

A.11 Bilanzgleichungen (offene Systeme)

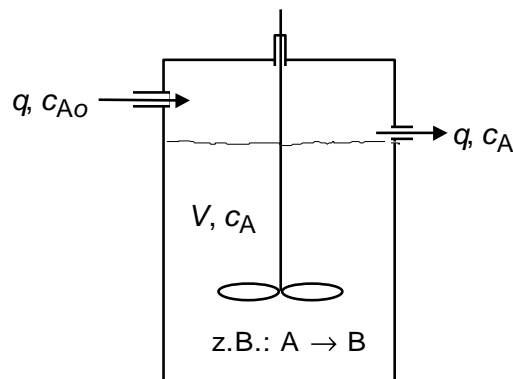
A.11.1 Intensiv- und Extensivgrößen

Nachdem wir bisher im Wesentlichen materiell geschlossene Systeme behandelt haben, stehen in diesem Abschnitt materiell offene Systeme im Vordergrund.

Grundsätzlich besitzt ein System zwei unterschiedliche Typen von Zustandsgrößen: solche, die an jedem Punkt bzw. in jedem Volumenelement des Systems definiert sind (*Intensivgrößen*, z.B. Konzentration, Dichte, Temperatur, Druck, Feldstärke) und solche, die sich auf das System als Ganzes beziehen (*Extensivgrößen*, z.B. Stoffmenge, Volumen, Energie, Ladung). Zwischen beiden Typen bestehen jedoch Zusammenhänge. So liefert der Quotient zweier Extensivgrößen eine Intensivgröße. Beispiel: Konzentration = Stoffmenge/Volumen. Im Prinzip ist eine Extensivgröße einfacher zu bilanzieren als eine Intensivgröße.

A.11.2 Bilanzierung der Stoffmenge

Wir gehen im folgenden Beispiel von der Stoffmenge, also einer Extensivgröße aus. Betrachtet wird die Stoffmenge n_A eines in *ideal durchmischter* Lösung befindlichen Stoffes A. Die Lösung besitzt das Volumen V und befindet sich, wie skizziert, in einem *materiell offenen* Behälter ("Rührkesselreaktor").



Über den Zulauf fließt kontinuierlich Vorratslösung zu. Der entsprechende Volumenfluss (Volumen pro Zeit) sei q . Die Konzentration von A im Zulauf ist c_{A0} . Die Konzentration von A im Lösungsvolumen wird mit c_A bezeichnet. Durch den Ablauf (Überlauf!) wird das Lösungsvolumen V konstant gehalten. Daher ist der Volumenfluss des Ablaufs gleich dem des Zulaufs, also ebenfalls gleich q . Die Konzentration im Ablauf ist mit c_A identisch. Im Lösungsvolumen nimmt der Stoff A an einer chemischen Reaktion teil, die mit der Reaktionsgeschwindigkeit v abläuft (s. Abschnitt A.4.1).

Die in einem kleinen Zeitintervalls dt erfolgende Änderung dn_A der Stoffmenge n_A kann *grundsätzlich* in zwei Beiträge aufgespalten werden:

(1a)

$$dn_A = d_a n_A + d_i n_A$$

$d_a n_A$: in dt mit der Umgebung des Systems ausgetauschte Stoffmenge ("Austauschterm"). Infolge des Austausches erfährt die Umgebung gleichzeitig die Stoffmengenänderung $-d_a n_A$

$d_i n_A$: in dt durch Prozesse innhalb des Systems (Reaktion) bewirkte Stoffmengenänderung ("Quellterm").

Bei Division durch dt wird Gl.(1a) zu

(1b)

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d_a n_A}{dt} + \frac{d_i n_A}{dt}$$

Der erste Term auf der rechten Seite dieser Gleichung stellt den austauschbedingten *Austauschfluss* dar, der zweite den reaktionsbedingten *Quellfluss*.

