

17. Stationäre Nichtgleichgewichtszustände – Das Prinzip der minimalen Entropieproduktion

(Abgehandelt an einem einfachen Beispiel)

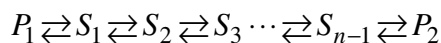
Zeitunabhängige Zustände

$$\frac{d}{dt} \underbrace{(\text{makroskopische Variable})}_{\dot{V}} = 0 \qquad \frac{dV}{dt} = 0$$

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 $S_0 = P_1$, $S_n = P_2$

$$\sigma = R \cdot J \ln \left(\underbrace{\frac{P_1}{P_2} \prod_{i=1}^n K_i}_{\text{Über-Alles Affinität}} \right)$$

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. $S(t)$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 2 \left\{ w_1 \underbrace{\frac{\partial A_1}{\partial \mu_S}}_{-1} \frac{d\mu_S}{dt} + w_2 \underbrace{\frac{\partial A_2}{\partial \mu_S}}_{+1} \frac{d\mu_S}{dt} \right\}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 2 \left\{ (w_2 - w_1) \frac{d\mu_S}{dt} \right\}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 2 \left\{ (w_2 - w_1) \frac{\partial \mu_S}{\partial s} \frac{ds}{dt} \right\} > 0$$

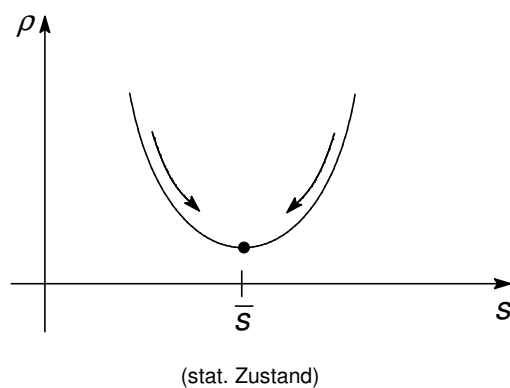
$$\frac{\partial S}{\partial t} = w_1 - w_2$$

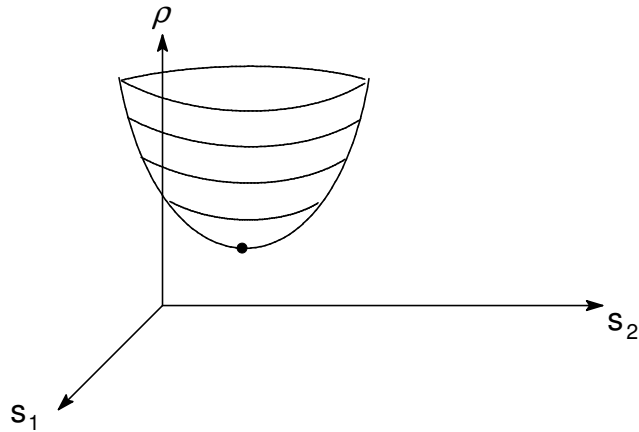
$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -2(w_2 - w_1)^2 \frac{\partial \mu}{\partial S} > 0$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} < 0$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0$$

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)