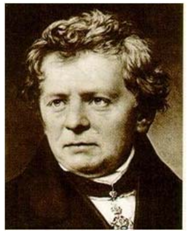
Transportprozesse 3. Elektrischer Ladungstransport, Wärmetransport, Onsager-Gesetz. Thermodynamik



$$\left.\begin{array}{l} -\Delta\varphi = R \cdot I \\[2em] \dfrac{\Delta V}{\Delta t} = -\dfrac{\pi}{8}\dfrac{1}{\eta} r^4 \dfrac{\Delta p}{\Delta l} \\[2em] \dfrac{\Delta \nu}{\Delta t} = -D \cdot A \cdot \dfrac{\Delta c}{\Delta x} \\[2em] \dfrac{\Delta E}{A \cdot \Delta t} = -\lambda \dfrac{\Delta T}{\Delta x} \end{array}\right\} J = LX$$

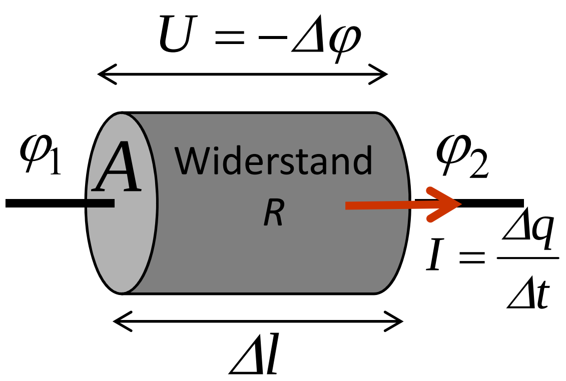
KAD 2024.04.18

Elektrischer Strom (Ladungstransport)

Grundbegriffe

- Elektrische Stromstärke (*I*): $I = \dfrac{\Delta q}{\Delta t} \quad (\mathrm{A})$
- Elektrische Stromdichte (*J*): $J = \dfrac{\Delta q}{A \cdot \Delta t} \quad \left(\dfrac{\mathrm{A}}{\mathrm{m}^2}\right)$
- stationärer Strom: zeitlich konstant

Transportgesetz = Ohmsches Gesetz



$$U = R \cdot I$$

$$\underbrace{R = \rho \frac{\Delta l}{A} \qquad \sigma = \frac{1}{\rho}}$$

$$\boxed{I = -\sigma \cdot A \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta l}}$$

die neue Form des Ohmschen Gesetzes

Alternativform: $\boxed{J = -\sigma \dfrac{\Delta\varphi}{\Delta l}}$

Stromdichte

Elektrische Leitfähigkeit

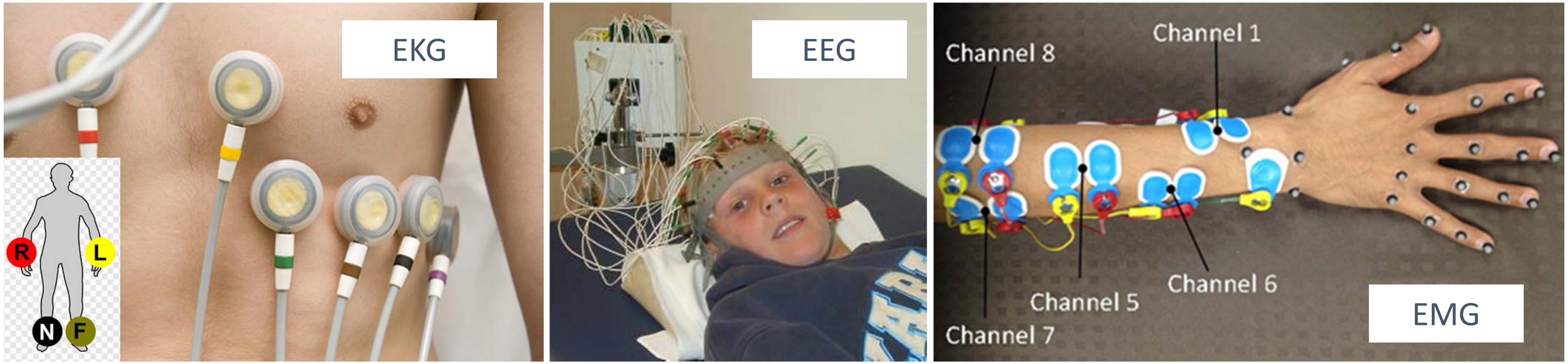
Potenzialgradient

Analogie

	Was „strömt"?	Stärke?	Was treibt die „Strömung"?		Zusammenhang
Volumen-transport	V	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$-\frac{\Delta p}{\Delta l}$	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	ν	$J_\nu = \frac{\Delta \nu}{A \cdot \Delta t}$	(c) μ	$\left(-\frac{\Delta c}{\Delta x}\right)$ $-\frac{\Delta \mu}{\Delta x}$	$J_\nu = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$
Ladungs-transport	q	$J_q = \frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	φ	$-\frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$	$J_q = -\sigma \frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$

Anwendungen ▪ Diagnostik

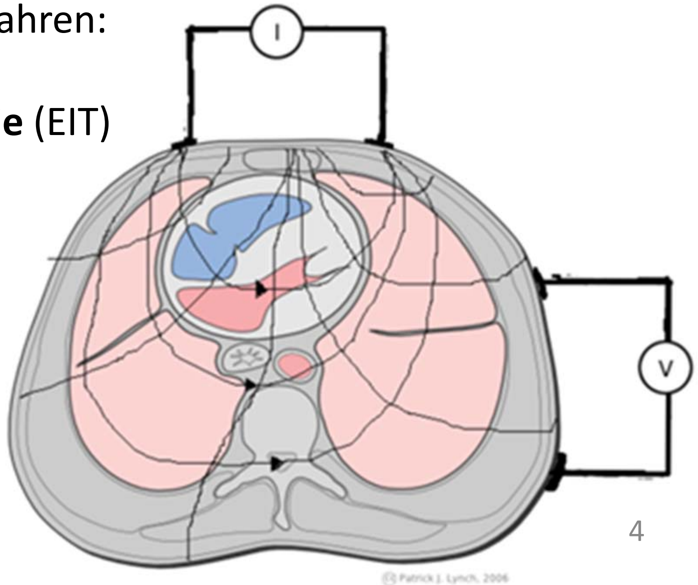
➢ Messung von Biopotenzialen (siehe EKG Praktikum und Vorlesung 13)



