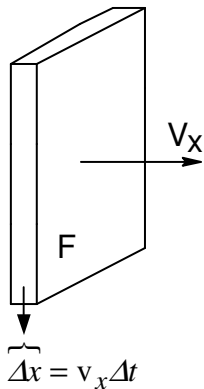


12. Spezielle Bilanzgleichungen

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: $\vec{J}_M = \rho \frac{d\vec{r}}{dt} = \rho \vec{v}$,

$$\vec{J}_{M,i} = \rho_i \vec{v}_i \quad , \quad \text{bei Mischungen}$$

Falls keine chemischen Reaktionen stattfinden gilt für alle Komponenten i unabhängig voneinander die Massenerhaltung.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} J_{M,i} = 0 \quad ,$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i v_i) = 0 \quad , \quad \text{Kontinuitätsgleichung}$$

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:

$$\sum_{i=1}^K \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} \sum_{i=1}^K (\rho_i v_i) = \sum_{i=1}^K \sum_{r=1}^R M_i v_{ir} w_r$$

$$\sum_{i=1}^K \sum_{r=1}^R M_i v_{ir} w_r = \sum_{r=1}^R \sum_{i=1}^K M_i v_{ir} w_r = 0$$

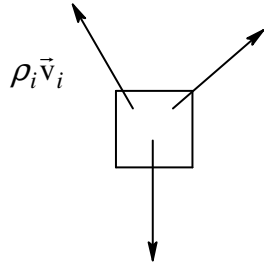
weil für jede chemische Reaktion getrennt die Massenerhaltung gilt.

$$\text{Demzufolge: } \sum_i q_{M,i} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^K \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} \sum_{i=1}^K (\rho_i v_i) = 0$$

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 : $\vec{r}_S(t) = \frac{\Delta m_1 \vec{r}(t) + \Delta m_2 \vec{r}(t)}{\Delta m_1 + \Delta m_1} = \vec{r}(t)$.

Im Zeitintervall Δt bewegen sich die Sorten 1 und 2 in unterschiedliche Richtung und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten:

$$\vec{r}_S(t + \Delta t) = \frac{\Delta m_1(\vec{r}(t) + v_1 \Delta t) + \Delta m_2(\vec{r}(t) + v_2 \Delta t)}{\Delta m_1 + \Delta m_1}$$

$$v_S = \frac{\Delta \vec{r}_S}{\Delta t} = \frac{\vec{r}_S(t + \Delta t) - \vec{r}_S(t)}{\Delta t} = \frac{\Delta m_1 v_1 + \Delta m_2 v_2}{\Delta m_1 + \Delta m_1}$$

allgemein: $\vec{v}_S = \frac{\sum_i \rho_i \vec{v}_i}{\sum_i \rho_i}$

$$\vec{v}_S = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^K \rho_i v_i \quad \text{mit:} \quad \rho = \sum_{i=1}^K \rho_i$$

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:

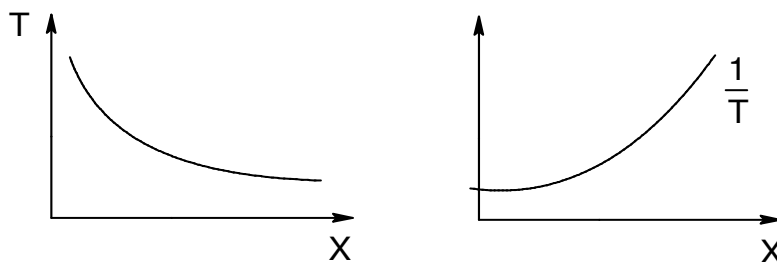
$$\vec{J}_S = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_Q - \sum_{i=1}^K \mu_i \vec{J}_{c_i} \right), \quad \text{Entropiestromdichte}$$

$$\sigma = \vec{J}_Q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^K \vec{J}_{c_i} \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_{r=1}^R \frac{w_r A_r}{T}, \quad \text{Entropieproduktionsdichte}$$

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:

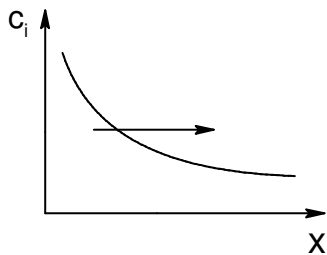
$$\bar{J}_Q > 0 \text{ wenn } \text{grad}T < 0 \text{ bzw. } \text{grad}\left(\frac{1}{T}\right) > 0$$

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

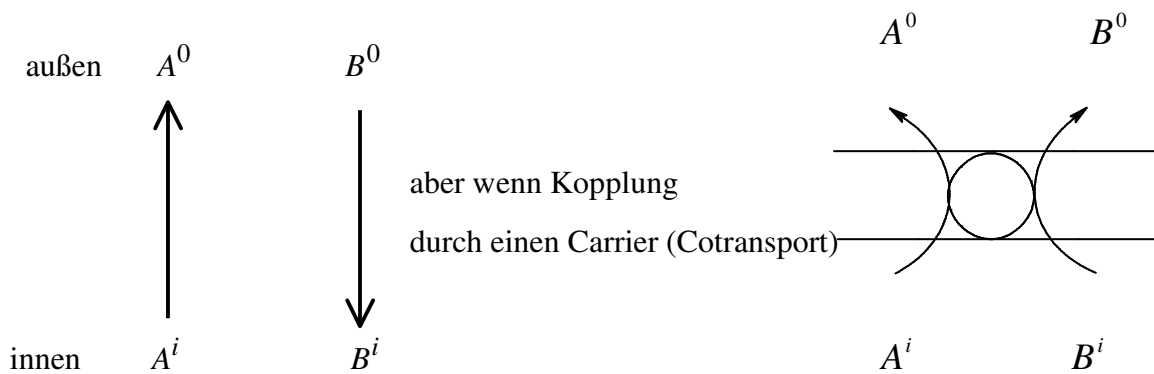
Wärmestrom \leftrightarrow Temperaturgradient

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:

$$\sigma = \underbrace{\bar{J}_Q \operatorname{grad}\left(\frac{1}{T}\right)}_{\text{Vektoren}} - \underbrace{\sum_{i=1}^K \bar{J}_{c_i} \operatorname{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}_{\text{Vektoren}} + \underbrace{\sum_{r=1}^R \frac{w_r A_r}{T}}_{\text{Skalare}}$$

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

$$\sigma = J_Q \operatorname{grad}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{w \cdot A}{T}$$

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

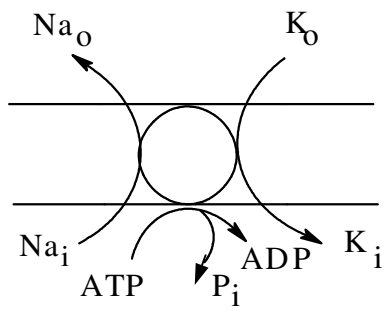
Also: Eine chemische Reaktion kann keinen gerichteten Fluß erzeugen.

$$L_{12} = 0$$

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.