

Biologische Thermodynamik (I)

Wintersemester 2009/10

Vorlesungen: Marvin Schuly

Übungen: Katarzyna Tyc & Susanne Gerber

Literatur:

G. Kluge & Neugebauer: Grundlagen der Thermodynamik, Spektrum Akadem. Verlag, 1994

R. Heinrich & S. Schuster, The Regulation of Cellular Systems, Chapman & Hall, New York, 1996

G. Nicolis & I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium, Systems; John Wiley & Sons, New York, 1977

1. Einführung

Thermodynamik ist eine Theorie, in der, wie der Name sagt, die Begriffe „Temperatur“ und „Wärme“ und „Bewegung“ eine zentrale Rolle spielen.

Grundgrößen der Mechanik: Länge, Zeit, Masse

Elektrodynamik: zusätzliche Ladung, gemessen in C (Coulomb, As)

Früher: (noch im 19. Jahrhundert) wurde die **Wärme als ein besonderer Stoff**, als eine Flüssigkeit, angesehen. Wärmeübergang von einem Körper zum anderen wurde betrachtet als ein Transport dieses Wärmestoffes.

Diese Betrachtungsweise ist längst überholt. Dennoch wurden verschiedene, immer noch gültige, Grundgesetze der Thermodynamik auf der Grundlage dieser „*Wärme-Flüssigkeits-Hypothese*“ abgeleitet. Grundlagen des II. Hauptsatzes durch Carnot (1824).

Heute: Kinetische Interpretation der Wärme

Thermische Phänomene werden zurückgeführt auf die ungeordnete Bewegung von Atomen und Molekülen.

Prinzipiell ist also Thermodynamik als ein spezieller Zweig der Mechanik anzusehen, und zwar der Mechanik von Systemen, die aus einer außerordentlich großen Zahl von Teilchen bestehen.

In dieser Vorlesung: Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsthermodynamik (Teil I),
später: Statistische Thermodynamik

Zahl der Teilchen: 1 Mol: $N=6,022 \times 10^{23}$ Teilchen (Avagadrosche Zahl, Loschmidt'sche Zahl)

In der Mechanik wird ein System vollständig charakterisiert, durch Angabe der Positionen und Geschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt, sowie der Kräfte, die zwischen den Teilchen wirken.

3 Raumkoordinaten, 3 Geschwindigkeitskoordinaten $\Rightarrow 6 N$ Variable

Demnach wird 1 Mol wird charakterisiert durch $6 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \approx 3,6 \cdot 10^{24}$ Variable

Vollständige Lösung der Bewegungsgleichungen

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{K}_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

selbstverständlich unmöglich. Es können nur noch **Wahrscheinlichkeitsaussagen** über den Zustand eines Systems getroffen werden \Rightarrow **statistische** Mechanik.

Obwohl die Thermodynamik heute eine statistische Begründung besitzt, ist das ursprüngliche Herangehen von dem der Mechanik zunächst völlig verschieden. In der Thermodynamik wird der Zustand eines Systems durch sehr wenige Zustandsvariablen beschrieben, Größen, die unseren Sinneswahrnehmungen, oder präziser, unseren makroskopischen Meßgeräten angepaßt sind. Was kann gemessen werden?

z. B. Temperatur, Volumen, Druck (bei einem Gas oder einer Flüssigkeit, das aus nur einer Substanz besteht),

im anisotropen Festkörper (Kristall) z.B. zusätzlich: Druck in verschiedenen Richtungen,

in einer Flüssigkeit oder in einem Gas, das aus verschiedenen Stoffen besteht: zusätzlich

Konzentrationen der einzelnen Komponenten.

Typische Teilchenzahlen von Systemen, mit denen man sich in der Biophysik beschäftigt:

$$1m\ molar: \quad 6,022 \cdot 10^{20} \frac{\text{Teilchen}}{\text{Liter}}$$

Volumen einer Zelle:

$$V \cong 100(\mu m)^3$$

$$V = 100 \cdot 10^{-18} m^3 = 10^{-16} m^3 = 10^{-13} l$$

$$1m\ molar \cong 6,022 \cdot 10^{20} \cdot 10^{-13} \cong 6 \times 10^{+7} \text{ Teilchen} \rightarrow \text{z. B. ATP-Konzentration}$$

Hb-Konzentration in Erythrozyten: $7mM \approx 4 \cdot 10^8$ Proteinmoleküle

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Protonenkonzentration} \\ \text{Ca}^{2+} \text{ - Konzentration} \end{array} \right. \quad 0,1\mu M \cong 6 \cdot 10^3 \text{ Teilchen,}$$

Ca²⁺: spielt eine wichtige Rolle bei Signaltransduktion

mRNS-Moleküle einer Sorte pro Zelle $\cong 100$

Na/K-ATPasen pro Erythrozytenmembran $\cong 300$

DNS-Moleküle: 1

Die thermodynamischen Größen sind Mittelwerte.

Aus der Statistik weiß man, daß stets Fluktuationen um die Mittelwerte auftreten und daß näherungsweise die folgende Beziehung gilt:

$$\frac{\sigma}{\bar{N}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad ; \quad \sigma^2: \text{ mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert}$$

für Teilchenzahl in einem bestimmten Volumen. Ähnliche Gesetze gelten für andere physikalische Größen, z. B. Volumen, das von N Teilchen eingenommen wird:

$$\frac{\sigma_V}{\bar{V}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad N = 10^8 \quad ; \quad \frac{1}{\sqrt{N}} = 10^{-4} \ll 1, \text{ d.h. geringe relative Abweichungen}$$

Bei Größen wie der Protonen- oder Ca-Konzentration muss die Gültigkeit der thermodynamischen (d. h. makroskopischen) Beschreibungsweise schon kritischer gesehen werden..

$$\frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{6 \cdot 10^3}} \cong \frac{1}{77} = 0,013 > 1\%$$

Energie

Thermodynamik befaßt sich mit der Energie und ihrer Umwandlung von einer Erscheinungsform in die andere. Oder noch genauer: mit den Einschränkungen, denen diese Umwandlungen unterliegen.

Das System hat kann durch seine potentielle und kinetische Energie (s. Mechanik!) charakterisiert werden. Diese hängen von Ort und Geschwindigkeit des Gesamtsystems ab

und werden auch als **äußere Energie** des Systems bezeichnet. In der Thermodynamik interessiert aber besonders die **innere Energie**. Sie charakterisiert den inneren Zustand des Systems, die im „Innern der Materie“ gespeicherte Energie. Diese ist wiederum ein Mittelwert der Energien der mikroskopischen Teilchen aus denen unser System zusammengesetzt ist.

Beispiele:

Translationsenergie (Geschwindigkeit in drei Dimensionen von dem Gesamtmolekül)

Vibrationsenergie (Schwingungen der innerhalb der Moleküle Atomen),

Rotationsenergie (Drehung), **Bindungsenergie**, potentielle Energie von intermolekularen Wechselwirkungen, Elektronenenergie, Kernenergie

System und Umgebung

Anwendung der Thermodynamik und ihrer Hauptsätze auf einen Teilbereich des Universums verlangt die Definition eines **Systems** und seiner **Umgebung**. System kann jeder Körper, Materiemenge, Teilgebiet eines Raumes sein, den man gedanklich vom Rest trennt. Der „Rest“ ist die Umgebung. Die Beschaffenheit der Begrenzung zwischen System und Umgebung bestimmt die möglichen Arten der Wechselwirkungen (nämlich den Energieaustausch) zwischen System und Umgebung und ist daher in der Thermodynamik sehr wichtig (s.u.)

Zustandsgrößen

In der Thermodynamik interessiert man sich vorrangig für die **makroskopischen Eigenschaften**, weniger für die **mikroskopischen**. Die detaillierte molekulare Struktur des Systems bleibt unberücksichtigt. Als thermodynamische Koordinaten kommen nur „grobe“ Eigenschaften in Betracht, wie Temperatur und Druck, die in der Regel Mittelwerte darstellen und unseren Sinnesempfindungen und Meßgeräten zugänglich sind.

Eine Größe, die ausschließlich durch den Zustand eines Systems bestimmt wird, nennen wir **Zustandsgröße**. Beispiele sind: die innere Energie (U), die Masse (m), die Mol-Mengen jedes chemischen Stoffes (n), sein Volumen (V), der Druck (p) und die absolute Temperatur (T).

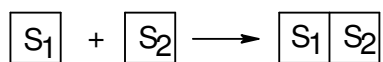
Anhand der Zustandsfunktionen kann ein homogenes System beschrieben werden.

Der **Zustand eines Systems** ist die Gesamtheit aller Zustandsgrößen, die ein System besitzt.

Nicht alle in der Thermodynamik betrachteten Größen sind Zustandsgrößen. Beispiele für Nicht-Zustandsgrößen sind die Arbeit, die Wärme (dazu später)

Man unterscheidet **extensive** und **intensive** Zustandsfunktionen. Extensive Zustandsfunktionen sind abhängig von der Größe, der Extension des Systems. Intensive Zustandsfunktionen sind das nicht. Verdoppeln wir z.B. ein System, dann verdoppelt sich auch das Volumen, die Masse, die innere Energie. Die sind extensive Zustandsfunktionen. Die intensiven Zustandsfunktionen wie Temperatur und Druck verdoppeln sich nicht, sondern bleiben gleich.

Extensive Größen (Quantitätsgrößen) sind der Masse des Systems, dem sie zugeordnet sind, proportional. Verdoppelung des Systems \rightarrow Verdoppelung der Zustandsvariablen.



Beispiele: Masse, Volumen, Energie, Entropie, usw.

Extensive Größen bleiben in Systemen ohne Produktion / Abbau erhalten, können aber ineinander umgewandelt werden

Intensive Größen (Qualitätsgrößen) sind unabhängig von der Masse des Systems, dem sie zugeordnet sind.

Beispiele: Temperatur (T), Druck (p), Dichte (ρ)

Jeder Quotient zweier extensiver Größen ist eine intensive Größe, z. B.

$$\text{Dichte: } \rho = \frac{M}{V}$$

Außerdem können intensive Größen über Kontaktgleichgewichte beschrieben werden.

Zur Beschreibung von Nichtgleichgewichtsprozessen sind sie für Diskretisierungen besser geeignet.

Intensive Größen können in unterschiedlicher Weise definiert werden. A sei irgendeine extensive Größe

$$\tilde{a} = \frac{A}{V} \quad (\text{Dichte})$$

$$\hat{a} = \frac{A}{M} \quad (\text{Spezifische Größe})$$

$$a = \frac{A}{n} \quad (\text{Molare Größe})$$

Meistens werden extensive Größen durch große und intensive Größen durch kleine Buchstaben bezeichnet (Ausnahme: T , Temperatur, intensiv; n , Molzahl, extensiv).

Gleichgewichtszustände

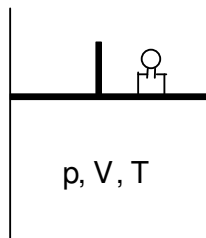
Erfahrungssatz: Jedes von der Umgebung isolierte makroskopische System geht nach hinreichend langer Zeit in einen Zustand über, den es spontan nicht wieder verläßt.

Auch ein System, das mit seiner Umgebung Stoff oder Energie austauscht kann einen statischen Endzustand erreichen. In der Regel ist das kein Gleichgewichtszustand, sondern z.B. ein **Fließgleichgewicht**.

Gleichgewichtszustände sind gegenüber Nichtgleichgewichtszuständen dadurch ausgezeichnet, daß sie durch eine kleinere Zahl von Zustandsvariablen beschrieben werden können. (Turbulenz; räumliche Inhomogenität).

Beispiel

Wir betrachten zunächst ein ideales Gas, das in einem Behälter eingeschlossen ist.



Meßgrößen sind

Druck p , Temperatur T

Volumen V , Molzahl n : hier konstant

Die Erfahrung zeigt, daß diese Größen nicht völlig unabhängig voneinander sind:

$$*) \quad pV = nRT \quad ; \quad n: \text{Molzahl} \quad n = \frac{M}{M_{\text{Mol}}} \quad \leftarrow \text{Masse} \quad \leftarrow \text{Molmasse}$$

$$[pV] = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} \text{Volumen} = \text{Kraft} \times \text{Weg} = \text{Energie}$$

$$R: \text{ universelle Gaskonstante} \quad R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{Ws}$$

$$R = 1,986 \text{ kcal} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

*) Ist eine **Zustandsgleichung**. Die in ihr auftretenden Größen beziehen sich auf ein Gleichgewicht.

Alte Maßeinheit für Energie: Eine Kalorie ist diejenige Wärmemenge, die man 1g Wasser zuführen muß, um es bei Atmosphärendruck von 14,5°C auf 15,5°C zu erwärmen $1 \text{ kcal} = 4,1868 \text{ kJ}$.

Es gibt einen *kleinstmöglichen Satz von Zustandsvariablen*, die anderen Größen können als Funktionen dieser Zustandsvariablen beschrieben werden.

Ideales Gas: $p, V \Rightarrow T$, $p, T \Rightarrow V$, $V, T \Rightarrow p$

Man unterscheidet deshalb zwischen abhängigen und unabhängigen Zustandsgrößen. Welche Größen als abhängige und welche als unabhängige Zustandsgrößen behandelt werden, ist relativ willkürlich.

Zustandsvariable = unabhängige Zustandsgröße

Zahl f der unabhängigen Zustandsvariablen ist aber konstant, beim idealen Gas: $f = 2$, f :

Anzahl der **thermodynamischen Freiheitsgrade**

Zustandsänderungen: Betrachtet man ein System zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t_1 und t_2 mit $t_2 > t_1$ und stellt man bei t_2 einen anderen Zustand fest als bei t_1 , hat eine Zustandsänderung stattgefunden. Diese Zustandsänderungen sind Prozesse.

Zustandsänderungen können:

von selbst ablaufen, z. B. Temperatenausgleich oder können

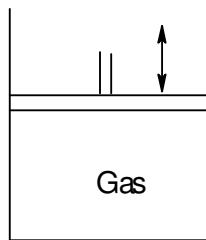
von außen erzwungen werden (Wärmezufuhr, Volumenänderung, Arbeitsleistung an dem System u. s. w.).

Besonders wichtig: Unterscheidung von **reversiblen und irreversiblen** Zustandsänderungen.

Kann der Ausgangszustand des Systems nicht ohne bleibende Änderung in der Umgebung wiederhergestellt werden, heißt der Prozeß irreversibel.

Im Prinzip sind alle natürlichen Prozesse irreversibel (Stein, der nach unten fällt, usw.).

Reversible Zustandsänderung: Grenzfall; äußerst langsame, eigentlich unendlich langsame Zustandsänderungen, bei denen stets Zeit genug ist, daß sich das System in Gleichgewichtszuständen befindet.



langsameres Herabdrücken des Stempels,
keine Strömungen, keine Turbulenzen

Quasi-statische Prozesse

Infinitesimale Änderung der äußeren
Bedingungen

Gleichgewichtsthermodynamik ist eine Theorie quasi-statischer Prozesse

Wie langsam der Prozeß sein muß hängt von der Relaxationszeit τ ab, die das System benötigt, um nach einer Störung wieder das Gleichgewicht zu erreichen. Alle Veränderungen müssen langsam im Vergleich zu τ sein.

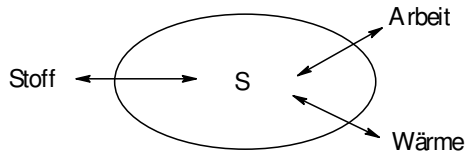
Beispiel: Wenn das Gas in einem Kolben beim Zusammendrücken auf das halbe Volumen nach $\tau = 10^{-3}$ s das Gleichgewicht erreicht, dann ist dieser Prozeß bei Durchführung in 0,1 s in guter Näherung ein quasi-statischer Prozeß.

Klassifizierung von Prozessen:

isotherm: $T = \text{konst.}$, isobar: $p = \text{konst.}$, isochor: $V = \text{konst.}$

+ weitere Möglichkeiten, die wir später kennenlernen.

Wechselwirkung eines thermodynamischen Systems mit seiner Umgebung

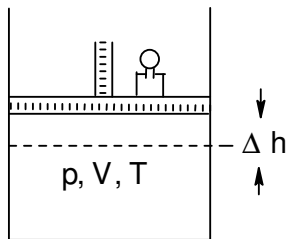


Je nachdem, welche Wechselwirkungen existieren, ergibt sich folgende Klassifikation:

Art der Wechselwirkung	Bezeichnung
Energie- und Stoffaustausch	offenes System
Energie- aber kein Stoffaustausch	geschlossenes System
kein Wärmeaustausch	adiabatisch isoliertes System
kein Energie- und kein Stoffaustausch	abgeschlossenes System

Arbeit

Arbeitsleistung (spezieller Fall des Energieaustausches)



$$\Delta A = -K \cdot \Delta h = -(p + \Delta p)F \cdot \Delta h$$

Reversibler Prozess: infinitesimal kleine Änderungen:

$$dA = -p \underbrace{F \cdot dh}_{dV} = -pdV$$

$dV < 0 \Rightarrow dA > 0$ „An dem System wird Arbeit geleistet.“

$dV > 0 \Rightarrow dA < 0$ „Das System leistet Arbeit.“ (hier Kompressionsarbeit)

Arbeitsleistung bei quasi-statischen Veränderungen zwischen Volumina V_1 und V_2

$$\Delta A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad ; \text{ hier ist } p \text{ eine Funktion von } V.$$

Unter Verwendung der Zustandsgleichung: $pV = nRT$

$$\Delta A = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

Bei isothermen Zustandsänderungen: $T = \text{konst.}$

$$\begin{aligned} \Delta A &= -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} \\ &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$V_2 < V_1 \Rightarrow \Delta A > 0$ Kompressionsarbeit. Wegen $T = \text{konst.}$ gilt

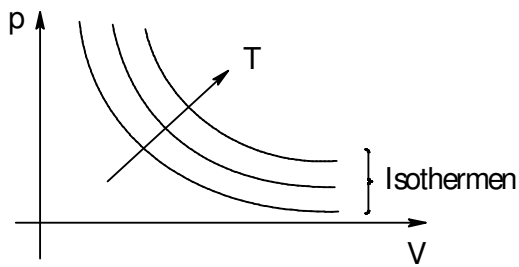
$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad ; \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta A = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad ; \quad p_2 > p_1 \Rightarrow \Delta A > 0$$

Zustandsdiagramm: Graphische Darstellung einer Zustandsgleichung

Ideales Gas: Es reicht ein 2-dimensionales Koordinatensystem, da nur $f = 2$ Freiheitsgrade

(p, V) Diagramm



(termo6)

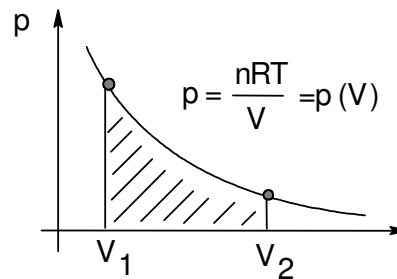
$$pV = nRT \quad ; \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$T = konst.$, Hyperbeln

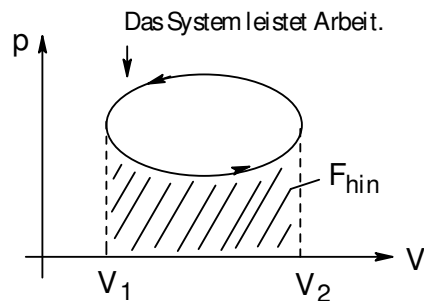
Arbeitsleistung ΔA (oben berechnet für ein ideales Gas) hat im (p, V) -Zustandsdiagrammen eine einfache geometrische Interpretation.

$$\Delta A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

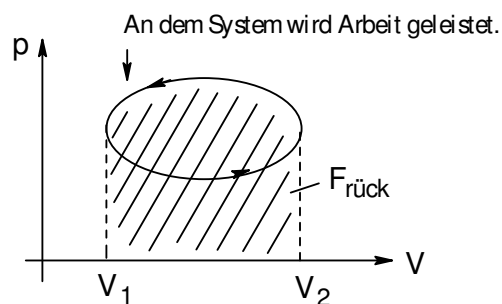
$|\Delta A| =$ Fläche unter der Kurve



Kreisprozeß:

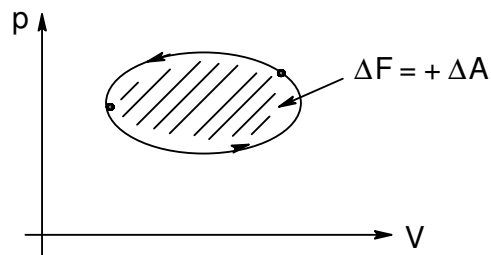


$$\begin{aligned} \Delta A &= - \oint p dV \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV - \int_{V_2}^{V_1} p dV \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV + \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= -F_{hin} + F_{rück} \end{aligned}$$

Expansion bei niedrigem Druck;
 Kompression bei hohem Druck.
 (Vorzeichen der Arbeitsleistung hängt davon
 ab, in welcher Richtung der Kreisprozeß
 durchlaufen wird.)



Nach Abschluß des Kreisprozesses:

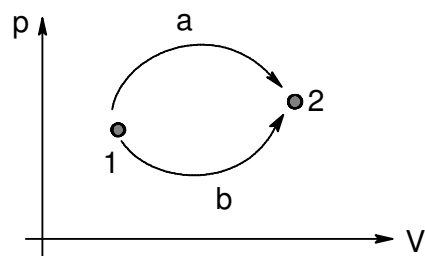
p, V, T : gehen wieder zu den ursprünglichen Werten zurück, $\Delta p, \Delta V = 0$; $\Delta T = 0$

A : hat nach Abschluß des Prozesses einen anderen Wert (in der Regel), $\Delta A \neq 0$

p und V sind Zustandsgrößen, während A keine Zustandsgröße ist.

Genauere Definition von Zustandsgrößen:

Sind Größen, die entweder selbst Zustandsvariable sind oder eindeutig von den unabhängigen Zustandsvariablen abhängen. Sind unabhängig vom Weg, auf dem ein bestimmter Zustand erreicht wird.



$$\text{Zustand 1: } p_1, V_1 \Rightarrow T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR}$$

$$\text{Zustand 2: } p_2, V_2 \Rightarrow T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR}$$

Das heißt, neben p und V ist auch T eine Zustandsvariable.

A ist deshalb keine Zustandsvariable, weil ΔA abhängig davon ist, ob man Zustand 2 auf dem Weg a oder Weg b erreicht.

Für Zustandsgrößen Z gilt demnach:

$$(a) \int_1^2 dZ = (b) \int_1^2 dZ = -(b) \int_2^1 dZ \quad , \quad (a) \int_1^2 dZ + (b) \int_2^1 dZ = 0 \Rightarrow \oint dZ = 0$$

$\oint dZ = 0$ ist nur dann für beliebige geschlossene Integrationswege erfüllt, wenn dZ ein **vollständiges Differential** darstellt. Beweis:

x und y seien zwei unabhängige Zustandsvariable, dann gilt allgemein für die Variation irgendeiner anderen abhängigen Größe (Zustandsgröße oder nicht):

$$dZ = f(x, y)dx + g(x, y)dy$$

Integration: $\oint dZ = \oint [f(x, y)dx + g(x, y)dy]$

Stokes'scher Satz:

$$\oint dZ = \iint \left(\frac{\partial g}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial y} \right) dx dy = 0$$

Diese Bedingung ist nur dann immer erfüllt, wenn gilt $\frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y}$, woraus folgt: $g = \frac{\partial Z}{\partial y}$ und

$$f = \frac{\partial Z}{\partial x} \quad , \quad \text{wegen:} \quad \frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}$$

folgt $\oint dZ = 0$ *) integrale Bedingung für Zustandsvariable

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial x} dx + \frac{\partial Z}{\partial y} dy \quad : \quad \text{differenzielle Bedingung}$$

2. Hauptsätze der Thermodynamik

Bekannt sind vor allem der I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik. Man spricht auch vom 0. Hauptsatz und es gibt zusätzlich den III. Hauptsatz.

0. HS: Einführung der Temperatur als Zustandsgröße
- I. HS: Energieerhaltungssatz
- II. HS: Einführung der Entropie als Zustandsgröße
(Aussagen über die Richtung von Prozeßabläufen)
- III. HS: Nernst'scher Wärmesatz (Hauptkonsequenz: Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes der Temperatur)

2.1. 0. Hauptsatz

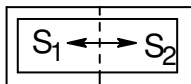
Es gibt eine Zustandsgröße, die **Temperatur**. Ihre Gleichheit ist Bedingung des thermischen Gleichgewichtes zweier Systeme, S_1 und S_2 , oder zweier Teile desselben Systems, S .

Zum 1. Mal so formuliert von Fowler (1931) bei Bemühungen, der Thermodynamik einen axiomatischen Aufbau zu geben.



Vor dem Kontakt: S_1 sei wärmer als S_2

$$T(S_1) > T(S_2)$$



nach dem Kontakt drei Möglichkeiten denkbar.

- a) $T(S_1) > T(S_2)$
- b) $T(S_1) = T(S_2)$
- c) $T(S_1) < T(S_2)$ ← nie beobachtet.

Ob a) oder b) realisiert, hängt von der Art der Kontaktfläche ab;

a) adiabatisch isolierende Wände

b) thermisch leitende Wände

Fall a) kann nicht beliebig lange aufrecht erhalten werden.

2.2. I. Hauptsatz

Energieerhaltungssatz; Robert Mayer, H. Helmholtz (aber eigentlich bereits von W. Leibnitz)

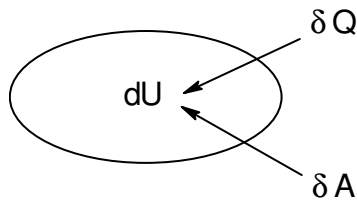
Wir betrachten ein geschlossenes System (kein Stoffaustausch, aber Energieaustausch)

Neben mechanischer Arbeitsleistung wird Wärme als Energieform betrachtet.

I. Hauptsatz:

Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive Zustandsgröße U , die sogenannte innere Energie. Sie wächst durch Zufuhr von Wärme δQ und von Arbeit δA . Für abgeschlossene Systeme ist die innere Energie eine Erhaltungsgröße ($U = \text{konst.}$).

$$dU = \delta Q + \delta A$$



δ : wenn Variation einer Größe, die keine Zustandsgröße, oder wenn wir noch nicht wissen, ob Zustandsgröße.

Für abgeschlossene Systeme gilt $\delta A = \delta Q = 0$ und damit

$dU = 0$; $U = \text{konst.}$ Energieerhaltungssatz für die innere Energie.

δA : Arbeitsdifferential

$\delta A = -pdV$ für Kompressionsarbeit (Spezialfall).

Andere Möglichkeiten für die thermodynamische Arbeit:

$\delta A = \sigma dF$; Oberflächenvergrößerung oder -verkleinerung σ : Oberflächenspannung

dF : Flächenänderung

$$\delta A = \psi \cdot de$$

Änderung der Ladung in einem elektrischen Feld

ψ Potential (s. Elektrolyte), e : Ladung (s. Membranpotential)

Integrale Formulierung des I. Hauptsatzes

Die innere Energie ist eine Zustandsgröße; Also gilt bei Kreisprozeß:

$$\oint dU = 0 \Rightarrow \oint \delta A + \oint \delta Q = 0$$

Zwei Fälle

1. wenn kein Wärmeaustausch stattfindet: $\oint \delta Q = 0 \Rightarrow \oint \delta A = 0$, keine Arbeit geleistet

2. mit Wärmeaustausch: $\oint \delta A < 0 \Rightarrow \oint \delta Q > 0$

Wenn Arbeit abgegeben werden soll; muß Wärme zugeführt werden.

Äquivalente Formulierung des I. Hauptsatzes: „**Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile**“

Es ist unmöglich, ein perpetuum mobile 1. Art, d. h. eine periodisch arbeitende Maschine zu bauen, die Arbeit abgibt, ohne Energie in irgendeiner anderen Form aufzunehmen.

Diese Aussage ist äquivalent zur Aussage, daß U eine Zustandsgröße ist.

Einige Folgerungen aus dem I. Hauptsatz

(für Systeme, die im (p, V, T) -Zustandsdiagramm beschrieben werden können; hier waren 2 Zustandsvariablen unabhängig.) U Zustandsgröße:

$$U = U(p, V), \text{ oder } U = U(p, T) ; U = U(V, T)$$

Weil unterschiedliche funktionelle Abhängigkeiten möglich sind, ist es wichtig, klarzustellen, welche Größe konstant bleibt, wenn eine andere variiert wird.

z. B. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ bedeutet: es wird die Funktion $U = U(T, V)$ differenziert
 und nicht etwa $U = U(T, p)$.

Welche Größen man als unabhängige Variable ansieht, ist z.B. wichtig bei Berechnung der Wärmekapazität.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{\delta Q}{dT}$$

Wärme, die bei Temperaturerhöhung von dem Körper absorbiert wird.

$$dU = \delta Q - pdV \quad \text{- I. Hauptsatz als Ausgangspunkt}$$

$$\delta Q = dU + pdV$$

1) V, T als unabhängige Zustandsvariable

$$U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = \delta Q}$$

2) p, T als unabhängige Zustandsvariable

$$U = U(T, p) ; \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp \quad , \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \right] = \delta Q$$

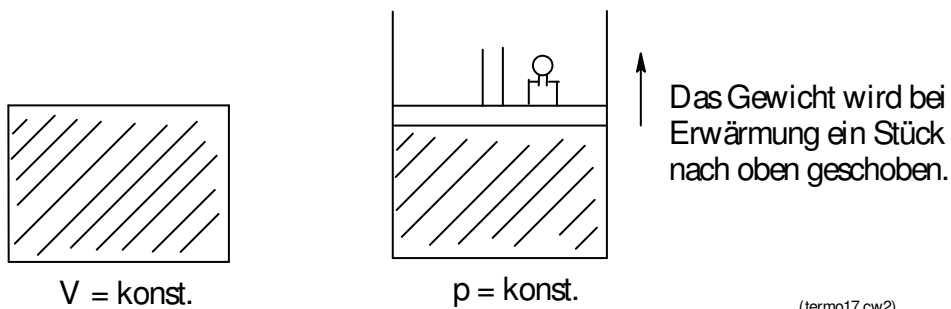
$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp = \delta Q$$

C ist offenbar davon abhängig davon, wie der Prozeß der Temperaturerhöhung abläuft, z. B. ob bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck.

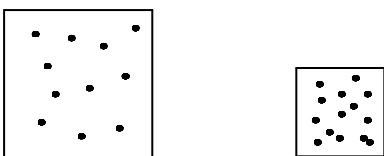
aus 1) $dV = 0$; $V = konst.$, $\left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{V=konst.} = C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

aus 2) $dp = 0$; $p = konst.$, $\left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{p=konst.} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_p$

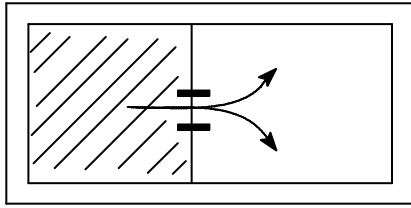
In der Regel ist $C_p \neq C_V$. Unterschied in der Wärmekapazitäten resultiert aus der Tatsache, daß bei $p = konst.$ und variablem Volumen Arbeit geleistet wird.



Für ein ideales Gas gilt $U = U(T)$, Theoretisches Argument: U nicht vom Volumen und nicht vom Druck abhängig da keine Wechselwirkung der Teilchen.



Experiment: Gay-Lussac'scher Überströmversuch (irreversible Gasexpansion).



isoliertes System:

$$\delta A = 0 \quad , \quad \delta Q = 0$$

$$dU = 0 \quad , \quad U = \text{konst.}$$

$$U_1 = U(V_1, T_1)$$

$$U_2 = U(V_2, T_2) = U_1$$

1: vor der Expansion, 2: nach der Expansion

$$U(V_1, T_1) = U(V_2, T_2)$$

Experimenteller Fakt: Keine (oder nahezu keine) Temperaturveränderung: $T_1 = T_2 = T$.

$$U(V_1, T) = U(V_2, T) \quad ; \quad V_1 \neq V_2$$

Schlußfolgerung: entweder $V_1 = V_2$, was in der vorgegebenen Situation nicht gilt, oder U unabhängig von V ; Gutes experimentelles Beispiel für ein annähernd ideales Gas: Helium bei Zimmertemperatur.

