

M. Peereboom, J. Schouten, H. van der Kooi,
J. de Swaan Arons en G. Frens
Laboratorium voor Fysische Chemie TU Delft

CIP-GEGEVENS KONINKLIJKE BIBLIOTHEEK, DEN HAAG

Frens, G.

Cahiers voor fysische chemie / G. Frens. - Delft : Delft University Press

6: Processen. - Ill.

Uitg. in opdracht van Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft :

ISBN 90-407-1743-5

NUGI 841

Trefw.: processen

© 1998. Laboratorium voor Fysische Chemie TU Delft

Eerste druk 1998

Tweede druk 2000

Uitgegeven door:

Delft University Press

Postbus 98, 2600 MG Delft

tel. +31 15 27 85678, telefax 015 27 85706, e-mail info@library.tudelft.nl

internet: <http://www.library.tudelft.nl/dup>

In opdracht van:

Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft

Poortlandplein 6, 2628 BM Delft

tel. +31 15 27 82124, telefax +31 15 27 87585, e-mail: hlf@vssd.nl

internet: <http://www.vssd.nl/hlf>

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher.

ISBN 90-407-1743-5

Inhoud

I. SYSTEMEN EN HUN PROCESSEN	5
II. STROMEN EN KRACHTEN	7
Stofeigenschappen	8
Onsager Relaties	9
III. DE STEADY STATE	11
Entropieproductie	11
De stationaire toestand	12
Steady state = minimale entropieproductie	13
Stabiliteit	14
IV. CHEMISCHE PROCESTECHNOLOGIE	16
Reactiesnelheden en -mechanismen	16
Gekoppelde reacties	17
V. VER WEG VAN EVENWICHT	19
Dissipatiestructuren	19
Evolutie criterium	21
Energie en exergie	22
VI. CHEMISCHE OSCILLATIES	24
Oscillerende reacties	24
De Belousov-Zhabotinsky-reactie	26
De “Oregonator”	27
Limit cycles	28
VII. CHAOS-TECHNOLOGIE	30
De Toestandsruimte	31
Kolmogorov-entropie	33
Fluide-bed-reactoren	34

I. Systemen en hun processen

Een proces is, wat zich in een systeem afspeelt terwijl het op weg is van de ene naar de andere toestand. Er bestaan langzame processen, maar ook heel snelle en onbeheerste, zoals explosies. In alle spontaan verlopende processen neemt de totale entropie toe.

We willen proberen te beschrijven welke factoren het verloop van processen bepalen. Met die kennis kunnen industriële processen worden geregeld, beheerst en naar een gunstig resultaat gestuurd. Vóór een proces is het systeem in evenwicht. Als dat evenwicht verstoord wordt begint het proces te lopen. Soms leidt dat tot herstel van de oude toestand, maar vaak zal het systeem op de verstoring reageren door in een nieuwe toestand over te gaan.

Evenwichtstoestanden worden in de thermodynamica beschreven met toestandsvariabelen. Extensieve grootheden (massa, volume...) geven aan hoe groot het systeem en zijn bestanddelen zijn. Intensieve variabelen (druk, temperatuur, concentratie...) karakteriseren de toestand waar die zich in bevinden. Iedere evenwichtstoestand wordt gekenmerkt door zijn eigen waarden van de inwendige energie U en van de entropie S . Met de voorwaarde dat bij fluctuaties rond een evenwicht:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \dots = 0$$

worden, volgens Gibbs, relaties gelegd tussen de toestandsvariabelen onderling.

Tijdens het overgaan van de begin- naar de eindtoestand wordt arbeid verricht. Bestanddelen verdwijnen; door chemische reacties worden nieuwe stoffen gevormd; druk en temperatuur kunnen stijgen of dalen. Dat alles hoort bij het procesverloop. Waar arbeid verricht wordt, zal altijd een deel van de inwendige energie dU worden omgezet in warmte (dQ). Hoeveel energie in warmte omgezet wordt hangt af van de manier waarop het proces verloopt. Het energierendement van een proces met gegeven begin- en eindtoestand is niet altijd gelijk. Processen die snel, ver van evenwicht, verlopen verbruiken méér energie en produceren méér warmte op weg naar een zelfde resultaat. Maar ze nemen natuurlijk minder tijd om hun doel te bereiken. Algemeen kenmerk van alle natuurlijke en industriële processen is dat ze “vermogen” (dimensie: Watt = Jsec⁻¹) dissiperen, energie omzetten in warmte, entropie produceren. De eerste hoofdwet zegt dat energie altijd behouden wordt. Het is dus niet zo dat bij entropieproductie energie verloren gaat, maar dat de kwaliteit van de energie verandert: van mechanisch inzetbare energievormen in warmte. De grootte van de entropieproductie is de maat voor de manier waarop een systeem naar een nieuw evenwicht zoekt als het oude is verstoord.

Om te beschrijven hoe tijdens het proces entropie geproduceerd wordt, moeten we definiëren wat we verstaan onder de entropie van een systeem dat niet in evenwicht is. We maken daarvoor de *aanname* van “lokaal evenwicht”. Als de evenwichtstoestand in een systeem verstoord is, dan varieert de waarde van de toestandsvariabelen van plaats tot plaats. Laten we er echter van uit gaan, dat in ieder, willekeurig klein

elementje van het systeem nog steeds alle toestandsvergelijkingen ($PV = nRT$ etc.) van kracht zijn, en dat ook, zoals beschreven wordt door de Gibbs-vergelijking, de normale thermodynamische betrekkingen tussen toestandsvariabelen gelden. De entropie S zelf is dan in de elementen dezelfde functie van de toestandsvariabelen als in een macroscopisch evenwichtssysteem.

De entropie van het hele systeem is de som van de entropie der delen. Dat geldt dan ook als het evenwicht verstoord is. Een zelfde additiviteit laten we gelden voor entropie, die geproduceerd wordt in de elementen waar het systeem uit bestaat. Het is deze entropieproductie, die we willen correleren met de manier waarop processen verlopen.

II. Stromen en krachten

Uit de leer van de “fysische transportverschijnselen” is het idee afkomstig om processen te beschrijven als stromen met een drijvende kracht. Fourier (1811) vond dat een warmtestroom evenredig is met de temperatuurgradiënt in het systeem. Vergelijkbare verbanden bestaan voor andere processen: de wet van Fick (voor diffusie), de wet van Ohm (voor de elektrische stroom), de wet van Newton (voor de stroming van viskeuze vloeistoffen). Fysische transportverschijnselen worden algemeen beschreven als lineaire verbanden van stromen J_i met drijvende krachten X_i :

$$J_i = L_{ii}X_i$$

De evenredigheidsconstanten L_{ii} zijn materiaalconstanten. Bij transportverschijnselen zijn “fluxen” evenredig met hun “drijvende kracht” en wordt hun grootte bepaald door het geleidingsvermogen van het materiaal.

Eigenlijk ligt een lineair verband van de stroom met de kracht niet zo maar voor de hand. De stromen J_i zijn samengesteld uit bewegende deeltjes (atomen, moleculen, ionen, elektronen) waar een kracht:

$$F = \frac{d}{dt}(mv)$$

op werkt. Maar kracht, dat is massa maal versnelling. Niet de snelheid, maar de versnelling van de deeltjes zou evenredig horen te zijn met de drijvende kracht. Dat het verband van kracht en snelheid toch lineair is, komt door de wisselwerking van de bewegende deeltjes met hun omgeving. Die wisselwerking zorgt voor impuls-overdracht van de deeltjes op het omringende medium. Dat betekent “wrijving”, waardoor bewegingsenergie van de getransporteerde deeltjes gedissipeerd wordt als warmte, en zich verdeelt over de omgeving. De dissipatie kan meegenomen worden door aan de bewegingsvergelijking een wrijvingsterm fv toe te voegen, bijvoorbeeld $6\pi\eta av$ (volgens Stokes), die evenredig is met de deeltjes snelheid.

$$F = \frac{d}{dt}(mv) - fv$$

De transportsnelheid neemt vanaf het inschakelen van de stroom toe, totdat de aangelegde kracht en de wrijvingskracht gelijk zijn. Dan is $F = -fv$ en is $\frac{d}{dt}(mv) = 0$. Als deze snelheid bereikt is zijn de aangelegde kracht en de wrijvingskracht gelijk geworden en compenseren ze elkaar. De deeltjes blijven daarna verder bewegen met een constante, eenparige snelheid. Deze snelheid v hoort bij het gemeten, lineaire verband:

$$J_i = L_{ii}X_i$$

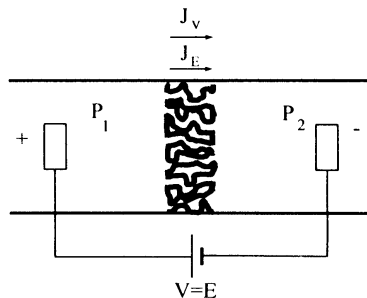
Ook in de “deeltjes”-modellen, die men in de fysische chemie hanteert om processen moleculair-kinetisch te beschrijven, wordt de snelheid van het proces dus bepaald door de omzetting van energie in (wrijvings) warmte. De entropieproductie σ volgt uit de wrijvingswarmte van alle bewegende deeltjes samen. Het verband tussen dissipatie en entropieproductie is:

$$\frac{dQ}{dt} = \Phi = T\sigma$$

De dissipatiefunctie Φ , (dimensie: vrije energie per tijdseenheid), werd door Lord Rayleigh ingevoerd als wrijvingsterm in de stromingsleer van viskeuze vloeistoffen. Zijn klassiek-hydrodynamische theorema: “energiedissipatie is minimaal bij een constante stroomsnelheid” is een bijzonder geval van het moderne inzicht dat er in de stabiele stationaire toestand van een proces sprake is van een minimum in de entropieproductie σ .

Stofeigenschappen

De grootte van de respons, die een systeem vertoont als er een kracht aan wordt opgelegd die het uit evenwicht brengt, hangt af van zijn stofeigenschappen. Zo worden die eigenschappen ook gemeten. We bepalen de viscositeit van een vloeistof door een drukverschil aan te leggen en de vloeistofstroom te meten. Om vast te stellen of vloeistoffen als ze zich in de nauwe poriën bevinden afwijkende eigenschappen hebben, zou je kunnen bepalen of ze een afwijkende respons vertonen op een aangelegde kracht (figuur 1).



