

# Biophysik für Pharmazeuten

2013. 04. 22.

## Transportprozesse

Wärmeleitung  
Verallgemeinerung  
Energetische Beziehungen



1

## Transportprozesse

II. Strömung (Volumentransport)

III. Diffusion (Stofftransport)

I. Elektrischer Strom (el. Ladungstransport)

IV. Wärmeleitung (Energietransport)

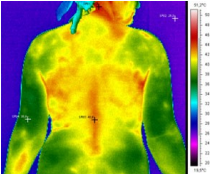
V. Verallgemeinerung

VI. Energetische Aspekte

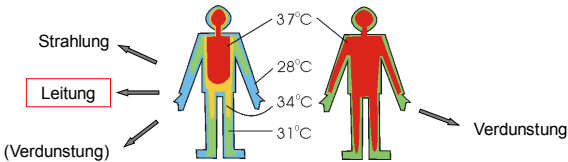
2

## Wärmebildung und -abgabe

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

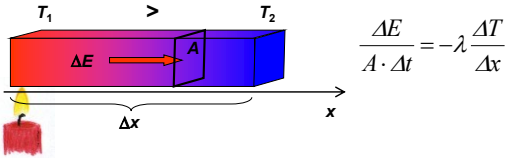


Umgebungstemperatur  
20°C ← 35°C

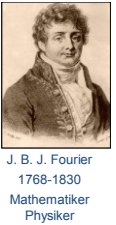


3

## IV. Wärmeleitung (Energietransport)



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



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

4

## V. Zusammenfassung

	Was strömt?	Stärke?	Warum?	Zusammenhang?
Ladungs-transport	$q$	$\frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	$\varphi$	$-\frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$ $\frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t} = -\sigma \frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$
Volumen-transport	$V$	$\frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	$p$	$-\frac{\Delta p}{\Delta l}$ $\frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t} = -\frac{r^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	$v$	$\frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	$c^*$	$-\frac{\Delta c}{\Delta x}$ $\frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$
Energie-transport	$E$	$\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$	$T$	$-\frac{\Delta T}{\Delta x}$ $\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$
<b>allgemein</b>	$x_{\text{ext}} \quad J = \frac{\Delta x_{\text{ext}}}{A \cdot \Delta t}$ <b>extensive Gr.</b>	$y_{\text{int}} \quad X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$ <b>Strom-dichte</b> <b>intensive Gr.</b>	<b>thermo-dynamische Kraft</b>	$J = LX$ <b>onsagersche Beziehung</b>

\* Im allgemeinen Fall  $\mu$

5

**Extensive Größe:**

- additiv
- Im Gleichgewicht proportional zur Ausbreitung 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**

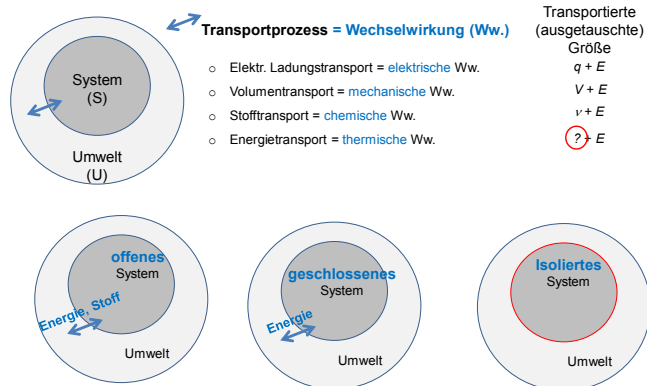
**Stärke und Richtung des Transportprozesses:**  
 $J = LX$  **Onsagersche Beziehung**  
 $\Rightarrow$  Richtung: homogene Verteilung

**2. Hauptsatz der Thermodynamik**      **Irreversibilität**

6

## VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

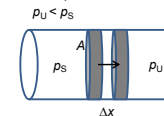
### 1. Nomenklatur



7

### 2. Energietausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen

- Volumentransport = **mechanische** Ww.



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

$$W_{\text{mech}} = -p \Delta V$$

Bemerkung:

$$-p_S \Delta V \neq -p_U \Delta V !!!$$

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

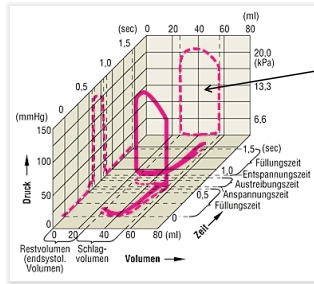
kein „Energieaustausch“

$$-p_S \Delta V = -p_U \Delta V \quad \text{nur, wenn } p_U = p_S$$

Gleichgewicht, kein Prozess!

$p_S \neq p_U$   
 aber **quasistationäre Prozessführung**  
 („reversible Prozesse“)!  
 (in kleinen Schritten immer nah dem Gleichgewicht)  
 $W_{\text{mech, S}} = W_{\text{mech, U}}$

8



Volumenarbeit des Herzens  
(des linken Ventrikels):

$$W_{\text{mech}} \approx 20000 \cdot 0,000003 = 0,6 \text{ J}$$

Volumenarbeit bei isothermischer Ausdehnung eines Gases  
(wenn  $p \neq \text{konstant}$ ):

$$W_{\text{mech}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{vRT}{V} dV = -vRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -vRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Elektr. Ladungstransport = elektrische Ww.

$$W_{\text{elektr}} = \varphi \Delta q$$

allgemein

$$W = y_{\text{int}} \cdot \Delta x_{\text{ext}}$$

Stofftransport = chemische Ww.