Also: $U = U(T)$

Daraus folgt (nur für ideales Gas): $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V \quad , \quad C_p = C_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Unter Verwendung der Zustandsgleichung: $V = \frac{nRT}{p} \quad ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$

$$C_p = C_V + p \frac{nR}{p} \quad , \quad C_p - C_V = nR$$

$$\frac{C_p}{n} - \frac{C_V}{n} = R \quad , \quad \underbrace{\frac{C_p}{n}}_{/} , \underbrace{\frac{C_V}{n}}_{/}$$

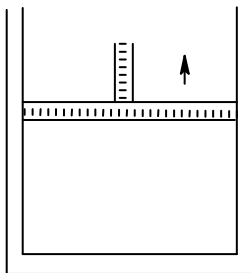
Molwärme (Wärmekapazität/Mol)

$c_p - c_V = R > 0$, wichtige Formel der Thermodynamik.

Aus der kinetischen Gastheorie folgt für ein einatomiges Gas: $c_V = \frac{2}{3}R \Rightarrow c_p = \frac{5}{2}R$

Adiabatische Zustandsänderungen

Treten auf, wenn das System thermisch isoliert ist. (Kein Austausch von Stoff oder Wärme, nur von Arbeit)



$$\delta Q = 0$$

z. B. Gas Expansion, $\delta A < 0$

(System leistet Arbeit)

$$\Rightarrow \delta U < 0$$

$$U = U(T)$$

ideales Gas: \Rightarrow Temperaturerniedrigung

$$dU = \delta Q + \delta A \quad , \quad dU + pdV = 0$$

Ideales Gas: wegen $\frac{dU}{dT} = C_V$ folgt

$$C_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR dV}{C_V V} = 0$$

$$\ln T + \frac{R}{c_V} \ln V = \text{konst.}$$

das bedeutet: $TV^{R/c_V} = \text{konst.}$

verwendet man: $\frac{R}{c_V} = \frac{c_p - c_V}{c_V} = \frac{c_p}{\underbrace{c_V}_{\kappa}} - 1$, mit $\kappa > 1$,

gilt: $T = \frac{\text{konst.}}{V^{\kappa-1}}$ (adiabatische Zustandsgleichung)

Andere Formen :

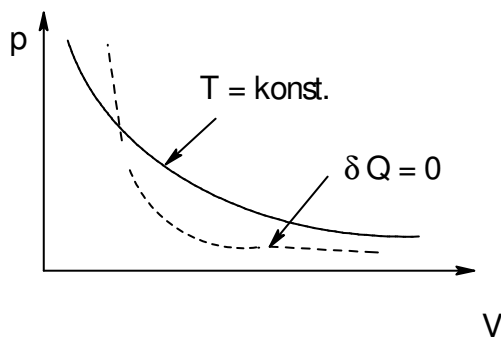
$$\frac{TV^\kappa}{V} = \text{konst.}$$

$$nRT = pV$$

$$\frac{pV^\kappa}{nR} = \text{konst.}$$

$$\frac{T}{V} = \frac{p}{nR}$$

$$pV^\kappa = \text{konst.}$$



(termo19.cw2)

$$p = \frac{\text{konst.}}{V} \quad \text{isotherm}$$

$$p = \frac{\text{konst.}}{V^\kappa} \quad \text{adiabatisch}$$

Adiabaten sind im p - V -Diagramm steiler als Isothermen

2.3. II. Hauptsatz

I. Hauptsatz: Energieerhaltungssatz; es gibt keine Maschine, die Energie produziert.

Aber: keine Limitationen, wie eine Energieform in die andere überführt werden kann.

Erfahrung:

(Mech.) Arbeit	→ Wärme:	stets vollständig möglich
Wärme	→ Arbeit:	nicht unbegrenzt möglich

Stein, der nach unten fällt: Umwandlung mechanischer Arbeit in Wärme

Umgekehrter Prozeß spontan nicht möglich.

Natürlich kann Wärme in Arbeit umgewandelt werden, aber es gibt Limitationen.

Erfahrungssätze:

Postulat von Lord Kelvin:

Eine Zustandsänderung, deren einziges Endergebnis darin besteht, Wärme aus einem einzigen Reservoir zu extrahieren und diese in Arbeit umzuwandeln, ist unmöglich.

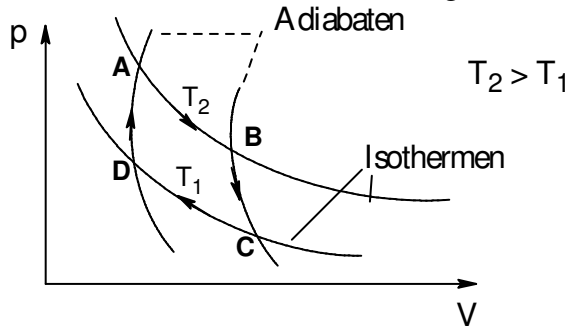
Äquivalent dazu ist das Postulat von Clausius:

Eine Zustandsänderung, deren einziges Endergebnis darin besteht, Wärme von einem Körper der Temperatur T_1 zu einem anderen Körper T_2 mit $T_2 > T_1$ zu transportieren, ist unmöglich.

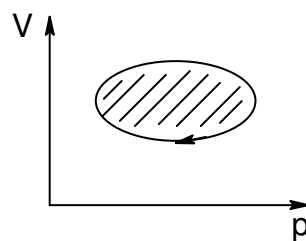
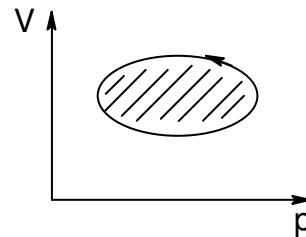
2.3.1. Der Carnot'sche Kreisprozeß und Entropie als neue Zustandsgröße

Wir betrachten den folgenden Kreisprozeß, durchgeführt mit einem idealen Gas.

Quasi-statisch, d. h. unendlich langsam.



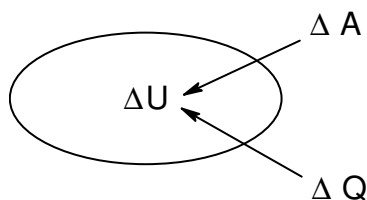
(termo21.cw2)



(termo22.cw2)

Isothermen (1 Mol): $pV = RT_2$, $pV = RT_1$

Adiabaten: $pV^\kappa = konst.$



nach Ablauf des Kreisprozesses hat das System Arbeit geleistet und es wurde Wärme zugeführt

da U eine Zustandsgröße: $\Delta U = \Delta A + \Delta Q = 0$, $\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta A < 0$, $\Delta Q > 0$

Q ist keine Zustandsgröße, aber wir werden im folgenden sehen, dass man eine neue Zustandsgröße (Entropie) einführen kann, die direkt von Q abhängt.

$$\Delta A + \Delta Q_2 + \Delta Q_1 = 0 \quad *)$$

ΔA : die **am** System geleistete Arbeit, $-\Delta A$: die vom System geleistete Arbeit (hier positiv)

$\Delta Q_2, \Delta Q_1$: die von dem System (bei isothermen Abschnitten) aufgenommene Wärme.

Isotherme Zustandsänderungen laufen bei idealen Gasen ohne Änderung der inneren Energie ab. Daher

$$\int_A^B dU = 0 = \int_A^B \delta Q - \int_A^B p dV = \Delta Q_2 + A_{AB}, \quad \Delta Q_2 = -A_{AB}$$

Analog: $\Delta Q_1 = -A_{CD}$

Berechnung von ΔQ_1 und ΔQ_2 über Berechnung der einzelnen Arbeitsanteile möglich

Abschnitt A \rightarrow B, isotherme Expansion

$$A_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} p dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT_2}{V} dV = -RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad V_B > V_A, \quad A_{AB} < 0: \text{ das System leistet}$$

Arbeit, $\Delta Q_1 > 0$, es wird Wärme aufgenommen.

Abschnitt C \rightarrow D, isotherme Kompression ist analog zur isothermen Expansion:

$$A_{CD} = - \int_{V_C}^{V_D} p dV = - \int_{V_C}^{V_D} \frac{RT_1}{V} dV = -RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}, \quad V_D < V_C, \quad A_{CD} > 0, \quad \Delta Q_1 < 0$$

Es wird Wärme abgegeben.

Bei reversibler Prozeßführung: läßt sich das Verhältnis $\Delta Q_1/\Delta Q_2$ durch das Verhältnis der Temperaturen T_1 und T_2 ausdrücken. Beweis:

Wir hatten abgeleitet: $\Delta Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$, $\Delta Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$

Punkte A und D sowie B und C liegen auf adiabatischer Kurve $TV^{\kappa-1} = konst$

$$T_1 V_D^{\kappa-1} = T_2 V_A^{\kappa-1}$$

$$T_1 V_C^{\kappa-1} = T_2 V_B^{\kappa-1}$$

Division

$$\frac{V_D^{\kappa-1}}{V_C^{\kappa-1}} = \frac{V_A^{\kappa-1}}{V_B^{\kappa-1}} \quad \text{oder} \quad \frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta Q_2 &= RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \\ \Delta Q_1 &= RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} = -RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \end{aligned} \right\} \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

infinitesimale Änderungen:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

Ein beliebiger Kreisprozeß läßt sich stets auffassen als zusammengesetzt aus Isothermen und Adiabaten, deshalb allgemein:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{für einen beliebigen Kreisprozeß.}$$

Wir haben eine neue Zustandsgröße gefunden. Hier abgeleitet aus Zustandsgleichung des idealen Gases.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{Wärme } Q \text{ keine Zustandsgröße, aber } S: \text{ **Entropie**}$$

Diese Beziehung gilt für reversible Zustandsänderung (unendlich langsam).

$$\int_A^B dS = S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q_{rev}}{T} \right)$$

Wirkungsgrad eines Carnot-Prozesses:

$$\eta = \frac{\overbrace{\Delta Q_2 + \Delta Q_1}^{=-\Delta A}}{\Delta Q_2}, \quad \text{geleistete Arbeit im Verhältnis zu aufgewendeten Wärmemenge}$$

$$\eta = 1 + \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}, \quad \text{wegen } T_2 > T_1, \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

obige Formel gilt für reversible Zustandsänderungen. Wenn der Prozeß irreversibel ist oder irreversible Anteile enthält, gilt

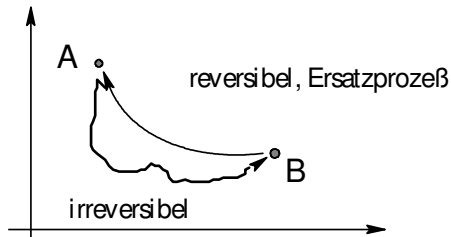
$$\eta = \frac{\Delta Q_2 + \Delta Q_1}{\Delta Q_2} < \frac{T_2 - T_1}{T_2}, \quad \text{also } \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} < -\frac{T_1}{T_2}, \quad \text{weil die gewonnene Arbeit geringer ist als}$$

$\Delta Q_2 + \Delta Q_1$ (z.B. wird mehr Wärme abgegeben, Reibungsverluste o.ä.)

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \leq 0$$

allgemeiner: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ bei irreversibler oder teilweise irreversiblen Prozessen.

Um die Entropieänderungen bei irreversiblen Prozessen zu berechnen, betrachtet man reversible Ersatzprozesse, die den gleichen Ausgangs- und Endzustand haben:



Wir betrachten obigen Prozess als Kreisprozess:

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

$$0 \geq \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} + \int_B^A dS = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} + S_A - S_B$$

$$\Rightarrow S_B - S_A \geq \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} .$$

Erfolgt der irreversible Prozess in einem abgeschlossenen System, gilt $\delta Q_{irr} = 0 \Rightarrow$

$$S_B - S_A = \Delta S \geq 0$$

In abgeschlossenen Systemen kann die Entropie nicht abfallen.

$$\delta S_{ges} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{irr} , \text{ mit } \delta S_{irr} > 0: \text{ Entropieproduktion}$$

Formulierung des 2. Hauptsatzes nach Sommerfeld:

"Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive Zustandsgröße S, die Entropie. Ihre Zunahme bei reversiblen Zustandsänderungen berechnet man, indem man die zugeführte Wärmemenge durch die absolute Temperatur dividiert. Bei allen irreversiblen Zustandsänderungen wird im Inneren des Systems Entropie produziert."

Nachtrag: Arbeitsanteile bei adiabatischer Expansion und Kompression

B → C, adiabatische Expansion.

Hier gilt $pV^\kappa = \text{konst.} = k = p_B V_B^\kappa = p_C V_C^\kappa$

also:

$$\begin{aligned} A_{BC} &= - \int_{V_B}^{V_C} p dV = - \int_{V_B}^{V_C} \frac{k}{V^\kappa} dV = - \frac{k}{(1-\kappa)} \left(V_C^{(1-\kappa)} - V_B^{(1-\kappa)} \right) \\ &= - \frac{p_C V_C^\kappa V_C^{(1-\kappa)}}{1-\kappa} + \frac{p_B V_B^\kappa V_B^{(1-\kappa)}}{1-\kappa} = \frac{-1}{(1-\kappa)} (p_C V_C - p_B V_B) \\ &= \frac{-R}{(1-\kappa)} (T_1 - T_2) = +C_V (T_1 - T_2) \end{aligned}$$

da $T_1 < T_2$ ist $A_{BC} < 0$, das System leistet Arbeit

D → A, adiabatische Kompression, umgekehrt analog zu 2.Schritt:

$A_{DA} = -C_V (T_1 - T_2) = -A_{BC}$ ist also positiv, aufgenommene Arbeit

3. Direkte Folgerungen aus dem I. und II. Hauptsatz

3.1. Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung

$$\text{I. HS: } dU = \delta Q + \delta A$$

$$\text{II. HS: } dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{bei reversibler Prozeßführung})$$

Durch Elimination von δQ erhält man

$$dS = \frac{dU - \delta A}{T} = \frac{dU}{T} - \frac{\delta A}{T}$$

$$\text{z. B. } \delta A = -pdV$$

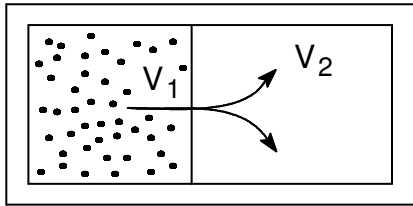
$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}} \quad \text{b.z.w.} \quad \boxed{TdS = dU + pdV}$$

Für die Arbeitsterme kann man allgemein schreiben $\delta A = \sum_i a_i dA_i$

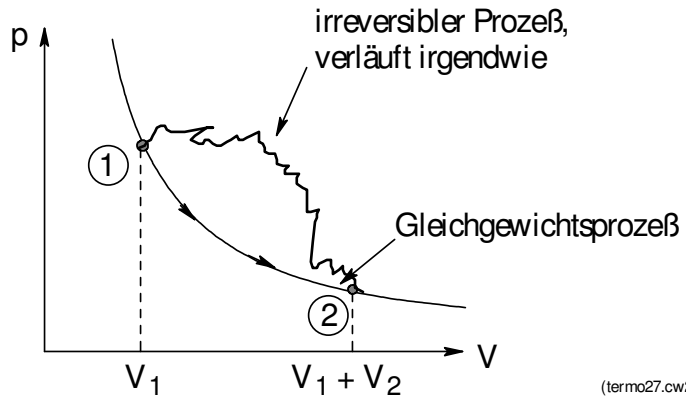
$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n a_i dA_i}$$

Die **Gibbs'sche Fundamentalgleichung** bildet die Grundlage der Gleichgewichtsthermodynamik

Entropieänderung bei irreversibler Expansion eines idealen Gases



(termo29.cw2)



(termo27.cw2)

Wir wissen $T = \text{konst.}$

Wir müssen, um ΔS zu berechnen, einen "reversiblen Ersatzprozeß" finden, der ebenfalls vom Zustand 1 in Zustand 2 führt.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \text{reversibler Ersatzprozeß: isotherme Expansion, Prozessführung gegen äußeren Druck, damit langsam}$$

nach I. Hauptsatz

$$dU = \delta Q_{rev} - pdV$$

$U = U(T)$; $dT = 0 \Rightarrow dU = 0$ innere Energie nur abhängig von Temperatur
keine Temp.änderung, keine Änderung von U

$$\Rightarrow \delta Q_{rev} = pdV$$

$$dS = \frac{pdV}{T} \quad ; \quad pV = nRT \quad ; \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$dS = nR \frac{dV}{V}$$

Integration:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} = nR \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) > 0$$

Konzept des reversiblen Ersatzprozesses ist sehr wichtig.

$\Delta S \approx n$: S ist eine extensive Zustandsgröße, weil proportional zur Größe des Systems

3.2. Thermische und kalorische Zustandsgleichung

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

dS ist nur dann ein vollständiges Differential (also eine Zustandsgröße), wenn gilt

$$S = S(U, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

Aus Vergleich folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

$$\begin{array}{ll} S = S(U, V) & p = p(T, U, V) \quad ; \quad U = U(T, V) \\ T = T(U, V) & p = p(T, V) \end{array}$$

oder

$$\boxed{U = U(T, V)}$$

$$\boxed{p = p(T, V)}$$

kalorische

Zustandsgleichung

thermische Zustandsgleichung

$$\text{z. B. } p = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{oder } p = \frac{nRT}{V-B} - \frac{A^2}{V^2}$$

Die kalorische und die thermische Zustandsgröße sind nicht völlig unabhängig voneinander, da sie aus ein- und derselben Funktion $S = S(U, V)$ resultieren.

Wechsel der Variablen, $U, V \rightarrow T, V$

$$TdS = dU + pdV \quad ; \quad U = U(T, V) \quad ; \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\boxed{TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV}$$

In dieser Schreibweise sind T und V die unabhängigen Variablen (und nicht U und V).

Es gilt demzufolge:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

durch Vergleich folgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]$$

Gemischte Ableitungen müssen gleich sein:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{p}{T^2}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p}$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$: kalorische Zustandsgleichung, Differentiation von $U = U(V, T)$

$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$: thermische Zustandsgleichung, Differentiation von $p = p(T, V)$

z. B. ist eine Konsequenz:

Ideales Gas: $p = \frac{nRT}{V}$: thermische Zustandsgleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{p}{T} - p = 0 \quad ; \quad \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0}$$

Das heißt, wenn die thermische Zustandsgröße für ideales Gas gültig, dann muß U , die innere Energie, unabhängig vom Volumen sein. (Hatten wir vorher nur aus Gay-Lussac-Experiment geschlossen).

3.3. Wärmekapazitäten und Enthalpie

Wir hatten bereits definiert:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{Wärmekapazität}$$

$$\frac{C}{n} = c = \frac{\delta Q/n}{dT} = \frac{\delta q}{dT} : \text{Molwärme}$$

Mit dem I. HS: $\delta Q = dU + pdV$

$$C = \frac{dU + pdV}{dT}$$

Mit kalorischer Zustandsgleichung: $U = U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\boxed{C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}} \quad \text{allgemein}$$

$$\text{isochorer Proze\ss } dV = 0 : C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{isobarer Proze\ss } dp = 0 : C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Da\ss C_V und C_p verschieden sein m\ussen, davon hatten wir uns bereits \u00fcberzeugt.

Asymmetrie in der Formulierung, die unsch\u00f6n und auch unpraktisch ist.

Zur Charakterisierung von Prozessen, die bei konstantem Druck ablaufen, ist es g\u00fcnstig, eine neue Zustandsgr\u00f6\u00dfe, die Enthalpie, einzuf\u00fchren.

$dU = \delta Q - pdV$, d.h. dU ist die bei **konstantem Volumen** zugef\u00fchrte W\u00e4rmemenge

Definition:

$$\boxed{H = U + pV}$$
$$\boxed{dH = dU + dpV + pdV = \delta Q + Vdp}$$

H : **Enthalpie**, dH ist die bei **konstantem Druck** zugef\u00fchrte W\u00e4rmemenge

$$\text{W\u00e4rmekapazit\u00e4t: } C = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right) = \left(\frac{dH - Vdp}{dT}\right)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$C = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right) \frac{dp}{dT}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

zum Vergleich:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$U = U(T, V)$ Energie
 $H = U + pV$ hat ebenfalls Maßeinheit einer Energie

} \Rightarrow thermodynamische Potentiale

Weitere thermodynamische Potentiale:

z.B. freie Energie und freie Enthalpie, lernen wir später kennen.

Berechnung der Entropie für ideales Gas

$$\delta Q = dU + pdV \quad , \quad \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{=0} dV + pdV$$

$$\delta Q = TdS = C_v dT + pdV$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

Integration für Übergang von Zustand 1 nach Zustand 2

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Entropie steigt bei Temperaturerhöhung und Volumenvergrößerung.

4. Van-der-Waalsches Gas

als Beispiel für eine empirische Zustandsgleichung

Frage: In welcher Richtung muß die Zustandsgleichung eines idealen Gases $pV = nRT$ abgeändert werden, damit auch reale Gase beschreibbar sind? (obwohl einige Gase, z.B. Helium, gut als ideale Gase beschrieben werden können)

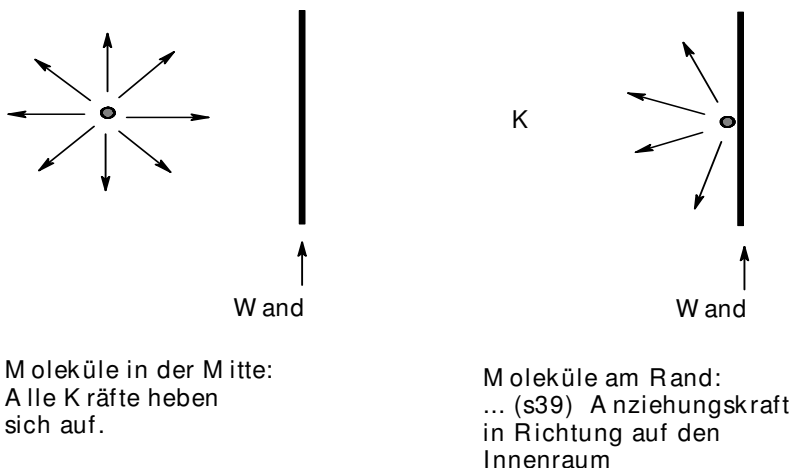
1) Offenbar berücksichtigt ideale Gasgleichung nicht, daß Atome ein Eigenvolumen besitzen:

$$V = \frac{nRT}{p} \quad ; \quad p \rightarrow \infty \quad ; \quad V \rightarrow 0$$

Korrektur:
$$V = \frac{nRT}{p} + B \quad ; \quad p \rightarrow \infty \quad ; \quad V \rightarrow B$$

B : gemeinsames Eigenvolumen aller Moleküle der Substanz:
$$p = \frac{nRT}{V - B}$$

2) Wechselwirkung (Anziehungskräfte) der Teilchen untereinander wurden nicht berücksichtigt. Wie könnten die sich bemerkbar machen?



termo28.cw2

Der vom Gas ausgeübte Druck sollte deshalb geringer sein.

→ Einführung einer Korrekturgröße, die proportional dem Quadrat der Teilchendichte ist.

$$p' \sim \frac{N}{V} \frac{N}{V} = \frac{A^2}{V^2}$$

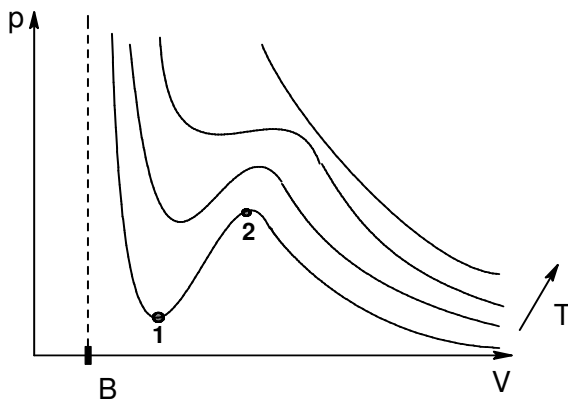
Van-der-Waals Gleichung:

$$p = \frac{nRT}{V - B} - \frac{A^2}{V^2}$$

Gleichung 3. Grades für V :

$$pV^3 - V^2(pB + nRT) + A^2V - A^2B = 0$$

p als Funktion von V zeigt die folgende Abhängigkeit ($T = \text{konst.}$, Isothermen):

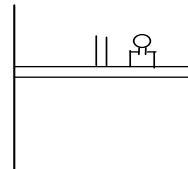


(termo30.cw2)

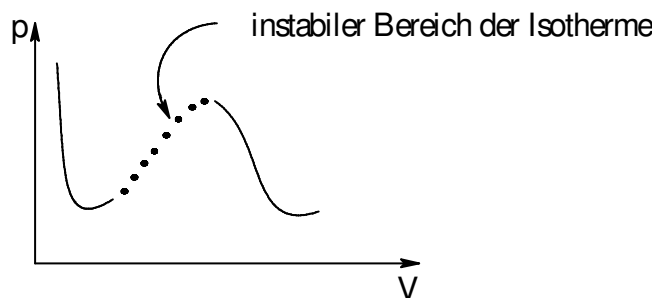
Im Gebiet der Isotherme zwischen den Punkten 1 und 2 gilt

$$\frac{dp}{dV} > 0$$

Bei Verkleinerung des Volumens würde der Druck sinken.

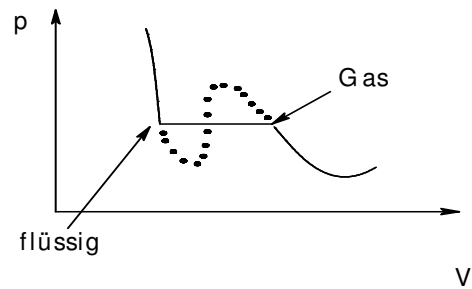
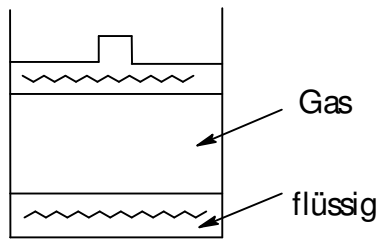


Fluktuation $dV < 0 \Rightarrow dp < 0$ des Gases. Außendruck würde überwiegen \Rightarrow weitere Verkleinerung des Volumens. Diese Situation ist instabil. Instabiler Bereich der Isotherme, physikalisch nicht realisierbar.

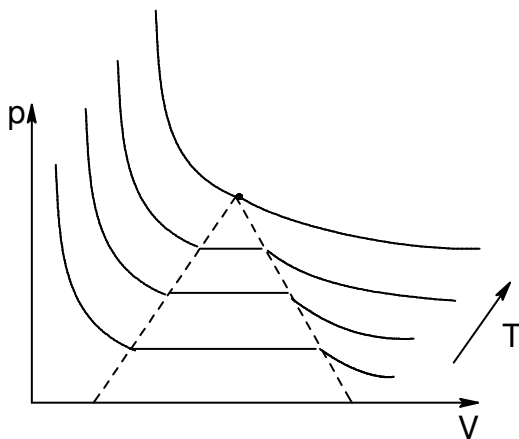


(termo31.cw2)

In Wirklichkeit tritt im instabilen Bereich der Isotherme etwas anderes auf: Die Substanz spaltet sich in zwei Komponenten auf: gasförmige und flüssige Phase.



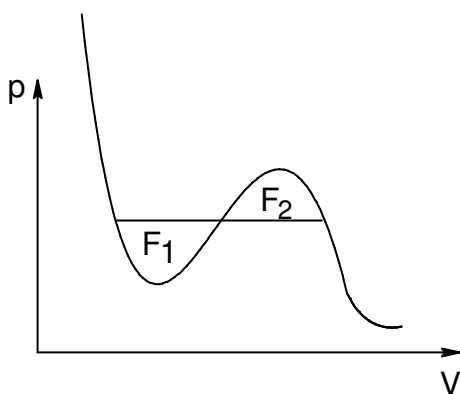
Im horizontalen Teil der Isotherme wandelt sich das Gas allmählich in eine Flüssigkeit um.



(termo34.cw2)

$p(T)$: Dampfdruck

Später zeigen wir, daß der horizontale Bereich der Kurve so konstruiert werden muß, daß die beiden Flächen F_1 und F_2 über bzw. unter der Geraden gleich groß sind.

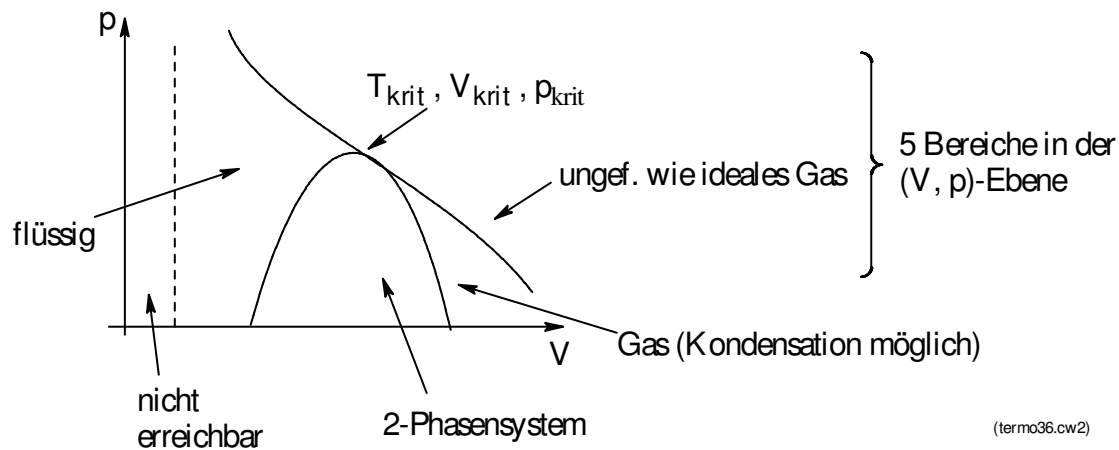


(termo35.cw2)

$$F_1 = F_2$$

(wird später bewiesen)

Für $T > T_{krit}$ keine Phasenumwandlung mehr.



Kritische Isotherme besitzt keinen Extremwert, sondern Wendepunkt.

$$p = \frac{RT}{V-B} - \frac{A^2}{V^2} = p(V) \quad ; \quad \frac{dp}{dV} = 0 \quad ; \quad \frac{dp^2}{dV^2} = 0$$

Aus diesen drei Gleichungen folgen die Koordinaten des kritischen Punktes in Abhängigkeit von den Parametern A und B (Hausaufgabe).

$$V_{krit} = 3B \quad ; \quad p_{krit} = \frac{A^2}{27B^2} \quad ; \quad T_{krit} = \frac{8A^2}{27B \cdot R}$$

$$\boxed{B = \frac{V_{krit}}{3}} \quad ; \quad p_{krit} = \frac{A^2 \cdot 9}{27 \cdot V_{krit}^2} \Rightarrow \boxed{A^2 = 3p_{krit} V_{krit}^2}$$

$$R = \frac{8A^2}{27 \cdot B \cdot T_{krit}} \quad , \quad R = \frac{8 \cdot 3p_{krit} V_{krit}^2 \cdot 3}{27 \cdot V_{krit} \cdot T_{krit}} = \frac{8}{3} \frac{p_{krit} \cdot V_{krit}}{T_{krit}}$$

Die Van-der-Waals-Gleichung läßt sich unter Verwendung der kritischen Werte folgendermaßen umschreiben ($n = 1$):

$$\left(p + \frac{A^2}{V^2} \right) (V - B) = RT$$

$$\left(p + \frac{3p_{krit} \cdot V_{krit}^2}{V^2} \right) \left(V - \frac{V_{krit}}{3} \right) = T \cdot \frac{8}{3} \frac{p_{krit} V_{krit}}{T_{krit}}$$

Einführung von Relativwerten: $T_r = \frac{T}{T_{krit}}$, $p_r = \frac{p}{p_{krit}}$, $V_r = \frac{V}{V_{krit}}$

$$\left(\frac{p}{p_{krit}} + \frac{3V_{krit}^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{V_{krit}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_{krit}}$$

$$\boxed{\left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r}$$

In dieser Schreibweise besitzt die Van-der-Waals-Gleichung eine große Allgemeingültigkeit unabhängig von der Art der Substanz und mit experimentell messbaren Parametern.