Figuur 1.

Reeds in 1801 - nog vóór het werk van Fourier aan warmtegeleiding! - probeerde men te meten aan het elektrisch geleidingsvermogen (een stofeigenschap) van vloeistoffen in de poriën van poreus gesteente. Uiteraard ging er een elektrische stroom J_E ($Csec^{-1}$) lopen als een spanning (V) aangelegd werd over het materiaal. Maar tegelijkertijd zag men dat de elektrische spanning ook een vloeistofstroom J_v (m^3sec^{-1}) liet ontstaan (“elektro-osmose”). Bovendien werd ook het omgekeerde effect ontdekt: “de stromingspotential”. Als vloeistof met hydrostatische drukverschillen ΔP door de poriën geperst wordt, registreren de elektrodes een elektrisch potentiaalverschil E . In

deze poreuze materialen was het vloeistofdebiet niet meer eenduidig bepaald door de druk en de porositeit. De vloeistofstroom bleek mede af te hangen van elektrische geleiding: het maakte verschil of de elektrodes aan weerszijden van het monster tijdens de proef elektrisch kortgesloten waren of niet.

Dat ieder proces of stroom J gekoppeld is met een aantal nevenverschijnselen wordt beschreven door het stelsel van “fenomenologische vergelijkingen”.

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 + \dots + L_{1n}X_n, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 + \dots + L_{2n}X_n, \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3 + \dots + L_{3n}X_n, \\ &\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ J_n &= L_{n1}X_1 + L_{n2}X_2 + L_{n3}X_3 + \dots + L_{nn}X_n, \end{aligned}$$

In formule samengevat:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

Volgens deze vergelijkingen zou iedere kracht X_i aanleiding kunnen geven tot alle denkbare processen J_k . De grootte van de effecten hangt af van materiaaleigenschappen, die uitgedrukt worden in “fenomenologische coëfficiënten” L_{ik} .

De klassieke fysische transportverschijnselen zijn de diagonaaltermen (in de fenomenologische vergelijkingen) met gelijke indices voor J en X : als J_2 een warmtestroom voorstelt en X_2 de temperatuurgradiënt, dan is de Wet van Fourier:

$$J_2 = L_{22}X_2$$

Die wet blijkt een benadering en gaat alleen op als alle andere termen in de vergelijking voor J_2 te verwaarlozen zijn.

Termen met gemengde indices (L_{ik}) kunnen beschrijven dat (in een thermo-element) een elektrisch potentiaalverschil ontstaat door een warmtestroom. Of hoe bij elektro-osmose de vloeistofstroom J_v evenredig is met de elektrische spanning E .

Gelukkig zijn niet al die kruiseffecten groot of belangrijk. Sommige zijn zelfs principieel onbestaanbaar. Maar andere zijn verschijnselen, waar de ontwerper van technologische processen rekening mee moet leren houden. Want als een vloeistofstroom een elektrisch potentiaalverschil kan veroorzaken, dan kan er bij een grote stroom van een slecht geleidende vloeistof die door een pijpleiding gepompt wordt een groot potentiaalverschil ontstaan. Zo groot, dat er overspringende vonken en “onverklaarbare” ontploffingen door worden veroorzaakt.

Onsager Relaties

Er bestaan verbanden tussen de coëfficiënten L_{ik} in het stelsel van fenomenologische vergelijkingen. Onsager (1931) en Casimir wisten te bewijzen dat altijd geldt:

$$L_{ik} = L_{ki}$$

wanneer de stromen J_i en de krachten X_i zo gedefinieerd worden dat hun product de dimensie heeft van de entropieproductie σ . Deze gelijkheden noemt men de Onsager-relaties. Dat door iedere Onsager-relatie $L_{ik} = L_{ki}$ twee verschijnselen met elkaar verbonden zijn, halveert het aantal onafhankelijke materiaaleigenschappen en daarmee ook het aantal zinvolle proeven om die te bepalen.

Neem een willekeurig verschijnsel als voorbeeld: het ‘‘Peltier-effect’’. Dat is een eigenschap van het verbindingsvlak van twee verschillende metalen: dat het afkoelt als er een elektrische stroom doorheen gaat. Als echter de spanning E , per graad temperatuurverschil van de warme en de koude las in een thermo-element, eenmaal gemeten is, dan hoeven we ons niet meer af te vragen hoe groot het Peltier-effect voor dat koppel van metalen zal zijn. De grootte van de Peltier-koeling volgt direct uit de gebruikte elektrische spanning E , de elektrische stroom en de Onsager-relatie $L_{ik} = L_{ki}$.

◆ Ga dit na. ◆

Uit de Onsager-relaties volgt ook het ‘‘principe van Curie en Prigogine’’. Een chemische reactie verloopt wel met een bepaalde snelheid, maar er vloeit geen stof of warmte in een bepaalde richting. Zo’n proces noemt men scalair. De stromen van warmte, lading, stof en impuls die in de fysische transportverschijnselen aan de orde zijn hebben een richting en daarmee een vector- of tensorkarakter. Het Curie-Prigogine principe zegt dat er alléén kruiseffecten kunnen bestaan tussen processen met een gelijk tensor- c.q. vectorkarakter. Als de stromen niet dezelfde vectordimensie hebben is $L_{ik} = L_{ki} = 0$. Er is dus geen koppeling van chemische processen met fysische transportverschijnselen mogelijk. Een uitzondering op dit principe lijkt het verschijnsel dat in de biologie ‘‘actief transport’’ genoemd wordt. In celmembranen van levende organismen bestaat een stoftransport dat niet door diffusie verloopt, maar, desnoods tegen concentratiegradiënten in, aangedreven wordt met behulp van entropieproductie door chemische reacties.

Toch is actief transport geen ‘‘wonder van de levende natuur’’. De koppeling bestaat dankzij het feit dat de chemische reacties zich afspelen aan het grensvlak van het membraan, in een anisotroop medium. De reagerende moleculen voelen het vectorveld van de gestructureerde omgeving. Deze anisotropie maakt de reactiekinetiek plaats- en richtinggevoelig, en dat heft het Curie-Prigogine verbod op de koppeling op. Koppelingen van transportprocessen met chemische reacties worden gebruikt in de ‘‘extreme control technology’’. Door de koppeling is het mogelijk de stofoverdracht aan katalytische grensvlakken, elektrodes en fasegrenzen op ieder punt van het oppervlak gelijk te maken. Bijvoorbeeld bij elektrochemische depositie van metaallagen uit zoutoplossingen (galvaniseerprocessen). Daar moet een chemisch mechanisme er voor zorgen dat het transport van reactanten naar het oppervlak door diffusie geen kans krijgt om de depositiesnelheid te limiteren. Die zouden leiden tot instabiliteiten in het proces, en daardoor tot de afscheiding van poreuze neerslagen in plaats van compacte metaallagen.

III. De Steady State

Entropieproductie

De eindtoestand van een proces is te beschrijven met een set toestandsvariabelen $A_1, A_2, A_3 \dots A_n$ (dus: druk P , temperatuur T , concentraties, etc.). Tijdens het verloop van het proces is die toestand nog niet gerealiseerd. De momentane afstand tot het evenwicht kan worden uitgedrukt met behulp van de afwijkingen $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$ van de evenwichtswaarden voor A_i . Bij evenwicht is, volgens de tweede hoofdwet, de entropie S in het systeem maximaal. Iedere afwijking a_i correspondeert met een vermindering ΔS ten opzichte van de evenwichtsentropie S . Alle verstoringen samen geven de oorzaak waarom er een proces verloopt.

De waarde van ΔS is altijd negatief, wat we in zijn algemene vorm kunnen noteren in een 2^e graadsvergelijking:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} a_i a_k$$

die alle combinaties van versturende factoren beschrijft.

De snelheid van het proces, de stroom J_i of ook de “flux” van de grootheid i , is de snelheid:

$$J_i = \frac{da_i}{dt}$$

waarmee het systeem de evenwichtswaarde van A_i nadert.

De drijvende kracht is de mate waarin J_i de entropie laat veranderen, dus:

$$X_i = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial a_i} = -\sum_{k=1}^n g_{ik} a_k \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

De entropieproductie tijdens het proces tenslotte, is:

$$\sigma = \frac{d(\Delta S)}{dt} = -\sum_{i,k} g_{ik} \left(\frac{da_i}{dt} \right) a_k$$

Dit geeft ons een uitdrukking voor de entropieproductie σ in termen van “fluxes” J en “forces” X :

$$\sigma = \sum J_i X_i$$

De entropieproductie σ komt tot stand door alle stromen in het proces op te tellen, ieder vermenigvuldigd met de eigen, bijbehorende drijvende kracht X_i .

Soms beschrijft X_i een toevallige, lokale afwijking van evenwicht die zich tijdens het proces voordoet ergens in het systeem. Maar in andere gevallen is X_i een randvoorwaarde die bewust aan het proces is opgelegd om het te sturen. Een van buiten af

bepaald temperatuurverschil X_i houdt, zo lang het bestaat, een warmte stroom J_i in stand. Hoe gróót die stroom J_i is hangt echter niet alleen af van de warmtegeleiding L_{ii} . Ook de momentane waarden die aan de andere parameters (X_{ji}) zijn opgelegd, of die ze vanwege de materiaaleigenschappen aannemen, zijn (mede)bepalend voor de grootte van de stroom J_i , en daarmee voor de entropieproductie.

