

# 11. Ansätze der irreversiblen Thermodynamik

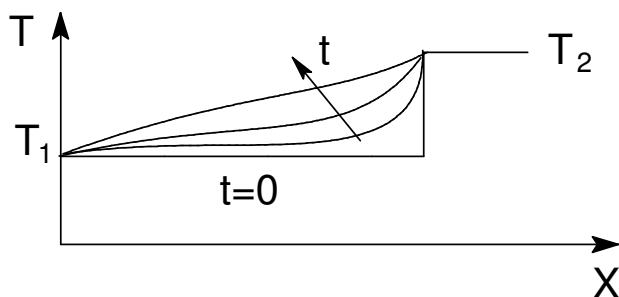
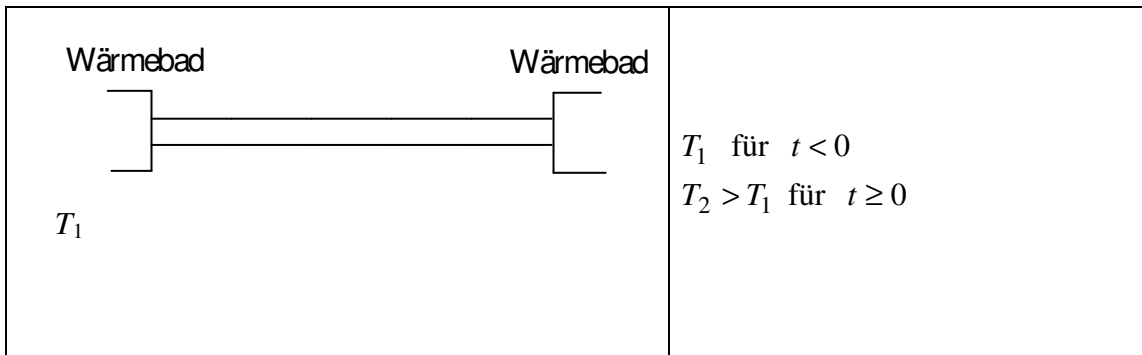
**Gleichgewichtsthermodynamik:** räumlich *homogene* Systeme bzw. aus *homogenen* Phasen zusammengesetzte Systeme.

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.

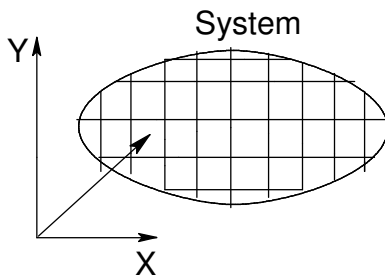
**Beispiel:** Temperaturausbreitung in einem Stab:



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

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

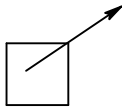
Außer dem Temperaturfeld lassen sich noch andere **Zustandsfelder** definieren:

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

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.

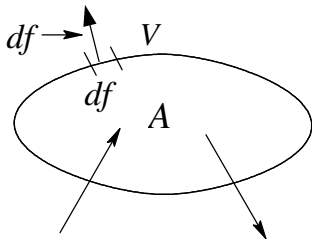
Beispiel:  $d_M = 10^{-5} \dots 10^{-4} \text{ cm}$ .

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  $10^{-4} \text{cm}$ :  
 $(\Delta T/T)_{10^{-4} \text{cm}} \cong 0,3 \times 10^{-6} \ll 1$ ).

### Bilanzgleichungen - Allgemeine Form

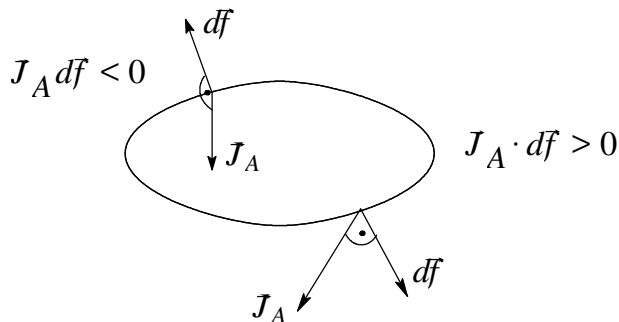
Wir betrachten ein bestimmtes Volumen  $V$ , in dem eine (beliebige) extensive Größe  $A$  entweder entsteht oder vernichtet werden kann oder durch Transport von außen hereingetragen (oder abtransportiert) wird.



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

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:

$$\frac{\partial \tilde{a}}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_A = 0 \quad , \quad \text{Kontinuitätsgleichung}$$