5. Die Thermodynamischen Potentiale

5.1. Einführung der Potentiale

Gibbs'sche Fundamentalgleichung.

$$TdS = dU + pdV \quad , \quad dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{\delta Q}{T}$$

Ist die Entropie als Funktion von U und V bekannt, $S = S(U, V)$

dann lassen sich durch Differentiation die Zustandsgleichungen ableiten,

$$dS = \frac{\partial S(U, V)}{\partial U} dU + \frac{\partial S(U, V)}{\partial V} dV$$

und es gilt nach Vergleich mit obiger Gleichung

$$\frac{\partial S(U, V)}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad ; \quad \frac{\partial S(U, V)}{\partial V} = \frac{p}{T}$$

$$\boxed{T = T(U, V)}$$

kalorische ZG

$$p = p(T, U, V)$$

$$\boxed{p = p(T, V)}$$

thermische ZG

Die Entropie S ist ein thermodynamisches Potential in den Variablen U und V ; Unter Verwendung der Gibbs-Gleichung lassen sich bei Kenntnis der Funktion $S = S(U, V)$ die Zustandsgrößen des thermodynamischen Systems berechnen.

Analogie zur Mechanik

Potential: $V = V(x, y, z)$

$$\vec{K} = -\text{grad } V \Rightarrow \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \partial V / \partial x \\ \partial V / \partial y \\ \partial V / \partial z \end{pmatrix} \quad , \quad m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = m \begin{pmatrix} \ddot{x} \\ \ddot{y} \\ \ddot{z} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \partial V / \partial x \\ \partial V / \partial y \\ \partial V / \partial z \end{pmatrix}$$

Durch Differentiation des **mechanischen Potentials** erhält man die Bewegungsgleichungen.

Thermodynamik:

Durch Differentiation des thermodynamischen Potentials erhält man die Zustandsgleichungen.

Außer der Entropie S lassen sich noch andere Potentiale angeben, die sich je nach den thermodynamischen Bedingungen für unterschiedliche Situationen besonders gut eignen.

a) Innere Energie als Potential

(Auflösen der Gibbs-Fundgl. nach dU) $dU = TdS - pdV$

U als Funktion von S und V : $U = U(S, V)$

U als Zustandsgröße: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$

Vergleich liefert die Zustandsgleichungen: $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$; $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$

b) Enthalpie als Potential

$$H = U + pV \quad ; \quad dH = dU + Vdp + pdV$$
$$dH = TdS - pdV + Vdp + pdV$$
$$dH = TdS + Vdp$$

$$H = H(S, p) \quad ; \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

Zustandsgleichungen: $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$; $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$

c) Freie Energie als Potential

Definition: $F = U - TS$; $dF = dU - S \cdot dT - T \cdot dS$

$$dF = TdS - pdV - S \cdot dT - T \cdot dS$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$F = F(T, V)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p}$$

d) Die freie Enthalpie als Potential

$$G = U - TS + pV = H - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= dH - S \cdot dT - T \cdot dS \\ &= TdS + Vdp - S \cdot dT - T \cdot dS \end{aligned}$$

$$dG = -S \cdot dT + Vdp \quad ; \quad G = G(p, T)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S}$$

Die freie Enthalpie $G(T, p)$ (auch genannt Freie Gibbs-Energie) ist für praktische Anwendungen, z. B. in der Chemie, besonders gut geeignet, weil Prozesse häufig bei konstantem Druck und Temperatur ablaufen.

Besonders wichtig: **Sonderrolle von G :**

G hängt nur von den intensiven Variablen p und T ab. In einem zusammengesetzten System stimmen p und T im Gleichgewicht in allen Komponenten überein.

Alle anderen thermodynamischen Potentiale hängen auch (oder ausschließlich) von extensiven Größen ab.

Das Potential $F(T, V)$ wurde von Helmholtz eingeführt. Der Name Freie Energie beruht auf der Tatsache, daß bei isothermen Prozessen ein thermodynamisches System Arbeit nicht auf

Kosten seiner inneren Energie leistet, sondern auf Kosten der Freien Energie, da wegen $dF = -SdT - pdV$ für $dT = 0$ gilt: $dF = -pdV$.

Die einzelnen Potentiale lassen sich umkehrbar eindeutig ineinander umrechnen. Sie enthalten deshalb genau wie die Entropie $S(U,V)$ alle Informationen über das thermodynamische System.

Zusammenfassung

Thermodyn. Potential	Vollständiges Differential	Partielle Ableitung	Maxwell-Beziehung (weil 2. gemischte Abl. gleich)
$U = U(S, V)$	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$H = H(S, p)$ $H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$F = F(T, V)$ $F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
$G(T, p)$ $G = U - TS + pV$	$dG = -SdT - Vdp$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

5.2. Die thermodynamischen Potentiale des idealen Gases

Ziel: Berechnung der thermodynamischen Potentiale U, H, F, G für ein ideales Gas

Ausgangspunkte: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \text{const.}$ und thermische Zgl. $pV = nRT$

Innere Energie: $dU = C_V dT$, Integration: $\int C_V dT = \int dU$

$$\boxed{U = C_V(T - T_0) + U_0} \quad : \text{kalorische Zustandgleichung } U = U(T, V) \quad (1)$$

mit Gibbs'scher Fundamentalgleichung: $TdS = dU + pdV$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

$$\boxed{S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}} \quad (2)$$

Ableitung der Potentiale in den Abhängigkeiten:

$$U = U(S, V), \quad H = H(S, p), \quad F = F(T, V), \quad G = G(p, T)$$

Innere Energie:

Auflösen von (2) nach T liefert:

$$T = T_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-\kappa} e^{\frac{S-S_0}{C_V}}, \quad \text{mit } \kappa = \frac{C_p}{C_V} \text{ und } C_p - C_V = nR$$

Einsetzen von T in kalorischen Zgl. (1) liefert das thermodynamische Potential $U(S, V)$

$$\boxed{U = C_V T_0 \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-\kappa} e^{\frac{S-S_0}{C_V}} - 1 \right\} + U_0} \quad (3)$$

(hier kann man sehen, dass $(\partial U / \partial S)_V$ wirklich T und zwar in obiger Form ergibt)

Freie Energie:

Einsetzen von U aus (1) und S aus (2) in $F = U - TS$:

$$F = C_V(T - T_0) - T \left\{ C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \right\} + U_0 \quad (4)$$

Enthalpie (entsprechende Herleitung):

$$H(S, p) = C_p T_0 \left\{ \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} e^{\frac{S-S_0}{C_p}} - 1 \right\} + H_0 \quad (5)$$

Freie Enthalpie:

$$G(T, p) = C_p(T - T_0) - T \left\{ C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0} + S_0 \right\} + H_0$$

Hier wurden der Nullpunkt für Entropie und innere Energie willkürlich gewählt.

6. Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

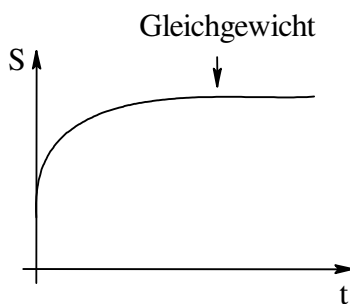
II. Hauptsatz: $dS = \underbrace{\frac{\delta Q}{T}}_{d_a S} + d_i S$, $\underbrace{\frac{\delta Q}{T}}_{d_a S}$ - Austausch von Entropie mit der Umgebung (durch

Wärmeaustausch) , $d_i S$ - Entropieproduktion im Inneren des Systems bei spontanen Prozessen

Solange in einem System irreversible Prozesse ablaufen, wird Entropie produziert. **Wenn das System abgeschlossen ist, kann seine Entropie nur anwachsen.**

Im Gleichgewicht: Es laufen makroskopisch keine Prozesse mehr ab.

$d_i S = 0$ und die Entropie erreicht ein Maximum.



Damit Entropie im Gleichgewicht ein Maximum annimmt, muß neben $dS = 0$

$\delta^2 S < 0$ gelten.

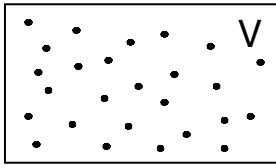
äquivalent: $\frac{\partial S}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} < 0$, wobei x einen Systemparameter bezeichnet, dessen

Variation mit den Nebenbedingungen vereinbar ist.

Ähnliche Extremalbedingungen lassen sich auch für die anderen thermodynamischen Potentiale angeben (s.u.)

Beispiel: **Maximum der Entropie im Gleichgewicht**

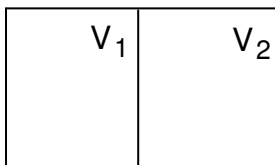
Ideales Gas im Gleichgewicht, im Gesamtvolumen V .



Entropie sei S_0 , Gesamtzahl der Mole n .

Die Auslenkung aus dem Gleichgewicht ist in vielerlei Weise möglich.

Wir betrachten eine Aufteilung von V in 2 Volumen, $V_1 + V_2$, z.B. durch Einschieben einer Trennwand.



Es gilt im Gleichgewicht:

$$S_1^0 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} S^0 \quad , \quad S_2^0 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} S^0$$

weil Entropie eine extensive Größe ist, $S_1^0 + S_2^0 = S^0$.

$$n_1 = \frac{nV_1}{V_1 + V_2} \quad ; \quad n_2 = \frac{nV_2}{V_1 + V_2}$$

Verschiebung der Wand $V_1 \rightarrow V_1 + \Delta V$, $V_2 \rightarrow V_2 - \Delta V$

System befindet sich nicht mehr im Gleichgewicht.

für die Entropie eines idealen Gases in Abhängigkeit vom Volumen hatten wir hergeleitet:

$$S = S_0 + nR \ln \frac{V}{V_0} \quad , \quad V_0, S_0: \text{Referenzzustand.}$$

entsprechend:

$$\Delta S_1 = S_1 - S_1^0 = n_1 R \ln \frac{V_1 + \Delta V}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = S_2 - S_2^0 = n_2 R \ln \frac{V_2 - \Delta V}{V_2}$$

$$S_1 + S_2 = \underbrace{S_1^0 + S_2^0}_{S^0} + n_1 R \ln \frac{V_1 + \Delta V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_2 - \Delta V}{V_2}$$

$$\boxed{S = S^0 + nR \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \ln \frac{V_1 + \Delta V}{V_1} + \frac{V_2}{V_1 + V_2} \ln \frac{V_2 - \Delta V}{V_2} \right)} \quad , \quad \Rightarrow S = S(\Delta V)$$

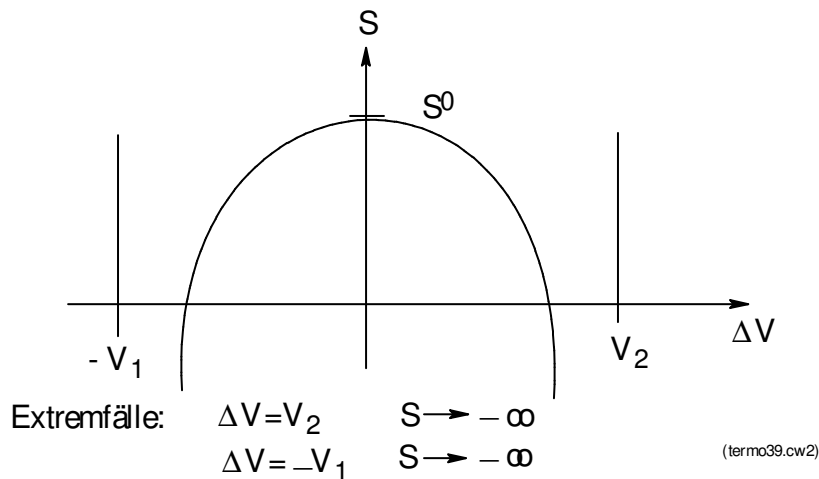
$$\left. \frac{dS}{d(\Delta V)} \right|_{\Delta V=0} = nR \left\{ \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot \frac{V_1}{V_1 + \Delta V} \cdot \frac{1}{V_1} + \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{V_2}{V_2 - \Delta V} \left(-\frac{1}{V_2} \right) \right\}$$

$$= \frac{nR}{V_1 + V_2} \left(\frac{V_1}{V_1 + \Delta V} - \frac{V_2}{V_2 - \Delta V} \right) \Bigg|_{\Delta V=0} = 0 \quad , \quad \Rightarrow \text{Extremwert}$$

$$\frac{d^2 S}{d(\Delta V)^2} = \frac{nR}{V_1 + V_2} \left(-\frac{V_1}{(V_1 + \Delta V)^2} - \frac{V_2}{(V_2 - \Delta V)^2} \right) \Bigg|_{\Delta V=0}$$

$$= \frac{nR}{V_1 + V_2} \left(-\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = -\frac{nR}{V_1 + V_2} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 S}{\partial(\Delta V)^2} = -\frac{nR}{V_1 + V_2} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) < 0} \quad \text{Maximum}$$



Extremalbedingungen für die anderen thermodynamischen Potentiale:

Aus $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ bei spontanen Prozessen, $\delta Q \leq TdS$, folgt:

$$1) \quad \boxed{\delta Q = dU + pdV \leq TdS}$$

$$2) \quad \delta Q = dH - pdV - Vdp + pdV \leftarrow \begin{cases} H = U + pV \\ dU = dH - pdV - Vdp \end{cases}$$

$$\boxed{\delta Q = dH - Vdp \leq TdS}$$

$$3) \quad \delta Q = dF + dT \cdot S + dS \cdot T + pdV \leq TdS \leftarrow \begin{cases} F = U - TS \\ dU = dF + dT \cdot S + dS \cdot T \end{cases}$$

$$\boxed{\delta Q = dF + SdT + pdV \leq 0}$$

$$4) \quad \delta Q = dG + dT \cdot S + dS \cdot T - Vdp \leq TdS \leftarrow \begin{cases} G = H - T \cdot S \\ dH = dG + dT \cdot S + dS \cdot T \end{cases}$$

$$\boxed{\delta Q = dG + dT \cdot S - Vdp \leq 0}$$

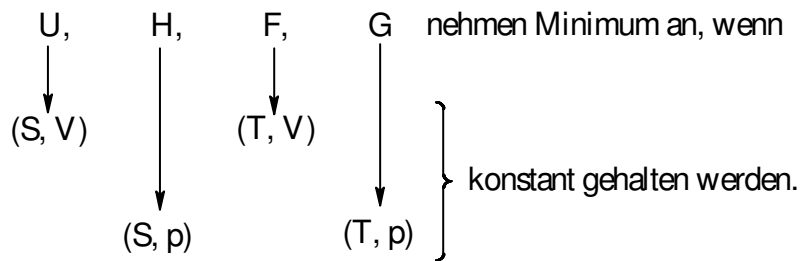
Aus 1) – 4)

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dH \leq TdS + Vdp$$

$$dF \leq -SdT - pdV$$

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

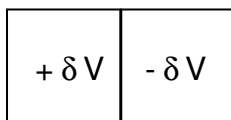


(termo38.cw2)

<p>Minimum von U: $\delta^2 U > 0$</p> <p>H: $\delta^2 H > 0$</p> <p>F: $\delta^2 F > 0$</p> <p>G: $\delta^2 G > 0$</p>	<p>Entropie im Gleichgewicht maximal.</p> <p>Alle anderen thermodynamischen</p> <p>Potentiale nehmen ein Minimum an</p>
---	---

Besonders wichtig: $G \rightarrow$ Minimum im Gleichgewicht, bei $T = konst.$; $p = konst.$

Die Vorzeichenbedingungen für die 2. Ableitung in der Nähe von Gleichgewichtszuständen haben wichtige Konsequenzen, z. B.:



Wir betrachten zwei Teilsysteme
eines Systems, $V = konst.$, $T = konst.$

Fluktuation: $\Delta F = (F(V + dV) + F(V - dV)) - 2U(V) > 0$

Reihenentwicklung:

$$\Delta U = \left\{ F(V) + \frac{dF}{dV} dV + \frac{1}{2} \frac{d^2 F}{dV^2} dV^2 \right\}_T + \left\{ F(V) - \frac{dF}{dV} dV + \frac{1}{2} \frac{d^2 F}{dV^2} dV^2 \right\}_T - 2F(V)$$

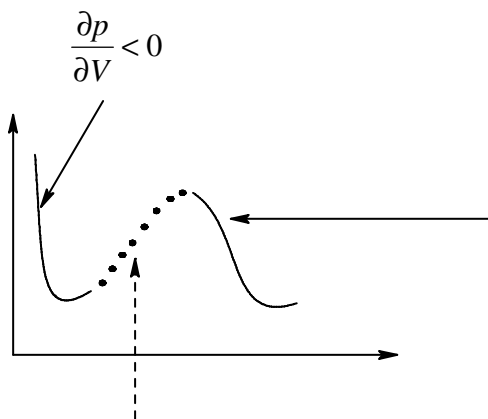
$$\Delta F = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (dV)^2$$

Konsequenz: $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T > 0$,

Es gilt aber: $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$, $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0$, $\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$

Eine Vergrößerung des Volumens führt im Gleichgewicht stets zu einer Verringerung des Druckes.

zur Erinnerung: Teil der Isotherme des Van-der-Waals-Gases, wo $\frac{\partial p}{\partial V} > 0$, war instabil.



$$\frac{\partial p}{\partial V} < 0 \quad \text{stabil,}$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \quad \text{instabil.}$$

7. Stofflich offene Systeme

Alle bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf stofflich abgeschlossene Systeme. Diese Einschränkung soll jetzt fallengelassen werden, d. h. es wird zugelassen, dass sich die Stoffmenge eines Systems durch Stoffzufuhr oder -abfuhr verändert.

7.1. Einkomponentensysteme

Nur eine Stoffsorte.

Zunächst: Der I. Hauptsatz kann nicht mehr in der einfachen Form $dU = \delta Q + \delta A$ verwendet werden.

Zusammenführung zweier identischer Systeme

$$\boxed{p, T, V} + \boxed{p, T, V} \quad \text{Es wird weder Arbeit geleistet noch Wärme zugeführt.}$$
$$\delta Q = 0 \quad ; \quad \delta A = 0, \text{ trotzdem verdoppelt sich } U.$$

Um dieses Dilemma zu umgehen, schreiben wir den I. Hauptsatz in der Form:

$$du = \delta q + \delta a \quad ; \quad \text{d. h. mit intensiven Größen (hier: molare Größen)}$$

Das oben genannte Problem tritt hier nicht auf, da sich durch Addition von Systemen u, q, a nicht ändern.

$$U = n \cdot u \quad ; \quad Q = n \cdot q \quad ; \quad A = n \cdot a$$

$$\delta q = T ds$$

$$du = T ds - p dv$$

Multiplikation mit n :

$$ndu = Tnds - p \cdot ndv$$
$$d(nu) = n \cdot du + u \cdot dn = dU$$
$$d(ns) = n \cdot ds + s \cdot dn = dS$$
$$d(nv) = n \cdot dv + v \cdot dn = dV$$

$$\underbrace{d(nu) - dn \cdot u}_{=} = \underbrace{Td(ns) - Tsdn}_{=} - \underbrace{pd(nv) + pdn \cdot v}_{=}$$

$$dU = TdS - pdV + (u + pv - Ts) \cdot dn$$

entspricht: $dU = TdS - pdV + gdn$

mit $g = u + pv - Ts$: freie Enthalpie/Mol

$$\text{Mit } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} dn$$

$$\text{gilt } \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = g$$

$$\text{und nach wie vor: } \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} = -p \quad .$$

Das ist die Gibbs'sche Fundamentalgleichung für stofflich offene Systeme. Der Term gdn berücksichtigt die Änderung der inneren Energie infolge Stoffzufuhr. Hier können die Molzahlen als zusätzliche unabhängige Variable betrachtet werden, d.h. es gilt jetzt: $U = U(V, S, n)$.

Auch die anderen thermodynamischen Potentiale hängen jetzt von n ab, z.B.

$$dh = Tds + vdp$$

$$ndh = Tnds + nvdv$$

$$d(n \cdot h) - h \cdot dn = Td(n \cdot s) - Tdn \cdot s + nvdv$$

$$dH = TdS + Vdp + \underbrace{(h - Ts)}_{u+pv-Ts=g} dn$$

$$dH = TdS + Vdp + g \cdot dn$$

7.2. Mehrkomponentensysteme

Wir betrachten ein homogenes System, das sich aus K verschiedenen Stoffen zusammensetzt (z. B. Gasmisch). Zu jedem Stoff gehört eine Molzahl n_i . Das thermodynamische Potential hängt jetzt nicht nur von n , sondern von den n_i ab.

$$U = U(S, V, n_i)$$

Das vollständige Differential lautet:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_j} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_j} dV + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$\begin{array}{ccc} \parallel & \parallel & \uparrow \\ T & -p & \mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{n_j \neq n_i} \end{array}$$

Die Größen $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$ bezeichnet man als chemische Potentiale der Stoffsorten i .

$$\text{Da } U = U(S, V, n_j) \Rightarrow \mu_i = \mu_i(S, V, n_j)$$

Für Systeme, die nur aus einer Stoffkomponente bestehen, ist das chemische Potential gleich der molaren freien Enthalpie:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} = g$$

$$\text{Änderung der inneren Energie schreibbar: } dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Analog für die anderen thermodynamischen Potentiale:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i(S, p, n_j) = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{n_j \neq n_i}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i(T, V, n_j) = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{n_j \neq n_i}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i(T, p, n_j) = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{n_j \neq n_i}$$

Die Vertauschbarkeit der zweiten partiellen Ableitungen führt zu Gleichungen der Form

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_j}$$

Gibbs-Duhem'sche Gleichung

mathemat. Einschub: eine homogene Funktion $f(x_1, \dots, x_n)$ vom Grad k hat folgende Eigenschaften

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n)$$

Differentiation nach λ :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} x_i = k \lambda^{k-1} f, \text{ und speziell für } \lambda = 1$$

$$kf = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

$$\text{Andere Schreibweise: } k = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{f} \frac{\partial f}{\partial x_i} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \ln f}{\partial \ln x_i}$$

Die extensiven Größen der Thermodynamik sind homogene Funktionen vom Grade $k=1$ bezüglich ihrer unabhängigen extensiven Zustandsvariablen.

Beispiel: $\lambda F(T, V, n_i) = F(T, \lambda V, \lambda n_i)$, Verdopplung von Volumen und Molzahl bei konst. Temperatur führt zur Verdopplung der freien Energie

Wir gehen von der freien Enthalpie aus. G ist eine extensive Größe. Vergrößerung der Molzahlen um Faktor λ bei konstanten T und p .

$$\underbrace{G(T, p, \lambda n_i)} = \lambda G(T, p, n_i)$$

Mathematisch: G ist eine homogene Funktion vom Grade 1 in den Variablen n_i .

$$\frac{\partial G(T, p, \lambda n_i)}{\partial \lambda} = G(T, p, n_i)$$

$$\sum_{i=1}^K \frac{\partial G(T, p, \lambda n_i)}{\partial (\lambda n_i)} \cdot \underbrace{\frac{\partial (\lambda n_i)}{\partial \lambda}}_{n_i} = G$$

λ beliebig, z. B. = 1

$$\boxed{\sum_{i=1}^K \frac{\partial G}{\partial n_i} n_i = G} \quad \text{oder} \quad \boxed{\sum_{i=1}^K \mu_i n_i = G(T, p, n_j)} \quad \text{Gibbs-Duhem-Beziehung}$$

Wegen: $G = U - TS + pV = \sum_{i=1}^K \mu_i n_i$

folgt: $U - TS + pV - \sum_i \mu_i n_i = 0$ (andere Form der Gibbs-Duhem-Gl.)

oder (in differentieller Form): $dU - dT \cdot S - TdS + dpV + pdV - \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i n_i d\mu_i = 0$

und unter Verwendung der Gibbs'schen Fundamentalglg.: $dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$

folgt $TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i - dT \cdot S - TdS + dpV + pdV - \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i n_i d\mu_i = 0$

$$\boxed{SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0} \quad \text{Differentielle Form der Gibbs-Duhem-Beziehung.}$$

Generell: Die intensiven thermodyn. Größen sind bzgl. ihrer unabh. extensiven Zustandsvariablen homogene Funktionen vom Grade $k=0$. So gilt z.B. $p(T, V, n) = p(T, \lambda V, \lambda n)$, d.h. Verdopplung von V, n bei konst. T führt nicht zur Änderung von p .

Chemische Potentiale sind intensive Variable (Differentialquotient zweier extensiver Größen). Sie ändern sich nicht, wenn alle Molzahlen n_i um den gleichen Faktor vergrößert werden.

daraus folgt z.B.:

$$\boxed{\sum_l n_l \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_l} \right)_{T,p,n_i} = 0 \cdot \mu_k = 0} \quad \text{Duhem-Margulesche Beziehung}$$

Als intensive Größen hängen die chemischen Potentiale $\mu_l = \mu_l(p, T, n_i) = \mu_l(p, T, n_1, \dots, n_k)$ von den n_i nur in der Form

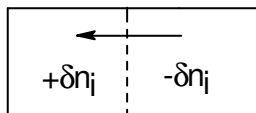
$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{n_i}{n} \quad : \quad \text{Molenbrüche}$$

ab, d.h. $\mu_l = \mu_l(p, T, x_i)$. Offensichtlich gilt: $\sum_{i=1}^K x_i = 1$

Besteht ein System aus k Stoffen, ist die Zahl der unabhängigen Molenbrüche gleich $k - 1$.

Gleichgewichtsbedingung für ein Mehrkomponentensystem

Im Gleichgewicht nimmt G ein Minimum an. Wir betrachten wieder eine Fluktuation, wobei bei $p = konst.$, $T = konst.$ und $n = \sum n_i = konst.$ einige Moleküle aus einer Hälfte des Systems in die andere übergehen:



System, bestehend aus zwei gleichen Teilen

$$\Delta G = (G(n_i + \delta n_i)) + (G(n_i - \delta n_i)) - 2G(n_i) > 0$$

Taylorreihenentwicklung:

$$\Delta G = \left\{ G + \sum_{i=1}^K \frac{\partial G}{\partial n_i} \delta n_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^K \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \delta n_i \delta n_j \dots \right\} \quad \text{bei Änderung aller } K \text{ Molzahlen}$$

$$+ \left\{ G - \sum_{i=1}^K \frac{\partial G}{\partial n_i} \delta n_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^K \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \delta n_i \delta n_j \right\} - 2G \stackrel{!}{>} 0$$

$$\delta^2 G = \sum_{i,j}^K \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \delta n_i \delta n_j \stackrel{!}{>} 0 \quad , \quad \text{positiv definite quadratische Form}$$

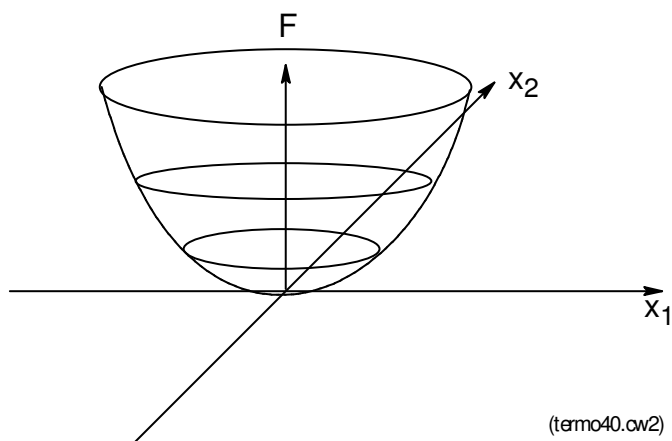
Es gilt: $\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_j \partial n_i}$ und deshalb: $\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}$

Etwas über quadratische Formen:

$$F = \sum_{i,j=1}^K a_{ij} x_i x_j \quad \text{mit } a_{ij} = a_{ji} \quad , \quad \text{Elemente einer symmetrischen Matrix } A = \{a_{ij}\}$$

$$K=2: \quad F = a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{21}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \quad , \quad F = a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2$$

Wann ist F , unabhängig von den Werten x_1, x_2 , immer >0 und nur $=0$ für $x_1 = x_2 = 0$?



Wir fordern, daß $F = 0$ keine nichttrivialen reellen Nullstellen hat.

$$x_1^2 + \left(\frac{2a_{12}}{a_{11}} x_2 \right) x_1 + \frac{a_{22}}{a_{11}} x_2^2 \stackrel{!}{=} 0$$

$$x_1 = -\frac{a_{12}}{a_{11}}x_2 \pm \sqrt{\left(\frac{a_{12}x_2}{a_{11}}\right)^2 - \left(\frac{a_{22}}{a_{11}}\right)x_2^2}$$

Zunächst muß gelten $a_{11} > 0$ und $a_{22} > 0$.

Denn wäre $a_{11} < 0$, dann $F < 0$ für $x_2 = 0$, für alle $x_1 \neq 0$; $F = a_{11}x_1^2$

oder wäre $a_{22} < 0$, dann $F < 0$ für $x_1 = 0$, für alle $x_2 \neq 0$; $F = a_{22}x_2^2$

Weiterhin: Damit keine reelle Nullstelle

$$\left(\frac{a_{12}}{a_{11}}\right)^2 - \frac{a_{22}}{a_{11}} < 0 \quad \left| \begin{array}{l} \times a_{11}^2 \\ \hline > 0 \end{array} \right.$$

$$a_{12}^2 - a_{11}a_{22} < 0 \quad ; \quad a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} > 0$$

$$\text{In unserem Fall ist: } a_{11} \hat{=} \frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \quad ; \quad a_{22} \hat{=} \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}$$

$$a_{12} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \quad ; \quad a_{21} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}$$

Bedingung dafür, daß die quadratische Form positiv definit ist.

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2}\right) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_1}\right) > 0$$

sowie

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} > 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} > 0$$

$$\text{oder: } \boxed{\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} > 0 \quad ; \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} > 0 \quad ; \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} - \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} > 0}$$

Allgemein:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} & \frac{\partial \mu_1}{\partial n_3} & \dots & \frac{\partial \mu_1}{\partial n_k} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} & & & \\ \vdots & & & & \\ \frac{\partial \mu_k}{\partial n_1} & \frac{\partial \mu_k}{\partial n_2} & & \dots & \frac{\partial \mu_k}{\partial n_k} \end{pmatrix} ; \text{ Bedingung: } \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} > 0$$

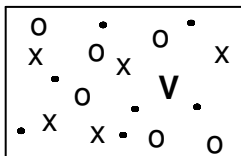
Alle Hauptdeterminanten > 0 . Für $K = 2$ erhält man obiges Resultat.

7.3. Mischung idealer Gase

K verschiedene ideale Gase werden durchmischt.

Keine chemische Reaktionen, keine anderen Wechselwirkungen.

Eigenschaften im gemischten Zustand



$$p_i V = n_i RT \quad \text{Gültigkeit der Zst.gl., für jedes Gas}$$

$$p = \sum_{i=1}^K p_i \quad p_i: \text{ Partialdrücke} \quad n = \sum_{i=1}^K n_i$$

$$V \sum_{i=1}^K p_i = RT \sum_{i=1}^K n_i = nRT$$

$$pV = nRT \quad \text{Gültigkeit der Zustandsgleichung, allgemein}$$

Dalton'sches Gesetz: Die Partialdrücke p_i eines Gemisches idealer Gase sind durch die Temperatur T und das Gesamtvolumen V über die Zustandsgleichung $p_i V = n_i RT$ bestimmt und der Gesamtdruck setzt sich additiv aus den Partialdrücken zusammen.

Ungemischter Zustand

p, T	p, T	p, T		p, T
V_1	V_2	V_3	\dots	V_k
n_1	n_2	n_3		n_k

$pV_i = n_iRT$ für jede Komponente

$$p \sum V_i = RT \sum n_i = nRT$$

$$\sum_{i=1}^K V_i = V \quad V_i: \text{Teilvolumina}$$

Beweglich, aber undurchlässige Trennwände.