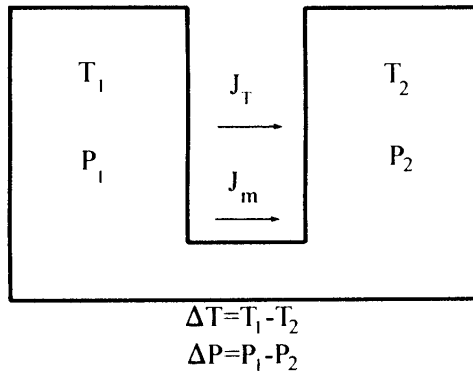
De stationaire toestand

Als een kracht X_i van buiten af, als vaste randvoorwaarde, is opgelegd, zal in een systeem nooit echt een nieuw evenwicht kunnen ontstaan. Er wordt dan entropie geproduceerd zo lang als de aangelegde verstoring blijft bestaan. De stroom J_i roept daarbij, volgens de fenomenologische vergelijking, allerlei nevenverschijnselen op. Het systeem zal nu gaan evolueren naar een stationaire toestand (de “steady state”), waarin de waarde:

$$J_i = L_{ii}X_i + L_{ij}X_j + L_{ik}X_k \dots$$

niet meer verandert. De nevenprocessen J_k zijn als die toestand bereikt is, allemaal tot rust gekomen: $J_k = 0$.

Maar $J_k = 0$ betekent nog niet $X_k = 0$. Integendeel. In de steady state is de grootte van de stroom J_i bepaald door de opgelegde randvoorwaarde X_i , maar óók door de waarden X_k . De X -waarden die niet zijn vastgelegd stellen zich juist zo in, dat daardoor alle overige stromen J_k naar nul gaan.



Figuur 2.

In twee verbonden vaten (figuur 2), die met een vloeistof of een gas gevuld zijn, leggen we een blijvend temperatuurverschil $\Delta T = T_1 - T_2$ op.

Bij het “opstarten” van deze situatie ontstaan stromen die kunnen worden beschreven met de fenomenologische vergelijkingen:

$$J_T = L_{11}X_T + L_{12}X_m \dots$$

$$J_m = L_{21}X_T + L_{22}X_m \dots$$

voor warmte- en stoftransport. (We nemen voor de overzichtelijkheid aan dat de overige kruistermen klein zijn). De stromen J_T en J_m proberen het systeem in evenwicht te brengen. Dat kan niet lukken, want met het temperatuurverschil is X_T vastgelegd. Het drukverschil tussen de vaten echter niet. Op den duur verdwijnt de stroom J_m doordat er zich bij gegeven X_T tussen de twee vaten een “thermomoleculair drukverschil” ΔP opbouwt. Bij gegeven materiaaleigenschappen L_{21} en L_{22} wordt uiteindelijk:

$$J_m = L_{21}X_T + L_{22}X_m = 0$$

Het drukverschil $\Delta P = X_m$ tussen de vaten is net zo zeer een realiteit als de elektrische spanningsverschillen langs de pijpleiding waar een vloeistof doorheen stroomt. Het volgt rechtstreeks uit de materiaaleigenschappen (L_{21} en L_{22}), en het blijft bestaan zo lang het temperatuurverschil gehandhaafd blijft.

De warmtestroom J_T stelt zich intussen in volgens:

$$J_T = L_{11}X_T + L_{12}X_m$$

J_T tussen de vaten wordt dus niet gegeven door de eerste term (de “Wet van Fourier”), maar is mede bepaald door de materiaalconstante L_{12} en de niet vast gelegde variabele $X_m = \Delta P$. Hoe groot die invloed is hangt uiteraard af van de stof die zich in de vaten bevindt.

Steady state = minimale entropieproductie

In de stationaire toestand zorgt de warmtestroom tussen de vaten van figuur 3 voor een entropieproductie:

$$\sigma = \frac{d(\Delta S)}{dt} = J_T X_T + J_m X_m > 0$$

Met de Onsager relatie $L_{21} = L_{22}$ kan dit worden omgeschreven als functie van de toestandsvariabelen X_T en X_m in de steady state. Dit geeft:

$$\sigma = L_{11}X_T^2 + 2L_{21}X_T X_m + L_{22}X_m^2 > 0$$

Uit de afgeleide:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_m} = 2(L_{21}X_T + L_{22}X_m) = 2J_m = 0$$

volgt, dat de vrije variabele (het drukverschil ΔP) zich in de steady state zo instelt dat de entropieproductie een minimale waarde krijgt.

Afleidingen zoals deze gelden bij ieder proces met lineaire fenomenologische vergelijkingen. De entropieproductie in de stationaire toestand heeft de minimale waarde die

compatibel is met de vastgelegde randvoorwaarden.

Een proces zal spontaan evolueren tot deze steady state met een constante stroom J_i . De grootte van J_i en de waarden van de vrije variabelen X_k hangen er van af hoe het proces verder is ingericht. Met een op het eerste gezicht nogal onbelangrijke verandering van een parameter X_k — bijvoorbeeld door de installatie te aarden, zodat elektrische potentiaalverschillen tussen de vaten wegvallen — kan het debiet van de stroom J_i van buiten af beïnvloed worden.

Stabiliteit

Evenwichtstoestanden zijn stabiel tegen kleine fluctuaties in de toestandsvariabelen (druk, temperatuur, ...). Dat komt omdat het systeem na zo'n verstoring steeds weer de maximale entropie opzoekt. Omdat in een *proces* steeds van nature de minimale entropieproductie wordt opgezocht die bij de gegeven situatie past, is óók de stationaire toestand stabiel tegen snelheidsfluctuaties in de stroom J_i . Zou J_i momentaan groter of kleiner worden, dan is σ tijdens die fluctuatie dus groter dan de oorspronkelijke waarde. Zo'n snelheidsfluctuatie is dus een tijdelijke toestand van het proces, met een meer — dan — minimale waarde van σ . Vanuit die toestand, en voor zover dat niet verhinderd wordt door extern vastgelegde randvoorwaarden, zoekt het systeem altijd weer de waarde voor J_i op waar σ zo klein mogelijk is. Het “evolutie criterium”, dat aangeeft dat processen zich altijd ontwikkelen in de richting van de minimale entropieproductie, zorgt er ook voor dat fluctuaties rond de steady state gedempt zijn. Dat maakt de stationaire toestand stabiel zo lang de randvoorwaarden worden gehandhaafd.

In batch-processen proberen we juist om chemische reacties te laten aflopen, zonder dat van buiten af de randvoorwaarden vastgehouden worden. Wel bestaat er in ieder volume element van het reactiemengsel een momentane, lokale affiniteit A , die het verdere verloop van de reactie bepaalt. Overal is het chemische systeem bezig te relaxeren naar een bijpassende steady state. Maar in een batch-proces verandert door het proces overal en voortdurend de affiniteit en ook geen andere afwijkingen van het evenwicht worden vastgehouden. De steady state wordt dus niet bereikt totdat een eindtoestand met een nieuw evenwicht tussen de reactanten bereikt is.

In die eindtoestand geldt voor álle stromen $J_i = 0$. De entropieproductie in de evenwichtstoestand is daarmee ook:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i = 0$$

wat volgens de tweede hoofdwet überhaupt de laagst mogelijke waarde voor entropieproductie is. Het thermodynamisch evenwicht ziet er, vanuit het proces bezien, dus eigenlijk net zo uit als een steady state. Het is de stationaire toestand die bereikt wordt wanneer álle toestandsvariabelen vrij zijn om zich in te stellen op een minimale entropieproductie. Zo'n steady state met 0 vastgelegde drijvende krachten noemt men de steady state van nulde orde. Met 1 opgelegde randvoorwaarde is er een 1^e orde

steady state, met twee een 2^e orde-, enzovoort.

Het thermodynamisch evenwicht is dus gewoon de steady state van nulde orde. Omdat nu de stromen J , de krachten X en de entropieproductie σ allemaal nul zijn, wordt in de evenwichtstoestand de entropie S zelf karakteristiek, gegeven en constant voor de toestand in het systeem. Dit verheldert ons idee over wat entropie eigenlijk inhoudt. In de tweede hoofdwet lijkt de “toestandsgrootheid” S een moeilijk te omschrijven abstractie. Maar Carnot was begonnen met te beschrijven hoe tijdens het verloop van allerlei processen vermogen gedissipeerd wordt om tot de eindtoestand te geraken. Abstract werd het toen, dat hij zijn waarnemingen over die entropieproductie extrapoleerde: naar het oneindig langzaam verlopende reversibele proces. Door die extrapolatie raakte het zicht op het tijdsbegrip verloren, dat toch een essentieel aspect is van alle processen die entropie produceren en energie dissiperen. De realiteit die we waarnemen in de wereld om ons heen is de respons van allerlei systemen op verstoring van hun evenwicht, en niet het evenwicht zelf. Evenwicht is waar processen spontaan toe leiden, als er geen randvoorwaarden worden opgelegd tijdens het verloop.

IV. Chemische Procestechnologie

In de chemische technologie gaat het er om reacties van moleculen met elkaar te beïnvloeden. We doen dat door randvoorwaarden op te leggen aan het reagerende systeem. Ook een moleculair verlopend proces kan men proberen te beschrijven als een stroom J_c die met een kracht X_c aangedreven wordt. De drijvende kracht X_c heeft te maken met de "Affiniteit" $A = \sum_i v_i \mu_i$ van de reactie, dus met thermodynamische potentialen μ_i van reactanten en producten, en met de stoichiometrische coëfficiënten v_i van de reactievergelijking. Die reactievergelijking staat voor een stofbalans op moleculaire schaal. Voor de uitgangsstoffen wordt v_i positief gerekend, en voor de reactieproducten negatief. De "stroom" J_c in een chemisch proces is de reactiesnelheid v . Om chemische reacties in fenomenologische vergelijkingen te beschrijven, moeten J_c en X_c weer zo gekozen worden dat de entropieproductie $\sigma = J_c X_c$.

Net als bij kinetische modellering wordt de reactiesnelheid gedefinieerd in termen van ξ , de "extent of the reaction". Vóór dat het proces begint is $\xi = 0$. Na het aflopen van de reactie, in de eindtoestand, wordt $\xi = 1$. De snelheid gedurende het proces is:

$$J_c = v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Om de relatie tussen X_c en de affiniteit A te vinden gebruiken we de Gibbs-vergelijking. Die geldt, bij lokaal evenwicht, in ieder element van het reagerende systeem. We kunnen dan afleiden, dat in ieder element $TdS = -Ad\xi$.