➢ Auf Widerstandsmessung (Impedanzmessung) basierende Techniken

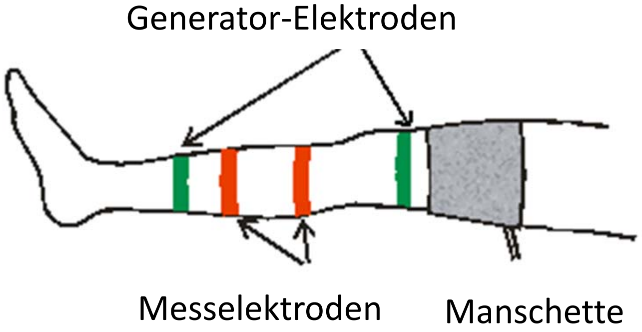
Gewebe	σ (mS/m)	ρ (Ωm)
Blut	700	1,4
graue Hirnmasse	300	3,3
weiße Hirnmasse	150	6,7
Haut	100	10
Fett	40	25
Knochen	10	100

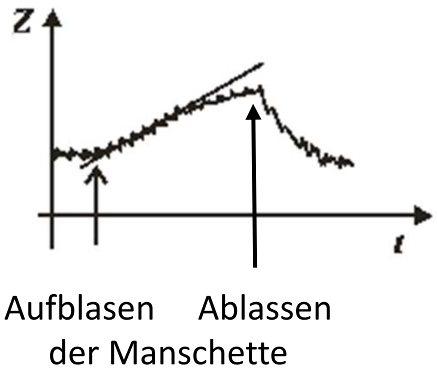
ein bildgebendes Verfahren: **elektrische Impedanztomographie** (EIT)

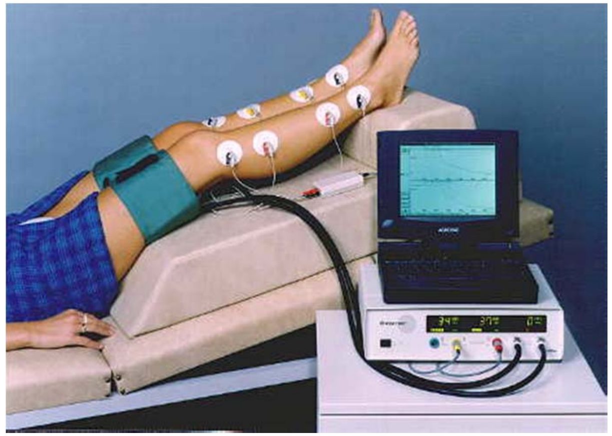


Impedanzplethysmographie (IPG)

Untersuchung der Blutströmung in den Extremitäten



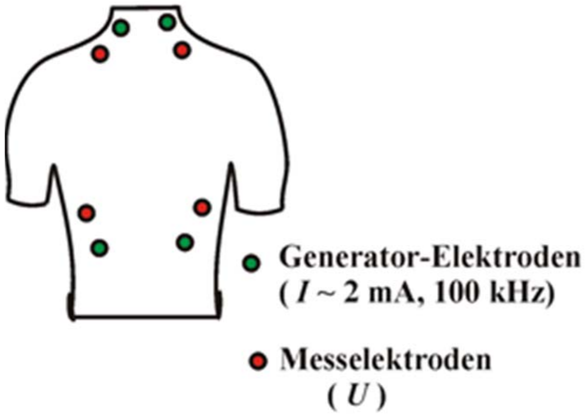


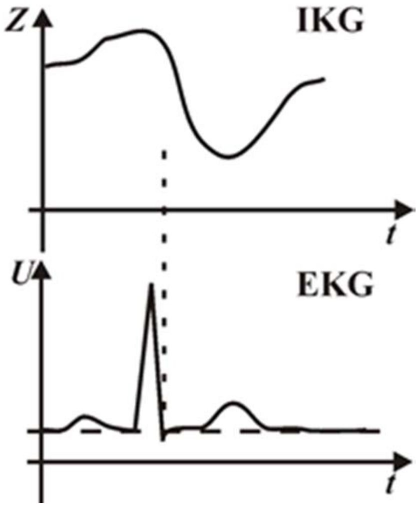


Da Blut im Vergleich zu anderen Gewebearten ein guter Leiter ist, führen Änderungen des Blutvolumens zu messbaren Impedanzänderungen ⇨ Volumen-Stromstärke

Impedanzkardiographie (IKG)