Übergang vom ungemischten in den gemischten Zustand (nach Herausziehen der Trennwände): spontaner Prozeß

Entropieänderung bei Mischung

Entropie erhöht sich. Gesucht:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_{\text{ende}}}{V_{\text{anfang}}} \quad (\text{bereits bekanntes Resultat})$$

In unserem Fall:

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{V}{V_i} \quad ; \quad \text{mit} \quad \left. \begin{array}{l} pV_i = n_i RT \\ pV = nRT \end{array} \right\} \frac{V}{V_i} = \frac{n}{n_i}$$

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{n}{n_i}$$

$$\Delta S = \sum_{i=1}^K \Delta S_i = R \sum_{i=1}^K n_i \ln \frac{n}{n_i} = -R \sum_{i=1}^K n_i \ln \frac{n_i}{n} \quad (**)$$

wegen $\frac{n_i}{n} < 1$ folgt $\Delta S > 0$ ΔS - „Mischungsentropie“

Entropieänderung bei Durchmischung ist stets positiv, d.h. Mischung ist ein spontaner Prozeß.

{Anmerkung: in der statistischen Thermodynamik kann man den folgenden Ausdruck für die Entropie herleiten:

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

Steht in enger Beziehung zu **): Umformung $\Delta S = -Rn \sum_{i=1}^K \frac{n_i}{n} \ln \frac{n_i}{n}$. Mit Definition:

$p_i = n_i/n$ (Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen der Sorte i anzutreffen). $n = 1$: Entropie

$$\text{pro Mol: } \frac{\Delta S}{n} = -R \sum_{i=1}^K \frac{n_i}{n} \ln \frac{n_i}{n} = -R \sum_{i=1}^K p_i \ln p_i$$

Entropie pro Teilchen:

$$\frac{\Delta S}{nL} = -\frac{R}{L} \sum_{i=1}^K p_i \ln p_i = -k \sum_{i=1}^K p_i \ln p_i$$

mit der Avogadro'schen Zahl L , und der Boltzmann-Konstante: $k = \frac{R}{L}$

Freie Enthalpie:

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$\Delta G_i = \Delta U_i + \Delta(pV)_i - T\Delta S_i$$

$$\begin{array}{c} \parallel \\ 0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \parallel \\ 0 \end{array}$$

da vorher $pV_i = n_iRT$ nachher $p_iV = n_iRT$

ΔG_i nur aufgrund Entropieänderung

$$G_i(\text{nachher}) = G_i(\text{vorher}) - T\Delta S_i, \quad G_i(\text{vorher}) = G_i(p, T)$$

$$G_i(p, T, n_i) = G_i(p, T) - T\Delta S_i$$

$$G_i(p, T, n_i) = G_i(p, T) + RTn_i \ln \frac{n_i}{n}$$

$$G(p, T, n_i) = \sum_{i=1}^K g_i n_i + RT \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{n}$$

Unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Beziehung: $G = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i$ folgt

$$\mu_i = g_i(p, T) + RT \ln \frac{n_i}{n} = g_i(p, T) + RT \ln x_i$$

μ_i : chemisches Potential

p : Gesamtdruck (= Druck jeder einzelnen Komponente vor der Durchmischung)

Darstellung von μ mittels Konzentrationen:

$i = 1, \dots, K$ gelöste Stoffe , $i = 0$: Lösungsmittel

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^K n_i + n_0} = \frac{n_i/V}{\sum_{i=1}^K n_i/V + n_0/V}$$

$c_i = \frac{n_i}{V}$: Konzentration

$$x_i = \frac{c_i}{\sum_{i=1}^K c_i + c_0} \approx \frac{c_i}{c_0} \quad \text{für } i > 0 \text{ falls } c_0 \gg c_i,$$

d. h. wenn Lösungsmittel in großem Überschuß vorliegt.

$$\mu_i \cong \underbrace{g_i(T, p) + RT \ln \frac{c_i}{c_0}}_{\text{Unabhängig von der Maßeinheit, in der Konzentrationen gemessen werden.}} \quad \text{für } i > 0$$

$$\mu_i = \underbrace{g_i(T, p) - RT \ln c_0}_{\mu_i^0(p, T)} + RT \ln c_i$$

μ_i^0 : Abhängig von Konzentrationsmaßeinheit, Konzentration c gemessen in *Mol/l* (molar)

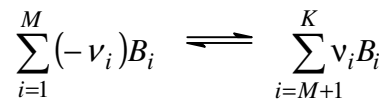
$\mu_i^0(p, T)$: chemisches Standardpotential, (chemisches Potential, wenn gelöster Stoff in Konzentration 1 molar vorliegt).

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln c_i}$$

7.4. Chemische Reaktionen

Wir interessieren uns hier zunächst nur für das chemische Gleichgewicht.

Allgemein können wir eine chemische Reaktion folgendermaßen schreiben:



mit den Eingangsstoffen: B_1, \dots, B_M

und den Endstoffen: B_{M+1}, \dots, B_K

ν_i stöchiometrische Koeffizienten

$\nu_i < 0$ für $i = 1, \dots, M$

$\nu_i > 0$ für $i = M + 1, \dots, K$

z. B. monomolekulare Reaktion, $M = 1$, $K = 2$

$B_1 \rightleftharpoons B_2$, ein Mol B_1 geht über in ein Mol B_2 (oder 5 Mol in 5 Mol)

$\nu_1 = -1$; $\nu_2 = 1$

Bimolekulare Reaktion z. B. $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$

($M = 2, K = 3$)

$B_1 = H_2$; $B_2 = Cl_2$; $B_3 = HCl$ $B_1 + B_2 \rightleftharpoons 2B_3$

$\nu_1 = -1$; $\nu_2 = -1$; $\nu_3 = 2$

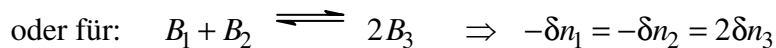
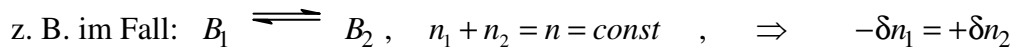
Wir nehmen an, daß die chemische Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur abläuft.

Gleichgewicht gekennzeichnet durch: $G \rightarrow \min$.

Fluktuationen von n_i möglich.

$$(\delta G)_{T,p} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_i} \delta n_i = \sum_{i=1}^K \mu_i \delta n_i \stackrel{!}{=} 0$$

Bei chemischen Reaktionen sind die δn_i nicht unabhängig voneinander wählbar.



$\delta n_i = \nu_i \delta \xi$. oder: $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$

ξ - Reaktionslaufzahl, $\xi = 1$: ein Formelumsatz

Beim Fortschreiten der Reaktion ändern sich die Molzahlen entsprechend den stöchiometrischen Koeffizienten.

Mit $\sum_{i=1}^K \mu_i \delta n_i = 0$

folgt $\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i \delta \xi = 0$; $\delta \xi \neq 0$ frei wählbar, also kürzbar

$$\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i = 0$$

im chemischen Gleichgewicht, **allgemeinste Form der GG-Bedingung für**

eine (einzelne) chem. Reaktion bei $T, p = \text{konst.}$

Die Größe $A = -\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i$ wird **Affinität der Reaktion** genannt (Vorzeichenkonvention nicht eindeutig in Literatur). Hier so gewählt, dass $A > 0$ eine positive Reaktionsgeschwindigkeit bedingt, $\nu > 0$, Spontane Reaktion: $A > 0$.

chemisches Gleichgewicht: $A = 0$, Affinität verschwindet.

Monomolekulare Reaktion: $\nu_1 = -1$; $\nu_2 = 1$, $A = +\mu_1 - \mu_2$

$$\mu_1 = \mu_1^0(p, T) + RT \ln c_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(p, T) + RT \ln c_2$$

Daraus folgt: $A = +\mu_1^0 - \mu_2^0 + RT \ln c_1 - RT \ln c_2$

Chemisches Gleichgewicht $A = 0$:

$$RT \ln \frac{c_2^{eq}}{c_1^{eq}} = \mu_1^0 - \mu_2^0$$

Andererseits $\frac{c_2^{eq}}{c_1^{eq}} = K_{eq}$: Gleichgewichtskonstante

Verhältnis von Produkt- zu Substratkonzentrationen im Gleichgewicht

$$RT \ln K_{eq} = \mu_1^0 - \mu_2^0 \quad , \quad K_{eq} = e^{\frac{\mu_1^0 - \mu_2^0}{RT}}$$

somit Affinität darstellbar in der Form: $A = +RT \ln K_{eq} + RT \ln c_1 - RT \ln c_2$

$$A = RT \ln K_{eq} \frac{c_1}{c_2}$$

Reaktion spontan, wenn $A > 0$:

$$K_{eq} \frac{c_1}{c_2} > 1 \quad , \quad \frac{c_2}{c_1} < K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$v_1 = k_1 c_1 - k_{-1} c_2 > 0$$

Allgemein: $\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln c_i$

Im Gleichgewicht: $\sum_{i=1}^K v_i \mu_i = 0$

$$\sum_i \nu_i (\mu_i^0(p, T) + RT \ln c_i^{eq}) = 0$$

$$\sum_{i=1}^K \nu_i \ln c_i^{eq} = -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i^0(p, T) = \ln K_{eq}(p, T)$$

Gleichgewichtskonstante nur von p , T abhängig (sowie deren numerischer Wert, wegen der Definition von μ_i^0 , von der gewählten Konzentrationseinheit)

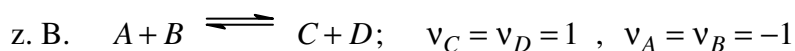
$$e^{\sum_{i=1}^K \nu_i \ln c_i^{eq}} = K_{eq}(p, T)$$

$$e^{(\nu_1 \ln c_1^{eq} + \nu_2 \ln c_2^{eq} + \dots + \nu_K \ln c_K^{eq})} = K_{eq}(p, T)$$

$$c_{1,eq}^{\nu_1} c_{2,eq}^{\nu_2} \dots c_{K,eq}^{\nu_K} = K_{eq}(p, T)$$

$$\boxed{\prod_{i=1}^K c_{i,eq}^{\nu_i} = K_{eq}(p, T)} \quad \text{Massenwirkungsgesetz}$$

Wegen $\nu_i < 0$ für Ausgangsstoffe. Konzentration der Eingangsstoffe im Nenner.



$$\frac{C_{eq} \cdot D_{eq}}{A_{eq} \cdot B_{eq}} = K_{eq}, \text{ hier } A_{eq} \text{ usw, Konzentrationen der jeweiligen Stoffe}$$

Massenwirkungsgesetz (MWG) wurde eingeführt von GULDBERG und WAAGE, 1867.

Es gestattet bei vorgegebenen Anfangsmolzahlen die Berechnung der Molzahlen nach Ablauf der chemischen Reaktion im Gleichgewicht.

Charakterisierung von chemischen Reaktionen durch ΔG -Werte:

$$dG = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \delta n_i = \sum_{i=1}^K \mu_i \delta n_i$$

δn_i gekoppelt über stöchiometrische Koeffizienten.

$$\delta n_i = \nu_i \delta \xi \quad \text{Reaktionslaufzahl}$$

wenn $\delta \xi = 1$ dann $\Delta n_i = \nu_i$ (ein Formelumsatz in Mol)

Wenn Reaktionsgefäß sehr groß, bleibt Konzentration und deshalb das chemische Potential konstant.

$$\Delta G = \sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i = -A \quad ; \quad A = 0 \hat{=} \Delta G = 0$$

hier ist ΔG die Änderung der freien Enthalpie pro Formelumsatz.

Wenn $\Delta G < 0$ dann ist $A > 0$: **spontane Reaktion.**

Van't Hoffsche Gleichung

Ausgangspunkt wieder: $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S$$

außerdem galt: $\ln K_{eq}(p, T) = -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i^0(p, T)$

und: $\mu_i^0 = g_i(T, p) - RT \ln c_0$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^K \nu_i \left(\frac{\partial g_i}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i v_i$$

ν_i : Molares Volumen des Stoffes i .

z. B. Monomolekulare Reaktion: $\nu_1 = -1$; $\nu_2 = +1$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} (-\nu_1 + \nu_2) = \frac{\nu_1 - \nu_2}{RT} = -\frac{\Delta \nu}{RT}$$

$\Delta \nu = \nu_2 - \nu_1$ $\Delta \nu$: Änderung des molaren Volumens

wenn $\Delta \nu < 0 \Rightarrow \nu_2 < \nu_1$: Endstoffe haben ein kleines Volumen.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T > 0$$

Bei Druckerhöhung wird das Gleichgewicht zugunsten der Endstoffe verschoben (Erhöhung der Gleichgewichtskonstante).

Allgemeiner: Druckerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zugunsten des Zustandes mit kleinerem Volumen; ist wichtig bei Steuerung von Prozessen, z.B. wenn Gase in andere Aggregatzustände umgewandelt werden.

Ist $\Delta \nu = 0$ sind die Gleichgewichtsmolenbrüche (oder -konzentrationen) durch Druckänderung nicht zu beeinflussen.

Ähnlich lässt sich herleiten: $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta h}{RT^2}$

Δh : Änderung der molaren Enthalpien bei einem Formelumsatz ($\xi = 1$)

($\Delta h = q$) – also die bei der Reaktion freiwerdende oder zuzuführende Wärme (isobar!)

exotherme Reaktion: $\Delta h < 0$: Die Endstoffe haben einen kleineren Wärmehalt als die Eingangsstoffe

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p < 0 \Rightarrow$$

Bei Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe verschoben.

endotherme Reaktion:

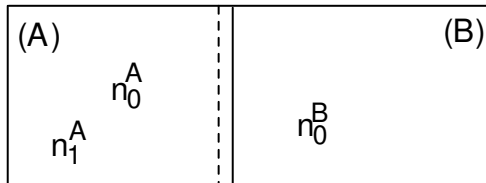
$\Delta h = q > 0$ Temp.erhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Produkte.

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v}{RT} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta h}{RT^2}} \quad : \quad \text{Van't Hoff'sche Gleichungen}$$

8. Der osmotische Druck

Ihnen bereits bekanntes Phänomen, hier dargestellt als spezieller Fall der Anwendung von Gleichgewichtsbeziehungen.

Wir betrachten folgende Anordnung:



$$V = V^{(1)} + V^{(2)} = \text{konst.}$$

semipermeable Wand (durchlässig für Lösungsmittel)

Lösungsmittel (0) kommt in beiden Kammern vor: n_0^A ; n_0^B

gelöste Substanz (1): nur in der linken Kammer: n_1^A

Wir wollen für dieses System die Gleichgewichtsbedingung betrachten.

Wegen $T = \text{konst.}$, $V = \text{konst.}$ ist im Gleichgewicht die Freie Energie F minimal.

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad , \quad F = F(T, V, n_1, \dots, n_K)$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet: $(\delta F)_{T, V, M} = 0$, M : konstante Gesamtmenge; δF

bezieht sich auf "erlaubte" Fluktuationen.

hier: Fluktuation des Lösungsmittels von einer Teilkammer in die andere.

$$F = F^A + F^B \quad ; \quad F^A = F^A(n_0^A, n_1^A) \quad ; \quad F^B = F^B(n_0^B)$$

$$\delta F = \delta F^A + \delta F^B = \left(\frac{\partial F^A}{\partial n_0^A} \right) \delta n_0^A + \left(\frac{\partial F^A}{\partial n_1^A} \right) \delta n_1^A + \left(\frac{\partial F^B}{\partial n_0^B} \right) \delta n_0^B$$

Erlaubte Fluktuation:

$$\left. \begin{array}{l} n_0^A + n_1^A = \text{konst.} \\ n_1^A = \text{konst.} \end{array} \right\} \Rightarrow \delta n_0^A = -\delta n_1^A \\ \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \Rightarrow \delta n_1^A = 0$$

$$\delta F = \left[\left(\frac{\partial F^A}{\partial n_0^A} \right) - \left(\frac{\partial F^B}{\partial n_0^B} \right) \right] \delta n_0^A = 0$$

$$\begin{array}{cc} \downarrow & \downarrow \\ \mu_0^A & \mu_0^B \end{array}$$

daraus folgt: $\mu_0^A = \mu_0^B$

Im Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale des Lösungsmittels gleich sein.

Nach unserer Ableitung gilt:

$$\mu_0^A = \mu_0^A(V^A, T; n_0^A, n_1^A) \quad , \quad \mu_0^B = \mu_0^B(V^B, T, n_0^B)$$

Wir ersetzen V^A und V^B durch die thermische Zustandsgleichung:

$$V^A = V^A(p^A, T), \quad V^B = V^B(p^B, T)$$

und erhalten

$$\mu_0^A = \mu_0^A(p^A, T, n_0^A, n_1^A) \quad , \quad \mu_0^B = \mu_0^B(p^B, T, n_0^B)$$

$$\mu_0^A = g_0(p^A, T) - RT \ln \frac{n_0^A + n_1^A}{n_0^A} = \mu_0^B = g_0(p^B, T)$$

Wir entwickeln den Logarithmus (nur bis linearen Term):

$$\ln \frac{n_0^A + n_1^A}{n_0^A} = \ln \left(1 + \frac{n_1^A}{n_0^A} \right) \cong \frac{n_1^A}{n_0^A}$$

und erhalten

$$g_0(p^A, T) - RT \frac{n_1^A}{n_0^A} = g_0(p^B, T)$$

Wir definieren: $\pi = p^A - p^B$, Druckdifferenz

$$p^B = p^A - \pi$$

$$g_0(p^A, T) - RT \frac{n_1^A}{n_0^A} = g_0(p^A - \pi) = g_0(p^A, T) - \left. \frac{\partial g_0}{\partial p} \right|_{p=p^A} \pi$$

π klein, verdünnte Lösung

$$-RT \frac{n_1^A}{n_0^A} = - \left(\frac{\partial g_0}{\partial p} \right)_{p=p^A} \pi, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$\frac{\partial g_0}{\partial p} = v_0 \quad \text{molares Volumen des Lösungsmittels}$$

$$RT n_1^A = n_0^A \cdot v_0 \cdot \pi$$

In guter Näherung kann man für verdünnte Lösungen schreiben

$$n_0^A v_0 = V^A$$

$$RT n_1^A = V^A \pi$$

Der osmotische Druck $p^A - p^B = \pi$ von n Molen eines im Lösungsmittel mit dem Volumen V gelösten Stoffes ist gleich dem Druck von n Molen eines idealen Gases im Volumen V .

π hängt nicht ab von der Art des Lösungsmittels und dem gelösten Stoff.

$$\pi V = nRT.$$

9. Das elektrochemische Potential

Bisher wurden nur Systeme untersucht, deren Komponenten aus elektrisch neutralen Teilchen bestanden. Betrachtet werden jetzt auch **Ionen oder Elektronen, z. B. Elektrolyte**.

Ausgangspunkt: Erneut Gibbs'sche Fundamentalgleichung:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i$$

dU : Änderung der inneren Energie infolge von Wärmezufuhr und mechanischer Arbeit. Berücksichtigt bisher nicht die Änderung der inneren Energie infolge Änderung der Zahl der geladenen Teilchen.

Gesamt innere Energie: $U^+ = U + Q^e \varphi$

$Q^e \varphi$: elektrostatische Energie

φ : elektrisches Potential

Q^e : Ladung

z : Ladungszahl

$$Q^e = z \cdot F \cdot n, \text{ falls mehrere Komponenten: } Q^e = \sum_i z_i F \cdot n_i$$

F : Faraday-Konstante, $F = 9,649 \cdot 10^4 \frac{As}{Mol}$ ← Coulomb ; $\frac{\text{Ladung}}{\text{Mol}}$

F : Elementarladung x Loschmidt'sche Zahl: $F = 1,602 \cdot 10^{-19} As \cdot 6,025 \cdot 10^{23} / Mol$.

$$dU = dU^+ - d(Q^e \varphi) = dU^+ - d\left(\sum_i z_i F n_i \varphi\right)$$

$$TdS = dU^+ - d\left(\sum_i z_i F n_i \varphi\right) + pdV - \sum_i \mu_i dn_i$$

$$TdS = dU^+ - \left(\sum_i z_i F n_i\right) d\varphi + pdV - \sum_i \mu_i dn_i - \left(\sum_i z_i F \varphi\right) dn_i$$

In vielen Fällen kann man annehmen, daß Gesamtladung = 0 (insbesondere in homogenen Phasen). Bedingung der globalen Elektroneutralität. Wir erhalten so:

$$TdS = dU^+ + pdV - \sum_i \underbrace{(\mu_i + z_i F \varphi)}_{\eta_i} dn_i$$

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \varphi, \quad \text{elektrochemisches Potential}$$

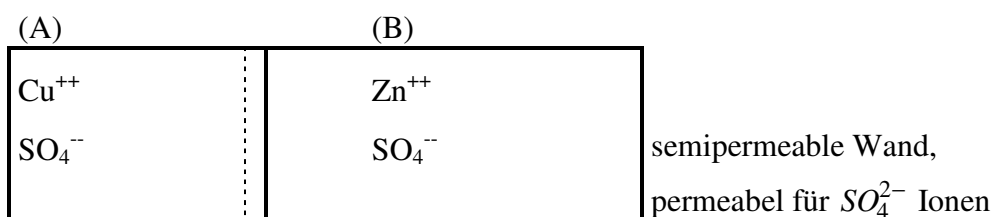
$$dU^+ = TdS - pdV + \sum_i \eta_i dn_i$$

Eine entsprechende Gleichung erhält man für die freie Enthalpie:

$$dG^+ = -SdT + Vdp + \sum_i \eta_i dn_i, \quad \left(\frac{\partial G^+}{\partial n_i}\right)_{p,T} = \eta_i$$

Wir betrachten als Beispiel ein Gleichgewicht, das sich in folgendem System einstellt:

Untersuchung des Phasengleichgewichts an einer festen, semipermeablen Wand, die nur Ionen einer Art durchläßt. System ist z.B. wäßrige Lösungen von CuSO₄ und ZnSO₄, die durch eine für SO₄-Ionen durchlässige Membran getrennt sind. T, p sind in beiden Phasen gleich->passendes Potential zur GG-Berechnung ist $G^+(p, T, n_i)$



Im thermodynamischen Gleichgewicht muß gelten: $(\delta G^+)_{T,p,M} = 0$

$$n_1: SO_4^{2-} \quad n_1^A + n_1^B = \text{konst.} \quad ; \quad \delta n_1^A + \delta n_1^B = 0$$

$$0 = \left(\frac{\partial G^A}{\partial n_1^A} \right) \delta n_1^A + \left(\frac{\partial G^B}{\partial n_1^B} \right) \delta n_1^B = 0, \quad 0 = \left[\left(\frac{\partial G^A}{\partial n_1^A} \right) - \left(\frac{\partial G^B}{\partial n_1^B} \right) \right] \delta n_1^A$$

$$\eta_1^A = \eta_1^B$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind hier die **elektrochemischen Potentiale derjenigen Atomsorte, die die semipermeable Wand passieren können, gleich**. Es folgt:

$$\mu_1^A + z_1 F \varphi^A = \mu_1^B + z_1 F \varphi^B \quad \text{i. a.} \quad \mu_1^A \neq \mu_1^B$$

$$\varphi^A - \varphi^B = \frac{\mu_1^B - \mu_1^A}{z_1 F}$$

Es entsteht eine **elektrische Potentialdifferenz** zwischen beiden Phasen

$$\mu_1^A = \mu_1^{A,0} + RT \ln c_1^A \quad , \quad \mu_1^B = \mu_1^{B,0} + RT \ln c_1^B$$

$$\Delta \varphi = \varphi^A - \varphi^B = \frac{\mu_1^{B,0} + RT \ln c_1^B - \mu_1^{A,0} - RT \ln c_1^A}{z_1 F}$$

Im einfachsten Fall: $\mu_1^{A,0} = \mu_1^{B,0}$ Standardpotentiale gleich.

$$\Delta \varphi = -\frac{1}{z_1 F} \ln \frac{c_1^A}{c_1^B} \quad , \quad \text{Nernst'sche Gleichung}$$

$$\text{z. B.:} \quad c_1^A > c_1^B \Rightarrow \varphi^A - \varphi^B > 0 \quad z_1 < 0$$

10. Phasenumwandlungen

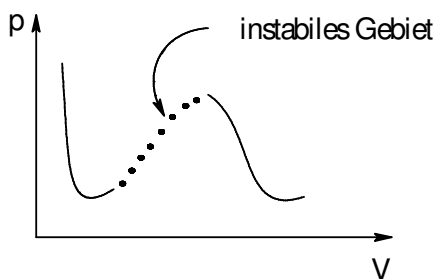
Stoffe existieren, abhängig von den äußeren Bedingungen in verschiedenen Phasen: fest, flüssig, gasförmig. Die Zustände innerhalb der Existenzbedingungen einzelner Phasen sind stabil. Phasenübergang findet statt, wenn man sich dem Rand des Stabilitätsbereiches nähert und überschreitet.

An der Stabilitätsgrenze können die Zustände noch stabil oder schon instabil sein:

stabil – Phasenübergang 1. Art, 2 Phasen können nebeneinander existieren.

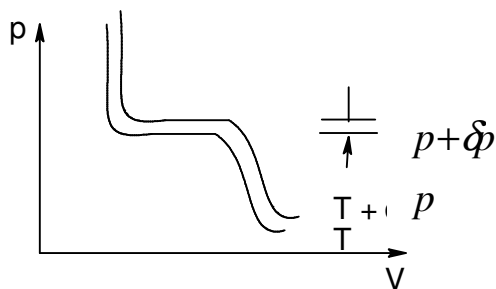
instabil – Phasenübergang 2. Art

Bei der Betrachtung des **Van-der-Waals-Gases** hatten wir gesehen



Es liegt in einem bestimmten Gebiet ein 2-Phasensystem vor.

Isotherme muß ersetzt werden durch



(hier dargestellt: zwei nah benachbarte Isothermen)

Im Phasenumwandlungsgebiet ist p nur abhängig von T , aber nicht von V . $p = p(T)$,



n_1 : Anzahl der Mole in der flüssigen Phase, n_2 : in der gasförmigen Phase.

Vorgabe von p : $T = T(p)$: Umwandlungstemperatur; $p = p(T)$: Dampfdruck.

Im folgenden werden die Bedingungen formuliert, unter denen zwei Phasen eines Stoffes im Gleichgewicht nebeneinander existieren. können

Voraussetzung: thermisches und mechanisches GG zwischen beiden Phasen, d.h. p , T fest.

⇒ als **Gleichgewichtsbedingung** $(\delta G)_{p,T} = 0$ weil Freie Enthalpie minimal.

Bei der Variation von G können nur die Molzahlen n_1 und n_2 der Phasen (1) und (2) geändert werden und zwar unter der Nebendingung $n_1 + n_2 = n = konst.$

G als extensive Größe (Additivität): $G = n_1 g_1(p, T) + n_2 g_2(p, T)$

$$\text{Variation: } (\delta G)_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p} \delta n_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p} \delta n_2 = 0$$

$$\text{Mit: } \frac{\partial G}{\partial n_1} = g_1(p, T); \quad \frac{\partial G}{\partial n_2} = g_2(p, T) \quad \text{und} \quad \delta n_1 = -\delta n_2$$

erhält man als Gleichgewichtsbedingung: $g_1(p, T) = g_2(p, T)$.

Diese Beziehung definiert (implizit) eine Gleichung $p = p(T)$. Allerdings sind die molaren freien Enthalpien oft nicht bekannt. Um die Gleichgewichtsbedingung mit leicht meßbaren Größen zu verbinden wird für die Beziehung von $p = p(T)$ im folgenden eine Differenzialgleichung abgeleitet:

$$\text{Differentielle Form: } dg_1 = dg_2 \Rightarrow \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p dT \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\text{wegen: } \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \quad (\text{Potentialeigenschaften von } g)$$

erhält man: $v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT$

$$dp(v_1 - v_2) = dT(s_1 - s_2)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (\text{Claperonsche Gleichung}), s_1, s_2 \text{ und } v_1, v_2 \text{ molare Entropien und Volumina}$$

beider Phasen.

Aus der Beziehung $\delta q = T ds$ ergibt sich der Ansatz: $s_2 - s_1 = \frac{q_{12}}{T}$ mit q_{12} als

Umwandlungswärme (Wärme, die erforderlich ist, um 1 Mol Flüssigkeit in 1 Mol Gas umzuwandeln). Wegen $s_2 > s_1$ gilt $q_{12} > 0$.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

Diese Formel gilt allgemein für Phasenumwandlungen, bei denen Umwandlungswärmen und Volumenveränderungen auftreten, z.B. fest - flüssig, fest - dampfförmig.

Wenn Phase 1) flüssig und Phase 2) gasförmig, gilt $v_2 \gg v_1$ (Volumen des Gases sehr viel größer als das Volumen der Flüssigkeit)

näherungsweise gilt deshalb: $\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T \cdot v_2}$, andererseits: $v_2 = \frac{RT}{p}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12} p}{RT^2} > 0 : \quad \text{Dampfdruckformel von Clausius-Clapeyron}$$

Interpretation: Bei Erhöhung des Druckes nimmt Umwandlungstemperatur zu (vgl. Änderung der Siedetemperatur des Wassers in Abhängigkeit von Höhe über dem Meeresspiegel).

Unter der Voraussetzung, daß q_{12} konstant läßt sich diese Differentialgleichung integrieren und man erhält:

$$\frac{dp}{p} = \frac{q_{12}}{R} \frac{dT}{T^2}, \quad \ln p = -\frac{q_{12}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \ln p_0$$

$p = p_0 e^{-\frac{q_{12}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$, beschreibt, wie Dampfdruck steigt mit zunehmender Temperatur.

Aus $\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$ läßt sich weiterhin der folgende interessante Sachverhalt ableiten:

Es gilt nicht nur $\frac{dp}{dT} = \frac{q_{flü./gasf.}}{T(v_{gasf.} - v_{flü.})}$ sondern auch: $\frac{dp}{dT} = \frac{q_{fest./flü.}}{T(v_{flü.} - v_{fest.})}$

In der Regel gilt $v_{fest} < v_{flüssig} \Rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$

Bei Erhöhung des Drucks nimmt Umwandlungstemperatur zu \Rightarrow feste Phase wird bevorzugt.

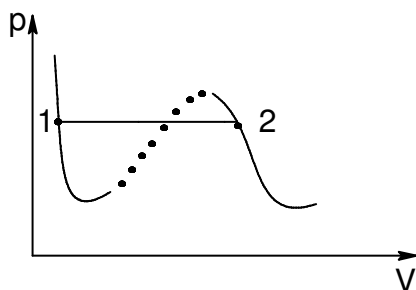
Anomalie des Wassers: $v_{fest} > v_{flüssig}$ (vgl. Eis schwimmt oben) bedeutet: $\frac{dp}{dT} < 0$

Bei Erhöhung des Drucks nimmt Umwandlungstemperatur ab. Bei gegebener Temperatur wird flüssige Phase bevorzugt. vgl. Schlittschuhlaufen

(niedriger Druck: Umwandlungstemperatur bei 0°C, Hoher Druck: Umwandlungstemperatur < 0°C. D.h. bei 0°C und hohem Druck besteht die Möglichkeit, dass Eis sich schon Wasser umgewandelt hat)

Maxwell-Konstruktion:

Bei der Behandlung des **Van-der-Waals-Gases** war die Frage offen geblieben, wo die Gerade $p = p(T)$ gelegt werden muß.



Gleichgewichtsbedingung

$$g_1(p, T) = g_2(p, T)$$

überall auf der Geraden.

$$n_1 + n_2 = n \quad , \quad 1: \text{flüssig}, \quad 2: \text{gasförmig}$$

Im Zustand 1: $n_1 = n$, im Zustand 2: $n_2 = n$

$$G_1 = n \cdot g_1(p, T) \quad , \quad G_2 = n g_2(p, T)$$

Also $G_1 = G_2$ für die Zustände 1 und 2.

$$U_1 + p_1V_1 - T_1S_1 = U_2 + p_2V_2 - T_2S_2$$

$$T_1 = T_2 = T \quad (\text{wegen Isotherme}), \quad \text{außerdem: } p_1 = p_2 = p; \quad \text{Gerade } p = p(T)$$

$$U_1 + pV_1 - TS_1 = U_2 + pV_2 - TS_2$$

$$U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1) = 0$$

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S = 0 \quad , \quad \text{oder:} \quad \Delta S = \frac{\Delta U + p\Delta V}{T}$$

S ist eine Zustandsgröße, wenn Integration von 1 nach 2 vorgenommen wird, ist S_2 unabhängig vom Integrationsweg.