Gesommeerd over alle elementen geeft dat voor de entropieproductie van de reactie:

$$\sigma = \frac{dS}{dt} = -\frac{A}{T} v = X_c J_c = L_{cc} \left(\frac{A}{T} \right)^2$$

Hiermee is de chemische reactie ingepast binnen een systeem van deelprocessen met een totale entropieproductie $\sigma = \sum_i J_i X_i$.

Reactiesnelheden en -mechanismen

Met moleculair-chemische processen in de fenomenologische vergelijkingen belanden we echter in een groot wetenschappelijk probleemgebied. Er bestáán inderdaad wel reacties met een snelheid v die evenredig is met A , maar meestal is er het niet-lineaire verband:

$$v = v_0 \left(1 - e^{-\frac{A}{RT}} \right)$$

tussen v en A , waarin v_0 de reactiesnelheid bij $\xi = 0$ voorstelt. Alléén voor het geval dat $A/RT \ll 1$, dus vlak bij evenwicht, is dan het verband van de stroom v met de kracht A/T lineair. Chemische processen laten zich dus niet zo maar tussen de lineaire

termen van de fenomenologische vergelijkingen passen.

In de chemische technologie is een proces vlak bij evenwicht een zeldzaamheid. Meestal is de affiniteit van chemische reacties bij eindige concentraties groot ($A \gg RT$) en wordt de reactiesnelheid bepaald door de energie van de “transition state” in het reactiemechanisme. Voor $0 < \xi < 1$ is v dan steeds gelijk aan de initiële snelheid v_0 die zou horen bij de concentratie van de reactanten op dat moment. J_c is nu onafhankelijk van X_c , en zeker niet daar mee evenredig. In dat geval geldt echter het “algemene” bewijs niet meer, dat de stabiele stationaire toestand altijd de minimale (met de randvoorwaarden compatibele) entropieproductie heeft.

Als er in chemische processen toch een stationaire toestand ontstaat met een constante reactiesnelheid, dan zijn er een paar mogelijkheden. Ofwel, de stabiliteit van die toestand berust op koppeling van die reactie met een ander proces, ofwel de affiniteit A van de totale bruto reactie is niet relevant voor de snelheid van het chemische proces in de steady state.

Die laatste opvatting vindt een aanknopingspunt in het begrip “elementaire reactie” uit de reactiekinetiek. De affiniteit van de overall reactie moge $A \gg RT$ zijn, maar A staat voor het hele verschil in de chemische potentiaal, tussen uitgangsstoffen en eindproduct. De reactieweg daar tussen loopt echter langs een lange keten van elementaire reactiestappen, elk met zijn eigen affiniteit A_p , die gesommeerd de totale affiniteit (het verschil in thermodynamische potentiaal tussen de evenwichtstoestanden voor en na afloop van het proces) opbouwen:

$$A = \sum_p A_p$$

De reactiesnelheid $J_p = v$ wordt aan de hele keten als randvoorwaarde opgedrongen. Alle elementaire stappen in de keten lopen met de snelheid van de langzaamste. Daarom is goed mogelijk dat voor de stappen afzonderlijk geldt $A_p < RT$. Als de affiniteit A zich verdeelt over véél kleine porties A_p is er in iedere stap sprake van de (met de opgelegde snelheid compatibele) minimale entropieproductie. De steady state van het proces is dan, als optelsom van stabiele deelstappen, zelf ook stabiel, en de totale entropieproductie is een som van minimale waarden. Daarom geldt in sommige gevallen toch:

$$\sigma = \frac{A}{T} v$$

ondanks de grootte van A .

Gekoppelde reacties

Entropieproductie in verschillende onderdelen van een chemisch proces kan ook aanleiding geven tot koppeling tussen deelreacties. Uiteraard moet voor het hele reactieproces weer gelden:

$$\sigma = \frac{T}{T} \sum_p A_p v_p > 0$$

Het is echter niet nodig dat voor iedere deelreactie afzonderlijk de entropieproductie positief is. Mits de som $A_1v_1 + A_2v_2 + \dots$ positief blijft kan in een proces de entropieproductie van de ene deelreactie entropieverlies in de andere compenseren. In een netwerk van gekoppelde deelreacties kunnen sommige, met een negatieve entropieproductie, “tegennatuurlijk” verlopen, tegen de richting in die op grond van de affiniteit van de deelreactie verwacht zou mogen worden.

Deelreacties met een grote, positieve entropieproductie kunnen dus de richting van een totaal proces zo sturen, dat elders in het mechanisme (neven) reactieproducten met een hoge (vrije) energie ontstaan. Dit verschijnsel komt veel voor in de fysiologie. Het moet niet verward worden met actief transport. Hier is de koppeling van entropieproductie door de deelreacties bepalend voor de richting van het geheel.

We zullen nog zien dat allerlei processen instabiliteiten kunnen gaan vertonen, wanneer het verband tussen stromen en krachten niet meer lineair is. Koppeling met een ander proces via de gezamenlijke entropieproductie is dan de enige mogelijkheid voor stabiele procesvoering. Bij deze vorm van “reaction engineering” kan het gewenste proces stabiel blijven, terwijl het toch veel verder uit evenwicht gedreven is. Het kan eventueel zelfs in een tegennatuurlijke richting lopen, mits het in een mechanisme verbonden is met een of ander, op het eerste gezicht onafhankelijk deelproces. De gekoppelde processen produceren samen entropie en handhaven zich samen in een stabiele steady state .

Het lineaire verband tussen stromen en krachten, dat zo algemeen geldt bij de fysische transportverschijnselen, is dus op chemische reacties niet zonder meer van toepassing. Desondanks weet men in de chemische technologie wel beheersbare en stabiele stationaire toestanden te realiseren. Er moeten dus ook voor niet-lineaire processen evolutie- en stabiliteits criteria bestaan, die houvast geven bij het beheersen van chemische systemen. De vraag wordt dan, onder welke voorwaarden chemische reactieprocessen stabiel blijven verlopen, en wanneer ze uit de hand kunnen lopen omdat ze in wezen niet lineair zijn.

V. Ver weg van evenwicht

Technologische processen verlopen meestal ver van evenwicht. Zo ver als maar kan, want men wil ze vooral snel laten verlopen. Tijd is geld in de technologie – heel letterlijk: als rente op het in de installaties geïnvesteerde kapitaal. Zo snel mogelijk dus, zonder de beheersing over het procesverloop of de zuiverheid van de producten te verliezen.

Een stationaire toestand, van 0^e, 1^e of van andere ordes, kan “stabiel”, “labiel” of “meta-stabiel” zijn. Dat hangt er van af hoe het systeem reageert op verstoring van zijn toestand. De storing geeft een nieuwe toestand, met andere toestandsvariabelen, en de vraag is of na een kleine verstoring de oude zich herstelt.

Toestandsvariabelen als druk en temperatuur ondergaan voortdurend kleine, spontane fluctuaties rond hun gemiddelde waarde. In een niet-stabiele toestand bestaan die fluctuaties óók. “Fluctuations are Nature’s own experiments”: een systeem reageert via zijn materiaaleigenschappen (L_{ij}) net zo op fluctuaties als op extern opgelegde afwijkingen in de waarden van de toestandsvariabelen. In een stabiel systeem of proces zijn alle spontane fluctuaties gedempt. In een instabiele situatie groeien die fluctuaties dóór, als ze in de door het evolutie criterium aangegeven richting wijzen. Daar bij blijkt dus, dat steeds de processen gaan lopen op de manier die gaat leiden tot herstel van een stabiele toestand. In lineaire systemen is het criterium de vermindering van de “excess rate of entropy production”:

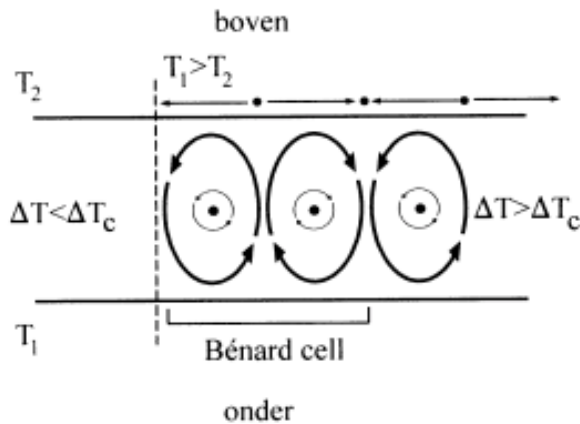
$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial a_i^2} \right) < 0$$

Dit betekent dat het systeem vanuit iedere momentane situatie evolueert naar de minimale entropieproductie bij de gegeven randvoorwaarden.

In een instabiele toestand zorgt de groei van bepaalde fluctuaties er voor dat het proces op weg gaat naar een nieuwe, meer stabiele situatie. Bij meta-stabiliteit lukt dat alléén aan relatief grote fluctuaties – die meer voorkomen bij hogere temperatuur T . In een instabiel systeem is iedere fluctuatie een aanzet tot onomkeerbare verandering van de toestand.

Dissipatiestructuren

In een vloeistoflaag met een verticaal opgelegde temperatuurgradiënt ($\Delta T = T_2 - T_1$; $T_1 > T_2$, figuur 3) neemt warmtetransport door geleiding (volgens Fourier) evenredig toe met het temperatuurverschil ΔT . Er bestaan wel andere mechanismen om warmte door het systeem te transporteren, convectief transport door stroming bijvoorbeeld, maar dat treedt niet op als er geen druk- of dichtheidsverschillen zijn om stroming te veroorzaken. Vloeistofstromen zouden immers zelf weer extra entropieproductie geven, en vallen daarom weg in de steady state.



Figuur 3.

In figuur 3 is als randvoorwaarde wel een temperatuurverschil, maar géén drukverschil opgelegd. Daardoor wordt, zoals we verwachten, een stabiele steady state bereikt met een warmtestroom en zonder stroming van de vloeistof. Er bestaan wel kleine dichtheids- en drukverschillen (de kruistermen uit de fenomenologische vergelijking), maar kleine fluctuaties in de hydrostatische druk zijn gedempt. De entropieproductie is minimaal.