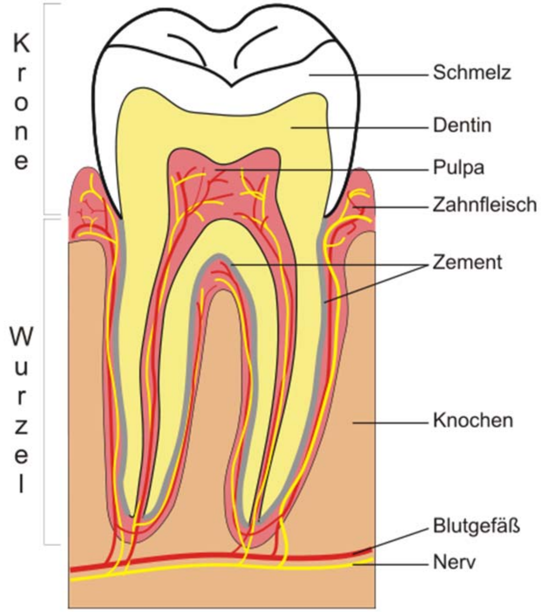
Untersuchung der Herzfunktion

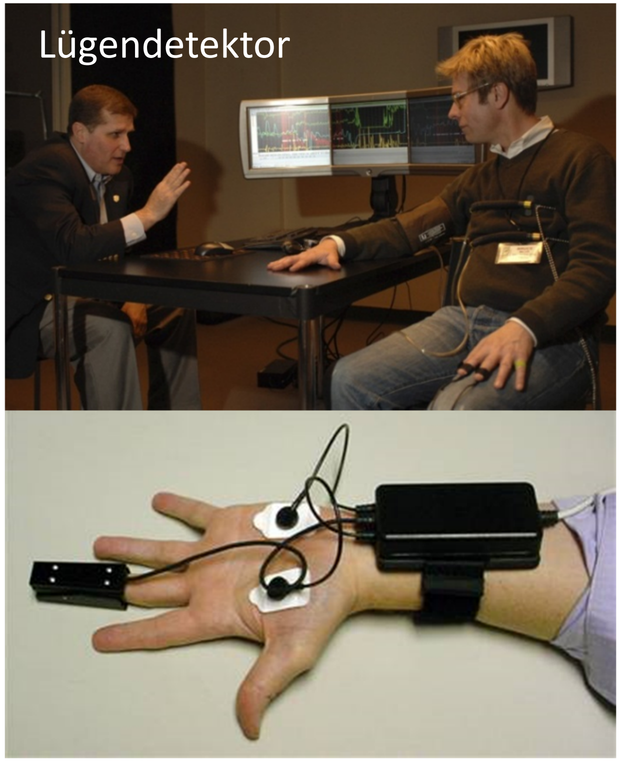




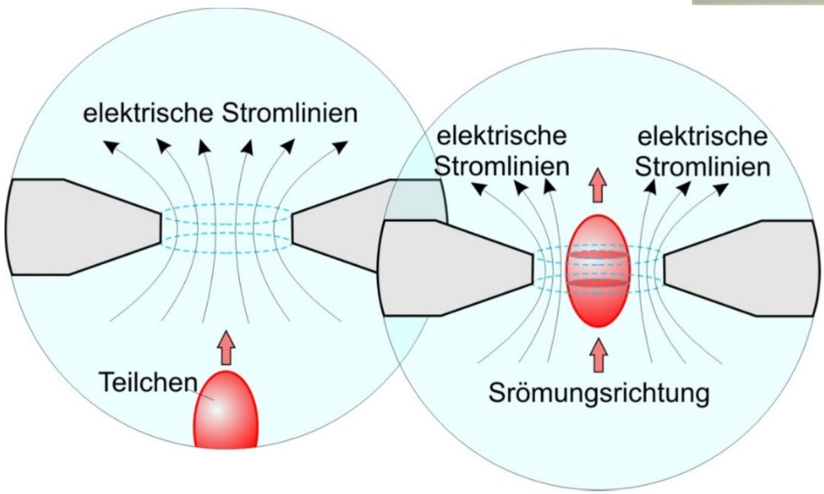
⇨ Pulsvolumen/Minutenvolumen des Herzens

Apex-Locator





Coulter-Zähler



Therapie: siehe Vorlesung 7. Impulsgeneratoren, Wärmetherapie

Wärmeleitung (Energietransport)

J. B. J. Fourier
1768-1830
Mathematiker
und Physiker

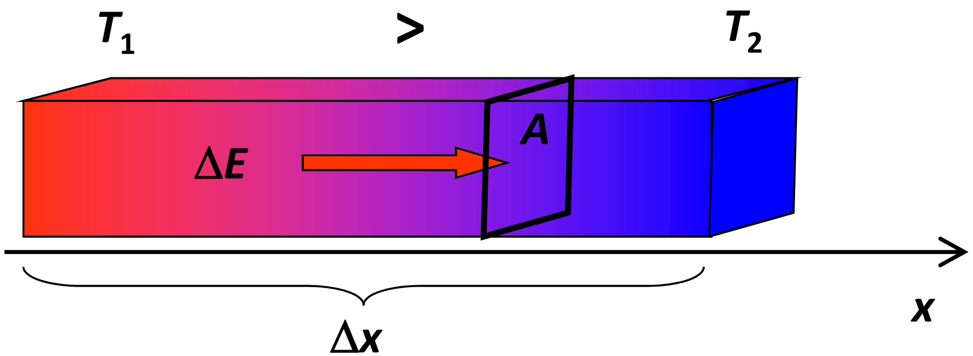
Mechanismus:

Stöße zw. Atomen und Molekülen + freie Elektronen = **Konduktion**

Grundbegriffe

- Energiestromstärke (I): $I = \dfrac{\Delta E}{\Delta t}$ $\left(\dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{s}} = \mathrm{W}\right)$
  (Wärmestromstärke)
- Energiestromdichte (J): $J = \dfrac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$ $\left(\dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}} = \dfrac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2}\right)$
  (Wärmestromdichte)

Transportgesetz = Fourier-Gesetz



$$\underbrace{\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}}_{\text{Stromdichte}} = -\underbrace{\lambda}_{\text{Wärmeleitfähigkeit, Wärmeleitzahl (W/(m·K))}} \underbrace{\frac{\Delta T}{\Delta x}}_{\text{Temperatur-gradient}}$$

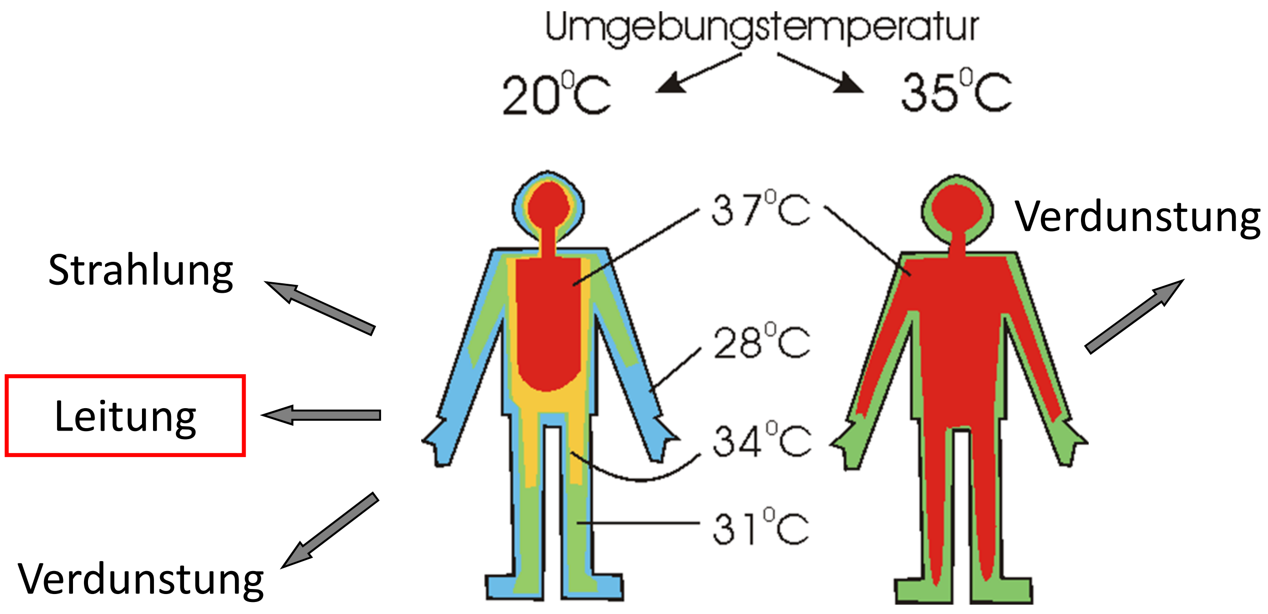
$$\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