Gibbs'sche Fundamentalgleichung

$$TdS = dU + pdV \quad , \quad dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} \quad ,$$

Integration entlang einer Van-der-Waals'schen Isotherme: $p = p(V) = \frac{RT}{V-B} - \frac{A^2}{V^2}$

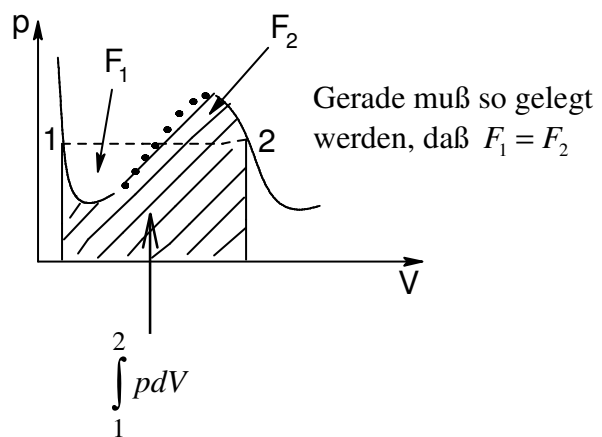
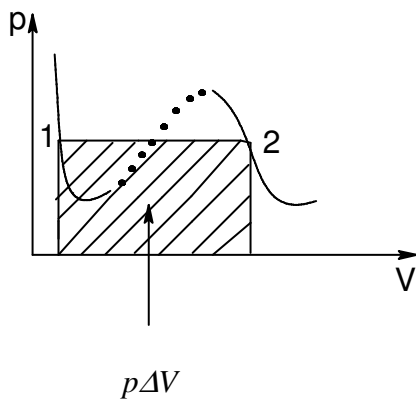
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 dU + \frac{1}{T} \int_1^2 pdV$$

$$U \text{ ebenfalls Zustandsgröße:} \quad S_2 - S_1 = \frac{\Delta U}{T} + \frac{1}{T} \int_1^2 pdV$$

Vergleich:

$$\frac{\Delta U}{T} + \frac{p\Delta V}{T} = \frac{\Delta U}{T} + \frac{1}{T} \int_1^2 p dV$$

$$p\Delta V = \int_1^2 p dV$$



Maxwellsche Regel: Wenn p der Sättigungsdampfdruck ist, der die Zustandsgleichung erfüllt, besitzen die Flächen F_1 und F_2 den gleichen Flächeninhalt (und umgekehrt). Die entsprechende Isobare bezeichnet man auch als **Maxwellgerade**.

11. Ansätze der irreversiblen Thermodynamik

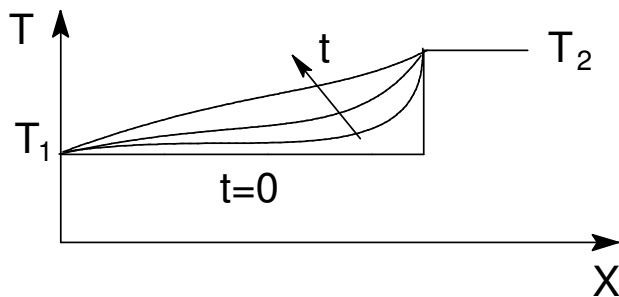
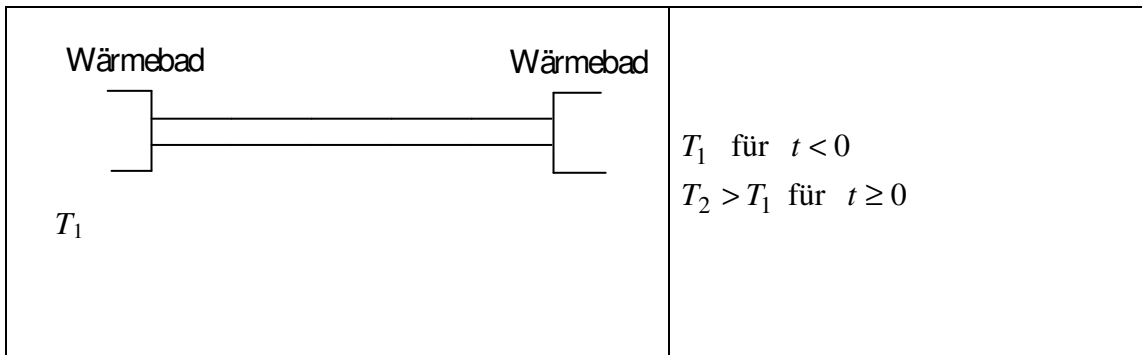
Gleichgewichtsthermodynamik: räumlich *homogene* Systeme bzw. aus *homogenen* Phasen zusammengesetzte Systeme.

Bei Prozessen betrachten wir nur Anfangs- und Endzustände, die beide Gleichgewichtszustände waren. Der Prozeßverlauf konnte im einzelnen nicht beschrieben werden.

Irreversible Thermodynamik: Analyse von *räumlich inhomogenen Systemen* und von *zeitabhängigen* Prozessen.

Wichtig: Bei Prozessen, die in räumlich inhomogenen Systemen auftreten, können wir die Zustandsvariablen nicht mehr auf das System als Ganzes beziehen.

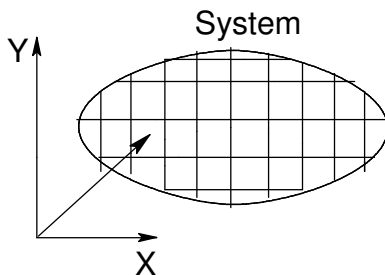
Beispiel: Temperaturlausbreitung in einem Stab:



Die Temperatur ist abhängig von Ort und Zeit: $T = T(x, t)$

allgemein: $T = T(x, y, z, t)$, $T = T(\vec{r}, t)$, "Temperaturfeld"

Besonderes Problem: Definition von extensiven Zustandsvariablen wie Energie, Entropie u.s.w.



Um der räumlichen Inhomogenität gerecht zu werden, wird das System in viele kleine Teilsysteme aufgeteilt. Diese Aufteilung kann zunächst beliebig fein sein.

Teilsysteme können durch ihre Lage im Raum, also durch den Ortsvektor $\vec{r} = (x, y, z)^T$ charakterisiert werden.

Volumen- bzw. Massenelemente sollen so klein sein, daß ihr Inneres als annähernd homogen angesehen werden kann.

$\Delta M(\vec{r})$, $\Delta S(\vec{r})$, $\Delta U(\vec{r})$, $\Delta G(\vec{r})$ seien die extensiven Größen dieser Subsysteme. Bei immer stärkerer Verfeinerung bleiben die folgenden Grenzwerte endlich (während die extensiven Größen selbst gegen Null gehen).

$$\hat{s}(\vec{r}) = \frac{\Delta S(\vec{r})}{\Delta M(\vec{r})}; \quad \hat{u} = \frac{\Delta U}{\Delta M}; \quad \hat{g} = \frac{\Delta G}{\Delta M} \quad \text{u.s.w.}$$

$\Delta M \rightarrow 0$: ortsabhängige **spezifische Größen**, oder

$$\tilde{s}(\vec{r}) = \frac{\Delta S(\vec{r})}{\Delta V}; \quad \tilde{u} = \frac{\Delta U}{\Delta V} \quad \text{u.s.w.} \quad \text{die **Dichten** der Größen } S, U, G \dots$$

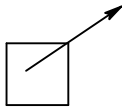
Außer dem Temperaturfeld lassen sich noch andere **Zustandsfelder** definieren:

$$\tilde{s}(\vec{r}) \text{ oder } \tilde{s}(\vec{r}, t) \quad , \quad \tilde{u}(\vec{r}) \text{ oder } \tilde{u}(\vec{r}, t) \quad \text{u.s.w.}$$

Berücksichtigung makroskopischer **mechanischer Bewegungen**:

Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{r}, t)$

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \text{ als Funktion von } \vec{r} \text{ und } t.$$



\vec{v} : Transport von Masse

Die Beziehungen der Gleichgewichtsthermodynamik sind für das folgende nur dann von Nutzen, wenn wir voraussetzen können, dass zwar nicht das Gesamtsystem, aber doch die infinitesimal kleinen Subsysteme als im Gleichgewicht befindlich angesehen werden können: **Konzept des "lokalen" Gleichgewichts**

Die Definition des lokalen Gleichgewichtes birgt in sich eine gewisse **Problematik**.

Einerseits sollen die Volumenelemente "infinitesimal" klein sein, andererseits müssen sie sehr viele Teilchen enthalten, damit überhaupt Thermodynamik betrieben werden kann.

⇒ Der Ansatz der irreversiblen Thermodynamik in dem hier beschriebenen Sinne verliert seine Gültigkeit, wenn entweder die Prozesse sehr schnell ablaufen (die Voraussetzung des lokalen Gleichgewichtes wird verletzt) oder die Inhomogenitäten sehr groß sind (es lassen sich keine Volumenelemente mit thermodynamischen Eigenschaften definieren).

Rechnungen mit Hilfe der kinetischen Theorie von Transportprozessen ergeben etwa folgende Aussage: Solange Temperaturveränderungen über die Größe der **mittleren freien Weglänge** (Weg, der ins Mittel zwischen zwei Stößen zurückgelegt wird) klein gegenüber der Temperatur selbst sind, kann man lokales Gleichgewicht voraussetzen.

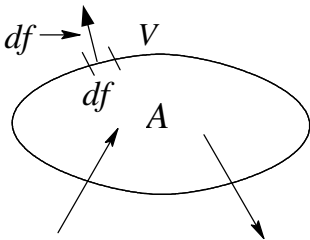
Beispiel: $d_M = 10^{-5} \dots 10^{-4} \text{ cm}$.

In makroskopischen Systemen ist diese Länge klein gegenüber den charakteristischen Größen des Systems

(wenn Temperaturdifferenz $\Delta T = 1^\circ \text{K}$ über 1 cm, relative Temperaturdifferenz;
 $(\Delta T/T)_{1\text{cm}} \cong 1/300$. Dementsprechend über die Länge von 10^{-4}cm :
 $(\Delta T/T)_{10^{-4} \text{cm}} \cong 0,3 \times 10^{-6} \ll 1$).

Bilanzgleichungen - Allgemeine Form

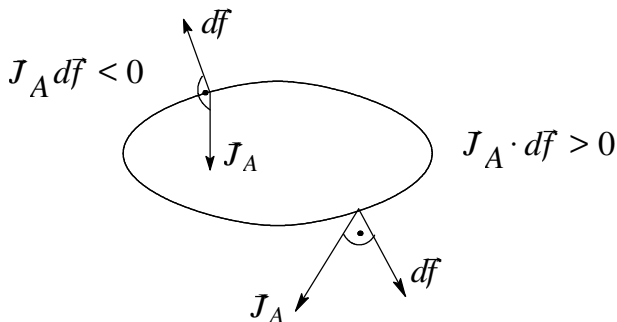
Wir betrachten ein bestimmtes Volumen V , in dem eine (beliebige) extensive Größe A entweder entsteht oder vernichtet werden kann oder durch Transport von außen hereingetragen (oder abtransportiert) wird.



$$A(t) = \int_V \tilde{a}(x, y, z, t) \underbrace{dx dy dz}_{dV}$$

Es gilt allgemein:
$$\frac{dA}{dt} = \underbrace{\frac{d_a A}{dt}}_{\text{Transport}} + \underbrace{\frac{d_i A}{dt}}_{\substack{\text{Erzeugung} \\ \text{oder} \\ \text{Vernichtung}}}$$

Für den Transportterm gilt:
$$\frac{d_a A}{dt} = -\oint \vec{J}_A(\vec{r}, t) d\vec{f} \quad , \quad \left(J_A = \frac{\Delta A}{\Delta F \Delta t} \right)$$



\vec{J}_A : Flussvektor, $d\vec{f}$: gerichtetes Flächenelement (zeigt nach außen)

Wenn $\text{sign}(\vec{J}_A \cdot d\vec{f}) < 0$ gilt $\frac{d_a A}{dt} > 0$ (Hineintransport)

Für den Produktionsterm gilt:

$$\frac{d_i A}{dt} = \int_V q_A(\vec{r}, t) dV ; \quad q_A: \text{Quellstärke}$$

$$\frac{dA}{dt} = \int_V q_A(\vec{r}, t) dV - \oint \vec{J}_A d\vec{f} = \frac{d}{dt} \int_V \tilde{a} dV$$

$$\text{Gauss'scher Satz: } \oint \vec{J}_A d\vec{f} = \int_V \text{div} \vec{J}_A dV$$

$$\text{div} \vec{J}_A = \frac{\partial J_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial J_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial J_{A,z}}{\partial z} = \underbrace{\frac{\partial \vec{J}_A}{\partial \vec{r}}}_{\substack{\text{alternative} \\ \text{Schreibweise}}}$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \tilde{a} dV = \int_V \frac{\partial \tilde{a}}{\partial t} dV = - \int_V \text{div} \vec{J}_A dV + \int_V q_A dV$$

(erstes Gleichheitszeichen: sofern Integralgrenzen konstant)

Integrale Darstellung muss für alle Volumina, auch infinitesimal, gültig sein:

$$\frac{\partial \tilde{a}}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_A = q_A \quad , \quad \text{lokale Form der Bilanzgleichung}$$

Wenn $q_A = 0$ (A kann nicht vernichtet oder erzeugt werden), gilt:

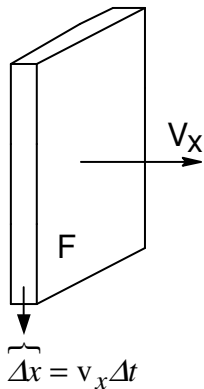
$$\frac{\partial \tilde{a}}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_A = 0 \quad , \quad \text{Kontinuitätsgleichung}$$

12. Spezielle Bilanzgleichungen

12.1 Massebilanz

A sei Masse. $\tilde{a} = \rho$: Massendichte, J_M : Massenstromdichte

Explizite Darstellung von J_M :



$$J_{M,x} = \frac{\Delta m}{F \Delta t} = \frac{\Delta m}{\underbrace{F \Delta x}_{\Delta V}} \frac{\Delta x}{\Delta t} \cong \rho v_x$$

Allgemein: $\vec{J}_M = \rho \frac{d\vec{r}}{dt} = \rho \vec{v}$,

$\vec{J}_{M,i} = \rho_i \vec{v}_i$, bei Mischungen

Falls keine chemischen Reaktionen stattfinden gilt für alle Komponenten i unabhängig voneinander die Massenerhaltung.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} J_{M,i} = 0,$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i v_i) = 0, \quad \text{Kontinuitätsgleichung}$$

Beteiligung von chemischen Reaktionen:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{r=1}^R v_{ir} w_r \quad w_r : \text{Reaktionsgeschwindigkeiten } w, (w, \text{damit keine Verwechslung}$$

mit mechanischer Bewegung v), v_{ir} : stöchiometrische Koeffizienten der Stoffe i in den Reaktionen r .

$$c_i : \text{Konzentrationen} ; c_i = \frac{\Delta n_i}{\Delta V} , \frac{\text{Mol}}{\text{Volumen}}$$

$$\rho_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta V} = \frac{\Delta m_i}{\Delta n_i} \Delta n_i \cdot \frac{1}{\Delta V} = M_i \frac{\Delta n_i}{\Delta V} = M_i c_i \quad , \quad M_i : \text{Molmasse}$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i \frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{r=1}^R M_i v_{ir} w_r = q_{M,i} \quad , \quad q_M : \text{Quellterm}$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i v_i) = \sum_{r=1}^R M_i v_{ir} w_r$$

Addition:

$$\sum_{i=1}^K \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} \sum_{i=1}^K (\rho_i v_i) = \sum_{i=1}^K \sum_{r=1}^R M_i v_{ir} w_r$$

$$\sum_{i=1}^K \sum_{r=1}^R M_i v_{ir} w_r = \sum_{r=1}^R \sum_{i=1}^K M_i v_{ir} w_r = 0$$

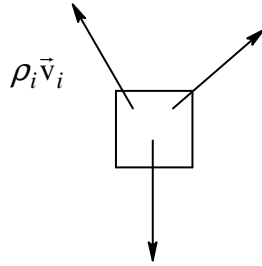
weil für jede chemische Reaktion getrennt die Massenerhaltung gilt.

$$\text{Demzufolge: } \sum_i q_{M,i} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^K \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} \sum_{i=1}^K (\rho_i v_i) = 0$$

Darstellung der Bilanzgleichungen in Konzentrationen. Division durch M_i : $c_i = \frac{\rho_i}{M_i}$

$$\frac{dc_i}{dt} + \operatorname{div} \underbrace{(c_i v_i)}_{J_{c_i}} = \sum_{r=1}^R v_{ir} w_r$$

Bei mechanischer Bewegung im System:



Schwerpunktsgeschwindigkeit:

Ableitung für Gemisch aus 2 Stoffen:

Schwerpunkt eines Volumenelements zum Zeitpunkt t : $\vec{r}_S(t) = \frac{\Delta m_1 \vec{r}(t) + \Delta m_2 \vec{r}(t)}{\Delta m_1 + \Delta m_2} = \vec{r}(t)$.

Im Zeitintervall Δt bewegen sich die Sorten 1 und 2 in unterschiedliche Richtung und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten:

$$\vec{r}_S(t + \Delta t) = \frac{\Delta m_1(\vec{r}(t) + \mathbf{v}_1 \Delta t) + \Delta m_2(\vec{r}(t) + \mathbf{v}_2 \Delta t)}{\Delta m_1 + \Delta m_2}$$

$$\mathbf{v}_S = \frac{\Delta \vec{r}_S}{\Delta t} = \frac{\vec{r}_S(t + \Delta t) - \vec{r}_S(t)}{\Delta t} = \frac{\Delta m_1 \mathbf{v}_1 + \Delta m_2 \mathbf{v}_2}{\Delta m_1 + \Delta m_2}$$

allgemein:
$$\vec{v}_S = \frac{\sum_i \rho_i \vec{v}_i}{\sum_i \rho_i}$$

$$\vec{v}_S = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^K \rho_i \mathbf{v}_i \quad \text{mit:} \quad \rho = \sum_{i=1}^K \rho_i$$

Wenn $\vec{v}_S \neq 0$ befindet sich das Gesamtsystem in Strömung.

Definition einer Diffusionsstromdichte

$$J_{M,i}^{Diff} = \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}_S) \quad , \quad \text{Geschwindigkeit relativ zum Schwerpunkt}$$

$$\sum_{i=1}^K J_{M,i}^{Diff} = \sum_{i=1}^K \rho_i \vec{v}_i - \vec{v}_S \sum_{i=1}^K \rho_i = 0$$

Summe aller Diffusionsstromdichten = Null

Wenn $\vec{v}_S = 0$: Diffusionsstromdichte identisch mit Massenstromdichte.

12.2 Entropiebilanz

Aus der allgemeinen Gleichung

$$\frac{\partial \tilde{a}}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_A = q_A$$

$$\text{folgt: } \frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_S + \sigma$$

s : Entropiedichte, \vec{J}_S : Entropiestromdichte,

σ : Entropieproduktionsdichte, von zentraler Bedeutung für irreversible Thermodynamik

Wie hängen \vec{J}_S und σ von den anderen thermodynamischen Größen ab?

2 Ausgangspunkte:

1. Gibbs-Duhem-Gleichung: $G = U + pV - TS = \sum_{i=1}^K \mu_i n_i$

Folgende Relationen gelten für ein kleines Volumenelement ΔV :

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \sum_{i=1}^K \mu_i \Delta n_i$$

$$\text{Division durch } \Delta V: \frac{\Delta G}{\Delta V} = \frac{\Delta U}{\Delta V} + p - T \frac{\Delta S}{\Delta V} = \sum_{i=1}^K \mu_i \frac{\Delta n_i}{\Delta V}$$

$$g = u + p - Ts = \sum_{i=1}^K \mu_i c_i \quad , \text{ kleine Buchstaben bezeichnen hier Dichten: } \tilde{g}, \tilde{s}, \tilde{u}$$

2. Gibbs'sche Fundamentalgleichung

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad ,$$

Anwendung auf kleines Volumenelement:

$$Td(\Delta S) = d(\Delta U) + pd(\Delta V) - \sum_{i=1}^K \mu_i d(\Delta n_i)$$

Übergang zu intensiven Größen:

$$\Delta S = s\Delta V \quad ; \quad \Delta U = u\Delta V \quad ; \quad \Delta n_i = c_i\Delta V$$

$$Td(s\Delta V) = d(u\Delta V) + pd(\Delta V) - \sum_{i=1}^K \mu_i d(c_i\Delta V)$$

Produktenregel:

$$Tds \cdot \Delta V + Tsd(\Delta V) = du \cdot \Delta V + u \cdot d(\Delta V) + pd(\Delta V) - \sum_{i=1}^K \mu_i c_i d(\Delta V) - \sum_{i=1}^K \mu_i (\Delta V) dc_i$$

Sortieren:

$$\Delta V \left(Tds - du + \sum_{i=1}^K \mu_i dc_i \right) = d(\Delta V) \underbrace{\left\{ -T \cdot s + u + p - \sum_{i=1}^K \mu_i c_i \right\}}_{=0, \text{siehe oben}}$$

$$Tds - du + \sum_{i=1}^K \mu_i dc_i$$

Bei zeitlichen Veränderungen

$$T \frac{\partial s}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial t} + \sum_{i=1}^K \mu_i \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$$

Ziel: Überführung dieser Gleichung in eine Bilanzgleichung der Form: $\frac{\partial s}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_S + \sigma$.

Das gelingt durch Berücksichtigung der Bilanzgleichungen für u sowie c_i .

Bilanzgleichung für die Innere Energie:

Wir betrachten den **Spezialfall**: 1. keine äußere Arbeitsleistung an dem System; 2. keine innere Wärmeproduktion aufgrund innerer Reibung.

$$dU = \delta Q + \delta A \quad , \quad \text{mit } \delta A = 0$$

Innere Energie ändert sich nur durch Wärmestrom

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_Q = 0 \quad , \quad \text{mit } \vec{J}_Q : \text{Wärmestromdichte}$$

Bilanzgleichung für die Konzentrationen:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div} J_{c_i} = \sum_{r=1}^R v_{ir} w_r \quad \text{mit } J_{c_i} = c_i v_i$$

Einsetzen in:

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_{i=1}^K \mu_i \frac{\partial c_i}{\partial t}$$

liefert:

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_Q - \sum_{i=1}^K \mu_i \left\{ -\text{div} \vec{J}_{c_i} + \sum_{r=1}^R v_{ir} w_r \right\},$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \bar{J}_Q + \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} \bar{J}_{c_i} - \sum_{i=1}^K \sum_{r=1}^R \frac{v_{ir} w_r \mu_i}{T}$$

Umformung der beiden ersten Terme auf der rechten Seite nach den Differentiationsregeln der Vektoranalysis:
 sei $\psi = \psi(x, y, z)$ ein skalares Feld, und $\vec{a} = \vec{a}(x, y, z)$ ein Vektorfeld. Dann gilt

$$\operatorname{div}(\psi \vec{a}) = \underbrace{(\operatorname{grad} \psi) \vec{a}}_{\text{Skalarprodukt}} + \psi \operatorname{div} \vec{a}$$

mit $\operatorname{grad} \psi = \begin{pmatrix} \partial \psi / \partial x \\ \partial \psi / \partial y \\ \partial \psi / \partial z \end{pmatrix}$ und $\operatorname{div} \vec{a} = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z}$

Dementsprechend:

1. Term:

$$\frac{1}{T} \operatorname{div} \bar{J}_Q = \operatorname{div} \left(\frac{\bar{J}_Q}{T} \right) - \bar{J}_Q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right)$$

"Produktregel" $\operatorname{div}(\phi \vec{v}) = \phi \operatorname{div} \vec{v} + \vec{v} \operatorname{grad} \phi$, mit $\operatorname{grad} \phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \mathbf{k}$

ϕ : skalares Feld, \vec{v} : Vektorfeld

2. Term:

$$\frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} \bar{J}_{c_i} = \operatorname{div} \left(\frac{\mu_i \bar{J}_{c_i}}{T} \right) - \bar{J}_{c_i} \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right):$$

Man erhält:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(\frac{\bar{J}_Q}{T} \right) + \bar{J}_Q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{i=1}^K \operatorname{div} \left(\frac{\mu_i \bar{J}_{c_i}}{T} \right) - \sum_{i=1}^K \bar{J}_{c_i} \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \sum_{i=1}^K \sum_{r=1}^R \frac{v_{ir} w_r \mu_i}{T}$$

mit $A_r = -\sum_{i=1}^K \mu_i v_{ir}$ (Affinität einer chem. Reaktion) erhält man daraus:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(\frac{\vec{J}_Q - \sum_{i=1}^K \mu_i \vec{J}_{c_i}}{T} \right) + \vec{J}_Q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^K \vec{J}_{c_i} \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_{r=1}^R \frac{w_r A_r}{T}$$

Vergleich mit: $\frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_S + \sigma$ liefert:

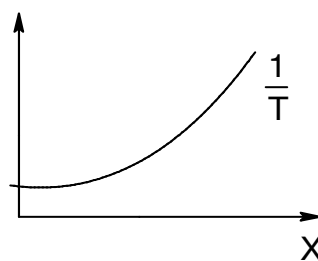
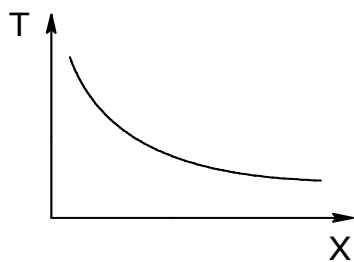
$$\vec{J}_S = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_Q - \sum_{i=1}^K \mu_i \vec{J}_{c_i} \right), \quad \text{Entropiestromdichte}$$

$$\sigma = \vec{J}_Q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^K \vec{J}_{c_i} \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_{r=1}^R \frac{w_r A_r}{T}, \quad \text{Entropieproduktionsdichte}$$

σ : Summe von Produkten zweier Größen

Veranschaulichung, daß die einzelnen Terme von σ positiv sind:

1. Term: $\vec{J}_Q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right)$



Wärmestrom in positive x -Richtung:

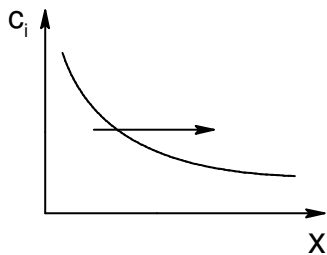
$$\bar{J}_Q > 0 \text{ wenn } \text{grad}T < 0 \text{ bzw. } \text{grad}\left(\frac{1}{T}\right) > 0$$

Temperaturgradient verursacht Wärmestrom: Fouriersches Gesetz (1811)

$$2. \text{ Term: } -\bar{J}_{c_i} \text{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$$

$$\text{Chem. Potential: } \mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln c_i \quad p, T \text{ konstant}$$

$$\text{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = R \text{grad}(\ln c_i) = \frac{R}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{für eine Raumrichtung})$$



$$\frac{dc_i}{dx} < 0 \Rightarrow \bar{J}_{c_i} > 0$$

Konzentrationsgradient verursacht Diffusionsstrom.

$$3. \text{ Term: } \sum_{r=1}^R \frac{w_r A_r}{T} \quad \text{Beispiel: monomolekulare Reaktion}$$



$$\text{Wir hatten früher hergeleitet: } A = RT \ln \frac{K_{eq} S_1}{S_2}$$

$$A = RT \ln \frac{k_+ S_1}{k_- S_2}$$

$A > 0$ für $k_+S_1 > k_-S_2$, d.h. $k_+S_1 - k_-S_2 = w > 0$.

Allgemein gilt für die einzelnen Terme der Entropieproduktionsdichte:

$$\sigma = \sum_i \vec{J}_i X_i = \sum_i \text{Flüsse} \times \text{Kräfte}$$

Beispiele für Kräfte:

Temperaturgradient verursacht Wärmestrom.

Konzentrationsgradient verursacht Diffusionsstrom.

Chemische Affinität $\neq 0$ verursacht Reaktionsgeschwindigkeit.

Andere Schreibweise für Entropieproduktion

$$\text{Ausgangspunkt: } \sigma = \vec{J}_Q \text{grad}\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{i=1}^K \vec{J}_{c_i} \text{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) + \sum_{r=1}^R \frac{w_r A_r}{T}$$

Mit:

$$\text{grad}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T^2} \text{grad}(-T)$$

$$\sum_{i=1}^K \vec{J}_{c_i} \text{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \frac{1}{T^2} \sum_{i=1}^K \vec{J}_{c_i} \mu_i \text{grad}(-T) + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^K \vec{J}_{c_i} \text{grad}(\mu_i)$$

erhält man

$$\sigma = \frac{1}{T^2} \vec{J}_Q \text{grad}(-T) - \frac{1}{T^2} \sum_{i=1}^K \vec{J}_{c_i} \mu_i \text{grad}(-T) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^K \vec{J}_{c_i} \text{grad}(\mu_i) + \sum_{r=1}^R \frac{w_r A_r}{T}$$

$$\sigma \cdot T = \Phi = \frac{\left(\bar{J}_Q - \sum_{i=1}^K \bar{J}_{c_i} \mu_i \right)}{T} \text{grad}(-T) + \sum_{i=1}^K \bar{J}_{c_i} \text{grad}(-\mu_i) + \sum_{r=1}^R w_r A_r$$

$$\sigma \cdot T = \Phi = \bar{J}_S \text{grad}(-T) + \sum_{i=1}^K \bar{J}_{c_i} \text{grad}(-\mu_i) + \sum_{r=1}^R w_r A_r$$

Φ : Rayleigh'sche Dissipationsfunktion: Maß für die Wärmeproduktion infolge der im System ablaufenden irreversiblen Prozesse.

$$\sigma \geq 0 \Rightarrow \Phi \geq 0$$

12.3 Lineare phänomenologische Gleichungen

$$\sigma = \sum_i J_i X_i$$

Die in dem Ausdruck für die Entropieproduktionsdichte stehenden Größen J_i und X_i werden als zueinander konjugierte Flüsse und Kräfte bezeichnet.

J_i : generalisierte Flüsse, X_i : Generalisierte Kräfte

Es ist empirisch bekannt, daß eine Kraft X_i nicht nur den zu ihr konjugierten Fluß, sondern auch andere irreversible Veränderungen hervorrufen kann.

$J_i \leftrightarrow X_i$ konjugierte Flüsse & Kräfte waren

chemische Reaktion \leftrightarrow Affinität $\neq 0$

Diffusionsstrom \leftrightarrow Gradient des chemischen Potentials/Temperatur

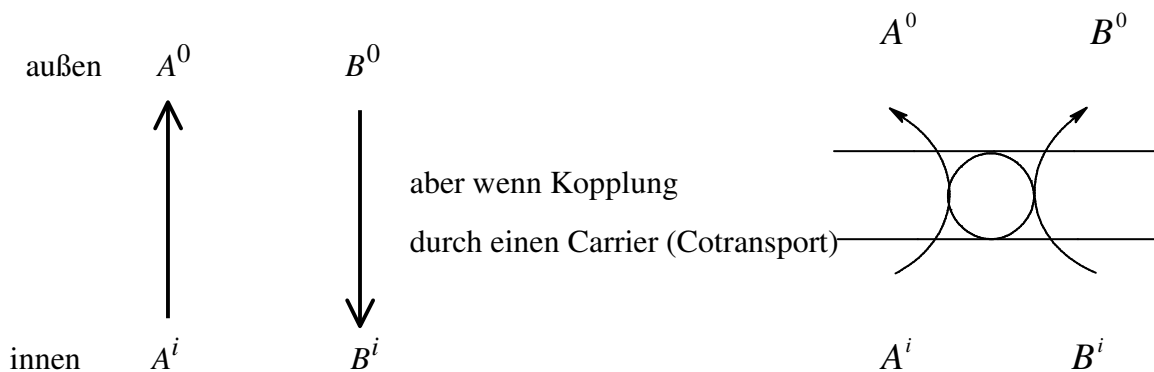
Wärmestrom \leftrightarrow Temperaturgradient

Andere Möglichkeiten



aber auch: Die chemische Affinität $A_i > 0$ einer Reaktion i kann eine andere chemische Reaktion j mit $A_j < 0$ antreiben (später ausführlicher).

Beispiel: Membrantransport



Konzentrationsgradient $\Delta A = A^i - A^0 > 0$ kann bei stöchiometrischer Kopplung beider Transportprozesse den Prozeß J_B antreiben.