Bij steeds verder opvoeren van het temperatuurverschil ΔT blijkt echter op een gegeven moment toch een nieuw regime te ontstaan, waarin de warmtestroom gedeeltelijk wordt overgenomen door convectief transport. Nog steeds is er maar één externe randvoorwaarde ΔT die stromen in stand kan houden, maar toch blijkt in de steady state bij grote ΔT , naast de warmtestroom, óók een vloeistofstroom op te treden. Hoewel er geen drukverschillen zijn geïntroduceerd vormt zich spontaan een hexagonaal patroon van stromingscellen, de zgn. Bénard-cellen. Bij grote gradiënten in de temperatuur ontstaat deze ruimtelijke structuur, een regelmatig patroon van stromingscellen, in de oorspronkelijk homogene vloeistoflaag.

Blijkbaar hebben, vanaf een bepaalde waarde ΔT_c , fluctuaties in druk toch de kans gekregen om te groeien. Ze hebben het systeem gedestabiliseerd ten opzichte van een nieuw evolutie criterium, zodat zich, spontaan, het gecompliceerde patroon van een nieuw soort stationaire toestand — gekenmerkt door lokale verschillen in stroming — wist te realiseren. Er is ergens een grens overschreden. Het proces van warmtegeleiding in de vloeistoflaag evolueert niet meer in de richting van de steady state met minimale entropieproductie (volgen Fourier), maar naar iets anders. De nieuwe toestand wordt gekenmerkt door een grotere dissipatie $\Phi = T\sigma$, en ook een nieuwe ruimtelijke ordening, dus met een lagere entropie S . Men noemt zo'n soort structuur, die alleen door de extra entropieproductie in stand gehouden kan worden, een "Dissipatiestructuur".

Evolutie criterium

Al decennia lang wordt gezocht naar een “General Evolution Criterion”, dat algemeen zou moeten aangeven, waarom er overgangen bestaan, die ver van evenwicht dissipatiestructuren veroorzaken. In het speciale geval van het Bénard probleem hebben Prigogine en zijn medewerkers een redenering opgezet die tot zo'n evolutie criterium leidt.

Het stabiliteitscriterium van de steady state (minimale entropieproductie) was:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial a_i^2} \right) < 0$$

Zij vatten dit op als limiet voor kleine verstoring van evenwichten van de meer algemene uitdrukking:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial a_i^2} \right) < 0$$

Zij definiëren hier dus een nieuwe functie Z , die de plaats inneemt van de door Carnot bedachte entropie S . Z blijkt in het geval van de Bénard-cellen gegeven door: $Z = S - \frac{1}{2}v^2/T$.

Met Z in plaats van S kan naast de warmtestroom ook een met het proces gekoppelde vloeistofstroming v de stabiliteit beïnvloeden. Die stroming kon niet op gang komen bij lage ΔT . Opgelegde drukverschillen zijn er niet en drukfluctuaties zijn gedempt (“om de entropieproductie minimaal te houden”). Maar als met Z in plaats van S opnieuw de condities voor stabiliteit van de stationaire toestand uitgewerkt worden, dan leidt dit bij een bepaalde waarde van ΔT tot de overgang waarbij vloeistofstroming gaat meedoen in het warmtetransport — van homogene laag naar dissipatiestructuur. Voor een kleinere ΔT is daarentegen de bekende steady state met minimale entropieproductie de enige stabiele toestand.

Er zijn overal in de vloeistoflaag de spontane fluctuaties in temperatuur. Die werken als lokale verstoringen van de stabiele toestand. Zulke fluctuaties produceren - net als opgelegde verstoringen - lokale entropieverschillen. Geleiding zorgt er voor dat kleine verschillen in lokale entropie vereffend worden tussen de elementen van het systeem. Dat kan, in principe, behalve door warmtegeleiding, ook gebeuren door verplaatsing van vloeistofelementen (convectie). Het regime met stromingscellen ontstaat bij een kritische waarde ΔT_c doordat bij grote gradiënten fluctuaties in de lokale entropie niet meer gedempt zijn. Het Z -criterium betekent dat, wanneer het entropietransport door de convectie effectiever is dan dat door geleiding, het systeem kiezen moet voor het effectievere mechanisme. Het vereffenen van de lokale entropieverschillen gebeurt dan met behulp van vloeistofstroming. Met het oog op een minimalisering van de “ Z -productie” vindt een nieuwe soort koppeling plaats tussen temperatuurgradiënt en vloeistofbeweging. Op deze manier, en natuurlijk met een stofbalans als randvoorwaarde, ontstaan de Bénard-cellen. Hoe de nieuwe koppeling werkt kan experimenteel

bestudeerd worden aan de veranderingen van de celstructuur met ΔT .

In systemen die zo ver van evenwicht raken dat het verband tussen de stromen en de krachten niet meer lineair is, treden overgangen op naar dissipatiestructuren of naar regelmatige oscillaties van het procesverloop. Het is echter nog niet gelukt om algemeen, op analoge wijze als bij het Bénard probleem, een “evolutie criterium” te formuleren dat al die overgangen karakteriseert. Wat wel duidelijk lijkt, is dat ver van evenwicht sterke koppeling tussen verschillende stromen ontstaan kan, van een soort dat in lineaire systemen niet voorkomt. Die koppeling geeft een effectieve vereffening van lokale entropieverschillen en veroorzaakt de dissipatiestructuren.

Dissipatiestructuren zijn niet te vergelijken met een geordende evenwichtstoestand. Dat is een toestand met een minimale energie en een lage entropie als gevolg daarvan (e.g. ordening volgens minimale vrije energie van atomen op de roosterplaatsen van een kristal beneden de smelttemperatuur). De dissipatiestructuur is een dynamisch verschijnsel, “koppeling van verschillende stromen”, en dus per definitie niet in evenwicht met zijn omgeving. De dissipatiestructuur heeft zelfs méér entropieproductie dan de homogene steady state onder dezelfde randcondities zou hebben. Tegelijkertijd heeft echter het ruimtelijk inhomogeen geworden systeem, een lagere entropie. Structuren van dit soort zoals steden, organismen en de Liesegangringen bij periodieke precipitatie danken hun bestaan en orde aan de dynamische omstandigheden tijdens processen ver van evenwicht.

De redenering over de Benard-instabiliteiten maakt aannemelijk, dat de vorming van dissipatiestructuren een stap is op de weg van evenwicht (maximale S), via de steady state in lineaire processen (minimale dS/dt) naar dissipatiestructuren (Z -functie die stromen koppelt). Die weg voert ons verder naar de schijnbare wanorde in chaotische en tenslotte naar stochastische (“random”) systemen. Deze hiërarchie van toenemende complexiteit zou mogelijk te vangen zijn in steeds meer omvattende evolutie-criteria, naarmate het regime verder van het evenwicht af raakt.

Energie en exergie

Om vat te krijgen op de verschillen tussen regimes ver van evenwicht, hebben we behoefte aan een scherpere thermodynamische analyse over kwaliteit van de verschillende vormen van energie en aan een nadere uitwerking van wat de omzetting van arbeidsvermogen in entropie betekent voor de manier waarop het proces in stand gehouden wordt of verloopt. Beschrijving van procesefficiëntie, met begrippen als exergie, anergie, exergieverlies en “kwaliteit van de Joule” geeft daar aanknopingspunten voor. In die termen kan de werking van warmtewisselaars en van scheidingsapparatuur worden geanalyseerd en geoptimaliseerd. De warmte- en stofstromen, en de daar mee verbonden dissipatietermen in foto-chemische reactoren en in destillatiekolommen kunnen zo gevolgd worden.

De verrassende conclusie van zo'n exergie-analyse blijkt nu te zijn, dat de werking van deze scheidingsprocessen mathematisch equivalent is met de opsplitsing van een homogeen verlopend proces tot een dissipatiestructuur. De ruimtelijke verdeling van

destillaat en residu over een kolom in totale reflux is ook een “structuur” met een verlaagde entropie die spontaan ontstaat, en die in stand wordt gehouden door extra dissipatie van exergie. De ruimtelijk inhomogene toestand in zo’n kolom verdwijnt als de dissipatie stopt. Het is een echte dissipatiestructuur.

VI. Chemische oscillaties

Het is onverwacht op ons af gekomen, dat processen kunnen overgaan op een ander soort evolutiecriteria, en niet meer relaxeren naar een homogene, stabiele stationaire toestand. We zouden niet verwacht hebben dat, spontaan, de entropie afneemt, zodat “orde” kan ontstaan uit “chaos”. Toch blijkt dat te gebeuren als processen maar ver genoeg uit hun evenwichtstoestand raken. De nieuwe toestand van het systeem kan de vorm aannemen van dissipatiestructuren, die de stationaire toestand ruimtelijk inhomogeen maken. Maar het kan ook dat er ver van evenwicht oscillaties optreden van concentraties en temperaturen. Periodieke variaties in de tijd dus van homogene systemen. Hoewel al honderd jaar bekend is dat zulke oscillaties soms worden waargenomen bij chemische reacties, heeft men lang geloofd dat dit te wijten was aan experimenteerfouten. In een goed geroerd en gekoeld reactievat “horen” concentraties tijdens een reactie monotoon te veranderen, op weg naar evenwicht. En niet te oscilleren tussen twee waarden. Dat idee, waar we blindelings op hebben leren vertrouwen (op grond van onze algemene ervaringen met fysische transportverschijnselen) geldt echter alleen vlak bij evenwicht. Dan is er een lineaire relatie van de reactie snelheid $v = d\xi/dt$ met de drijvende kracht $X = A/T$, en dus ook minimale entropieproductie σ in de steady state. In de technologie, verder van evenwicht - en in chemische processen dus bijna altijd - zijn de relaties niet meer lineair. Dan bepaalt het *teken* van de excess rate of entropy production:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial a^2} \right) < 0$$

de evolutie van het proces.

