14. Spezielle lineare phänomenologische Gleichungen

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad , \; \boldsymbol{J} = \mathbf{L}\,\boldsymbol{X} \,,$$

L_{ik}: "Leitfähigkeitskoeffizienten", resultiert aus Terminologie bei Beschreibung elektrischer Phänomene. **L** Matrix der phänomenologischen Koeffizienten.

Fall: $n = 2$: $\begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}$

$\mathbf{L}^{-1}\boldsymbol{J} = \boldsymbol{X}$, mit $\mathbf{L}^{-1} = \mathbf{R}$

$\boldsymbol{X} = \mathbf{R}\boldsymbol{J}$, Vgl. Ohmschen Gesetz: $U = R \cdot I$

R: Reibungskoeffizienten, Widerstände: $\mathbf{R} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix}$

14.1 Wärmeleitungsgleichung

Bilanzgleichung für innere Energie (ohne mechanische Arbeit)

$\dfrac{\partial u}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_Q = 0$, u: Dichte der inneren Energie

$$\sigma = \vec{J}_Q \operatorname{grad}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Ansatz: $\vec{J}_Q = L \cdot \operatorname{grad}\left(\dfrac{1}{T}\right)$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \operatorname{div}\left(L \operatorname{grad}\left(\frac{1}{T}\right)\right) = 0$$

mit $L = \text{konst.}$ folgt:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + L \operatorname{div} \operatorname{grad}\left(\frac{1}{T}\right) = 0$$

$\operatorname{div} \operatorname{grad} = \Delta$: Laplace operator $= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ (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 : $U = U(T,V)$,
$V = \text{konst.}$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = c_V \frac{\partial T}{\partial t}$$ zeitliche Änderung von u

damit:

$$\frac{1}{T^2}\Delta T \approx \frac{1}{L} c_V \frac{\partial T}{\partial t}$$

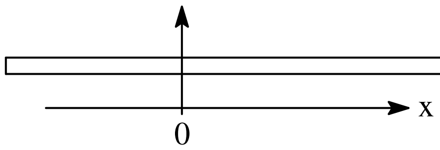
bzw.: $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{L}{T^2 c_V}\Delta T$, **Wärmeleitungsgleichung**

$\frac{\partial T}{\partial t} - \lambda\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)T = 0$, partielle Differentialgleichung.

$T > 0$, $L > 0$, $c_V > 0 \Rightarrow \lambda > 0$

Lösung der Wärmeleitungsgleichung für den 1-dimensionalen Fall

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \qquad \lambda: \text{ Temperaturleitfähigkeit, } [\lambda] = \frac{\mathrm{m}^2}{\min}$$



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

$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$, $T(0) = T_0$, $T(L) = T_L$ (L 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 $T(r_1) = T_1$ 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

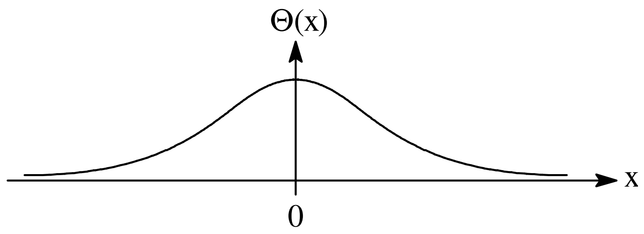
Zeitabhängige Lösung

"unendlich langer" und sehr dünner Stab

Temperatur als Funktion von Ort und Zeit :

$T = T(x,t)$ mit $\underset{x\to\pm\infty}{T\ (x)} = \overline{T}$

$T = \overline{T} + T^*(x,t)$ mit $\underset{x\to\pm\infty}{T^*\ (x,t)} \to 0$ (Abweichung)



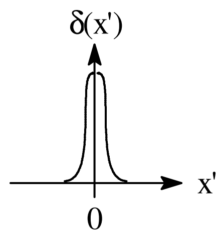
Anfangsbedingung: $T^*(x,0) = \Theta(x)$

Randbedingungen: $\underset{x\to\pm\infty}{T^*\ (x,t)} = 0$ für alle Zeiten t.

Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung für beliebige Anfangsverteilung der Temperatur (mittels Separationsansatz, siehe Anhang, Hier: $T^* = T$)

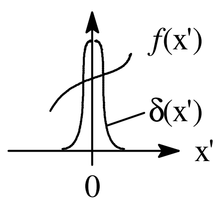
$$T(x,t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda t}} \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(x') e^{-\frac{(x'-x)^2}{4\lambda t}} dx'$$

Spezialfall:



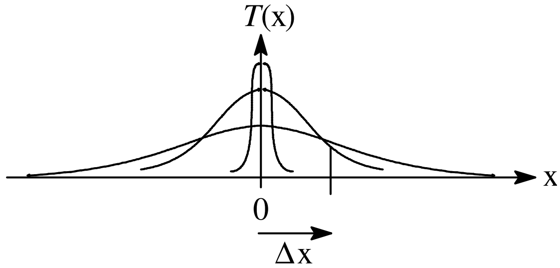
$\Theta(x') = T_0\ \delta(x')$ Dirac'sche Delta-Funktion