Es kann $J_B > 0$ gelten, selbst wenn $\Delta B = B^i - B^0 < 0$ (Transport gegen Konzentrationsgradient von B).

Allgemein gilt:

$$J_i = J_i(X_1, \dots, X_n) \quad \text{Fluß als Funktion der Kräfte}$$

Gleichgewicht:

$$J_i = 0 \quad \text{wenn} \quad X_j = 0 \quad \text{für alle } j$$

Entwicklung in der Nähe des Gleichgewichtes

$$J_i = \sum_j \frac{\partial J_i}{\partial X_j} X_j + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_k} X_j X_k + \dots$$

(X_j, X_k entspricht hier $\Delta X_j, \Delta X_k$, da im Gleichgewicht: $X_j = 0$)

Beschränkung auf kleine Auslenkungen

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad \text{mit} \quad L_{ij} = \frac{\partial J_i}{\partial X_j} \quad L_{ij} : \text{phänomenologische Koeffizienten}$$

lineare Fluß-Kraft-Beziehungen

$$\sigma = \underbrace{\sum_i J_i X_i}_{\text{gilt allgemein}} = \underbrace{\sum_i \sum_j L_{ij} X_i X_j}_{\text{gilt nur in der Nähe des Gleichgew.}} \quad (\text{Entropieproduktionsdichte})$$

Bedingungen für phänomenologische Koeffizienten

Spezialfall: es existiert nur eine Kraft $X_i \neq 0$, d.h. $X_j = 0$ für $i \neq j$

$$\sigma = L_{ii} X_i^2 \Rightarrow L_{ii} > 0$$

Die Hauptdiagonalelemente der Matrix der phänomenologischen Koeffizienten müssen alle positiv sein.

L_{ij} für ($i \neq j$), Kopplungskoeffizienten

Aus der Forderung der positiven Definitheit von σ ergeben sich auch Bedingungen für die Kopplungskoeffizienten.

Zerlegung der Matrix $\{L_{ij}\}$ in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil

$$L_{ij} = \frac{1}{2}(L_{ij} + L_{ji}) + \frac{1}{2}(L_{ij} - L_{ji})$$

Abkürzung:

$$L^{\text{sym}}(ij) = \frac{1}{2}(L_{ij} + L_{ji}), \quad L^{\text{antisym}}[ij] = \frac{1}{2}(L_{ij} - L_{ji})$$

$$L^{\text{sym}}(ij) = L^{\text{sym}}(ji); \quad L^{\text{antisym}}[ij] = -L^{\text{antisym}}[ji]$$

Der antisymmetrische Anteil $L^{\text{antisym}}_{[ij]}$ trägt nichts zu σ bei:

$$\sum_{i,j} (L_{ij} - L_{ji}) X_i X_j = \sum_{ij} L_{ij} X_i X_j - \underbrace{\sum_{ij} L_{ji} X_i X_j}_{\text{Vertauschung der Indizes}} = 0$$

$$\text{Es gilt demnach: } \sigma = \sum_i \sum_j L^{\text{sym}}(ij) X_i X_j$$

Algebra: Eine quadratische Form mit einer symmetrischen Matrix ist dann positiv definit, wenn alle Eigenwerte der Matrix $L^{\text{sym}}(ij)$ positiv sind.

Beispiel: $i, j = 1, 2$

$$L_{ij} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \quad L^{\text{sym}}(ij) = \begin{pmatrix} L_{11} & \frac{1}{2}(L_{12} + L_{21}) \\ \frac{1}{2}(L_{12} + L_{21}) & L_{22} \end{pmatrix}$$

Berechnung der Eigenwerte:

$$(L_{11} - \lambda)(L_{22} - \lambda) - \frac{1}{4}(L_{12} + L_{21})^2 = 0$$

$$\lambda^2 - (L_{11} + L_{22})\lambda + L_{11}L_{22} - \frac{1}{4}(L_{12} + L_{21})^2 = 0$$

$$\lambda_{1/2} = + \frac{L_{11} + L_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{L_{11} + L_{22}}{2}\right)^2 - L_{11}L_{22} + \frac{1}{4}(L_{12} + L_{21})^2}$$

$$\lambda_{1/2} = \frac{L_{11} + L_{22}}{2} \pm \sqrt{\underbrace{\frac{(L_{11} - L_{22})^2}{4} + \frac{(L_{12} + L_{21})^2}{4}}_{>0}}$$

Eigenwerte reell, und $\lambda_1 > 0$

Damit auch $\lambda_2 > 0$ muß gelten:

$$\frac{(L_{11} + L_{22})^2}{4} > \frac{(L_{11} - L_{22})^2}{4} + \frac{(L_{12} + L_{21})^2}{4}$$

$$\frac{L_{11}^2}{4} + \frac{L_{22}^2}{4} + \frac{L_{11}L_{22}}{2} > \frac{L_{11}^2}{4} + \frac{L_{22}^2}{4} - \frac{L_{11}L_{22}}{2} + \frac{(L_{12} + L_{21})^2}{4}$$

$$4L_{11}L_{22} > (L_{12} + L_{21})^2$$

Die Matrix der phänomenologischen Koeffizienten ist symmetrisch (Theorem von Onsager, 1931)

$L_{ij} = L_{ji}$, Onsagersche Reziprozitätsbeziehung (folgt aus dem Prinzip der detaillierten Balance, wird später behandelt).

Ist für die gesamte Theorie der irreversiblen Prozesse von grundlegender Bedeutung.

Wegen $L_{12} = L_{21}$ folgt aus $4L_{11}L_{22} > (L_{12} + L_{21})^2 = 4L_{12}^2$

$$L_{11}L_{22} > L_{12}^2 = L_{12}L_{21}, \quad \text{oder: } L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} > 0$$

$$\text{Det}(L_{ij}) > 0$$

Bedeutung der Onsagerschen Reziprozitäts-Bedingung: $L_{ij} = L_{ji}$

Reduktion der Anzahl der unabhängigen phänomenologischen Koeffizienten.

Aber noch wichtiger: Immer dann wenn eine Kraft X_j einen Fluß J_i hervorruft, gilt, daß auch eine Kraft X_i einen Fluß J_j bewirkt. Entspricht experimenteller Erfahrung.

Satz von Curie-Prigogine:

$$\sigma = \underbrace{\bar{J}_Q \text{ grad} \left(\frac{1}{T} \right)}_{\text{Vektoren}} - \underbrace{\sum_{i=1}^K \bar{J}_{c_i} \text{ grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}_{\text{Vektoren}} + \underbrace{\sum_{r=1}^R \frac{w_r A_r}{T}}_{\text{Skalare}}$$

Es gibt vektorielle Prozesse (Diffusion, Wärmeleitung,...) und skalare Prozesse (chemische Reaktionen)

Im Rahmen der linearen irreversiblen Thermodynamik gibt es in isotropen Medien keine Kopplung zwischen vektoriellen und skalaren Prozessen.

skalare Ströme sind nur abhängig von skalaren Kräften

vektorielle Ströme sind nur abhängig von vektoriellen Kräften

Konsequenz: weitere Reduktion der Anzahl von phänomenologischen Koeffizienten

(Kopplungskoeff.= 0)

z.B. keine Kopplung zwischen chemischen Reaktionen und Wärmeleitung

$$\sigma = J_Q \text{ grad} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{w \cdot A}{T}$$

Betrachtung eines räumlich 1-dimensionalen Systems: zur Veranschaulichung der Unmöglichkeit der Kopplung skalarer und vektorieller Flüsse und Kräfte

$$\sigma = J_{Q,x} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{w \cdot A}{T} = -\frac{J_{Q,x}}{T^2} \frac{dT}{dx} + \frac{w \cdot A}{T}$$

hier ist $J_1 = J_{Q,x}$, $J_2 = w$, Kraft $X_1 = -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx}$ und Kraft $X_2 = \frac{A}{T}$

Lineare phänomenologische Beziehungen hätten die Gestalt:

$$J_{Q,x} = L_{11} \left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right) + L_{12} \cdot \frac{A}{T}$$

$$w = L_{21} \left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right) + L_{22} \frac{A}{T}$$

Wir nehmen an, daß $\frac{dT}{dx} = 0$: $\underbrace{J_{Q,x}}_{\text{Teil einer vektor. Größe}} = L_{12} \cdot \underbrace{\frac{A}{T}}_{\text{Skalar}}$

Wenn $L_{12} \neq 0$: "skalare Ursache" bedingt gerichteten Fluß, das würde gegen Symmetrieprinzip verstoßen

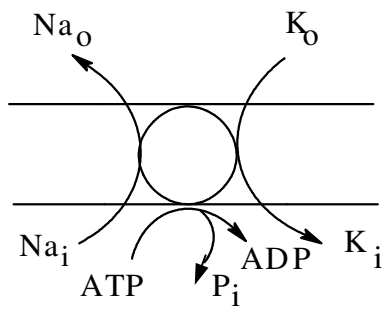
Also: Eine chemische Reaktion kann keinen gerichteten Fluß erzeugen.

$$L_{12} = 0$$

Gilt nur in isotropen Medien (alle Richtungen gleichberechtigt).

Katchalsky (1968): Betrachtung nichtisotroper Medien, wo chemische Reaktion gerichtete Flüsse hervorrufen können.

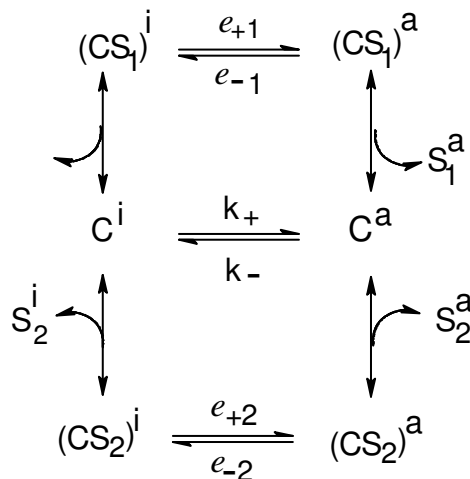
Wichtig für aktiven Membrantransport: z.B. K/Na-Pumpe



Keine Symmetrie zwischen innen und außen.

13. Carriertransport als Beispiel für gekoppelte Prozesse

Wir betrachten den Carriervermittelten Membrantransport von 2 Stoffen, S_1 und S_2 , entsprechend dem folgenden Mechanismus.



J_1, J_2 : Transportraten von S_1, S_2 von innen nach außen.

C^i, C^a : unbeladene Carrierformen *innen* und *außen*

$(CS_1)^i, (CS_1)^a, (CS_2)^i, (CS_2)^a$: beladene Carrierformen

Die Konzentrationen von S_1, S_2 (innen nach außen) werden als fixiert angesehen.

Annahme: $k_{+} = k_{-} = k$; $l_{+1} = l_{-1} = l_1$; $l_{+2} = l_{-2} = l_2$ (symmetrische Membran)

l_1, l_2 : kinetische Konstanten der Translokationsschritte, k : kinetische Konstante der Translokation des ungeladenen Carriers

Kinetische Beschreibung

1. Schnelle Bindungsgleichgewichte

$$\frac{(CS)_1^i}{C^i \cdot S_1^i} = K_1^i; \quad \frac{(CS)_2^i}{C^i \cdot S_2^i} = K_2^i \quad \frac{(CS)_1^a}{C^a \cdot S_1^a} = K_1^a; \quad \frac{(CS)_2^a}{C^a \cdot S_2^a} = K_2^a$$

"Symmetrische Membran" $K_1^i = K_1^a = K_1$; $K_2^i = K_2^a = K_2$

2. Erhaltungsgleichung für Gesamtkonzentration des Carriers:

$$C_{tot} = C^i + C^a + (CS)_1^i + (CS)_2^i + (CS)_1^a + (CS)_2^a$$

$$C_{tot} = C^i (1 + K_1 S_1^i + K_2 S_2^i) + C^a (1 + K_1 S_1^a + K_2 S_2^a)$$

Abkürzung: $A^i = 1 + K_1 S_1^i + K_2 S_2^i$ $A^a = 1 + K_1 S_1^a + K_2 S_2^a$

$$C_{tot} = C^i \cdot A^i + C^a \cdot A^a \quad (*)$$

3. Steady state Bedingung für den Carrier

$$kC^i + l_1(CS)_1^i + l_2(CS)_2^i = kC^a + l_1(CS)_1^a + l_2(CS)_2^a$$

$$C^i (k + l_1 K_1 S_1^i + l_2 K_2 S_2^i) = C^a (k + l_1 K_1 S_1^a + l_2 K_2 S_2^a)$$

Abkürzung: $B^i = k + l_1 K_1 S_1^i + l_2 K_2 S_2^i$, $B^a = k + l_1 K_1 S_1^a + l_2 K_2 S_2^a$

$$C^i \cdot B^i = C^a \cdot B^a \quad (**)$$

Aus den Gleichungen (*) und (**) lassen sich die Konzentrationen des unbeladenen Carriers berechnen.

$$\text{aus (**): } C^a = \frac{C^i \cdot B^i}{B^a}$$

$$\text{einsetzen in (*): } C_{tot} = C^i \cdot A^i + \frac{C^i \cdot B^i}{B^a} \cdot A^a$$

$$C^i = \frac{C_{tot} \cdot B^a}{A^i B^a + A^a B^i}; \quad C^a = \frac{C_{tot} \cdot B^i}{A^i B^a + A^a B^i}$$

Durch Berücksichtigung der Bindungsgleichgewichte ergeben sich die Konzentrationen der beladenen Formen des Carriers.

$$\text{z.B. } (CS)_1^i = K_1 C^i S_1^i = \frac{K_1 C_{tot} B^a S_1^i}{A^i B^a + A^a B^i}$$

Betrachtung der zeitlichen Änderung der Stoffkonzentrationen auf beiden Seiten:

$$\frac{dS_1^i}{dt} = -J_1 = -l_1 [(CS)_1^i - (CS)_1^a] = -\frac{dS_1^a}{dt}$$

$$\frac{dS_2^i}{dt} = -J_2 = -l_2 [(CS)_2^i - (-CS)_2^a] = -\frac{dS_2^a}{dt}$$

Ergebnis:

$$\frac{dS_1^i}{dt} = -\frac{C_{tot} \cdot l_1 K_1 (B^a \cdot S_1^i - B^i S_1^a)}{A^i B^a + A^a B^i} = -\frac{dS_1^a}{dt}$$

$$\frac{dS_2^i}{dt} = -\frac{C_{tot} l_2 K_2 (B^a S_2^i - B^i S_2^a)}{A^i B^a + A^a B^i} = -\frac{dS_2^a}{dt}$$

Am Gleichgewicht gilt: $J_1 = 0$; $J_2 = 0$ (d.h. $\frac{dS_{1,2}^{i,a}}{dt} = 0$)

Aus den Bedingungen: $B^a S_1^i - B^i S_1^a = 0$ und $B^a S_2^i - B^i S_2^a = 0$ folgt, dass ein Gleichgewicht vorliegt, wenn: $S_1^i = S_1^a$; $S_2^i = S_2^a$ gilt.

Herleitung:

$$kS_1^i + l_1 K_1 S_1^a S_1^i + l_2 K_2 S_2^a S_1^i = kS_1^a + l_1 K_1 S_1^i S_1^a + l_2 K_2 S_2^i S_1^a$$

$$kS_2^i + l_1 K_1 S_1^a S_2^i + l_2 K_2 S_2^a S_2^i = kS_2^a + l_1 K_1 S_2^i S_2^a + l_2 K_2 S_2^i S_2^a$$

lineares Gleichungssystem für S_1^i und S_2^i (als Funktion von S_1^a und S_2^a)

$$S_1^i (k + l_2 K_2 S_2^a) - (l_2 K_2 S_2^a) S_2^i = k S_1^a$$

$$-(l_1 K_1 S_2^a) S_1^i + S_2^i (k + l_1 K_1 S_1^a) = l_0 S_2^a$$

Auflösung liefert: $S_1^i = S_1^a$; $S_2^i = S_2^a$

Charakterisierung der Abweichung vom Gleichgewicht:

$$\begin{array}{l} S_1^i + S_1^a = S_1 \\ S_2^i + S_2^a = S_2 \end{array} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} S_1^i - S_1^a = n_1 \\ S_2^i - S_2^a = n_2 \end{array}$$

$$S_1^i = \frac{S_1 + n_1}{2}, \quad S_1^a = \frac{S_1 - n_1}{2}$$

$$S_2^i = \frac{S_2 + n_2}{2}, \quad S_2^a = \frac{S_2 - n_2}{2}$$

Gleichgewichtswerte:

$$\bar{S}_1^i = S_1/2 = \bar{S}_1^a; \quad \bar{S}_2^i = \bar{S}_2^a = S_2/2$$

$$\bar{A}^i = \bar{A}^a = \bar{A} = 1 + K_1 \frac{S_1}{2} + K_2 \frac{S_2}{2}$$

$$\bar{B}^i = \bar{B}^a = \bar{B} = k + l_1 K_1 \frac{S_1}{2} + l_2 K_2 \frac{S_2}{2}$$

Thermodynamische Beschreibungsweise:

$$\mu_1^i = \mu_1^0 + RT \ln S_1^i; \quad \mu_1^a = \mu_1^0 + RT \ln S_1^a$$

$$\mu_2^i = \mu_2^0 + RT \ln S_2^i; \quad \mu_2^a = \mu_2^0 + RT \ln S_2^a$$

(Standartpotentiale wurden als gleich innen und außen angenommen; $p = \text{gleich}$, $T = \text{gleich}$)

$$\text{Kräfte: } \text{grad}\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial x} \approx \frac{1}{T} \frac{\Delta \mu}{\Delta x} \quad (\text{allg., weil } T \text{ konst.; Weg in } x\text{-Richtung})$$

$$X_1 = \frac{1}{T \cdot d} (RT \ln S_1^i - RT \ln S_1^a) \quad \text{mit } \Delta x = d \text{ Membrandicke.}$$

$$X_1 = \frac{R}{d} \ln \frac{S_1^i}{S_1^a}; \quad X_2 = \frac{R}{d} \ln \frac{S_2^i}{S_2^a}$$

kleine Konzentrationsdifferenzen n_1 und n_2

$$X_1 = \frac{R}{d} \ln \frac{S_1 + n_1}{S_1 - n_1}, \quad X_2 = \frac{R}{d} \ln \frac{S_2 + n_2}{S_2 - n_2}$$

$$X_1 = \frac{R}{d} \ln \left(\frac{1 + n_1 / S_1}{1 - n_1 / S_1} \right), \quad X_2 = \frac{R}{d} \ln \left(\frac{1 + n_2 / S_2}{1 - n_2 / S_2} \right)$$

$$n_i / S_i \ll 1: \quad X_1 \cong \frac{R}{d} \cdot \frac{2n_1}{S_1} \quad X_2 \cong \frac{R}{d} \cdot \frac{2n_2}{S_2}$$

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 = \frac{2R}{d} \left[L_{11} \frac{n_1}{S_1} + L_{12} \frac{n_2}{S_2} \right]$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 = \frac{2R}{d} \left[L_{21} \frac{n_1}{S_1} + L_{22} \frac{n_2}{S_2} \right]$$

Diese aus der Thermodynamik folgenden Gleichungen lassen sich mit den kinetischen nur vergleichen, wenn letztere ebenfalls in der Nähe des Gleichgewichts betrachtet werden.

$$\text{Linearisierung von: } J_1 = \frac{C_{tot} l_1 K_1 (B^a S_1^i - B^i S_1^a)}{A^i B^a + A^a B^i}$$

$$J_2 = \frac{C_{tot} l_2 K_2 (B^a S_2^i - B^i S_2^a)}{A^i B^a + A^a B^i}$$

Reihenentwicklung: Zähler beginnt mit Termen proportional zu $\sim n_1$ bzw. n_2

Im Nenner gibt es Terme 0. Ordnung und die allein sind relevant, da lineare Terme zu quadratischen Termen im Zähler werden.

$$A^i B^a + A^a B^i = 2AB$$

Linearisierung des Zählers: $B^a S_1^i$ und $B^i S_1^a$ liefern gleiche Beiträge

$$J_1 \cong \frac{2C_{tot} l_1 K_1}{2AB} \left(\bar{S}_1^i \frac{\partial B^a}{\partial n_1} n_1 + \bar{S}_1^i \frac{\partial B^a}{\partial n_2} n_2 + \bar{B}^a \frac{\partial S_1^i}{\partial n_1} n_1 \right)$$

$$J_2 \cong \frac{2C_{tot} l_2 K_2}{2AB} \left(\bar{S}_2^i \frac{\partial B^a}{\partial n_1} n_1 + \bar{S}_2^i \frac{\partial B^a}{\partial n_2} n_2 + \bar{B}^a \frac{\partial S_2^i}{\partial n_2} n_2 \right)$$

$$\frac{\partial S_1^i}{\partial n_1} = \frac{\partial S_2^i}{\partial n_2} = \frac{1}{2}; \quad \text{also} \quad \frac{\partial B^a}{\partial n_1} = l_1 K_1 \frac{\partial S_1^a}{\partial n_1} = -\frac{l_1 K_1}{2}$$

$$\text{und} \quad \frac{\partial B^a}{\partial n_2} = l_2 K_2 \frac{\partial S_2^a}{\partial n_2} = -\frac{l_2 K_2}{2}$$

$$J_1 = \frac{C_{tot} l_1 K_1}{A \cdot B} \left(-\frac{S_1}{2} \frac{l_1 K_1}{2} n_1 - \frac{S_2}{2} \frac{l_2 K_2}{2} n_2 + \frac{B n_1}{2} \right)$$

$$J_2 = \frac{C_{tot} l_2 K_2}{A \cdot B} \left(-\frac{S_2}{2} \frac{l_1 K_1}{2} n_1 - \frac{S_2}{2} \frac{l_2 K_2}{2} n_2 + \frac{B n_2}{2} \right)$$

Koeffizientenvergleich mit thermodynamischer Flux-Kraft-Gleichung

$$L_{12} = L_{21} = -\frac{C_{tot} S_1 S_2 (l_1 K_1) (l_2 K_2) d}{8 \cdot R \cdot A \cdot B}$$

$$L_{11} = \frac{C_{tot} S_1 (l_1 K_1) d}{4R \cdot A} - \frac{C_{tot} S_1^2 (l_1 K_1)^2 d}{8R \cdot A \cdot B}$$

$$L_{22} = \frac{C_{tot} S_2 (l_2 K_2) d}{4R \cdot A} - \frac{C_{tot} S_2^2 (l_2 K_2)^2 d}{8R \cdot A \cdot B}$$

Schlußfolgerungen:

1. Alle $L_{ij} \sim C_{tot}$
2. Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen sind erfüllt
3. Kreuzkopplungskoeffizienten sind negativ (Antiport, kompetitive Bindung)
4. Die "Diagonalterme" enthalten auch "Selbstkopplungen", die formal eine den Kreuzkopplungen entsprechende Struktur haben. (je die zweiten Terme)
5. Entkopplung: Der Faktor "B" tritt nur im Nenner der Kreuz- und Selbstkopplungen auf.
Z.B. k sehr groß $\rightarrow B$ sehr groß; $k \rightarrow \infty$, $L_{12}, L_{21} \rightarrow 0$: Entkopplung. Die beiden Zyklen arbeiten unabhängig. Es bleiben nur positive L_{11} und L_{22} übrig

$$J_1 = L_{11} \left(\frac{2Rn_1}{S_1 \cdot d} \right) = \frac{C_{tot} S_1 (l_1 K_1) d}{4R \cdot A} \cdot \frac{2Rn_1}{S_1 \cdot d}$$

$$J_2 = L_{22} \left(\frac{2Rn_2}{S_2 \cdot d} \right) = \frac{C_{tot} S_2 (l_2 K_2) d}{4R \cdot A} \cdot \frac{2Rn_2}{S_2 \cdot d}$$

$$J_1 = \frac{C_{tot} l_1 K_1}{2A} n_1 \quad , \quad J_2 = \frac{C_{tot} l_2 K_2}{2A} n_2$$

6. A berücksichtigt Sättigung. Bei hoher Sättigung wird Fluß bei vorgegebener Abweichung n_1 bzw. n_2 gering.

14. Spezielle lineare phänomenologische Gleichungen

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} \mathbf{X},$$

L_{ik} : "Leitfähigkeitskoeffizienten", resultiert aus Terminologie bei Beschreibung elektrischer Phänomene. \mathbf{L} Matrix der phänomenologischen Koeffizienten.

$$\text{Fall: } n = 2: \quad \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{J} = \mathbf{X}, \quad \text{mit } \mathbf{L}^{-1} = \mathbf{R}$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{R} \mathbf{J}, \quad \text{Vgl. Ohmschen Gesetz: } U = R \cdot I$$

$$R: \text{ Reibungskoeffizienten, Widerstände: } \quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix}$$

14.1 Wärmeleitungsgleichung

Bilanzgleichung für innere Energie (ohne mechanische Arbeit)

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_Q = 0, \quad u: \text{ Dichte der inneren Energie}$$

$$\sigma = \vec{J}_Q \text{ grad} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\text{Ansatz: } \vec{J}_Q = L \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \text{div} \left(L \text{ grad} \left(\frac{1}{T} \right) \right) = 0$$

mit $L = \text{konst.}$ folgt:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + L \operatorname{div} \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) = 0$$

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} = \Delta: \text{ Laplace operator} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{anzuwenden auf Skalar})$$

$$L \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{\partial u}{\partial t}$$

im linearen 1-dimensionalen Fall:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(- \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \underbrace{\frac{2}{T^3} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2}_{\substack{\text{vernachlässigbar} \\ \text{bei hohen } T}} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

$$- \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) T = - \frac{1}{T^2} \Delta T \approx - \frac{1}{L} \frac{\partial u}{\partial t}$$

Das thermodynamische Potential U ist eine Funktion von T und V : $U = U(T, V)$,

$V = \text{konst.}$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = c_V \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{zeitliche Änderung von } u$$

damit:

$$\frac{1}{T^2} \Delta T \approx \frac{1}{L} c_V \frac{\partial T}{\partial t}$$

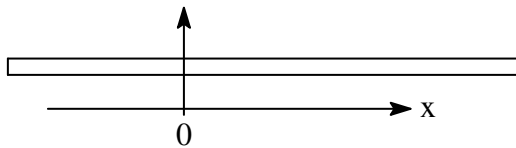
$$\text{bzw.: } \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{L}{T^2 c_V} \Delta T \quad , \quad \text{Wärmeleitungsgleichung}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) T = 0 \quad , \quad \text{partielle Differentialgleichung.}$$

$$T > 0, L > 0, c_V > 0 \Rightarrow \lambda > 0$$

Lösung der Wärmeleitungsgleichung für den 1-dimensionalen Fall

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad \lambda : \text{Temperaturleitfähigkeit, } [\lambda] = \frac{\text{m}^2}{\text{min}}$$



Anfangsbedingung: $T(x,0) = \Theta(x)$

Randbedingungen: zwei Möglichkeiten

(1) Vorgabe der Temperatur an den Rändern, z.B. $T(0,t) = T_0$

(2) Vorgabe des Wärmeflusses an den Rändern, z.B. $\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \psi_0(t)$

Stationäre Lösungen: lassen sich leicht ausrechnen

z.B. für langen Stab mit festen Temperaturen an den Enden

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0, \quad T(0) = T_0, \quad T(L) = T_L \quad (L \text{ Länge des Stabes})$$

Lösung: $T(x) = T_0 + (T_L - T_0) \frac{x}{L}$, linearer Temperaturabfall

Temperaturverteilungen zwischen zwei Kugelschalen, bei $r = r_1$ und $r = r_2$ gelegen, mit

$$T(r_1) = T_1 \text{ und } T(r_2) = T_2$$

ebenfalls eindimensionales Problem, da Kugelsymmetrie

Laplace-Operator $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$, also

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = 0$$

Lösung: $T(r) = C_1 + \frac{C_2}{r}$, Einsetzen in Randbedingungen liefert $C_1 = \frac{r_2 T_2 - r_1 T_1}{r_2 - r_1}$, $C_2 = \frac{T_2 - T_1}{\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}}$

Hyperbolischer Temperaturabfall

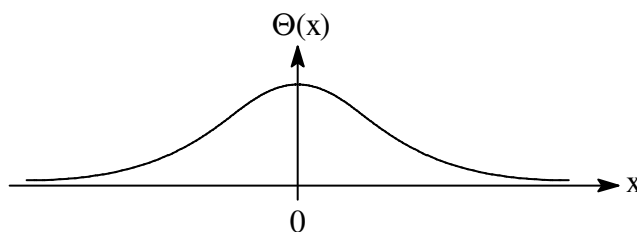
Zeitabhängige Lösung

"unendlich langer" und sehr dünner Stab

Temperatur als Funktion von Ort und Zeit :

$$T = T(x, t) \quad \text{mit} \quad T(x) = \bar{T} \quad \text{für} \quad x \rightarrow \pm\infty$$

$$T = \bar{T} + T^*(x, t) \quad \text{mit} \quad T^*(x, t) \rightarrow 0 \quad (\text{Abweichung}) \quad \text{für} \quad x \rightarrow \pm\infty$$



Anfangsbedingung: $T^*(x, 0) = \Theta(x)$

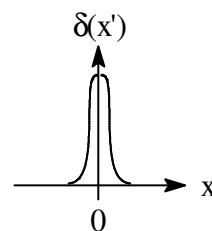
Randbedingungen: $T^*(x, t) = 0$ für alle Zeiten t für $x \rightarrow \pm\infty$

Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung für beliebige Anfangsverteilung der Temperatur (mittels Separationsansatz, siehe Anhang, Hier: $T^* = T$)

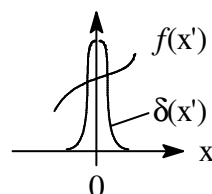
$$T(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda t}} \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(x') e^{-\frac{(x'-x)^2}{4\lambda t}} dx'$$

Spezialfall:

$\Theta(x') = T_0 \delta(x')$ Dirac'sche Delta-Funktion

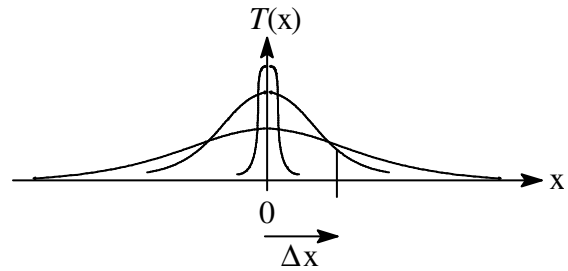


Es gilt: $\int \delta(x') f(x') dx' = f(0)$, woraus folgt:



$$T(x,t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda t}} T_0 e^{-\frac{x^2}{4\lambda t}}$$

ergibt sich



$$T(x,t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda t}} e^{-\left(\frac{x}{\sqrt{4\lambda t}}\right)^2}$$

Gauss-Funktion

$$\text{Vergleich: } T(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma}\right)^2} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{2\lambda t}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma}\right)^2}$$

$$\sigma = \sqrt{2\lambda t} ; \quad \sigma^2 = 2\lambda t$$

14.2. Diffusion und Elektrodifffusion

Zugehöriger Term bei der Entropieproduktion

$$\sigma = \sum_{i=1}^K \bar{J}_{c_i} \text{grad}\left(-\frac{\mu_i}{T}\right)$$

Wir betrachten nur *eine bewegliche* Komponente k

$$\bar{J}_{c_k} = \bar{J}_k = L_{kk} X_k$$

$$\text{wobei } X_k = \text{grad}\left(-\frac{\mu_k}{T}\right)$$

Existieren elektrische Felder und ist die Komponente k geladen, gilt:

$$X_k = \text{grad} \left(-\frac{\eta_k}{T} \right)$$

η_k : elektrochemisches Potential mit

$$\eta_k = g_k(p, T) + RT \ln \frac{n_k}{\sum_{j=1}^K n_j} + z_k F \varphi$$

oder in verdünnten Lösungen:

$$\eta_k = \mu_k^o + RT \ln c_k + z_k F \cdot \varphi$$

Dementsprechend können Diffusionsströme hervorgerufen werden durch

Konzentrationsgradienten, Gradienten des elektrischen Potentials, Druckgradienten und durch Temperaturgradienten

Wir nehmen zunächst an, dass in unserem System keine Druck- und Temperaturgradienten auftreten. Außerdem: Eindimensionaler Fall. Es treten nur Gradienten in x -Richtung auf.