Oscillerende reacties

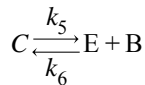
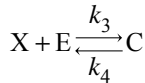
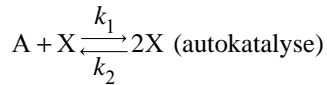
Als de relatie van de snelheid (stroom) en de drijvende kracht niet lineair is dan evolueert het systeem in de richting van lagere entropie in combinatie met hogere entropieproductie. Onder bepaalde voorwaarden geeft dit aanleiding tot oscillerende chemische reacties. Voor blijvende oscillaties is het niet genoeg dat het systeem ver van zijn evenwicht geraakt is. Dat is één van de voorwaarden. Mathematisch komt die er op neer dat, bij niet-lineaire verbanden tussen grootheden, voor één parameterset van (reactie)condities méér dan één stabiele oplossing bestaat. Voor een oscillerend systeem moeten er minstens twee stabiele wortels (stationaire toestanden) zijn. Het systeem is dan “bi-stabiel”.

In de tweede plaats is er een vertraagd feed-back mechanisme nodig. Deze terugkoppeling zorgt er voor dat het systeem, na enige tijd in een stationaire toestand reactieproducten te hebben aangemaakt, instabiel wordt en evolueert naar de andere steady state, waarin die producten weer opraken.

Voor persistente oscillaties in een chemische reactor is ook nog continue aanvoer van

reactanten en afvoer van producten nodig. Een reactie kan altijd wel beginnen te oscilleren, maar de oscillaties kunnen in een gesloten batch reactor niet blijven doorgaan. Op den duur raken de reactanten op en wordt het evenwicht benaderd. Oscillaties zijn dus, net als dissipatiestructuren, alleen blijvend als het evenwicht permanent verstoord blijft door opgelegde (stof)stromen.

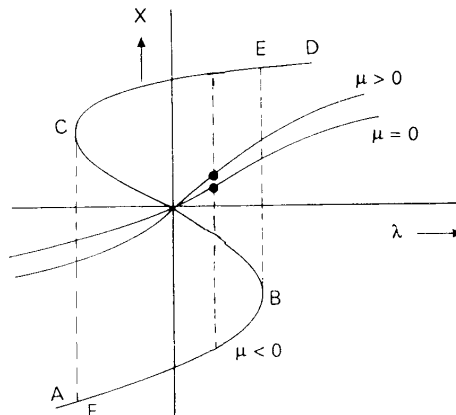
Een en ander wordt inzichtelijk gemaakt in het kinetisch model van Boissenade en de Kepper. Op basis van een studie van Nitzan beschreven zij oscillaties in een hypothetisch stelsel van reacties:



De reactanten en producten A en B worden op een constante concentratie gehouden. X en E zijn reactieve intermediairen waarop het Bodensteinprincipe mag worden toegepast. Een massabalans voor E leert dat $C + E$ constant is. Nu moet gelden dat:

$$\frac{dX}{dt} = 0 = \frac{X^3 + \rho X^2 + \mu X - \lambda}{\alpha + \beta X}$$

wat betekent dat de teller nul is. De grootheden ρ , μ en λ zijn functies van de snelheidsconstanten en de concentraties A, B, E_0 . λ is altijd positief.

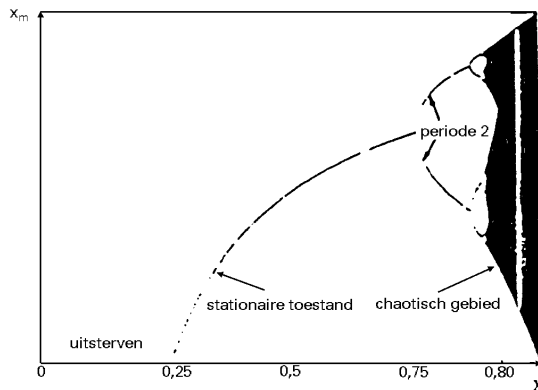


Figuur 4. De stationaire oplossingen van de Nitzanvergelijking.

In figuur 4 zien we het verloop van dit stelsel. Het eenvoudigste geval, met $\rho = 0$,

geeft stationaire waarden van $[X]$ als functie van λ bij constante waarden van μ . Voor $\mu < 0$ zijn er drie oplossingen. De middelste is niet stabiel. Het traject BC is daarom niet toegankelijk. Komende uit A doorloopt het systeem de lus ABCEA. Afwisselend gedraagt het systeem zich daarbij volgens de kinetiek die hoort bij de takken CD en AB. Het oscilleert tussen die twee stationaire toestanden heen en weer.

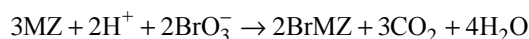
Naarmate we ingewikkelder systemen bekijken treden ook meer complicaties op. Iedere tak die het systeem zou willen doorlopen kan, naarmate we verder van evenwicht afraken, verder splitsen in nieuwe bistabiele processen. Na een aantal van dergelijke splitsingen (bifurcaties) heeft het proces zo veel verschillende toestanden ter beschikking dat het onvoorspelbaar lijkt te worden. Men zegt dan dat het systeem “chaotisch” geworden is. Het is echter een deterministisch soort chaos. De verschijnselen komen niet “stochastisch” (door toeval) tot stand maar komen voorspelbaar voort uit het kinetisch reactienetwerk dat er aan ten grondslag ligt. Sturen en beheersen van zulke processen is dus mogelijk mits het reactienetwerk bekend is. Op basis van die kennis kan worden ingegrepen in de dreigende chaos. De oscillaties worden gedoofd als we andere procescondities kiezen als nieuwe randvoorwaarden voor het netwerk. Zo wordt het uit de hand lopen van reactoren in de kiem gesmoord.



Figuur 5. Een bifurcatiediagram.

De Belousov-Zhabotinsky-reactie

Aan de drie condities voor het optreden van chemische oscillaties voldoet de Belousov-Zhabotinsky-reactie:

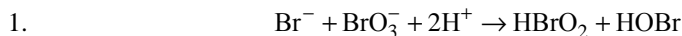


De afkorting MZ staat voor $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, malonzuur. Deze organische stof wordt omgezet in $\text{CHBr}(\text{COOH})_2$, “BrMZ”. In aanwezigheid van Ce^{4+} en Br^- -ionen levert dit een oscillerend systeem op.

De Belousov-Zhabotinsky reactie heeft als mechanisme een netwerk van reactiestappen. De stappen zijn gekoppeld: zij maken gedeeltelijk gebruik van dezelfde

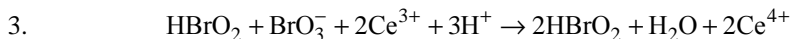
reactanten, en bepalen dus in de steady state samen de concentraties van de reactanten.

Deelproces A:



Bij een hoge concentratie Br^- loopt dit deelproces goed. Er ontstaat een steady state in de vorming en het verbruik van HBrO_2 . Als er echter te weinig bromide beschikbaar is, dan kan ook, gekatalyseerd door Ce-ionen, merkbaar gaan reageren met HBrO_2 , volgens

Deelproces B:



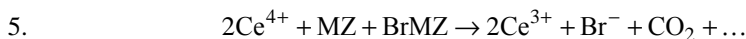
Deze reactieweg leidt tot een tweede steady state, met een andere HBrO_2 -concentratie. HOBr, dat gevormd wordt in de reacties 1 en 2, is óók een reactant bij de omzetting van malonzuur in broommalonzuur volgens

Deelproces C:



terwijl zowel MZ als BrMZ net als de meeste organische stoffen geoxideerd worden door Ce^{4+} :

Deelproces D:



Deelproces *D* is een feedback mechanisme. De reagentia Ce^{3+} en worden in de deelprocessen *A* en *B* verbruikt en in *D* weer teruggevormd.

De deelprocessen *A* en *B* zijn allebei snel, maar *D* loopt langzaam. In de eerste steady state (*A*) wordt er meer Br^- verbruikt dan teruggeleverd. Op den duur raakt het bromide op en is die toestand niet meer stabiel te houden. Er vindt een overgang naar het “katalytische” deelproces *B* plaats. Ook hier bestaat een concentratiebereik waar de stabiele steady state bepaald wordt door *B*. Op den duur komt echter de bromideconcentratie weer in het bereik waar de omstandigheden leiden tot het deelproces *A*. Dit kinetische reactieschema leidt tot oscillaties van de concentratie met een constante periode.

De “Oregonator”

In Brussel heeft de school van Prigogine de “Brusselator” ontworpen, en in Oregon

bedacht Noyes de “Oregonator”. Dat zijn namen voor mathematische modellen die aan deze drie voorwaarden voldoen, en die dus onder bepaalde randvoorwaarden kunnen gaan oscilleren. Men kan met zulke modellen allerlei systemen analyseren. Chemische reacties ver van evenwicht, maar ook temperatuuroscillaties in geroerde tank reactoren; filevorming op snelwegen, ruis en oscillerende stromen in elektronische schakelingen en de relatie tussen populaties van roofdieren en prooien. In deze modellen treden overgangspunten tussen regimes op, waar het systeem buitengewoon gevoelig wordt voor kleine fluctuaties. Vanaf dergelijke toestanden kan het proces relaxeren naar de bestaande -, of evolueren naar een nieuwe steady state. Het bevindt zich op een tweesprong (“bifurcatie”).

Het feed-back mechanisme zorgt er voor dat het systeem steeds weer terugkeert in die bifurcatiepunten. Dat het vervolgens steeds overspringt naar de steady state waar het niet in verkeert, betekent dat het gaat oscilleren. Als het evenwicht verder verstoord raakt treden steeds nieuwe bifurcatiepunten op in de afzonderlijke takken voor de stationaire toestanden van het systeem. Het gedrag van zo'n systeem neemt dan steeds complexere vormen aan. Heel ver van evenwicht mondt dat uit in “chaotische” toestanden. Het begrip “chaos” dient hier letterlijk genomen te worden: zéér ver van evenwicht worden niet lineaire systemen beschreven met de “chaos-theorie”.