- Wärmeleitfähigkeit: ➢ stoffspezifisch

Stoff	λ (W/(m·K))
Silber	420
Glas	1
Wasser	0,6
Muskel	0,4
Fett	0,2
Luft	0,025

Anwendung: Wärmebildung und Wärmeabgabe

Aktivität	Wärmebildung (W)
In Ruhe	115
Langsames Spazieren	260
Radfahren (15 km/h)	420
Treppen-steigen (2/s)	700
Laufen (15 km/h)	1150

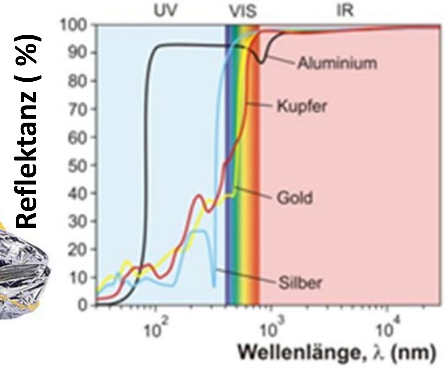


Temperaturstrahlung

$$\Delta P = \sigma \cdot \left(T_{\text{Körper}}^4 - T_{\text{Umgebung}}^4\right) \cdot A$$

$T_{\text{Körper}}$= 28°C $\quad$ T_{Umgebung}= 20°C $\Rightarrow$ ΔP = 83 W

T_{Umgebung}= 0°C $\Rightarrow$ ΔP = 290 W !



Wärmeleitung

$$P = -\lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

$T_{\text{Körper}}$ = 28°C

T_{Umgebung} = 20°C $\Rightarrow$ $P \approx$ 40 W

- Luft ↔ Wasser als Umgebung
- Strömungen! (z. B. Wind)

Verdunstung

- hohe spez. Verdampfungswärme von Wasser: ≈ 2400 kJ/kg (bei 30°C) !!
- Wasserverlust:

  ständig ≈ 50 ml/h $\Rightarrow$ ≈ 35 W

  bei Extrembedingungen ≈ 1600 ml/h $\Rightarrow$ ≈ 1000 W !!

- Strömungen! (z. B. Wind)

Analogie

	Was „strömt"?	Stärke?	Was treibt die „Strömung"?		Zusammenhang
Volumen-transport	V	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$-\frac{\Delta p}{\Delta l}$	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta}\frac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	ν	$J_\nu = \frac{\Delta \nu}{A \cdot \Delta t}$	c μ	$-\frac{\Delta c}{\Delta x}$ $-\frac{\Delta \mu}{\Delta x}$	$J_\nu = -D\frac{\Delta c}{\Delta x}$
Ladungs-transport	q	$J_q = \frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	φ	$-\frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$	$J_q = -\sigma\frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$
Energie-transport	E	$J_E = \frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$	T	$-\frac{\Delta T}{\Delta x}$	$J_E = -\lambda\frac{\Delta T}{\Delta x}$

	Was „strömt”?	Stärke?	Was treibt die „Strömung”?		Zusammenhang
Volumen-transport	V	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$-\frac{\Delta p}{\Delta l}$	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta}\frac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	ν	$J_\nu = \frac{\Delta \nu}{A \cdot \Delta t}$	(c) μ	$\left(-\frac{\Delta c}{\Delta x}\right)$ $-\frac{\Delta \mu}{\Delta x}$	$J_\nu = -D\frac{\Delta c}{\Delta x}$
Ladungs-transport	q	$J_q = \frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	φ	$-\frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$	$J_q = -\sigma\frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$
Energie-transport	E	$J_E = \frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$	T	$-\frac{\Delta T}{\Delta x}$	$J_E = -\lambda\frac{\Delta T}{\Delta x}$
allgemein	extensive Gr. x_{ext}	$J = \frac{\Delta x_{\text{ext}}}{A \cdot \Delta t}$ Stromdichte	intensive Gr. y_{int}	$X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$ termodynamische Kraft	$J = LX$ Onsagersche Beziehung

extensive Größe:

- additiv
- im Gleichgewicht proportional zur Extension(zum Umfang) des Systems
- in Transportprozessen: die transportierte Größe

intensive Größe:

- nicht-additiv
- im Gleichgewicht überall gleich in dem System
- in Transportprozessen: die sich ausgleichende Größe

Gleichgewicht: es gibt keine Transportprozesse.

0. Hauptsatz der Thermodynamik: Gleichgewicht $\Leftrightarrow$ homogene Verteilung der intensiven Größen

inhomogene Verteilung der intensiven Größen $\Rightarrow$ **Transportprozesse**

Stärke und Richtung des Transportprozesses:

$$\boxed{J = LX}$$

Onsagersche Beziehung

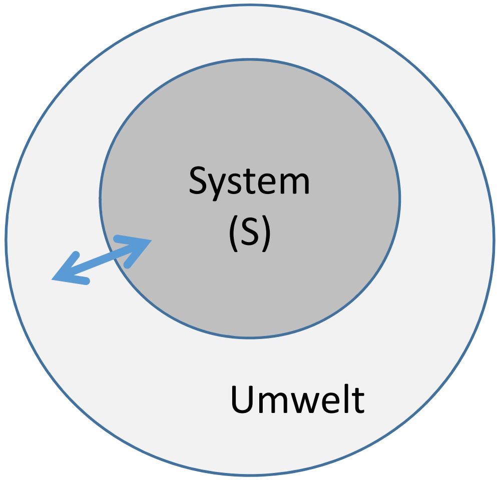
$\Longrightarrow$ Richtung: homogene Verteilung

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Irreversibilität

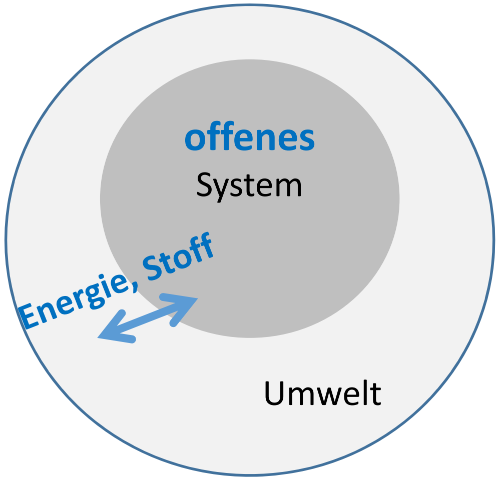
Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

