

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")