Het kinetische model van de Oregonator is:

1. $A + Y \rightarrow X + P$
2. $X + Y \rightarrow 2 P$
3. $A + X \rightarrow 2X + 2Z$
4. $2X \rightarrow A + P$
5. $B + Z \rightarrow \frac{1}{2}fY$

- ◆ Benoem de grootheden A, P, X, Y, Z en B als reactanten uit de Belousov-Zhabotinsky reactie. De factor f is hier een regelparameter, waarmee beschreven wordt hoe veel Br^- wordt gevormd en verbruikt in de steady state die heerst op dat moment. ◆

Een mathematische uitwerking van de stabiliteit laat zien dat de Oregonator een oscillerend systeem oplevert voor waarden van de feed-back factor $\frac{1}{2}f \approx 1$. Voor veel grotere of kleinere waarden werkt het feed-back mechanisme te goed of te slecht, en komt het systeem terecht in stabiele steady states volgens de deelprocessen A of B. Het is geen chemisch, maar een regeltechnisch gegeven, dat van de verhoudingen tussen de snelheden van de hoofdreactie en de feedback afhangt of er oscillaties ontstaan. Chemische oscillaties zijn dus geen aparte, bijzondere verschijnselen.

Limit cycles

Dezelfde mathematische condities als voor chemische oscillaties komen ook voor in reactoren uit de chemische industrie die ver van evenwicht bedreven worden. In de praktijk zijn de meeste reactoren “keurig” in een steady state te brengen, met vaste randvoorwaarden. Die stationaire toestand is stabiel. Kleine fluctuaties in de reactiesnelheid of de temperatuur sterven uit. Het komt dan nog wel voor dat bij het

opstarten of het uitdoven van de reactor het systeem belandt in een bifurcatiepunt. Dan zullen de temperatuur of de samenstelling van de reactor gaan oscilleren. Dat is meestal slechts een tijdelijk verschijnsel, op weg naar de uiteindelijke steady state. Deze oscillaties zijn echter signalen waarop gelet moet worden. Zij waarschuwen, dat zo'n systeem niet lineair is, en daarom onder bepaalde condities wel degelijk instabiel zou kunnen worden. Zowel samen, als ten opzichte van elkaar treden bij de oscillaties periodieke veranderingen in concentraties, reactiesnelheid en temperatuur op. Op zichzelf heeft zo'n onstabiel systeem een regelmatig gedragspatroon waarheen het bij gegeven randvoorwaarden zal evolueren. Men noemt het patroon in de toestandsruimte dat de opeenvolging van toestanden weergeeft waarin het systeem uiteindelijk gevangen raakt de "limit cycle". Dit soort instabiliteit is net als het ontstaan van dissipatiestructuren een intrinsieke eigenschap, die ver van evenwicht tot uiting komt. Technologisch zeer relevant zijn temperatuursoscillaties die op kunnen treden bij exotherme reacties in een continu bedreven geroerde tank reactor (*CSTR*). De Arrhenius-vergelijking zorgt daar voor een "katalytische" koppeling van de reactiesnelheid (stofbalans) met de warmte ontwikkeling (warmtebalans). Om explosies door "thermal runaway" te voorkomen wordt de reactie inhoud gekoeld. De koeling is echter een traag feed-back systeem. Daarmee zijn alle voorwaarden voorhanden. Het is dus mogelijk dat de reactie gaat oscilleren tussen een steady state met lage reactiesnelheid en lage temperatuur T en een andere, met hoge reactiesnelheid $d\xi/dt$ en een hoge temperatuur.

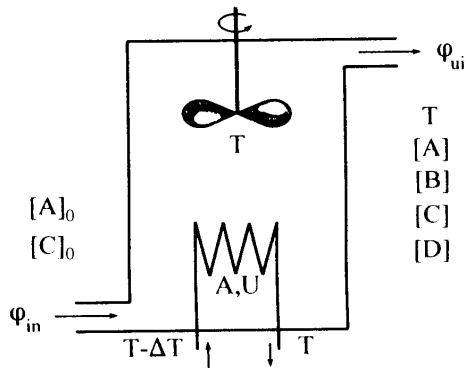
Als in het reactorontwerp geen rekening gehouden is met de mogelijkheid van de tweede stationaire toestand — hoge V , hoge T — dan kunnen levensgevaarlijke situaties ontstaan. Stellen we ons voor dat de temperatuur in de reactor begint op te lopen. De reden is echter niet een storing, maar duidt er op dat de overgang inzet van de "lage" naar de "hoge" toestand. In een gewone steady state zonder oscillaties zou de respons van de procesregeling zijn om door de koeling te versterken de temperatuurstijging te onderdrukken. Maar in dit geval hebben we met een oscillerend systeem te maken. Sterker koelen zal dan juist de overgang naar de steady state met hoge temperaturen (kunnen) versnellen! Het systeem wordt op die manier zelfs nog verder uit balans gebracht. Het zal niet meer oscilleren maar exploderen.

VII. Chaos-technologie

Stel, in een ideaal geroerde *CSTR* (figuur 6) lopen gelijktijdig twee exotherme reacties: $A \rightarrow B$ en $C \rightarrow D$. Ze zijn natuurlijk gekoppeld via de temperatuur T in de reactor, en ze zijn niet lineair volgens de Arrhenius vergelijking. Er wordt in de reactor warmte ontwikkeld. Een deel daarvan verlaat het systeem samen met de productstroom φ_{uit} . Een ander deel wordt opgenomen in een koelspiraal (oppervlak A , warmte-overdrachtscoëfficiënt U). De koeling levert een traag feed-back mechanisme op. De reactor kan zich instellen op verschillende stationaire toestanden, met een hoge of met een lage warmteontwikkeling, en zelfs gaan oscilleren. De parameter die dat bepaalt is:

$$\delta = \frac{UA}{\varphi\rho C_p}$$

waarin ρ de dichtheid, en C_p de warmtecapaciteit van de product (volume) stroom φ voorstelt. Met δ wordt de verhouding van koeling en warmteafvoer met de vloeistofstroom weergegeven. De parameter δ is dus een ontwerp-grootte van de procesinstallatie.

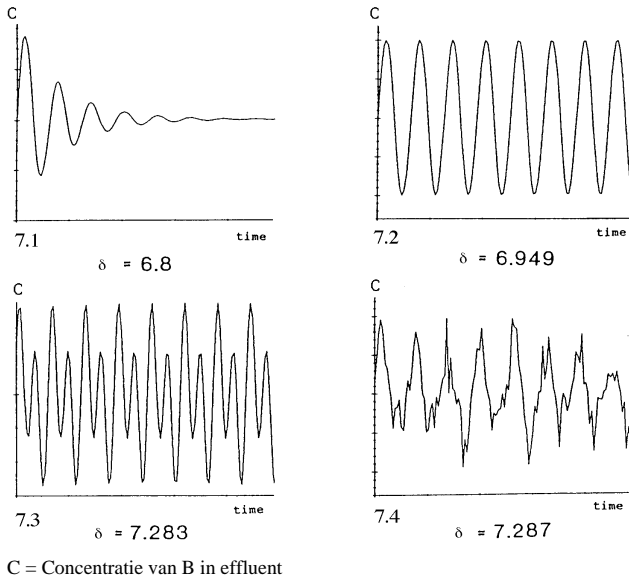


Figuur 6.

Hoe dit continu bedreven systeem evolueert naar een steady state of een andere dynamische toestand is, voor verschillende waarden van δ , weergegeven in figuur 7.

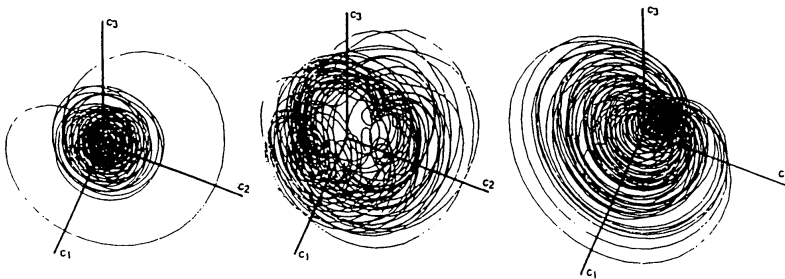
Bij lage waarden van δ stelt zich een stabiele stationaire toestand in. De entropie-productie σ is onder de gegeven randvoorwaarden minimaal (figuur 7.1). Wanneer we δ laten toenemen bereikt het systeem een bifurcatiepunt en gaat het ook oscilleren (figuur 5). Voorbij dat punt zijn er twee of meer stabiele steady states van het proces. Als we harder gaan koelen kan de *CSTR*-reactor gaan oscilleren. (figuur 7.2, 7.3)

Bij $\delta = 7,287$ wordt weer een verandering in het regime bereikt. De reactiesnelheid schommelt nog steeds van hoge naar lage waarden en terug, maar de periodiciteit van het proces is verdwenen (figuur 7.4). Nu is het systeem beland in wat men een “chaotische toestand” noemt.



Figuur 7.

De verschillende regimes zijn voor te stellen met krommen binnen een toestandsdiagram. Zo'n diagram is de multi-dimensionele weergave van de toestandsvariabelen A_i of de afwijkingen van hun evenwichtswaarden. Op ieder tijdstip bevindt het systeem zich ergens op een punt in de toestandsruimte. Terwijl het evolueert naar een meer stabiele situatie beschrijft het een baan door het diagram (figuur 8).

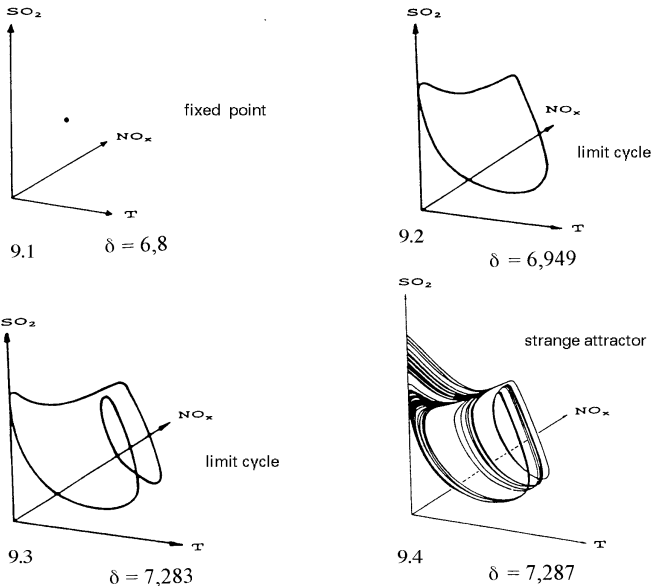


Figuur 8.