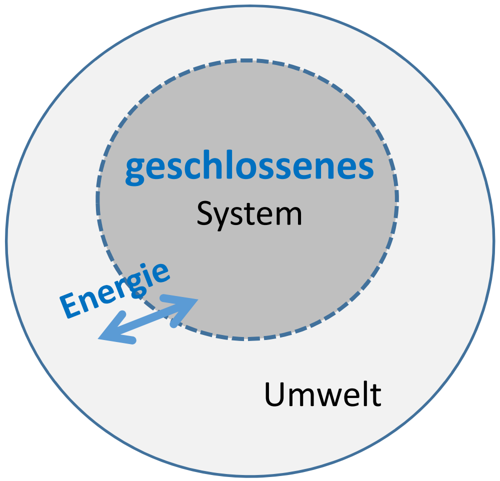
1. Nomenklatur

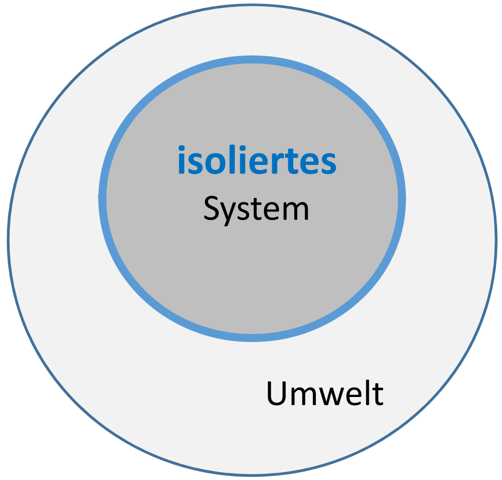


Transportprozess = Wechselwirkung (Ww.) ⇕ transportierte (ausgetauschte) Größe

- elektr. Ladungstransport = **elektrische** Ww. — $q + E$
- Volumentransport = **mechanische** Ww. — $V + E$
- Stofftransport = **chemische** Ww. — $\nu + E$
- Energietransport = **thermische** Ww. — $? + E$

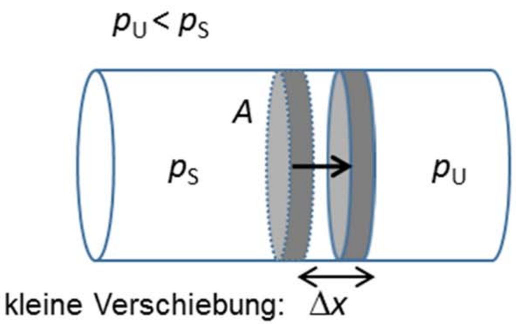






2. Energieaustausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen

a) Volumentransport = mechanische Ww.



$$W_{\text{mech}} = -F \cdot \Delta x = -pA \cdot \Delta x = -p\Delta V$$ **Volumenarbeit**

$$\boxed{W_{\text{mech}} = -p\Delta V}$$ (wenn p = konstant)

Bemerkung: $p_S \neq p_U$

S: System
U: Umgebung

$$|p_S \Delta V| \neq |p_U \Delta V|$$

$$|W_{\text{mech, S}}| \neq |W_{\text{mech, U}}| \quad !!!$$

$\Downarrow$

Kein „Energieaustausch", d. h. die durch das System abgegebene mechanische Energie erscheint in der Umgebung nicht 100%-ig als mechanische Energie !

$\Leftrightarrow$

$$|p_S \Delta V| = |p_U \Delta V|$$

nur, wenn $p_S = p_U$

$\Downarrow$

Es wäre ein „Energieaustausch", da gibt es aber keinen Prozess! System und Umgebung sind im Gleichgewicht.

Kompromiss – ein Prozess, der im „quasi" Gleichgewicht läuft:

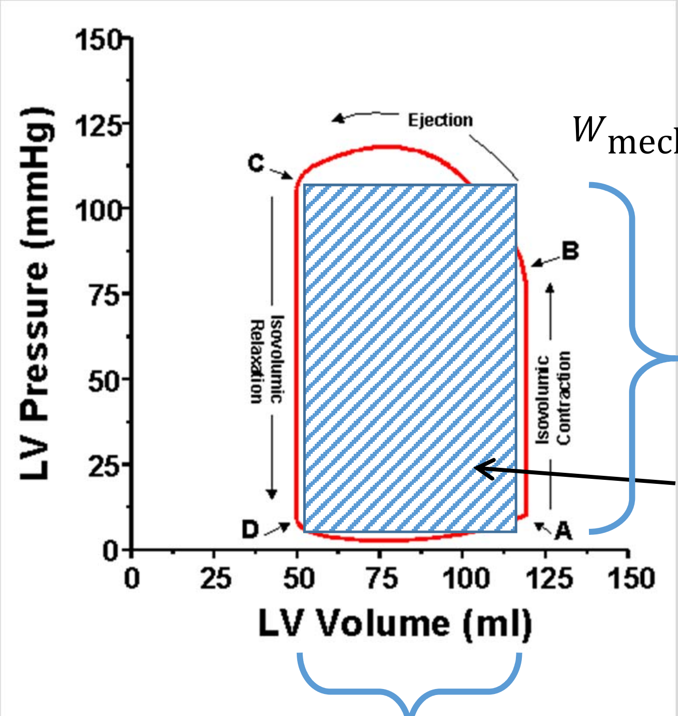
$$p_S \cong p_U$$

$$|W_{\text{mech, S}}| \cong |W_{\text{mech, U}}|$$

quasistationäre Prozessführung („reversibler Prozess")!
in kleinen Schritten immer nach dem Gleichgewicht

Ein Anwendungsbeispiel:

Volumenarbeit des Herzens (des linken Ventrikels):



$$W_{\mathrm{mech}} = -p\Delta V = -100\ \mathrm{mmHg} \cdot 133 \frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{mmHg}} \cdot (-70 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}^3) \approx 0{,}9\ \mathrm{J} \approx 1\ \mathrm{J}$$

$$P_{\mathrm{mech}} \approx 1\ \mathrm{W}$$

100 mmHg im Durchschnitt

Die mechanische Arbeit ergibt sich als das Flächenstück unter der Kurve.