Linearer Ansatz

$$J = L X = -L \text{grad} \left(\frac{\eta}{T} \right)$$

da $T = \text{konst.}$ vorausgesetzt: $J = -\frac{L}{T} \frac{d\eta}{dx}$

Wir hatten bereits abgeleitet: $J_c = cv$. Demnach: $cv = -\frac{L}{T} \frac{d\eta}{dx}$

$$v = -\frac{L}{T \cdot c} \frac{d\eta}{dx}$$

$$v = -u \frac{d\eta}{dx}, \quad u: \text{Beweglichkeit}$$

Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Gradient des elektrochemischen Potentials

Man erkennt: $v > 0$ für $\frac{d\eta}{dx} < 0$

Elektrodifffusion erfolgt aus Gebieten höheren elektrochemischen Potentials in Gebiete niedrigen elektrochemischen Potentials.

$$J = -uc \frac{d\eta}{dx}, \quad \eta = \mu^0(p, T) + RT \ln c + zF\varphi$$

$$\text{daher: } J = -uc \left(RT \frac{d \ln c}{dx} + zF \frac{d\varphi}{dx} \right)$$

Wegen $\frac{d \ln c}{dx} = \frac{1}{c} \frac{dc}{dx}$, erhält man für die Komponente k :

$$J_k = -u_k RT \frac{dc_k}{dx} - u_k z_k F c_k \frac{d\varphi}{dx} : \quad \text{Nernst-Planck-Gleichung}$$

(dabei ist $E_x = -\frac{d\varphi}{dx}$ die x -Komponente der elektrischen Feldstärke)

Nernst-Planck-Gleichung: Fluß $J_k \sim$ Konzentrationsgradient
 \sim Feldstärke

Diffusion ungeladener Stoffe ($z_k = 0$ oder $\frac{d\varphi}{dx} = 0$)

von der Nernst-Planck-Gleichung bleibt:

$$J_k = -u_k RT \frac{dc_k}{dx} = -D_k \frac{dc_k}{dx} \quad (\#)$$

Der Zusammenhang $D_k = u_k RT$ zwischen Beweglichkeit u_k und Diffusionskoeffizient D_k wird als *Einstein-Relation* bezeichnet.

In Abwesenheit chemischer Reaktionen gilt die Massenbilanzgleichung

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{\partial J_k}{\partial x} = 0 \quad (\text{oder } \operatorname{div} J_k \text{ statt } \frac{\partial J_k}{\partial x})$$

mit (#) folgt:
$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} \right) = 0$$

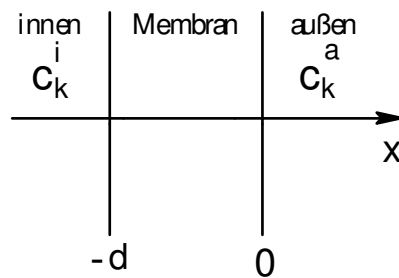
Für $D_k = \text{konst.}$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2} \quad , \text{ oder: } \frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \Delta c_k \quad ,$$

2. Ficksches Gesetz (Diffusionsgleichung), hat die gleiche mathematische Gestalt wie die Wärmeleitungsgleichung $\frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$.

Permeabilitätskoeffizient

Spezialfall: Transport durch eine Membran:



$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Nernst-Planck-Gleichung für ungeladene Stoffe}$$

Integration über die Membran

$$\int_{-d}^0 J dx = -D_k \int_{-d}^0 \frac{dc}{dx} dx = -D(c^a - c^i) \quad (*)$$

Transport stationär, wenn $\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{\partial J}{\partial x} = 0$ (keine Konzentrationsveränderungen),

also $J_k = \text{konst.}$ (unabhängig von x)

$$\int_{-d}^0 J dx = J \int_{-d}^0 dx = Jd$$

Einsetzen in (*) gibt $Jd = -D(c^a - c^i)$, bzw.

$$J = -\frac{D}{d}(c^a - c^i) = P(c^i - c^a)$$

Permeabilitätskoeff.= Diffusions. koeff. durch Dicke der Membran)

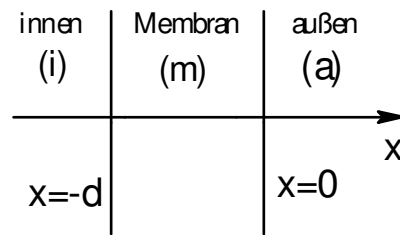
$$J = P\Delta c$$

Maßeinheiten:

$$[D] = \frac{\left[\frac{\partial c}{\partial t} \right]}{\left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right]} = \frac{\left(\frac{\text{Mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right)}{\frac{\text{Mol}}{\text{l} \cdot \text{cm}^2}} = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$P = \frac{D}{d} \Rightarrow [P] = \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (\text{"Geschwindigkeit"})$$

15. Gleichgewichtszustände an biologischen Membranen



Innen und außen: wässrige Lösung von geladenen oder ungeladenen Stoffen, für die die Membran in unterschiedlichem Maße permeabel ist.

Betrachtung der Ortsabhängigkeit nur in x -Richtung: Hinreichend gute Näherung, wenn die Membran nicht zu stark gekrümmt ist.

Gleichgewichtszustände: Wichtiger Grenzfall, lebende Zelle allerdings stets im Nichtgleichgewicht; einige Prozesse, i. a. die sehr schnellen Prozesse, können aber als sich im Gleichgewicht befindend angesehen werden.

Annahme: Keine chemischen Reaktionen, keine Temperaturgradienten.

$X_k = -\text{grad}\left(\frac{\eta_k}{T}\right)$: bleibt nur der Gradient des elektrochem Potentials (dividiert durch T) als

Kraft, mit

$$\eta_k = g_k(p, T) + RT \ln \frac{n_k}{n} + z_k F \varphi, \quad \text{oder:}$$

$$\eta_k = \mu_k^0 + RT \ln c_k + z_k F \varphi$$

15.1 Nernst'sches Gleichgewicht

Zu beiden Seiten der Membran befindet sich die wässrige Lösung eines Salzes, das vollständig in Ionen zerfallen ist. Die Membran sei für die eine Ionensorte k permeabel.

Im Gleichgewicht: keine Gradienten der elektrochemischen Potentiale

$$\text{grad}(\eta_k) = 0, \text{ d.h. } \eta_k^i = \eta_k^a, \quad \Delta\eta_k = \eta_k^i - \eta_k^a = 0$$

$$\Delta\eta_k = \Delta\mu_k^0 + z_k F \Delta\varphi + RT \Delta \ln c_k$$

$$\text{mit: } \Delta \ln c_k = \ln c_k^i - \ln c_k^a = \ln \frac{c_k^i}{c_k^a}$$

$$\text{folgt: } 0 = \Delta\mu_k^0 + z_k F \Delta\varphi + RT \cdot \ln \frac{c_k^i}{c_k^a}$$

$$RT \ln \frac{c_k^i}{c_k^a} = -\Delta\mu_k^0 - z_k F \Delta\varphi$$

$$\frac{c_k^a}{c_k^i} = \exp\left(\frac{\Delta\mu_k^0 + z_k F \Delta\varphi}{RT}\right)$$

Sind die Eigenschaften des Lösungsmittels in beiden Teilsystemen identisch gilt:

$$(\mu_k^0)^a = (\mu_k^0)^i; \quad \Delta\mu_k^0 = 0$$

und demzufolge:

$$\frac{c_k^a}{c_k^i} = \exp\left(\frac{z_k F (\varphi^i - \varphi^a)}{RT}\right)$$

Nernst-Gleichung

$$\text{andere Schreibweise: } \Delta\varphi = \varphi^i - \varphi^a = \frac{RT}{z_k F} \ln \frac{c_k^a}{c_k^i}$$

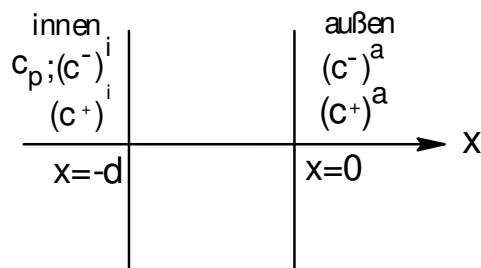
$\Delta\varphi$: Nernst-Potential.

Maßeinheiten:

$$\frac{RT}{F} = \varphi_0 = 26,7\text{mV} \quad \text{bei } T = 310\text{K}$$

$$\frac{c_k^a}{c_k^i} = \exp\left(\frac{z_k(\varphi^i - \varphi^a)}{\varphi_0}\right) \quad \text{kann entwickelt werden für } \frac{\Delta\varphi}{\varphi_0} \ll 1$$

15.2. Donnan-Gleichgewicht



c_p : Konzentration impermeabler geladener Substanzen P, z. B. Proteine (negativ oder positiv). P nur innen

c^+ , c^- : Ionenkonzentrationen, jeweils innen und außen

Die Membran sei sowohl für Anionen als auch Kationen permeabel.

Die Anwendung der **Gleichgewichtsbedingung** führt auf

$$\Delta\varphi = \varphi^i - \varphi^a = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c^{+,i}}{c^{+,a}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{-,i}}{c^{-,a}}$$

Daraus folgt

$$\frac{c^{+,i}}{c^{+,a}} = \frac{c^{-,a}}{c^{-,i}} = r, \quad \text{Donnan-Quotient}$$

In beiden Kompartimenten muß **Elektroneutralität** herrschen.

innen: $c^{+,i} - c^{-,i} + z_p c_p = 0$ z_p : Ladungszahl der Proteine

außen: $c^{+,a} = c^{-,a} = c^0$

$$r = \frac{c^{+,i}}{c^0} = \frac{c^0}{c^{-,i}} \quad \text{d.h.} \quad c^{+,i} = rc_0 \quad \text{und} \quad c^{-,i} = \frac{c^0}{r}$$

Einsetzen in Elektroneutralitätsbedingung für Innenraum:

$$c^{+,i} - c^{-,i} + z_p c_p = 0 \quad , \quad rc^0 - \frac{c^0}{r} + z_p c_p = 0$$

$$r^2 = + \frac{z_p c_p}{c^0} \cdot r - 1 = 0$$

$$r = -\frac{z_p c_p}{2c^0} \pm \sqrt{\left(\frac{z_p c_p}{2c^0}\right)^2 + 1} \quad , \quad \text{"Minus-Lösung" ohne physikalische Bedeutung, weil}$$

$r > 0$ (Konzentrationsverhältnis)

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{F} \ln r = -\frac{RT}{F} \ln \left\{ -\frac{z_p c_p}{2c^0} + \sqrt{\left(\frac{z_p c_p}{2c^0}\right)^2 + 1} \right\}$$

$\Delta\varphi$ **Donnan-Potential** (1911)

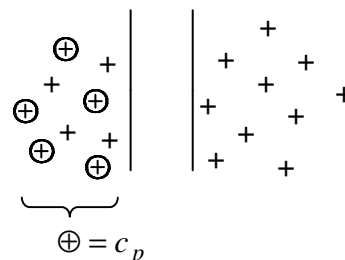
Diskussion:

$$z_p = 0: \quad r = 1 \quad , \quad c^{+,i} = c^{+,a} \\ c^{-,a} = c^{-,i} \quad , \quad c^{+,i} = c^{-,i} \quad , \quad c^{+,i} = c^0 \quad , \quad c^{-,i} = c^0$$

$$z_p > 0: \quad r < 1 \quad , \quad r^2 < 1 \quad , \quad r^2 = \frac{c^{+,i}}{c^0} \cdot \frac{c^0}{c^{-,i}} = \frac{c^{+,i}}{c^{-,i}} < 1 \quad , \quad c^{+,i} < c^{-,i}$$

Positive Ladungen des beweglichen Ions

werden abgestoßen



Ähnlich: $z_p < 0: r > 1 \quad , \quad c^{+,i} > c^{-,i}$

Positive Ladungen des beweglichen Ions werden angezogen.

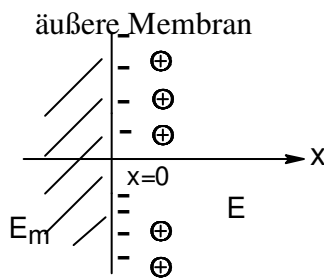
Koionen: Haben Ladungsvorzeichen wie Proteine

Gegenionen: Haben entgegengesetzte Vorzeichen

Im Innenraum wird die Konzentration der Gegenionen erhöht, im Außenraum verringert.

15.3 Elektrische Doppelschichten an der Membranoberfläche

Bisher wurde vorausgesetzt, dass innerhalb der Kompartimente keine Konzentrationsgradienten auftreten. Das ist streng genommen nicht erfüllt. Besonders dann nicht, wenn Membran selbst elektrisch geladene Komponenten enthält (z.B. ist Phosphatidyl-Serin negativ geladen).



geladene Membrankomponenten: Fixladungen
(im Gegensatz zu beweglichen Ladungen)

ϵ_m

ϵ

Ausbildung einer Doppelschicht: Schicht der Fixladungen + diffundierende Schicht der Elektrolytionen.

elektrochemisches Potential: $\eta_k = \mu_k^0 + RT \ln c_k + z_k F \cdot \phi$

$$\text{grad}(\eta_k) = 0 = RT \frac{d \ln c_k}{dx} + z_k F \frac{d\phi}{dx} = 0$$

(bei Vernachlässigung von Druckgradienten)

im folgenden ist nur eine Raumrichtung (x) interessant

Integration: $RT \ln c_k(x) + z_k F \phi(x) = C = \text{konst.}$

$$\ln c_k(x) = \frac{C}{RT} - \frac{z_k F}{RT} \varphi(x) \quad , \quad \text{Abkürzung: } \frac{C}{RT} = \tilde{c}$$

$$c_k(x) = e^{\tilde{c}} \cdot e^{-\frac{z_k F}{RT} \varphi(x)} = \bar{c}_k \cdot e^{-\frac{z_k F}{RT} \varphi(x)} \quad (*)$$

$$\bar{c}_k = c_k \text{ bei } \varphi = 0$$

Da nur Potentialdifferenzen definiert sind, wählt man den Nullpunkt von φ so, daß gilt:

$$\varphi = 0 \text{ für } x \rightarrow \infty \Rightarrow \bar{c}_k = c_k^\infty$$

Aus (*) läßt sich der Konzentrationsverlauf berechnen wenn $\varphi(x)$ bekannt ist

Aus den Gesetzen der Elektrostatik folgt:

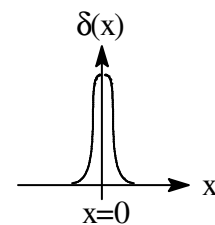
$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad \text{Poisson-Gleichung}$$

$\rho(x)$ - Ladungsdichte am Ort x , beinhaltet Fixladungen + bewegliche Ladungen der Elektrolyten

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} (\rho_{fix}(x) + \rho_{bew}(x))$$

Voraussetzung: Fixladungen nur an der Außenseite der Membran.

$$\rho_{fix} = \sigma \delta(x) \quad , \quad \delta \text{-Funktion}$$



$$\text{Wegen } \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 \quad \delta(x) \text{ hat die Maßeinheit } 1/\text{cm}$$

σ ist die Flächenladungsdichte

Regeln der Elektrostatik in Substanzen:

An geladenen Grenzflächen zwischen Medien mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten gibt es eine Unstetigkeit der elektrischen Feldstärke $E = -d\varphi/dx$

Es muß gelten:

$$\varepsilon_m \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x \rightarrow -0} = \varepsilon \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x \rightarrow +0} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad \text{bei } x = 0$$

Wegen $\varepsilon_m \approx 5$, $\varepsilon \approx 80$ erhält man näherungsweise

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{\sigma}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad \text{für } x \rightarrow +0$$

Für $x > 0$ tragen nur die beweglichen Ladungen des Elektrolyten zur Ladungsdichte bei:

$$\rho_{bew} = F \sum_k z_k c_k(x) = F \sum_k z_k c_k^\infty e^{-\frac{z_k F}{RT} \varphi(x)}$$

also folgt:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_k z_k c_k^\infty \exp\left(-\frac{z_k F \varphi(x)}{RT}\right), \quad \text{Poisson-Boltzmann-Gleichung}$$

Für kleine Potentiale $|\varphi(x)| \ll \left| \frac{RT}{z_k F} \right|$, d.h. $|\varphi| \ll 26\text{mV}$

erhält man durch Reihenentwicklung der e-Funktion

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_k z_k c_k^\infty \left(1 - \frac{z_k F \varphi(x)}{RT}\right)$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \underbrace{\sum_k z_k F c_k^\infty}_{=0} + \sum_k \left(\frac{z_k^2 F^2 c_k^\infty}{\epsilon\epsilon_0 RT} \right) \varphi(x)$$

1. Term verschwindet, da in großer Entfernung von der Membran Elektroneutralität vorliegen muss

mit der Abkürzung: $\kappa^2 = \sum_k \frac{z_k^2 F^2 c_k^\infty}{\epsilon\epsilon_0 RT}$

erhält man:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \kappa^2 \varphi \quad (\#)$$

κ trägt die Maßeinheit Länge⁻¹

$\lambda_D = \frac{1}{\kappa}$: Debye-Hückel-Länge.

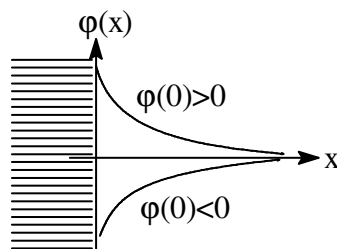
Bei einem 1:1-wertigen Elektrolyten findet man wegen $c_+^\infty = c_-^\infty = c^\infty$: $\lambda_D = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{2c^\infty}}$

Mit zunehmender Elektrolytkonzentration c^∞ nimmt die Debye-Hückel-Länge ab.

Die Differentialgleichung (#) hat die Lösung:

$\varphi(x) = \varphi(0)e^{-\kappa x}$ (Lösung $\varphi(x) = \varphi(0)e^{+\kappa x}$ scheidet aus, da sie divergiert)

$\varphi(0)$: Oberflächenpotential



unter Berücksichtigung der Randbedingung:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} = -\varphi(0)\kappa e^{-\kappa x} \Big|_{x=0}, \quad \sigma \text{ - Flächenladungsdichte, folgt}$$

$$\frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0\kappa} = \varphi(0), \quad \varphi(0) \text{ hat das gleiche Vorzeichen wie } \sigma.$$

Für das Potential folgt als Lösung:

$$\varphi(x) = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0\kappa} e^{-\kappa x}$$

$$\text{wegen } c_k^+(x) = c_k^\infty e^{-\frac{F}{RT}\varphi(x)}$$

falls $\sigma < 0$: $\varphi(x) < 0$: Anhäufung positiver Ladungen an der Oberfläche

Berechnung des Potentialverlaufes auf der Grundlage der nichtlinearen Poisson-Boltzmann-Gleichung

Wir beschränken uns auf den Fall ein-wertiger Ionen:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\varphi}{dx^2} &= -\frac{Fc^\infty}{\epsilon\epsilon_0} \left(e^{\frac{F\varphi}{RT}} \underset{(\uparrow z=+1)}{-} - e^{-\frac{F\varphi}{RT}} \underset{(\uparrow z=-1)}{+} \right) \\ &= \frac{2Fc^\infty}{\epsilon\epsilon_0} \sinh\left(\frac{F\varphi}{RT}\right) \end{aligned}$$

Einschub:

$$\rho = F \sum_k z_k c_k \quad c_k = c_k^\infty e^{-\frac{z_k F \varphi}{RT}}$$

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \quad \cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

das ist eine nichtlineare Differentialgleichung, die etwas schwieriger zu integrieren ist.

Multiplikation beider Seiten mit $\frac{d\varphi}{dx}$:

$$\frac{d\varphi}{dx} \left(\frac{d^2\varphi}{dx^2} \right) = \frac{2Fc^\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \sinh\left(\frac{F\varphi}{RT}\right) \cdot \frac{d\varphi}{dx}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{d}{dx} \left(\frac{2RTc^\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \cosh\left(\frac{F\varphi}{RT}\right) \right)$$

das läßt sich direkt integrieren:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2RTc^\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \cosh\left(\frac{F\varphi}{RT}\right) + C$$

weil für $x \rightarrow \infty$ gilt $\varphi \rightarrow 0$ und $\frac{d\varphi}{dx} \rightarrow 0$ und wegen $\cosh(0) = 1$ folgt:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2RTc^\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(\cosh\left(\frac{F\varphi}{RT}\right) - 1 \right)$$

weiterhin gilt $\cosh\alpha - 1 = 2 \left(\sinh\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right)^2$ und damit:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{4RTc^\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(\sinh\left(\frac{F\varphi}{2RT}\right) \right)^2$$

$$\text{Mit } \kappa^2 = \sum_k \frac{z_k^2 F^2 c_k^\infty}{\varepsilon\varepsilon_0 RT} \stackrel{z_k^2=1}{=} \frac{2F^2 c^\infty}{\varepsilon\varepsilon_0 RT} \text{ folgt } \frac{4c^\infty RT}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{2\kappa^2 R^2 T^2}{F^2}$$

und damit

$$\left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{4\kappa^2 R^2 T^2}{F^2} \left(\sinh\left(\frac{F\varphi}{2RT}\right) \right)^2$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{2\kappa RT}{F} \sinh\left(\frac{F\varphi}{2RT}\right), \quad \text{Lösung mit +-Vorzeichen würde divergieren}$$

Um den Potentialverlauf zu berechnen ist noch eine Integration erforderlich.

Das **Oberflächenpotential** läßt sich aber bereits jetzt ausrechnen:

$$\text{Randbedingung: } \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0}$$

$$\text{damit: } \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} = \frac{2\kappa RT}{F} \sinh\left(\frac{F\varphi}{2RT}\right)$$

$$\sinh\left(\frac{F\varphi}{2RT}\right) = \frac{\sigma F}{2\kappa RT\epsilon\epsilon_0}$$

Bildung der Umkehrfunktion:

$$\varphi(0) = \frac{2RT}{F} \operatorname{arsinh}\left(\frac{\sigma F}{2\kappa RT\epsilon\epsilon_0}\right)$$

bei Betrachtung kleiner Oberflächenladungen: Reihenentwicklung der arsinh-Funktion:

$$\operatorname{arsinh}x \cong x$$

$$\varphi(0) \cong \frac{2RT}{F} \frac{\sigma F}{2\kappa RT\epsilon\epsilon_0} = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0\kappa} \quad (\text{entspricht der oben angegebenen Lösung für den linearen Fall})$$

Den vollständigen **Potentialverlauf** erhält man durch eine weitere Integration:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{2\kappa RT}{F} \sinh\left(\frac{F\varphi}{2RT}\right)$$

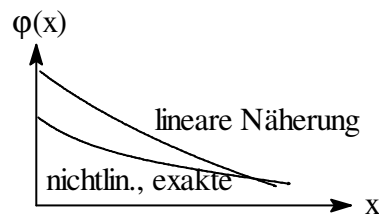
$$\int_{\varphi(0)}^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sinh\left(\frac{F\varphi}{2RT}\right)} = - \int_{x=0}^x \frac{2\kappa RT}{F} dx$$

Integraltafeln: $\int \frac{d\alpha}{\sinh\alpha} = \ln\left(\tanh\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right)$ mit $\tanh\alpha = \frac{\sinh\alpha}{\cosh\alpha} = \frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{e^\alpha + e^{-\alpha}}$

es folgt:

$$\kappa \cdot x = \ln \frac{\left(\left(\frac{F\varphi(x)}{e^{2RT} + 1} \right) \left(\frac{F\varphi(0)}{e^{2RT} - 1} \right) \right)}{\left(\left(\frac{F\varphi(x)}{e^{2RT} - 1} \right) \left(\frac{F\varphi(0)}{e^{2RT} + 1} \right) \right)}$$

Das läßt sich nach $\varphi(x)$ auflösen, obige Gleichung reicht aber zur Darstellung des Potentialverlaufes:



16. Nichtgleichgewichtsprozesse an biologischen Membranen

Nernst-Planck-Gleichung:

$$J_k = -u_k RT \frac{dc_k}{dx} - u_k z_k F c_k \frac{d\phi}{dx}$$

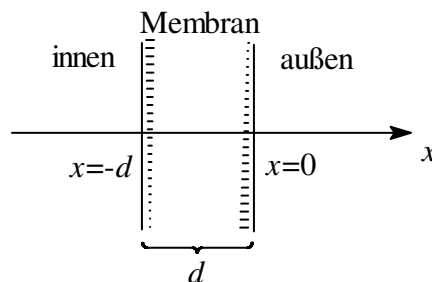
oder mit Ersetzen der Beweglichkeit $u_k = D_k/RT$ durch Diffusionskoeffizient

$$J_k = -D_k \frac{dc_k}{dx} - \frac{D_k}{RT} z_k F c_k \frac{d\phi}{dx}$$

das war die Folgerung aus der linearen Beziehung $J_{c_k} = J_k = L_{kk} X_k = L_{kk} \text{grad} \left(-\frac{\eta_k}{RT} \right)$

mit $L_{kk} = c_k u_k T$ und $u_k = D_k/RT$

Geometrie:



Diffusion ungeladener Stoffe:

aus der Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{\partial J_k}{\partial x} = 0$ folgt

$$J_k = -D_k \frac{dc_k}{dx}$$

$$\text{und } \int_{-d}^0 J_k dx = -D_k \int_{-d}^0 \frac{dc_k}{dx} dx = -D_k (c_k^a - c_k^i)$$

und im stationären Fall: $J_k = -\frac{D_k}{d} (c_k^a - c_k^i) = -P_k (c_k^a - c_k^i)$

wobei sich aus $c_k^a > c_k^i$ ' $J_k < 0$ ergibt

16.1. Diffusion von Ionen

es war $J_k = -D_k \frac{dc_k}{dx} - \frac{D_k}{RT} z_k F c_k \frac{d\varphi}{dx}$ und wird jetzt mit Trick integriert

Multiplizieren beider Seiten mit $e^{\frac{z_k F \varphi}{RT}}$

$$J_k e^{\frac{z_k F \varphi}{RT}} = -D_k \left(\frac{dc_k}{dx} + \frac{z_k F c_k}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right) e^{\frac{z_k F \varphi}{RT}}$$

$$J_k e^{\frac{z_k F \varphi}{RT}} = -D_k \frac{d}{dx} \left(c_k e^{\frac{z_k F \varphi}{RT}} \right)$$

Annahme stationärer Fluß: $J_k = konst.$ (unabhängig von x) \rightarrow Integration

$$J_k \int_{-d}^0 e^{\frac{z_k F \varphi}{RT}} dx = -D_k \left(c_k^a e^{\frac{z_k F \varphi^a}{RT}} - c_k^i e^{\frac{z_k F \varphi^i}{RT}} \right) \quad (*)$$

Auf der linken Seite kann die Integration vorerst nicht ausgeführt werden, da $\varphi(x)$ innerhalb der Membran nicht bekannt ist.

Bestimmte Schlüsse lassen sich aber doch ziehen:

Ussing'sche Gleichung

Aus (*) folgt, dass sich der Nettofluß J_k aus der Differenz zweier Elementarflüsse ergibt:

$$J_k = J_k^{i \rightarrow a} - J_k^{a \rightarrow i}$$

Benutzt man für das Integral die Abkürzung $I = \int_{-d}^0 e^{\frac{z_k F \varphi}{RT}} dx$

erhält man:

$$J_k = \underbrace{\frac{D_k}{I} c_k^i e^{\frac{z_k F \varphi^i}{RT}}}_{J_k^{i \rightarrow a}} - \underbrace{\frac{D_k}{I} c_k^a e^{\frac{z_k F \varphi^a}{RT}}}_{J_k^{a \rightarrow i}}$$

für $c_k^a = 0$ gilt dann: $J_k = J_k^{i \rightarrow a}$ (plausibel)

für $c_k^i = 0$ gilt dann: $J_k = -J_k^{a \rightarrow i}$

Für das Verhältnis der Elementarflüsse findet man

$$\frac{J_k^{i \rightarrow a}}{J_k^{a \rightarrow i}} = \frac{c_k^i}{c_k^a} e^{\frac{z_k F (\varphi^i - \varphi^a)}{RT}} = \frac{c_k^i}{c_k^a} e^{\frac{z_k F \Delta \varphi}{RT}}$$

Das ist die Ussingsche Gleichung (Ussing 1949). Das Verhältnis der Elementarflüsse ist unabhängig vom Integral I und damit vom speziellen Potentialverlauf durch die Membran.

Die Elementarflüsse sind meßbar mittels radioaktiver Isotope.

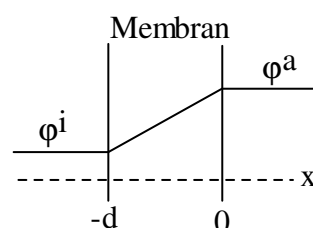
Spezialfall: $J_k = 0$ folgt: $\frac{c_k^i}{c_k^a} = e^{-\frac{z_k F \Delta \varphi}{RT}}$, Nernst'sche Gleichung

Goldman-Gleichung

Goldman integrierte die Elektrodifusionsgleichung (*) unter der Annahme, dass die Feldstärke innerhalb der Membran konstant ist

$$E = -\frac{d\varphi}{dx} = \text{konst.}$$

$$\text{bzw. } \frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} = 0, \text{ also } \rho = 0$$



also gilt:

$$\varphi = \varphi^a - (\varphi^i - \varphi^a) \frac{x}{d} = \varphi^a - \Delta\varphi \frac{x}{d} \quad \text{für } -d \leq x \leq 0$$

$$(x = 0 \rightarrow \varphi = \varphi^a; x = -d \rightarrow \varphi = \varphi^i)$$

Damit läßt sich das Integral berechnen:

$$I = \int_{-d}^0 e^{\frac{z_k F \varphi}{RT}} dx = \int_{-d}^0 e^{\frac{z_k F \left(\varphi^a - \Delta\varphi \frac{x}{d} \right)}{RT}} dx$$

$$I = e^{\frac{z_k F \varphi^a}{RT}} \int_{-d}^0 e^{-\frac{z_k F \Delta\varphi x}{RT d}} dx$$

$$I = -e^{\frac{z_k F \varphi^a}{RT}} \left[e^{-\frac{z_k F \Delta\varphi x}{RT d}} \right]_{-d}^0 \frac{RTd}{z_k F \Delta\varphi}, \quad \int e^{-\lambda x} = -\frac{1}{\lambda} e^{-\lambda x}$$

$$I = -e^{\frac{z_k F \varphi^a}{RT}} \left[1 - e^{\frac{z_k F \Delta\varphi}{RT}} \right] \frac{RTd}{z_k F \Delta\varphi}$$

Berücksichtigt man dieses Ergebnis in der Gleichung $J_k = \frac{D_k}{I} \left(c_k^i e^{\frac{z_k F \varphi^i}{RT}} - c_k^a e^{\frac{z_k F \varphi^a}{RT}} \right)$

ergibt sich:

$$J_k = -\frac{D_k z_k F \Delta\varphi}{RTd} \left(c_k^i e^{\frac{z_k F \varphi^i}{RT}} - c_k^a e^{\frac{z_k F \varphi^a}{RT}} \right) e^{-\frac{z_k F \varphi^a}{RT}} \left(1 - e^{\frac{z_k F \Delta\varphi}{RT}} \right)^{-1}$$

mit $D_k/d = P_k$ und Zusammenfassung der e-Terme ergibt sich:

$$J_k = \frac{P_k z_k F \Delta \varphi}{RT} \left(c_k^a - c_k^i e^{\frac{z_k F \Delta \varphi}{RT}} \right) \left(1 - e^{\frac{z_k F \Delta \varphi}{RT}} \right)^{-1} \quad (\#)$$

Diese Gleichung beschreibt die **Ionenflußdichte** J_k in Abhängigkeit von den Ionenkonzentrationen c_k^a und c_k^i und vom Membranpotential $\Delta\varphi$. Sie kann auch dazu verwendet werden, den Permeabilitätskoeffizienten unter beliebigen Bedingungen ($\Delta\varphi \neq 0$) mit Hilfe von Isotopenflußmessungen zu bestimmen.