De Toestandsruimte

De steady state die bij lage waarden van δ bereikt wordt is één punt ("fixed point") in de toestandsruimte (figuur 9.1). De evolutie tijdens het aanlopen van het proces naar die stationaire toestand is een baan, die eindigt in dat punt. De breedte van de baan en de uitgebreidheid van het punt zijn bepaald door de grootte van de (gedempte) fluctuaties in de variabelen A . We weten echter, dat die fluctuaties volgens dezelfde wetten relaxeren als uitwendige verstoringen van de toestandsvariabelen. De baan in

de toestandsruimte heeft dus een fractaal karakter, zo lang als de eigenschappen van het systeem en de aanname van lokaal evenwicht in ieder element blijven gelden.



Figuur 9.

De oscillerende reacties van $\delta = 6,49$ tot $\delta = 7,28$ worden in de toestandsruimte gerepresenteerd door gesloten krommen ("limit cycles"). Naarmate de oscillaties ingewikkelder worden neemt de complexiteit van de krommen toe (vergelijk figuur 9.2 en figuur 9.3), maar de baan blijft in dit oscillerende regime een gesloten kromme. Vroeg of laat keert het hele systeem terug naar de toestand waar het zich één periode eerder in bevond. Daarna herhaalt zich de oscillatie.

Het kenmerk van het chaotische regime is, dat de baan van het systeem een continue kromme is, die niet meer in zichzelf is gesloten. Het proces doorloopt allerlei verschillende toestanden en komt op alle punten van de toestandsruimte zonder zich ooit te herhalen. Op den duur wordt de hele ruimte door de kromme gevuld, maar nooit keert het proces precies terug in een toestand die al eerder bestaan heeft. Een dergelijke baan door de toestandsruimte noemt men een "strange attractor" (figuur 9.4).

In figuur 9.4 merken we op, dat ondanks de chaos het gedrag van zo'n systeem met grote δ (net als het weer) op een korte termijn redelijk voorspelbaar lijkt. De strange attractor onderscheidt zich van limit cycles en fixed points, omdat de evolutie van het systeem op lange termijn onvoorspelbaar is. In de chaos gaat de begininformatie verloren, en op den duur kan zo'n systeem overal in de toestandsruimte terecht komen. Maar dat duurt even. Op de korte termijn zijn er krachten aan het werk die een chaotisch systeem op één zelfde, oneindig lange, kromme van de strange attractor houden. De wanordelijkheid van de "chaos" is dus niet absoluut.

Daarin zit het verschil met “random” of stochastische systemen. In een stochastisch systeem is er géén informatiebehoud op korte termijn. Iedere stap op het pad van de evolutie is volkomen onafhankelijk van de vorige (“random walk”). Er is dus in stochastische systemen duidelijk minder structuur en orde dan in de chaotische. Hun entropie is groter.

De baan van het systeem door de toestandsruimte beschrijft de evolutie en de mogelijke stabiliteit van de processen die zich afspelen. Het karakter van die baan kan worden geanalyseerd met meetkundige, topologische methoden. We zagen al, dat de baan een fractale karakter heeft, en dat fixed points representaties zijn van systemen in evenwicht en van andere steady states, van hogere orde, met minimale entropieproductie.

Dat de limit-cycles gesloten krommen zijn, betekent dat de oscillaties in zo'n systeem zichzelf eendeloos, met een strikte periodiciteit, kunnen blijven herhalen. Als ze dat in een experiment niet lukt, komt dat, omdat er bij de inrichting van de proef blijkbaar bepaalde details over het hoofd gezien zijn.

Kolmogorov-entropie

De strange attractor van het chaotische verlopende proces ver van evenwicht heeft als kenmerk dat er - in de systeemeigenschappen vastgelegde - correlaties bestaan tussen elkaar opvolgende toestanden, maar dat die correlatie op langere tijdschalen verloren gaat. Dat is een meetkundige eigenschap van de strange attractor, net zoals de richting van de kromme in een gegeven punt, die men uitdrukt als de helling van de raaklijn in dat punt. De eigenschap dat informatie uitsterft langs de kromme wordt kwantitatief uitgedrukt met de Kolmogorov-entropie K (dimensie: bits·sec⁻¹).

K is de snelheid waarmee langs de strange attractor informatie over de toestand van het systeem verloren gaat. In evenwicht, en ook in de stabiele steady state dicht daar bij is $K = 0$. In volledig stochastische processen wordt $K = \infty$. Chaotische systemen liggen daartussenin. Hun kenmerk is de strange attractor, met zijn eigen, per systeem verschillende, eindige waarde van K .

Er zijn, recent, correlatietechnieken ontwikkeld om de Kolmogorov entropie K te bepalen uit metingen aan chaotische processen.

- ◆ Ter vergelijking: Hoe wordt de Kuhn-lengte A gevonden uit metingen aan verdunde polymeer oplossingen onder θ -condities? Welke eigenschap van de polymeerketen wordt door A uitgedrukt? ◆

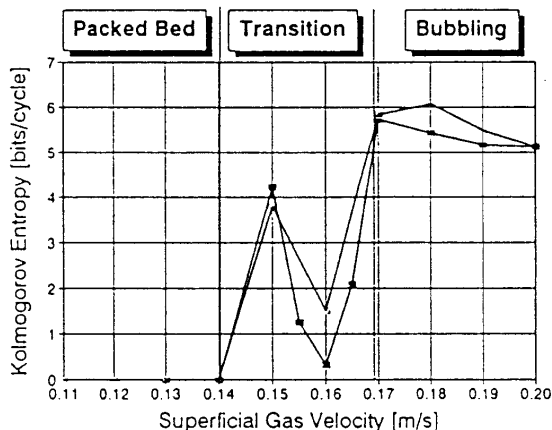
Zo kan, aan de hand van experimenten en modelberekeningen worden bestudeerd hoe K varieert met de procesomstandigheden. Omdat in chaotische systemen de informatie over het verleden snel uitsterft is de gevoeligheid voor kleine, van buitenaf opgelegde verstoringen groot. Zo nu en dan een klein corrigerend tikje houdt de strange attractor in het gewenste spoor. Dat maakt het mogelijk regelend invloed uit te oefenen op chaotische processen zonder krachtdadig in te grijpen. Men noemt zo'n aanpak “chaosregeling”. Gestreefd wordt om door kleine regelacties het systeem binnen een beperkt gedeelte van de toestandsruimte te houden.

Fluide-bed-reactoren

Het voorbeeld van de *CSTR* ver van evenwicht is niet het enige technologisch relevante geval van een chaotisch systeem. In gas-vast of gas-vloeistofreactoren is meerfasen-stroming bijna altijd chaotisch. Dat komt door de relatief grote interactiekrachten tussen de deeltjes in de disperse fase. Die werken ordenend en verkleinen de entropie in het systeem — wat sterkere koppelingen tussen gas- en deeltjesstromen oproept. Experimenteel blijkt bijvoorbeeld dat het hydrodynamische gedrag van gas- en deeltjesstromen in een fluïde bed chaotische kenmerken vertoont.

Dit idee is een theoretisch uitgangspunt om fluïde-bed-reactoren op te schalen en te regelen. Hydrodynamisch zouden fluïde-bed-reactoren, op laboratorium schaal uitgevoerd en als grote industriële installatie, op vergelijkbare manier moeten functioneren, wanneer de Kolmogorov-entropie van het fluïde bed gelijk is. Er valt nog meer te verbeteren aan het ontwerpen van fluïde-bed-reactoren. Eén van de technologische problemen is de grote verblijftijdspreiding door de zogenaamde “belvorming”. Het gas stroomt tussen de deeltjes door, maar boven een bepaalde gassnelheid verplaatst een deel van het gas zich via holtes (“bellen”) waar zich geen deeltjes in bevinden. Tijdens het verblijf in de bellen is er geen contact van het gas met het oppervlak van de disperse fase. En juist aan dat oppervlak spelen zich de processen af, waar het in de reactor om gaat. Belvorming heeft dus een (meestal nadelig) effect op de prestaties van de reactor in termen van conversie, selectiviteit en productsamenstelling.

Als in een fluïde bed bellen gaan optreden neemt de Kolmogorov-entropie sterk toe. Zo'n bubbelbed is dus sterk chaotisch, wat betekent dat er chaosregeling op toegepast kan worden. Met behulp van kleine, als respons op ongewenste evoluties in het systeem aangebrachte, veranderingen van de gassnelheid is de loop van de strange attractor door de toestandsruimte te beïnvloeden. Het lukt om met deze regelstrategie het bellenverschijnsel uniformer te maken en de belgrootte te optimaliseren. Zo wordt in fluïde bedden een geringere verblijftijdspreiding en een betere stofoverdracht tot stand gebracht en in stand gehouden.



Figuur 10.

Veel van het theoretische en experimentele werk aan technologie ver van evenwicht staat — aan het eind van de twintigste eeuw — nog in de kinderschoenen. De ontwikkelingen voltrekken zich echter snel. Begrip van dissipatiestructuren, oscillerende reacties en chaotische systemen maakt ze beschrijfbaar en beheersbaar. Exergie analyse, extreme control, chaosregeling vinden hun weg uit het domein der theorievorming naar de praktijk van het ontwerpen en regelen van procesinstallaties. Nu oscillaties in chemische processen tussen toestanden met hoge en lage P of T onderkend zijn, kan men ongelukken voorkomen door de procesvoering daarop af te stemmen. Met chaosregeling worden grootschalige processen met gefluidiseerde dispersies mogelijk gemaakt, met maximale stofoverdracht op zeer grote oppervlakken. Extreme control wordt reeds toegepast in de micro-elektronica, om de precisie te halen die vereist is voor het foutloos bereiden van halfgeleiderdevices. Overgezet naar de grote schaal van de procesindustrie levert deze aanpak processen met zeer grote selectiviteit en beheersbaarheid. Exergie analyse tenslotte leert ons schonere en efficiëntere processen te ontwerpen voor groot-industriële installaties zoals energiecentrales en chemische fabrieken. Er staat nog veel nieuws op het programma voor de toekomst van de chemische procestechnologie.