70 ml = 70 cm^3

Bemerkung: Eigentlich müsste p = 760 mmHg + 100 mmHg benutzt werden. Es gibt aber eine entgegengesetzte Volumenarbeit, wenn Blut das linke Ventrikel füllt, dabei ist p = 760 mmHg.

b) Elektr. Ladungstransport = elektrische Ww: $W_{\text{elektr}} = \varphi \Delta q$ (wenn φ = konstant)

$$\left.\begin{aligned} W_{\text{mech}} &= -p\Delta V \\ W_{\text{elektr}} &= \varphi \Delta q \end{aligned}\right\} \text{Verallgemeinerung:} \quad W = y_{\text{int}} \cdot \Delta x_{\text{ext}}$$

c) Stofftransport = chemische Ww: $W_{\text{chem}} = \mu \Delta \nu$ (wenn μ = konstant)

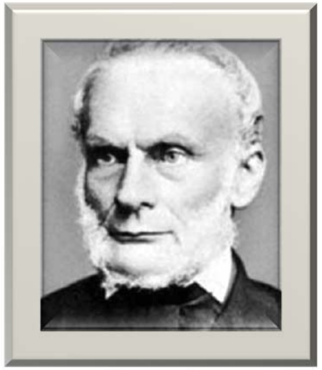
Das chemische Potenzial zeigt also um wieviel Joule die Energie des Systems zunimmt, wenn die Stoffmenge im System um 1 mol erhöht wird.

d) Energietransport = thermische Ww:

$$Q = W_{\text{therm}} = T\Delta ? = T\Delta S$$ (wenn T = konstant)

Entropie

(entrepein (*gr*) = umkehren ☺)



Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) Physiker

3. Innere Energie (E): Summe aller kinetischen und potenziellen Energien innerhalb des Systems

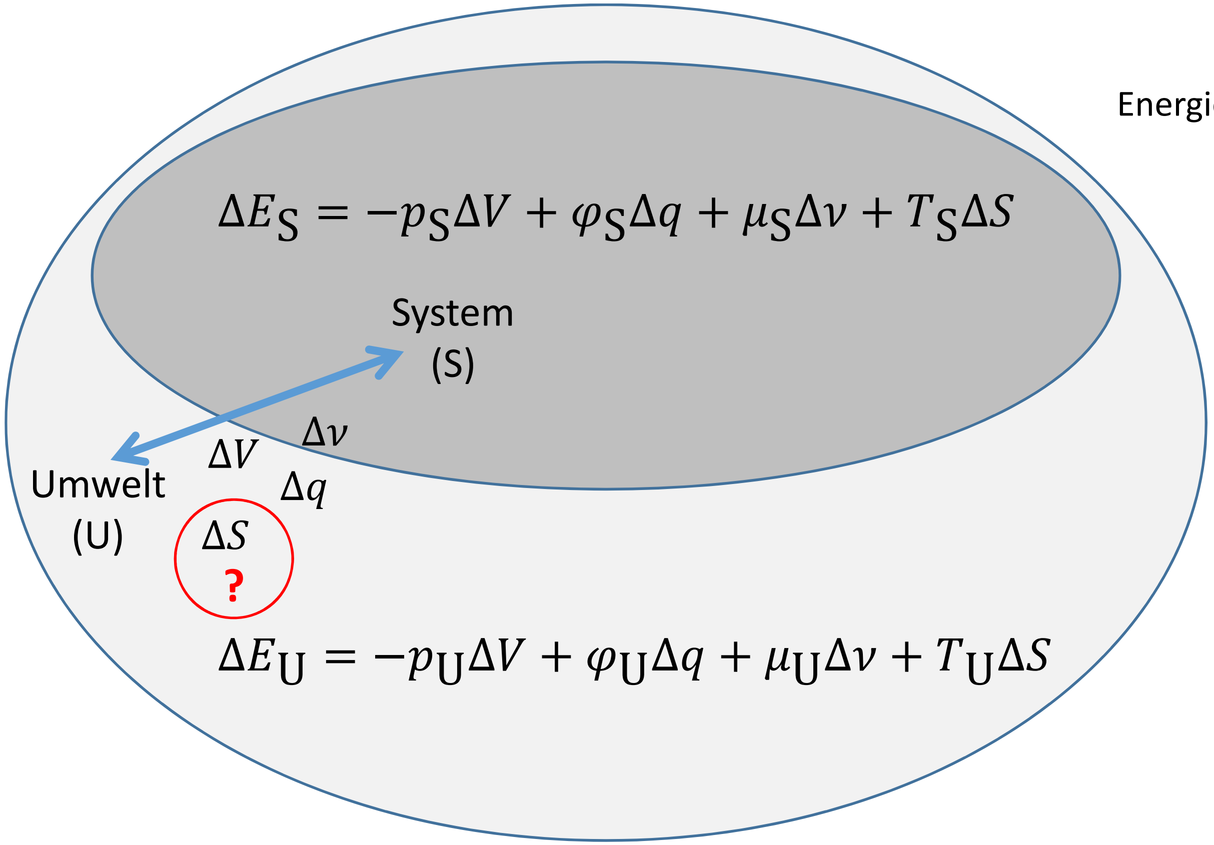
4. Erster (1.) Hauptsatz der Thermodynamik

Energieerhaltung $\Rightarrow$

$$\Delta E = \underbrace{W_{\text{mech}} + W_{\text{elektr}} + W_{\text{chem}}}_{W} + W_{\text{therm}}$$

$$\Delta E = W + Q$$

$$\Delta E = -p\Delta V + \varphi\Delta q + \mu\Delta\nu + T\Delta S = \sum y_{\text{int}} \cdot \Delta x_{\text{ext}}$$



Energieerhaltung $\Rightarrow$ $\Delta E_{\text{S}} + \Delta E_{\text{U}} = 0$

$$\Delta E_{\text{S}} = -\Delta E_{\text{U}}$$

$$|\Delta E_{\text{S}}| = |\Delta E_{\text{U}}|$$

(V, q und ν werden auch erhalten)

aber!

$$|p_{\text{S}}\Delta V| \neq |p_{\text{U}}\Delta V|$$

$$|\varphi_{\text{S}}\Delta q| \neq |\varphi_{\text{U}}\Delta q|$$

$$|\mu_{\text{S}}\Delta\nu| \neq |\mu_{\text{U}}\Delta\nu|$$

$$|T_{\text{S}}\Delta S| \neq |T_{\text{U}}\Delta S|$$

5. Entropie (*S*) – phenomenologische Definition:

bei reversibler Prozessführung:

$|Q_{\mathrm{rev,System}}| = |Q_{\mathrm{rev,Umwelt}}|$!