$$W_{\text{chem}} = \mu \Delta v$$

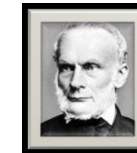
wenn  $\mu \neq \text{konstant}$ :

$$W_{\text{chem}} = vRT \ln \frac{c_2}{c_1}$$



Energietransport = thermische Ww.

$$Q = W_{\text{therm}} = T \Delta S = T \Delta S$$



Rudolf Julius  
Emmanuel Clausius  
(1822-1888)  
Physiker

Entropie

(entrepein (gr) = umkehren)

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

**3. Erster (1.) Hauptsatz der Thermodynamik**

$$\Delta E = W_{\text{mech}} + W_{\text{elektr}} + W_{\text{chem}} + W_{\text{therm}} \quad (= W + Q)$$

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

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

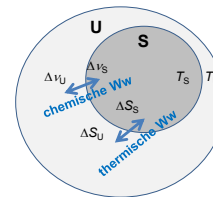
$$Q = W_{\text{therm}} = T \Delta S \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{bei reversibler Prozessführung: } Q_{\text{rev, System}} = Q_{\text{rev, Umwelt}})$$

wenn  $T \neq \text{konstant}$ :

$$\Delta S = c_m \ln \frac{T_2}{T_1}$$

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

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



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

$$\Delta v_S = -\Delta v_U$$

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

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

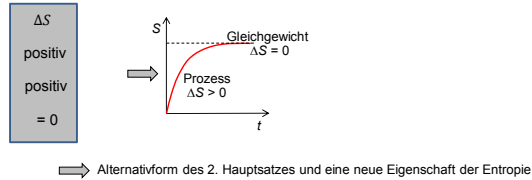
$$\Delta S = \Delta S_S + \Delta S_U = \frac{\Delta E_S - \mu_S \cdot \Delta v_S}{T} + \frac{\Delta E_U - \mu_U \cdot \Delta v_U}{T}$$

Voraussetzungen:

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

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

		$(\mu_U - \mu_S)$	$\frac{\Delta v_S}{T}$	$\Delta S$
Alle Möglichkeiten:	$\mu_U < \mu_S$	negativ	negativ	positiv
	$\mu_U > \mu_S$	positiv	positiv	positiv
	$\mu_U = \mu_S$	= 0	= 0	= 0

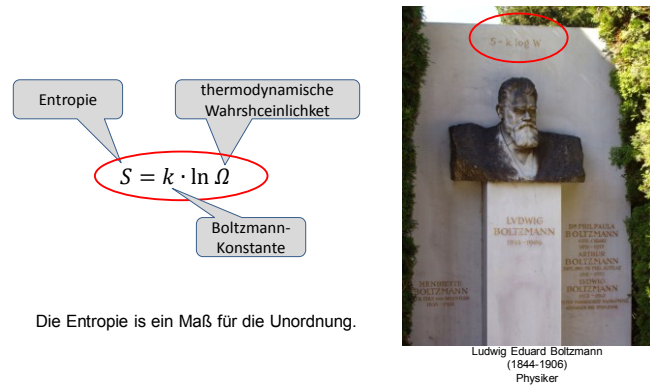


**Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik:** In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in der Richtung der Entropiezunahme.

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

$\Rightarrow$  „Wärmelot (Entropielot)“ des Universums

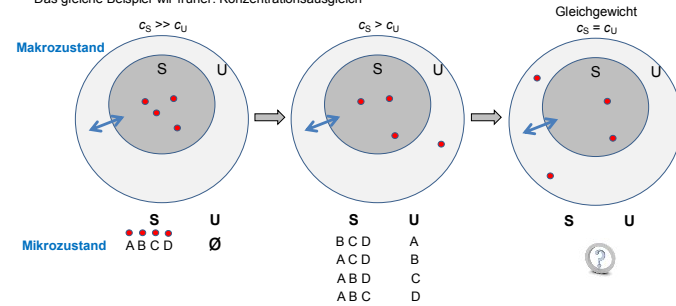
13



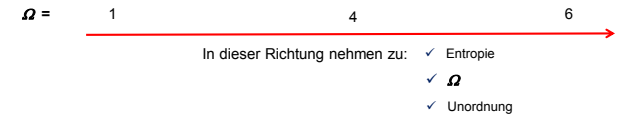
15

## 6. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



**Thermodynamische Wahrscheinlichkeit ( $\Omega$ ):** Anzahl der zu einem Makrozustand gehörenden Mikrozustände



14

## 7. Thermodynamische Potenzialfunktionen

Für die Beschreibung von Prozessen bei speziellen Bedingungen

o Innere Energie (E)

o Enthalpie (H):  $H = E + pV$

Im Spezialfall:

- $p = \text{konstant}$
- chemische und elektrische Arbeit werden vernachlässigt

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pV) = \Delta E + p \cdot \Delta V = -p \cdot \Delta V + T \Delta S + p \cdot \Delta V = T \Delta S = Q_p$$

o Freie Energie (F):  $F = E - TS$

Im Spezialfall:

- $T = \text{konstant}$
- $V = \text{konstant}$
- elektrische Arbeit wird vernachlässigt

$$\Delta F = \mu \Delta v = W_{\text{chem}} \quad \text{Bei spontanen Prozessen: } \Delta F < 0$$

o Freie Enthalpie (G):  $G = E + pV - TS = H - TS$

Im Spezialfall:

- $T = \text{konstant}$
- $p = \text{konstant}$
- elektrische Arbeit wird vernachlässigt

$$\Delta G = \mu \Delta v = W_{\text{chem}} \quad \text{Bei spontanen Prozessen: } \Delta G < 0$$

16