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

Vergleich: $T(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma}\right)^2} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{2\lambda t}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma}\right)^2}$

$\sigma = \sqrt{2\lambda t}$; $\sigma^2 = 2\lambda t$

14.2. Diffusion und Elektrodiffusion

Zugehöriger Term bei der Entropieproduktion

$$\sigma = \sum_{i=1}^{K} \vec{J}_{c_i} \operatorname{grad}\left(-\frac{\mu_i}{T}\right)$$

Wir betrachten nur *eine bewegliche* Komponente k

$$\vec{J}_{c_k} = \vec{J}_k = L_{kk} X_k$$

wobei $X_k = \operatorname{grad}\left(-\frac{\mu_k}{T}\right)$

Existieren elektrische Felder und ist die Komponente k geladen, gilt:

$$X_k = \mathrm{grad}\left(-\frac{\eta_k}{T}\right)$$

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

$$J = L\,X = -L\,\mathrm{grad}\left(\frac{\eta}{T}\right)$$

da $T = konst$. vorausgesetzt: $J = -\frac{L}{T}\frac{d\eta}{dx}$

Wir hatten bereits abgeleitet: $J_c = c\mathrm{v}$. Demnach: $c\mathrm{v} = -\frac{L}{T}\frac{d\eta}{dx}$

$$\mathrm{v} = -\frac{L}{T\cdot c}\frac{d\eta}{dx}$$

$\mathrm{v} = -u\frac{d\eta}{dx}$, u: Beweglichkeit

Proportionalität zwischen Geschindigkeit und Gradient des elektrochemischen Potentials
Man erkennt: $v > 0$ für $\frac{d\eta}{dx} < 0$

Elektrodiffusion erfolgt aus Gebieten höheren elektrochemischen Potentials in Gebiete niedrigen elektrochemischen Potentials.

$$J = -uc\frac{d\eta}{dx}, \qquad \eta = \mu^0(p,T) + RT\ln c + zF\varphi$$

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*:

$$J_k = -u_k RT\frac{dc_k}{dx} - u_k z_k F c_k\frac{d\varphi}{dx} \quad :$$ **Nernst-Planck-Gleichung**

(dabei ist $E_x = -\frac{d\varphi}{dx}$ die *x*-Komponente der elektrischen Feldstärke)

Nernst-Planck-Gleichung: Fluß J_k ~ Konzentrationsgradient
~ Feldstärke

Diffusion ungeladener Stoffe ($z_k = 0$ oder $\frac{d\varphi}{dx} = 0$)

von der Nernst-Planck-Gleichung bleibt:

$$J_k = -u_k RT\frac{dc_k}{dx} = -D_k\frac{dc_k}{dx} \qquad (\#)$$

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

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{\partial J_k}{\partial x} = 0 \qquad \text{(oder } \mathrm{div} J_k \text{ statt } \frac{\partial J_k}{\partial x}\text{)}$$

mit (#) folgt: $$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(-D_k \frac{\partial c_k}{\partial x}\right) = 0$$

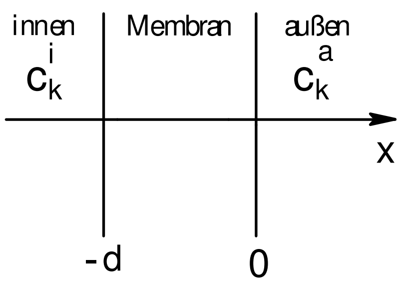
Für $D_k = \text{konst.}$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2} \quad \text{, oder:} \quad \frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \Delta c_k \quad ,$$

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:



$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$ Nernst-Planck-Gleichung für ungeladene Stoffe

Integration über die Membran

$$\int_{-d}^{0} J\,dx = -D_k \int_{-d}^{0} \frac{dc}{dx}\,dx = -D\left(c^a - c^i\right) \qquad (*)$$

Transport stationär, wenn $\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial J}{\partial x} = 0$ (keine Konzentrationsveränderungen),

also $J_k =$ konst. (unabhängig von x)

$$\int_{-d}^{0} J dx = J \int_{-d}^{0} dx = Jd$$

Einsetzen in (*) gibt $Jd = -D\left(c^a - c^i\right)$, bzw.

$$J = -\frac{D}{d}\left(c^a - c^i\right) = P\left(c^i - c^a\right)$$

Permeabilitätskoeff.= Diffusions. koeff. durch Dicke der Membran)

$$J = P\Delta c$$

Maßeinheiten:

$$[D] = \frac{\left[\frac{\partial c}{\partial t}\right]}{\left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right]} = \frac{\left(\frac{Mol}{l \cdot s}\right)}{\frac{Mol}{l \cdot cm^2}} = \frac{cm^2}{s}$$

$$P = \frac{D}{d} \Rightarrow [P] = \frac{cm}{s} \quad \text{("Geschwindigkeit")}$$