 0$$

Exzeßentropiedichte

(folgt aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung und dem 2. Hauptsatz)

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta^2 s = 2 \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 s}{\partial c_i \partial c_j} \right) \delta c_i \frac{\partial}{\partial t} \delta c_j = 2 \sum_j \left( \frac{\partial}{\partial c_j} \delta s \right) \frac{\partial}{\partial t} \delta c_j$$

Exzeßentropieproduktionsdichte

$$\text{bzw. mit} \quad \left( \frac{\partial}{\partial c_j} \delta s \right) = \delta \left( -\frac{\mu_j}{T} \right) \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial t} \delta c_j = \delta \sum_k v_{jk} w_k :$$

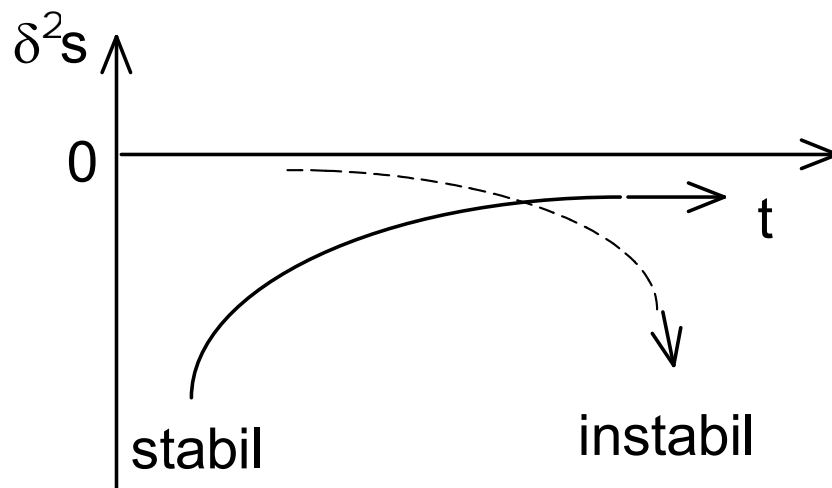
$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 s = \sum_j \delta \left( -\frac{\mu_j}{T} \right) \delta \sum_k v_{jk} w_k = \sum_k \delta \left( \frac{A_k}{T} \right) \delta w_k$$



⇒ Stabilitätskriterium:  $\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 \mathbf{s} \geq 0$  Ljapunov-Funktion!

Allgemein gilt folgendes *Stabilitätskriterium* (bei konstanten Randbedingungen und keinen externen Flüssen):

$$\boxed{\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 \mathbf{S} = \int dV \sum_j \delta J_j \delta X_j \geq 0} \quad (\text{Glansdorff und Prigogine 1971})$$



Anwendung auf verschiedene chemische Reaktionen:

1) einfache Reaktionen:  $A \rightleftharpoons B$ ,  $A = \text{const.}$

$$w = kA - k'B \Rightarrow \delta w = -k' \delta B$$

$$A = k_B T \ln \frac{kA}{k'B} \Rightarrow \delta A = -k_B T \frac{1}{B^0} \delta B$$

$$\Rightarrow \delta A \delta w = k' k_B T \frac{1}{B^0} (\delta B)^2 \geq 0$$

⇒ einziger stationärer Zustand, immer stabil (obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit *nichtlinear* von der Affinität abhängen kann, s.o.!) )

1) autokatalytische Reaktionen:  $A+X \rightleftharpoons 2X$ ,  $A = \text{const.}$

$$w = kAX - k'X^2 \Rightarrow \delta w = (kA - 2k'X^0)\delta X$$

$$X_1^0 = 0, \quad X_2^0 = \frac{k}{k'}A = KA$$

Stabilitätsbedingung:

$$A = k_B T \ln \frac{kA}{k'X} \Rightarrow \delta A = -k_B T \frac{1}{X^0} \delta X$$

$$\Rightarrow \delta A \delta w = -k_B T \left( k \frac{A}{X^0} - 2k' \right) (\delta X)^2 \geq 0$$

d.h. wenn  $\frac{A}{X^0} > 2 \frac{k'}{k}$ , bzw.  $X^0 < \frac{KA}{2} \rightarrow \text{instabil!}$

Zustand:  $X_1^0 \rightarrow \text{instabil}$ ,  $X_2^0 \rightarrow \text{stabil}$