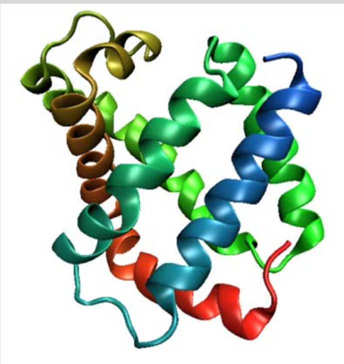
$$Q = W_{\mathrm{therm}} = T\Delta S \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \frac{Q_{\mathrm{rev}}}{T} \quad \left(\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}\right)$$ (wenn T = konstant)

$$\Downarrow$$

$$\Delta S = c \cdot m \cdot \ln\frac{T_2}{T_1}$$ (wenn $T \neq$ konstant)

Ein Anwendungsbeispiel:

Myoglobin



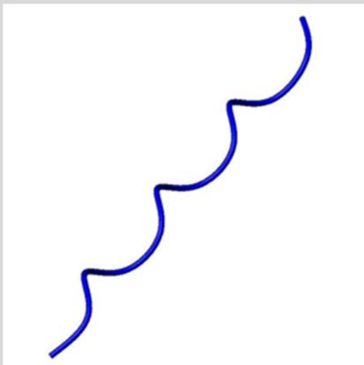
Wärmedenaturation

$\Rightarrow$

85°C = 358 K

840 kJ/mol

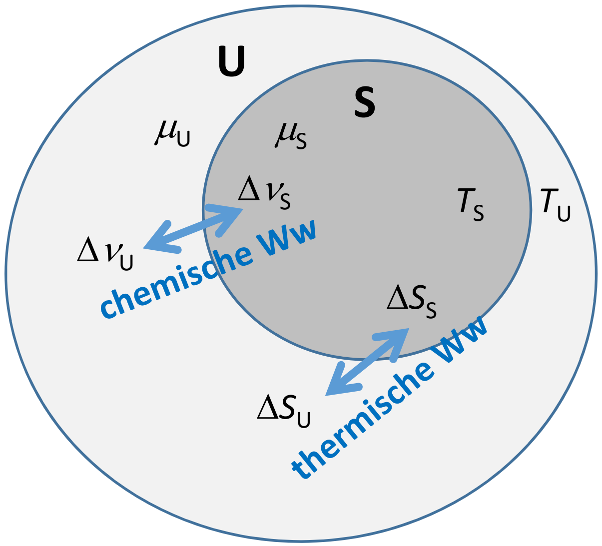
1 mol



$$\Delta S = \frac{840 \cdot 10^3 \cdot 1}{358} = 2350\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

6. Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in der Richtung des Ausgleichs der intensiven Größen.

Beispiel: Konzentrationsausgleich (Ausgleich des chemischen Potenzials) zwischen System (S) und Umwelt (U)



$$\Delta E_S = -\Delta E_U \;\rightarrow\; \Delta E_S + \Delta E_U = 0$$

$$\Delta\nu_S = -\Delta\nu_U$$

$$\Delta E_S = \mu_S \cdot \Delta\nu_S + T \cdot \Delta S_S \quad\rightarrow\quad \Delta S_S = \frac{\Delta E_S - \mu_S \cdot \Delta\nu_S}{T}$$

$$\Delta E_U = \mu_U \cdot \Delta\nu_U + T \cdot \Delta S_U \quad\rightarrow\quad \Delta S_U = \frac{\Delta E_U - \mu_U \cdot \Delta\nu_U}{T}$$

$$\Delta S = \Delta S_S + \Delta S_U = \frac{\cancel{\Delta E_S} - \mu_S \cdot \Delta\nu_S}{T} + \frac{\cancel{\Delta E_U} - \mu_U \cdot \Delta\nu_U}{T} =$$

$$= \frac{\Delta\nu_S}{T} \cdot (\mu_U - \mu_S)$$

Voraussetzungen:

- stabile Wand $\Rightarrow$ keine mechanische Ww
- elektrische Ww wird vernachlässigt
- thermisches Gleichgewicht: $T_S = T_U = T$

Alle Möglichkeiten:

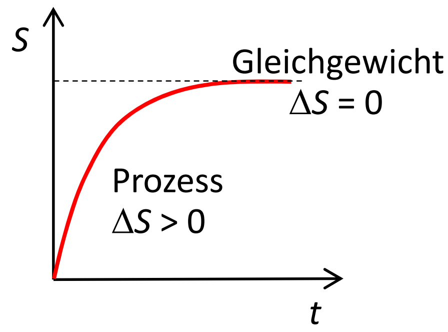
	$(\mu_U - \mu_S)$	$\frac{\Delta\nu_S}{T}$	ΔS
$\mu_U < \mu_S$	negativ	negativ	positiv
$\mu_U > \mu_S$	positiv	positiv	positiv
$\mu_U = \mu_S$	= 0	= 0	= 0

ΔS

positiv

positiv

= 0



Alternativform des 2. Hauptsatzes und eine neue Eigenschaft der Entropie

Jetzt wird das System neu definiert: das frühere System + Umwelt. Das ist schon isoliert.

Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in die Richtung der Entropiezunahme.

Entropie: Sie ist keine Erhaltungsgröße, sie wird in Ausgleichsprozessen produziert.