Im Beispiel findet der Stoffaustausch über Zulauf und Ablauf statt. Also gilt:

(2a)

$$d_a n_A = q dt c_{A0} - q dt c_A = q(c_{A0} - c_A) dt$$

Dabei ist $q dt$ das in der Zeit dt zu- bzw. ablaufende Lösungsvolumen. Die Stoffmengenänderung $d_i n_A$ geht auf die chemische Reaktion im Lösungsvolumen zurück und ist beim vorzeichenbehafteten stöchiometrischen Koeffizienten v_A gegeben durch (s. Gln.(A.4-4):¹

(2b)

$$d_i n_A = V v_A v dt$$

Wenn man Gln.(2a,b) in Gl.(1a) einsetzt und durch dt teilt, ergibt sich als Konkretisierung von Gl.(1b):

(2c)

$$\frac{dn_A}{dt} = q(c_{A0} - c_A) + V v_A v$$

Hierbei ist $q(c_{A0} - c_A)$ der Austausch- und $V v_A v$ der Quellfluss.

Wegen $n_A = V c_A$ und Volumenkonstanz gilt $dn_A = V dc_A$. Damit liefert Gl.(2c) bei Division durch V für die Konzentration c_A das differentielle Zeitgesetz:

(2d)

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{q}{V}(c_{A0} - c_A) + v_A v$$

Auch hier erkennt man Austausch- und Quellterm. In den früher hergeleiteten differentiellen Zeitgesetzen gab es keinen Austauschterm, da materielle Geschlossenheit vorausgesetzt war.

¹ Wenn die Komponente A gleichzeitig an verschiedenen Reaktionen R_1, R_2, \dots mit den stöchiometrischen Koeffizienten v_{A1}, v_{A2}, \dots teilnimmt, gilt für den Quellterm allgemeiner

$$d_i n_A = V(\sum v_{Aj} v_j) dt$$

Dabei ist v_j die (Netto-)Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion R_j .

A.11.3 Verallgemeinerung

Indem man n_A in Gl.(1a) durch eine beliebige andere Extensivgröße Y des Systems ersetzt, ergibt sich die allgemeine Bilanzgleichung

$$(3a) \quad dY = d_a Y + d_j Y$$

Die Bedeutungen von Austauschterm $d_a Y$ und Quellterm $d_j Y$ erschließen sich aus der Analogie zu $d_a n_A$ und $d_j n_A$. Gl.(3a) besagt, dass eine Extensivgröße generell durch Austausch mit der Umgebung und/oder durch interne Prozesse verändert werden kann. Durch den Austausch erfährt der Y -Wert der *Umgebung* die Änderung $d_a Y^{Ugb} = -d_a Y$, oder, mit anderen Worten: Was der Umgebung zufließt, geht dem System verloren und umgekehrt. Dieser Sachverhalt wird als *Austauschprinzip* bezeichnet.

Größen, bei denen der Quellterm $d_j Y$ grundsätzlich Null ist, heißen *Erhaltungsgrößen*. Sie können sich nur durch Austausch mit der Umgebung (Term $d_a Y$) ändern:

$$(3b) \quad \frac{dY}{dt} = \frac{d_a Y}{dt}$$

Zu den bekannten Erhaltungsgrößen gehören Impuls², Masse und Energie (bei klassischer Betrachtungsweise). Im Vorgriff auf die Thermodynamik (Teil B) sei auch angemerkt, dass die beiden wichtigsten *Hauptsätze* der Thermodynamik, der *erste* und der *zweite*, Bilanzgleichungen für die Energie und die Entropie darstellen. Während die Energie (bei klassischer Betrachtungsweise) eine Erhaltungsgröße ist, besitzt die Entropie im Allgemeinen einen von Null verschiedenen Quellterm, der die im Innern des Systems erzeugte Entropie beschreibt. Er hat die fundamentale Eigenschaft, *niemals negativ* zu sein.³

A.11.4 Lösung des differentiellen Zeitgesetzes

Um Gl.(2d) bequem lösen zu können, nehmen wir an, dass A das Edukt einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung ist ($v = k c_A$, $\nu_A = -1$). Außerdem gelte $c_{A0}, q = \text{const.}$ Dann wird aus Gl.(2d)

$$(4a) \quad \frac{dc_A}{dt} = -(k + \frac{q}{V}) c_A + \frac{q}{V} c_{A0}$$

Eine analoge Beziehung war uns bereits in Gl.(A.4-8c) begegnet. Der Vergleich zeigt, dass die dortigen Parameter k_+ , k_- und a hier der Reihe nach durch k , q/V und c_{A0} ersetzt sind.