Für $\Delta\varphi \rightarrow 0$ wird der Nenner in der Gleichung für die Ionenflußdichte singular, aber mit der Näherung $e^x \cong 1+x$ folgt

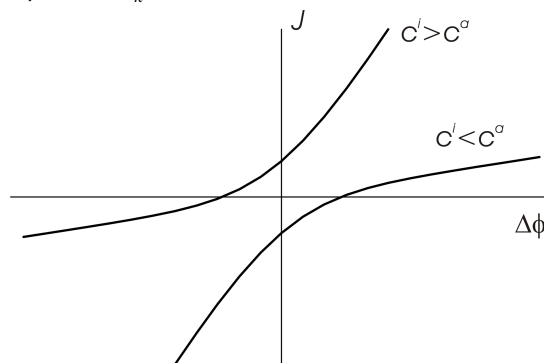
$$J_k \cong \frac{P_k z_k F \Delta \varphi}{RT} \left(c_k^a - c_k^i e^{\frac{z_k F \Delta \varphi}{RT}} \right) \left(1 - 1 - \frac{z_k F \Delta \varphi}{RT} \right)^{-1} \stackrel{\Delta\varphi=0}{=} P_k (c_k^i - c_k^a)$$

(wie gefordert für ungeladene Stoffe)

Mit der Abkürzung $u = \frac{F \Delta \varphi}{RT}$ erhält man:

$$J_k = P_k z_k u \frac{\left(c_k^a - c_k^i e^{z_k u} \right)}{\left(1 - e^{z_k u} \right)} .$$

Verlauf der Funktion $J_k(\Delta\varphi)$ für $z_k > 0$:



Da im Ruhezustand kein Strom durch die Membran fließt, muß der Ladungstransport durch Kationen und Anionen ausgeglichen sein und es gilt:

$$\sum_{\text{Kationen}} J_K = \sum_{\text{Anionen}} J_A \quad \text{bzw.} \quad I = F \sum_k z_k J_k = 0$$

wobei I hier die Stromdichte ist. Diese Summation ist über alle permeablen Ionensorten zu erstrecken. Angenommen, wir haben eine Membran, durch die nur K^+ , Na^+ und Cl^- fließen, dann gilt:

$$J_K + J_{Na} - J_{Cl} = 0$$

und damit

$$P_K u \frac{(c_K^a - c_K^i e^u)}{(1 - e^u)} + P_{Na} u \frac{(c_{Na}^a - c_{Na}^i e^u)}{(1 - e^u)} + P_{Cl} u \frac{(c_{Cl}^a - c_{Cl}^i e^{-u})}{(1 - e^{-u})} = 0$$

Multiplikation mit $\frac{(1 - e^u)}{u}$ liefert unter Berücksichtigung von $\frac{1 - e^u}{1 - e^{-u}} = -e^u$

$$P_K (c_K^a - c_K^i e^u) + P_{Na} (c_{Na}^a - c_{Na}^i e^u) - P_{Cl} (c_{Cl}^a e^u - c_{Cl}^i) = 0$$

Auflösen nach e^u :

$$e^u = e^{\frac{F\Delta\phi}{RT}} = \frac{P_K c_K^a + P_{Na} c_{Na}^a + P_{Cl} c_{Cl}^i}{P_K c_K^i + P_{Na} c_{Na}^i + P_{Cl} c_{Cl}^a}$$

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_K c_K^a + P_{Na} c_{Na}^a + P_{Cl} c_{Cl}^i}{P_K c_K^i + P_{Na} c_{Na}^i + P_{Cl} c_{Cl}^a}, \quad \text{Goldman-Gleichung}$$

Diese Gleichung geht auf Arbeiten von D.E. Goldman (1943) sowie von A.L. Hodgkin und B. Katz (1949) zurück. Die Goldman-Gleichung stellt gewissermaßen eine verallgemeinerte

Nernst-Gleichung dar, wobei die Beiträge einzelner Ionensorten nach dem Permeabilitätskoeffizienten P_k gewichtet sind.

Im Grenzfall $P_K \gg P_{Na}, P_{Cl}$ (Membran überwiegend K^+ -permeabel) geht die Goldman-Gleichung in die Nernst-Gleichung über:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_K^a}{c_K^i}$$

Die Goldman-Gleichung ist trotz der bei der Ableitung benutzten Einschränkungen von großer Bedeutung. Ihre näherungsweise Gültigkeit ist durch unabhängige Messungen der Permeabilitäten in Isotopenfluß-messungen nachweisbar.

Die **allgemeine Form der Goldman-Gleichung** für beliebig viele Kationen und Anionen lautet:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum P_{Kation} c_{Kation}^a + \sum P_{Anion} c_{Anion}^i}{\sum P_{Kation} c_{Kation}^i + \sum P_{Anion} c_{Anion}^a}$$

Berechnung des Konzentrationsprofils innerhalb der Membran

Ausgangspunkt: $J_k = -D_k \frac{dc_k}{dx} - \frac{D_k}{RT} z_k F c_k \frac{d\varphi}{dx}$

wir nehmen wieder an, dass Feldstärke innerhalb der Membran konstant ist:

$$\varphi = \varphi^a - \left(\varphi^i - \varphi^a \right) \frac{x}{d} = \varphi^a - \Delta\varphi \frac{x}{d} \quad \text{damit:} \quad \frac{d\varphi}{dx} = -\frac{\Delta\varphi}{d}$$

also ist: $J_k = -D_k \left(\frac{dc_k}{dx} - c_k \frac{z_k F}{RT} \frac{\Delta\varphi}{d} \right)$

$$\frac{dc_k}{c_k \left(\frac{z_k F \Delta \varphi}{RTd} \right) - \frac{J_k}{D_k}} = dx$$

Bei Integration erhält man auf der linken Seite ein Integral vom Typ: $\int \frac{dy}{ay-b} = \frac{1}{a} \ln(ay-b)$

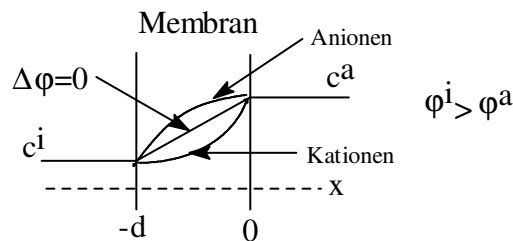
unter Berücksichtigung der Randbedingungen $c_k(0) = c_k^a$, $c_k(-d) = c_k^i$, $\Delta c_k = c_k^i - c_k^a$ folgt

$$c_k(x) = c_k^i - \Delta c_k \frac{\left(\exp\left(\frac{z_k F \Delta \varphi (x+d)}{RTd}\right) - 1 \right)}{\left(\exp\left(\frac{z_k F \Delta \varphi}{RT}\right) - 1 \right)}$$

für $\varphi^i > \varphi^a$ ist $c_k^i < c_k^a$

für $\Delta \varphi \neq 0$ erhält man ein

nichtlineares Konzentrationsprofil



also keine Elektroneutralität innerhalb der Membran.

Grenzfall $\Delta \varphi = 0$: mit $e^\lambda \cong 1 + \lambda$ folgt $c_k(x) = c_k^i - \Delta c_k \frac{x+d}{d}$ lineare Fkt. von x

16.2. Transport durch elektroneutrale Membranen

Es gibt noch eine andere, erstmals von Planck (1890) angegebene Integration der Elektrodifusionsgleichung.

$$J_k = -D_k \frac{dc_k}{dx} - \frac{D_k}{RT} z_k F c_k \frac{d\varphi}{dx}$$

Es wird wieder eine spezielle Annahme gemacht: Nicht nur in den homogenen Kompartimenten, sondern auch innerhalb der Membran besteht **Elektroneutralität**

Anionen: $z_k = -1$, Kationen: $z_k = +1$ (also z.B. Salz, dass in 2 einwertige Ionen zerfällt)

Es gelte: innen: $c_+^i = c_-^i = c^i$, außen: $c_+^a = c_-^a = c^a$

in Membran: $c_+(x) = c_-(x) = c(x)$ für $-d \leq x \leq 0$

$$\frac{J_+}{D_+} = -\frac{dc_+}{dx} - \frac{c_+ F}{RT} \frac{d\varphi}{dx}$$

$$\frac{J_-}{D_-} = -\frac{dc_-}{dx} + \frac{c_- F}{RT} \frac{d\varphi}{dx}$$

mit obigen Annahmen ergibt die Addition bzw. Subtraktion der beiden Zeilen

$$\frac{J_+}{D_+} + \frac{J_-}{D_-} = -2 \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

$$\frac{J_+}{D_+} - \frac{J_-}{D_-} = -2 \frac{cF}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \quad (2)$$

unter stationären Bedingungen gilt: $J_+ = konst.$ und $J_- = konst.$

daraus folgt mit Gl.(1) $\frac{dc}{dx} = konst.$ (konstanter Konzentrationsgradient)

damit ist c darstellbar als $c(x) = c^a - \Delta c \frac{x}{d}$, $\Delta c = c^i - c^a$; $\frac{dc}{dx} = -\frac{\Delta c}{d}$

für Gl. (1) gilt dann: $\frac{1}{2} \left(\frac{J_+}{D_+} + \frac{J_-}{D_-} \right) = \frac{\Delta c}{d} \quad (1^*)$

und Gl. (2) ergibt durch Umstellen

$$\frac{d\varphi}{dx} = - \left(\frac{J_+}{D_+} - \frac{J_-}{D_-} \right) \frac{RT}{2F \left(c^a - \Delta c \frac{x}{d} \right)}$$

Durch Integration folgt

$$\Delta\varphi = \varphi^i - \varphi^a = \left(\frac{J_+}{D_+} - \frac{J_-}{D_-} \right) \frac{RT}{2F} \frac{d}{\Delta c} \ln \frac{c^i}{c^a} \quad (2^*)$$

Mit den Gleichungen (1*) und (2*) hat man zwei Gleichungen zur Bestimmung von J_+ und J_- .

Man erhält:

$$J_+ = D_+ \frac{\Delta c}{d} \left(1 + \frac{F\Delta\varphi}{RT \ln \frac{c^i}{c^a}} \right)$$

$$J_- = D_- \frac{\Delta c}{d} \left(1 - \frac{F\Delta\varphi}{RT \ln \frac{c^i}{c^a}} \right)$$

$$\text{Für } \Delta\varphi \rightarrow 0 \Rightarrow J_+ = D_+ \frac{\Delta c}{d} = D_+ \Delta c$$

$$J_- = D_- \frac{\Delta c}{d} = D_- \Delta c$$

$\Delta\varphi = \varphi^i - \varphi^a$ falls $\Delta\varphi > 0; \varphi^i > \varphi^a$ positive Ionen werden nach außen gedrückt

16.3 Diffusionspotentiale (aus Planck'scher Integration)

Im stationären Fall (Flüsse nicht unabhängig)

$J_+ = J_- = J$ da Elektroneutralität gewahrt bleiben muß

$$D_+ \frac{\Delta c}{d} \left(1 + \frac{F\Delta\varphi}{RT \ln \frac{c^i}{c^a}} \right) = D_- \frac{\Delta c}{d} \left(1 - \frac{F\Delta\varphi}{RT \ln \frac{c^i}{c^a}} \right)$$

$$D_+ + \frac{D_+ F \Delta\varphi}{RT \ln \frac{c^i}{c^a}} = D_- - \frac{D_- F \Delta\varphi}{RT \ln \frac{c^i}{c^a}}$$

Auflösen nach $\Delta\varphi$ liefert

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{F} \left(\frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} \right) \ln \frac{c^i}{c^a}, \quad \text{Diffusionspotential}$$

korrespondiert mit der Gleichung

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_+ c_+^a + P_- c_-^i}{P_+ c_+^i + P_- c_-^a} \quad \text{aus dem Goldman'schen Ansatz}$$

mit $P = D/d$

In beiden Ansätzen entsteht ein Diffusionspotential nur dann, wenn sowohl $D_+ \neq D_-$ als auch $c^i \neq c^a$. Außerdem geht für sehr hohe Permabilität von einer Ionensorte, dass Diffusionspotential in das Nernst-Potential dieser Ionensorte über.

Einsetzen von $\Delta\varphi$ in

$$J_+ = D_+ \frac{\Delta c}{d} \left(1 + \frac{F\Delta\varphi}{RT \ln \frac{c^i}{c^a}} \right) = J_- = D_- \frac{\Delta c}{d} \left(1 - \frac{F\Delta\varphi}{RT \ln \frac{c^i}{c^a}} \right) = J$$

liefert

$$J_+ = D_+ \frac{\Delta c}{d} \left(1 - \frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} \right) = D_+ \frac{\Delta c}{d} \left(\frac{2D_-}{D_+ + D_-} \right) = J$$

$$J_- = D_- \frac{\Delta c}{d} \left(1 + \frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} \right) = D_- \frac{\Delta c}{d} \left(\frac{2D_+}{D_+ + D_-} \right) = J$$

$$J = \frac{\Delta c}{d} \left(\frac{2D_+ D_-}{D_+ + D_-} \right) = D_{eff} \frac{\Delta c}{d}$$

Für den gemeinsamen Transport von Anionen und Kationen ergibt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient.

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{D_+ + D_-}{2D_+D_-} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_+} + \frac{1}{D_-} \right)$$

Annahme $D_+ > D_-$

$$\frac{1}{D_+} < \frac{1}{D_-}$$

$$\frac{1}{D_+} + \frac{1}{D_-} < \frac{1}{D_-} + \frac{1}{D_-} = \frac{2}{D_-}$$

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_+} + \frac{1}{D_-} \right) < \frac{1}{D_-} \quad \Rightarrow$$

$D_- < D_{eff}$, ähnlich folgt: $D_+ > D_{eff}$

Richtung der Transmembranpotentials so, dass langsam diffundierende Teilchen bescheinigt und schnelle gebremst werden.

16.4 Membranwiderstand

Da Diffusion von Ionen mit Ladungstransport verbunden \Rightarrow elektrische Stromdichte I_k

Es gilt: $I_k = z_k F J_k$

$$J_k = -D_k \left(\frac{dc_k}{dx} + \frac{c_k z_k F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right)$$

$$I_k = -D_k z_k F \frac{dc_k}{dx} - D_k \frac{c_k z_k^2 F^2}{RT} \frac{d\phi}{dx}$$

$$\begin{aligned} I_k \left(\frac{RT}{D_k z_k^2 F^2 c_k} \right) &= - \frac{RT}{c_k} \frac{dc_k}{dx} \cdot \frac{1}{z_k F} - \frac{d\phi}{dx} \\ &= - \frac{RT}{z_k F} \frac{d \ln c_k}{dx} - \frac{d\phi}{dx} \end{aligned}$$

Durch Integration folgt:

$$I_k \int_{-d}^0 \frac{RT dx}{D_k z_k^2 F^2 c(x)} = \frac{RT}{z_k F} \ln \frac{c_k^i}{c_k^a} + \Delta\phi$$

Mit den Abkürzungen: $R_k = \int_{-d}^0 \frac{RT dx}{D_k z_k^2 F^2 c_k(x)}$

$$E_k = \frac{RT}{z_k F} \ln \frac{c_k^i}{c_k^a}$$

$$\boxed{I_k R_k = E_k + \Delta\varphi} \quad *) \quad \text{Gleichgewicht: } I_k = 0$$

$$E_k = -\Delta\varphi \quad \frac{RT}{z_k F} \ln \frac{c_k^i}{c_k^a} = -\Delta\varphi$$

Versteht man unter R_k den Membranwiderstand, entspricht *) dem Ohmschen Gesetz.

$$I_k R_k = U_k \quad U_k = E_k + \Delta\varphi$$

Strom wird durch zwei Spannungsdifferenzen hervorgerufen.

- 1) Membranpotential $\Delta\varphi$
- 2) Spannungsdifferenz E_k , die durch Konzentrationsgrad hervorgerufen wird

E_k : Elektromotorische Kraft, entspricht dem Nernst-Potential der Ionen

Zur expliziten Berechnung des Widerstandes muß $c(x)$ bekannt sein. Verwendet man den Ausdruck, der aus der „constant field“ Näherung folgt, ergibt sich:

$$R_k = \frac{R^2 T^2 (1-r) \ln \left(\frac{r c_k^i}{c_k^a} \right)}{P_k z_k^3 F^3 \Delta\varphi (c_k^a - r c_k^i)}$$

$$\text{mit } r = \exp\left(\frac{z_k F \Delta\varphi}{RT}\right)$$

Ohne Konzentrationsgrad. $c_k^i = c_k^a = c_k$ folgt:

$$\boxed{R_k = \frac{RT}{P_k z_k^2 F^2 c_k}} \quad R_k = \frac{d}{U_k z_k^2 F^2 c_k}$$

Mit $G_k = \frac{1}{R_k}$ erhält man die Leitfähigkeit.

$$\boxed{G_k = \frac{P_k z_k^2 F^2}{RT} c_k} \quad D_k = u_k RT$$

$$P_k = \frac{u_k RT}{d}$$

$$I \cdot \frac{RT}{P_k z_k^2 F^2 c_k} = \Delta\varphi$$

17. Stationäre Nichtgleichgewichtszustände – Das Prinzip der minimalen Entropieproduktion

(Abgehandelt an einem einfachen Beispiel)

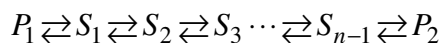
Zeitunabhängige Zustände

$$\frac{d}{dt} \underbrace{(\text{makroskopische Variable})}_{\dot{V}} = 0 \qquad \frac{dV}{dt} = 0$$

2 unterschiedliche Möglichkeiten: Gleichgewicht oder Fließgleichgewicht (steady state)

Die Einstellung eines Gleichgewichts in offenen Systemen kann durch Randbedingungen verhindert werden.

Beispiel: (Bio)chemische Reaktionskette



Wenn abgeschlossenes System, dann Massenerhaltung

$$P_1 + P_2 + \sum_{i=1}^{n-1} S_i = \text{konst}$$

und das System geht für $t \rightarrow \infty$ ins Gleichgewicht über (w_i : chemische Reaktionsgeschwindigkeiten)

Offenes System, kann mittel "äußerer Zwänge" aufrechterhalten

z.B. $P_1 = \text{konst}$; $P_2 = \text{konst}$

Man erhält für $t \rightarrow \infty$ ein Fließgleichgewicht (steady state) $w_i \neq 0$, alle w_i gleich

$w = J$: "steady state flux"

Im Fließgleichgewicht wird Entropie produziert.

$$\sigma \neq 0 \quad , \quad P = \int_V \sigma \cdot dV \neq 0$$

P : Gesamte Entropieproduktion im System.

Berechnung von σ für lineare chemische Reaktionskette.

$$\sigma = \sum_i \frac{w_i A_i}{T}; \quad X_i = \frac{A_i}{T} : \text{Kräfte}$$

$$A = - \sum v_i \cdot \mu_i \quad , \quad v_i : \text{stöchiometrische Koeffizienten, } \mu_i : \text{chem. Potentiale}$$

Wir hatten hergeleitet:
$$A_i = RT \ln \left(\frac{S_{i-1}}{S_i} \cdot K_i \right)$$

$$A_i > 0 \Rightarrow w_i > 0 \quad , \quad \frac{K_i S_{i-1}}{S_i} > 1 \quad ; \quad \frac{S_i}{S_{i-1}} < K_i$$

K_i : Gleichgewichtskonstante.

Mit $w_i = J$

$$\sigma = \frac{1}{T} J \cdot \sum_{i=1}^n A_i = \frac{1}{T} J \cdot RT \sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{S_{i-1}}{S_i} K_i \right)$$

$$\sigma = R \cdot J \ln \left[\prod_{i=1}^n \frac{S_{i-1}}{S_i} \cdot K_i \right]$$

$$\sigma = R \cdot J \ln \left[\frac{S_0}{S_1} \frac{S_1}{S_2} \dots \frac{S_{n-1}}{S_n} \cdot K_1 K_2 \dots K_n \right]$$

mit $S_0 = P_1$, $S_n = P_2$

$$\sigma = R \cdot J \ln \left(\underbrace{\frac{P_1}{P_2} \prod_{i=1}^n K_i}_{\text{Über-Aller Affinität}} \right)$$

Im steady state gilt $\sigma \neq 0$, aber man kann weitergehende allgemeine Aussagen darüber treffen, wodurch sich stationäre Zustände gegenüber anderen Zuständen auszeichnen.

Wir betrachten das etwas einfachere System: $P_1 \equiv S \equiv P_2$, mit $P_1 = \text{konst}$, $P_2 = \text{konst}$

Wie verhält sich σ gegenüber Fluktuationen?

beliebiger Zustand (nicht unbedingt stationärer Zustand), charakterisiert durch Raten w_1 und w_2 sowie Konzentration S .

$$w_1 = L_{11}A_1 + L_{12}A_2$$

$$w_2 = L_{21}A_1 + L_{22}A_2$$

$T = \text{konst}$. inkorporiert in L 's

$$\sigma = w_1A_1 + w_2A_2 \quad \left(\sigma = \sum J_i X_i \right)$$

Wir beweisen, dass σ im stationären Zustand ein Minimum hat, bezüglich Fluktuationen von Stoffkonzentrationen S .

$$\frac{d\sigma}{dS} = 0 \quad , \quad \frac{d^2\sigma}{dS^2} > 0$$

$$\sigma = (L_{11}A_1 + L_{12}A_2)A_1 + (L_{21}A_1 + L_{22}A_2)A_2$$

$$\sigma = L_{11}A_1^2 + L_{12}A_1A_2 + L_{21}A_1A_2 + L_{22}A_2^2$$

Onsager-Relation $L_{12} = L_{21}$

$$\sigma = L_{11}A_1^2 + 2L_{12}A_1A_2 + L_{22}A_2^2$$

wobei:

$$A_1 = \mu_{P_1} - \mu_S \quad \text{und} \quad \mu_S = \mu^0 + RT \ln S$$

$$A_2 = \mu_S - \mu_{P_2}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial S} = 2L_{11}A_1 \frac{\partial A_1}{\partial S} + 2L_{12} \left(A_1 \frac{\partial A_2}{\partial S} + A_2 \frac{\partial A_1}{\partial S} \right) + 2L_{22}A_2 \frac{\partial A_2}{\partial S}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial S} = 2(L_{11}A_1 + L_{12}A_2) \frac{\partial A_1}{\partial S} + 2(L_{12}A_1 + L_{22}A_2) \frac{\partial A_2}{\partial S}$$

$$\frac{\partial A_1}{\partial S} = \underbrace{\frac{\partial A_1}{\partial \mu_S}}_{-1} \frac{\partial \mu_S}{\partial S}, \quad ; \quad \frac{\partial A_2}{\partial S} = \underbrace{\frac{\partial A_2}{\partial \mu_S}}_{+1} \frac{\partial \mu_S}{\partial S}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial S} = 2[-w_1 + w_2] \frac{d\mu_S}{dS}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial S} = 2(w_2 - w_1) \frac{\partial \mu_S}{\partial S}$$

Im stationären Zustand gilt $w_1 = w_2$ und deshalb: $\frac{\partial \sigma}{\partial S} = 0$

2. Ableitung.

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial S^2} = \frac{\partial w_2}{\partial S} \frac{\partial \mu_S}{\partial S} + w_2 \frac{\partial^2 \mu_S}{\partial S^2} - \frac{\partial w_1}{\partial S} \frac{\partial \mu_S}{\partial S} - w_1 \frac{\partial^2 \mu_S}{\partial S^2}$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial w_2}{\partial S} - \frac{\partial w_1}{\partial S} \right) \frac{\partial \mu_S}{\partial S} + \underbrace{(w_2 - w_1) \frac{\partial^2 \mu_S}{\partial S^2}}_{=0 \text{ im stat. Zustand}}$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial w_2}{\partial S} - \frac{\partial w_1}{\partial S} \right) \frac{\partial \mu_S}{\partial S}$$

$$\frac{\partial w_2}{\partial S} > 0, \quad \frac{\partial w_1}{\partial S} < 0, \quad \frac{\partial \mu_S}{\partial S} > 0 \text{ und deshalb}$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial S^2} = 0$$

Prinzip der minimalen Entropieproduktion von Prigogine:

σ hat im stationären Zustand ein Minimum (gegenüber Fluktuationen der Variablen).

Zu entsprechender Schlussfolgerung gelangt man, wenn man das Zeitverhalten der Entropieproduktion nach Auslenkung aus einem stationären Zustand berechnet.

$$\sigma = L_{11}A_1^2 + 2L_{12}A_1A_2 + L_{22}A_2^2$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 2L_{11}A_2 \frac{\partial A_1}{\partial t} + 2L_{12} \left(A_1 \frac{\partial A_2}{\partial t} + A_2 \frac{\partial A_1}{\partial t} \right) + 2L_{22}A_2 \frac{\partial A_2}{\partial t}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 2 \left\{ (L_{11}A_1 + L_{12}A_2) \frac{\partial A_1}{\partial t} + (L_{12}A_1 + L_{22}A_2) \frac{\partial A_2}{\partial t} \right\}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 2 \left\{ w_1 \frac{\partial A_1}{\partial t} + w_2 \frac{\partial A_2}{\partial t} \right\}$$

A_1, A_2 : Funktionen von μ_S und damit von S , d.h. $S(t)$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 2 \left\{ w_1 \underbrace{\frac{\partial A_1}{\partial \mu_S}}_{-1} \frac{d\mu_S}{dt} + w_2 \underbrace{\frac{\partial A_2}{\partial \mu_S}}_{+1} \frac{d\mu_S}{dt} \right\}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 2 \left\{ (w_2 - w_1) \frac{d\mu_S}{dt} \right\}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 2 \left\{ (w_2 - w_1) \frac{\partial \mu_S}{\partial s} \frac{ds}{dt} \right\} > 0$$

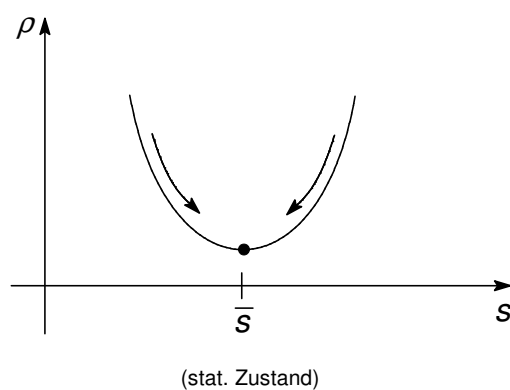
$$\frac{\partial S}{\partial t} = w_1 - w_2$$

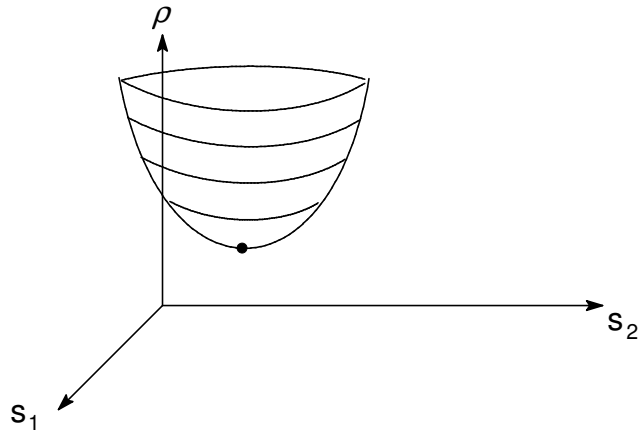
$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -2(w_2 - w_1)^2 \frac{\partial \mu}{\partial S} > 0$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} < 0$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0$$

im stationären Zustand





Verallgemeinerung: Im Bereich linearer Ansätze gilt

1) σ (auch $P = \int \sigma dV$) nimmt beim Übergang in den stationären Zustand monoton ab.

($d\sigma/dt \leq 0$)

2) Im stationären Zustand nimmt σ (oder P) ein Minimum an.

3) Stationäre Zustände sind im Gültigkeitsbereich der linearen irreversiblen TD stabil. d.h. nach Fluktuation um stat. Zustand gilt $\delta\sigma > 0 \Rightarrow$ Im weiteren Verlauf $d\sigma/dt < 0$ System, das System kehrt in diesen stationären Zustand zurück.

σ (bzw. P) stellt eine „Ljapunov-Funktion“ dar.

(Vgl. Vorlesung über Systemtheorie, kinetische Stabilitätsanalyse)

18. Ein allgemeines Evolutionskriterium für den nichtlinearen Bereich

(ebenfalls am Beispiel chemischer Reaktionen)

Erfahrung: Diffusion und Wärmeleitung lassen sich in weiten Bereichen gut mit dem linearen Ansatz beschreiben. Bei chemischen Reaktionen ist das nicht mehr der Fall.

Anmerkung: selbst die „lineare“ Kinetik $w = k_+S - k_-P$ fällt in der Regel nicht in den Gültigkeitsbereich der linearen irreversiblen Thermodynamik.

$$w = k_-P \left(\frac{k_+S}{k_-P} - 1 \right)$$

$$A = kT \ln \left(\frac{S}{P} K \right); \quad K = \frac{k_+}{k_-}$$

$$w = k_-P \left(e^{A/kT} - 1 \right)$$

w kann gar nicht ausschließlich als Funktion von A ausgedrückt werden.

nur in der Nähe des Gleichgewichtes:

$$P = \bar{P} + \delta P$$

$$w \cong k_- \left(P = \bar{P} + \delta P \right) \left(1 + \frac{A}{RT} - 1 \right)$$

$$w \cong \frac{k_- \bar{P} \cdot A}{RT} + \underbrace{k_- \delta P \frac{A}{RT}}_{2. \text{ Ordnung}}$$

$$w \cong L \cdot A$$

Allgemein gilt $\sigma = \sum J_i X_i$ (linearer oder auch nichtlinearer Bereich)

$$\frac{d\sigma}{dt} = \underbrace{\sum_i \frac{\partial J_i}{\partial t} X_i}_{\frac{d_J \sigma}{dt}} + \underbrace{\sum_i J_i \frac{\partial X_i}{\partial t}}_{\frac{d_X \sigma}{dt}}$$

Im linearen Bereich: $J_i = \sum_j L_{ij} X_j$

$$\frac{d_J \sigma}{dt} = \sum_i \sum_j L_{ij} \frac{\partial X_j}{\partial t} X_i$$

$$\frac{d_X \sigma}{dt} = \sum_i \sum_j L_{ij} X_j \frac{\partial X_i}{\partial t} = \sum_i \sum_j L_{ji} X_i \frac{\partial X_j}{\partial t}$$

Im linearen Bereich gilt

$$\frac{d_J \sigma}{dt} = \frac{d_X \sigma}{dt}; \text{ oder } \frac{d\sigma}{dt} = 2 \frac{d_X \sigma}{dt}$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = 2 \frac{d_J \sigma}{dt}$$

Im nichtlinearen Bereich gilt zwar nach wie vor $\sigma = \sum_i J_i X_i$

aber nicht mehr: $J_i = \sum_j L_{ij} X_j$

Wir betrachten $\frac{d_X \sigma}{dt} = \sum_i w_i \frac{dA_i}{dt}$, wobei: $A_i = - \sum_j \mu_j \nu_{ji}$

ν_{ji} : stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes j in der Reaktion i .

μ_j : chemisches Potential, abhängig von Stoffkonzentrationen

allgemein: $\mu_j = \mu_j(S_k)$

$$\frac{dA_i}{dt} = - \sum_{j,k} \frac{\partial \mu_j}{\partial S_k} \frac{dS_k}{dt} \nu_{ji}$$

Einsetzen:
$$\frac{d_X \sigma}{dt} = - \sum_{i,j,k} w_i \frac{\partial \mu_j}{\partial S_k} \frac{dS_k}{dt} v_{ji} = - \sum_{jk} \frac{\partial \mu_j}{\partial S_k} \frac{dS_k}{dt} \underbrace{\sum_i v_{ji} w_i}_{\frac{dS_j}{dt}}$$

$$\frac{d_X \sigma}{dt} = - \sum_j \frac{\partial \mu_j}{\partial S_k} \frac{\partial S_j}{\partial S_k} \frac{dS_k}{dt} \quad (*)$$

Wir hatten weiter vorn hergeleitet, dass $\partial \mu_j / \partial S_k$ die Elemente einer positiv definierten Matrix sind. \Rightarrow Die quadratische Form (*) ist deshalb negativ definit.

$$\frac{d_X \sigma}{dt} \leq 0$$

Das ist das sogenannte allgemeine Entwicklungskriterium von Glansdorff & Prigogine. Es spielt eine wichtige Rolle in der sogenannten thermodynamischen Stabilitätsanalyse, mit (siehe Vorlesung "Systemtheorie")