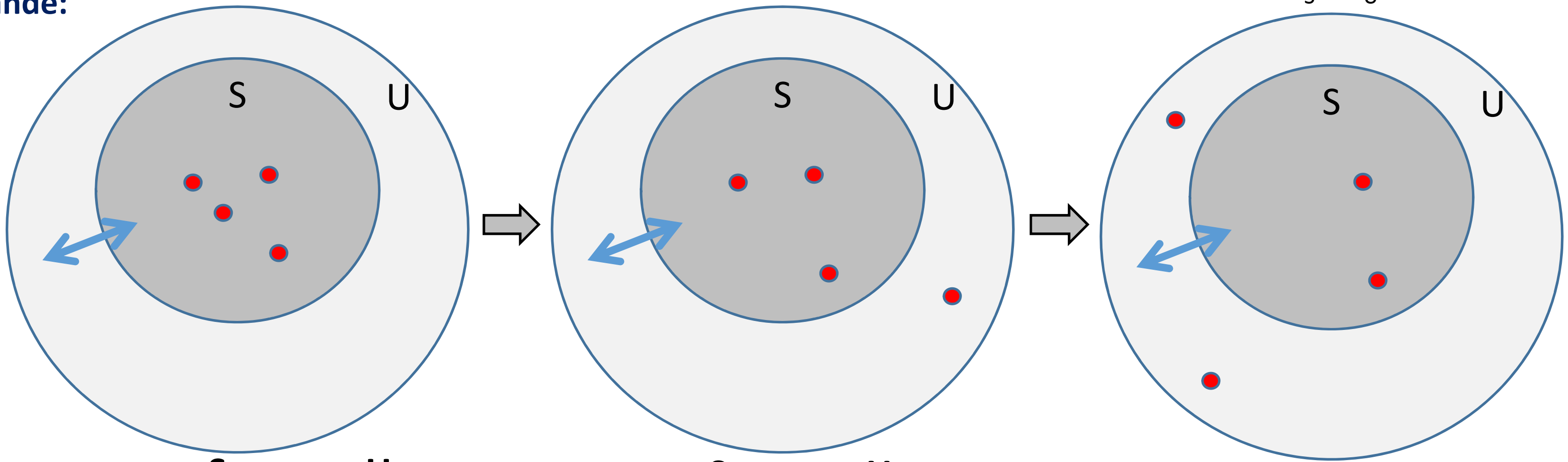
„Wärmetod (Entropietod)"
des Univerzums

7. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich

Makrozustände:

$c_S >> c_U$	$c_S > c_U$	Gleichgewicht $c_S = c_U$



Mikrozustände:

S	U	S	U	S	U
A B C D	Ø	B C D	A		
		A C D	B		
		A B D	C		
		A B C	D		

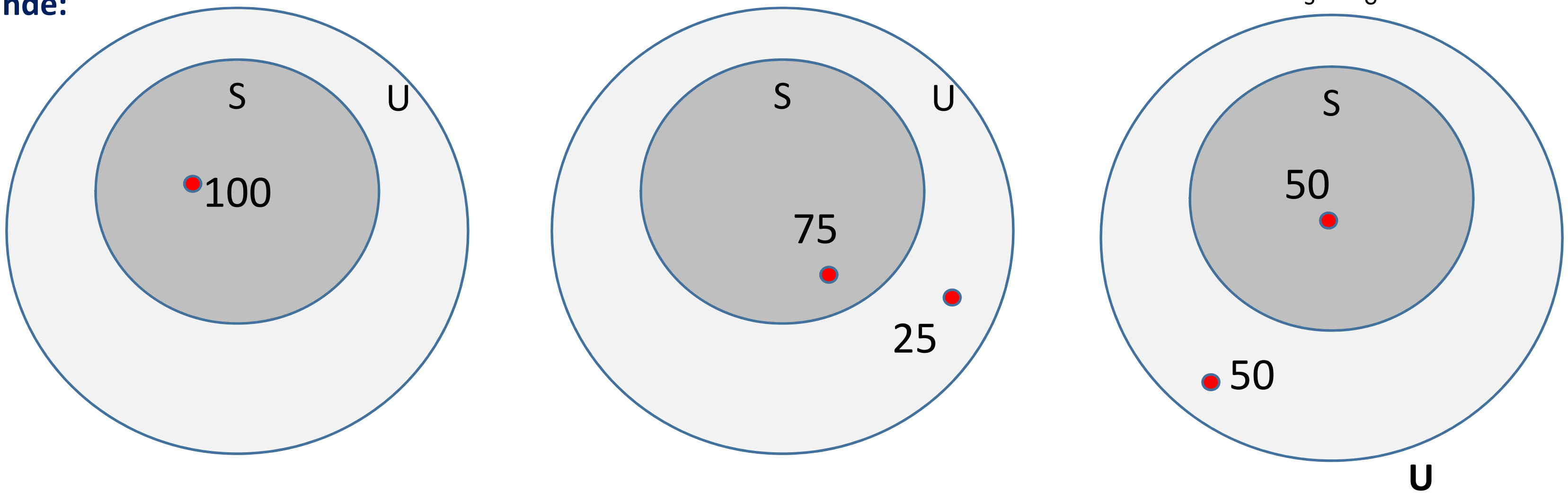
thermodynamische Wahrscheinlichkeit (Ω): Anzahl der zu einem Makrozustand gehörenden Mikrozustände

Ω = 1 → 4 → 6

In dieser Richtung nehmen zu:

- ✓ Ω
- ✓ Entropie
- ✓ „Unordnung"
- ✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes

Makrozustände: $c_S >> c_U$ $c_S > c_U$ $c_S = c_U$



Anzahl der Mikrozustände: 1 $2{,}4 \cdot 10^{23}$ $1{,}0 \cdot 10^{29}$

Ω =

In dieser Richtung nehmen zu:

- ✓ Ω
- ✓ Entropie
- ✓ „Unordnung"
- ✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes

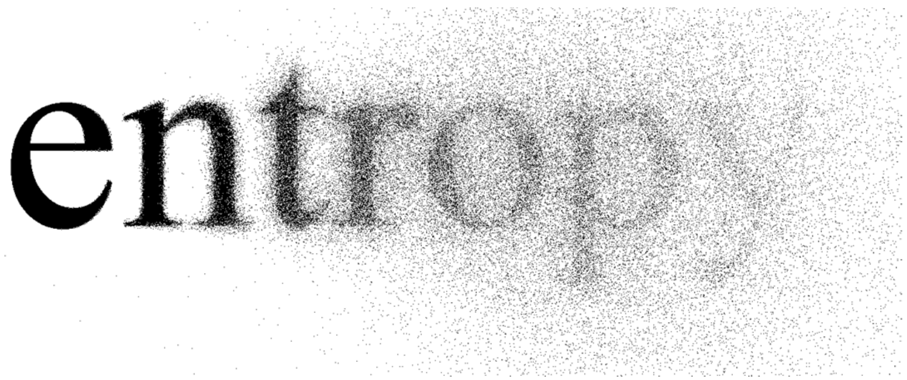
Entropie

thermodynamische Wahrscheinlichket

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

Boltzmann-Konstante

Die Entropie is ein Maß für die „Unordnung”.



Ludwig Eduard Boltzmann
(1844-1906)
Physiker

ZWEITER HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK:
IN JEDEM GESCHLOSSENEN SYSTEM NIMMT DIE
UNORDNUNG ODER ENTROPIE MIT DER ZEIT ZU.

... UND AUCH EINE STUDENTENBUDE BEUGT SICH
NATÜRLICH DEN NATURGEWALTEN.