² Welches bekannte Naturgesetz beschreibt die zeitliche Änderung des Impulses durch Impulsaustausch mit der Umgebung? Durch welche allgemeinen Aussage wird hier das Austauschprinzip berücksichtigt?

³ Die grundsätzliche Bedeutung dieses Sachverhaltes wird in Teil B (Thermodynamik) deutlich werden.

Daher kann man den dortigen Gleichungen (8a) und (9c) die Lösung für den vorliegenden Fall entnehmen⁴:

$$(4b) \quad c_A(\infty) = \frac{q/V}{k + q/V} c_{A0}$$

$$(4c) \quad c_A = c_A(\infty) + (c_A(0) - c_A(\infty)) \exp(-t/\tau) \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{1}{(q/V + k)}$$

Bei großen Zeiten ($t = \infty$) wird ein **stationärer Zustand** erreicht, in dem c_A den konstanten Wert $c_A(\infty)$ annimmt. Auf dem Weg in den stationären Zustand nimmt die Anfangsabweichung der Konzentration $c_A(0) - c_A(\infty)$ gemäß Gl.(4c) exponentiell auf Null ab (vergl. graphische Darstellung in Abschnitt A.4.3).

In einem stationären Zustand besitzen die Flüsse (Volumen-, Materiefluss usw.) im Allgemeinen von Null verschiedene, aber konstante Werte. In der Biologie bezeichnet man einen stationären Zustand auch als **Fließgleichgewicht**⁵.

A.11.5 Zusammenfassung

- Die Zustandsgrößen eines Systems können in Intensiv- und Extensivgrößen eingeteilt werden. Intensivgrößen sind in jedem Punkt eines Systems definiert (z.B. Konzentrationen, Temperatur, Druck), Extensivgrößen beziehen sich auf das System als Ganzes (z.B. Stoffmenge, Volumen, Energie).
- Bei der Bilanzierung physikalischer Größen geht man am Einfachsten von Extensivgrößen aus. Eine Extensivgröße kann sich generell durch Austausch mit der Umgebung und durch Prozesse im Innern des Systems ändern (Gln.(1a,b), (3a) usw.). Größen, die sich nicht durch Prozesse im Innern, sondern *nur* durch Austausch ändern können, heißen Erhaltungsgrößen.
- Indem man eine Extensivgröße (z.B. n_A) als Produkt aus (einer anderen) Extensivgröße (z.B. V) und zugehöriger Intensivgröße ($n_A/V = c_A$) darstellt, kann man eine Bilanzgleichung für die betreffende Intensivgröße erhalten (Übergang von Gl.(2c) zu Gl.(2d).

⁴ Leiten Sie diese Resultate aus Gl.(4a) zur Übung selbst her!

Prüfen Sie die Übereinstimmung der qualitativen Aussagen der Gleichungen mit der Anschauung! Zum Beispiel ist hinsichtlich der Rolle von q zu fragen:

- Leuchtet es ein, dass $c_A(\infty)$ nach Gl.(4b) bei kleinen Zulaufraten proportional zu q ansteigt und bei großem q gegen den Sättigungswert c_{A0} geht?
- Leuchtet es ein, dass die Zeitkonstante τ nach Gl.(4c) bei sehr kleinem q praktisch mit $1/k$ identisch ist, bei großem q aber umgekehrt proportional zu q ?

Machen Sie sich die Mühe, die Beziehungen zu skizzieren, um sie - im wörtlichen Sinn - anschaulich zu machen!

⁵ Man darf den Begriff des Fließgleichgewichts nicht mit dem die Thermodynamik beherrschenden Begriff des *thermodynamischen Gleichgewichts* (s. Kapitel B.1) verwechseln, in dem nicht nur alle *Zustandsgrößen konstant*, sondern auch alle *Nettoflüsse Null* sind. Um Verwechslungen zwischen den beiden Begriffen vorzubeugen, werden wir im Folgenden den Ausdruck Fließgleichgewicht vermeiden und stattdessen von einem *stationären Zustand* sprechen.