

Biophysik für Pharmazeuten

2013. 04. 22.

Transportprozesse
Wärmeleitung
Verallgemeinerung
Energetische Beziehungen



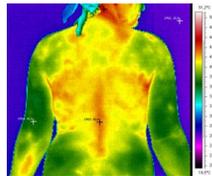
1

Transportprozesse

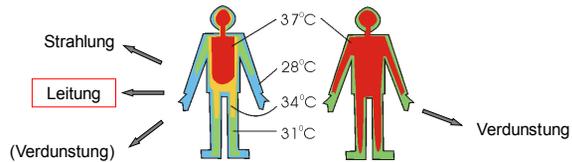
2

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

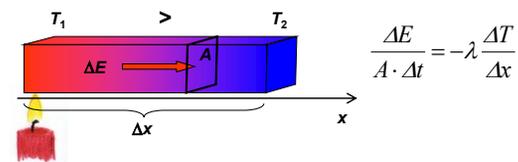


Umgebungstemperatur
20°C ← → 35°C



3

IV. Wärmeleitung (Energietransport)



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

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

4

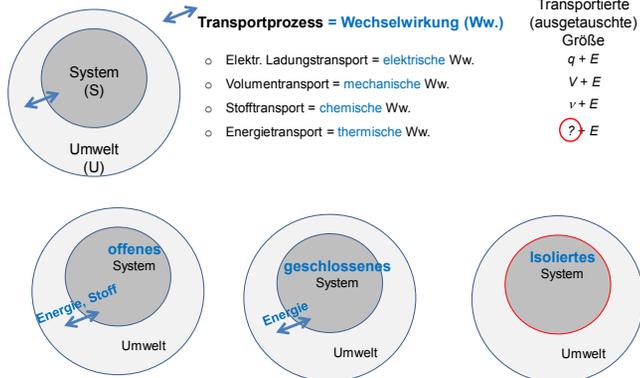
V. Zusammenfassung

	Was strömt?	Stärke?	Warum?	Zusammenhang?
Ladungs-transport	q	$\frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	φ	$-\frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$ $\frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t} = -\sigma \frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$
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	$-\frac{\Delta T}{\Delta x}$ $\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$
allgemein	x_{ext}	$J = \frac{\Delta x_{\text{ext}}}{A \cdot \Delta t}$	y_{int}	$X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$ $J = LX$

* Im allgemeinen Fall μ

VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

1. Nomenklatur



7

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

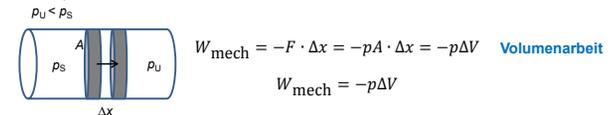
2. Hauptsatz der Thermodynamik

Irreversibilität

6

2. Energietausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen

- Volumentransport = mechanische Ww.



Bemerkung:

$-p_S \Delta V \neq -p_U \Delta V$!!!
 $W_{\text{mech, S}} \neq W_{\text{mech, U}}$!!!

kein „Energieaustausch“

$-p_S \Delta V = -p_U \Delta V$ nur, wenn $p_U = p_S$

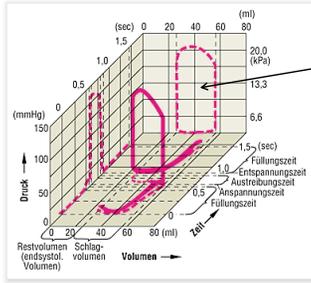
Gleichgewicht, kein Prozess!

$p_S \neq p_U$

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 $p \neq \text{konstant}$):

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

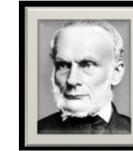
- Elektr. Ladungstransport = elektrische Ww. $W_{\text{elektr}} = \varphi \Delta q$
- allgemein $W = y_{\text{int}} \cdot \Delta x_{\text{ext}}$
- Stofftransport = chemische Ww. $W_{\text{chem}} = \mu \Delta v$



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

(entropien (gr) = umkehren)

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

3. Erster (1.) Hauptsatz der Thermodynamik

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

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

4. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

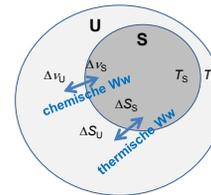
$$Q = W_{\text{therm}} = T \Delta S \implies \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{bei reversibler Prozessführung: } Q_{\text{rev, System}} = Q_{\text{rev, Umwelt}})$$

wenn $T = \text{konstant}$:

$$\Delta S = c m \ln \frac{T_2}{T_1}$$

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)



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

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

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

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

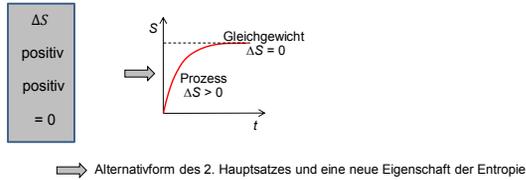
$$\Delta S = \Delta S_S + \Delta S_U = \frac{\Delta E_S - \mu_S \cdot \Delta v_S}{T} + \frac{\Delta E_U - \mu_U \cdot \Delta v_U}{T}$$

Voraussetzungen:

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

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

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

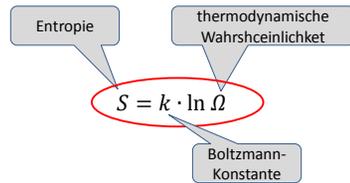


Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in der Richtung der Entropiezunahme.

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

⇒ „Wärmetod (Entropietod)“ des Universums

13



Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung.

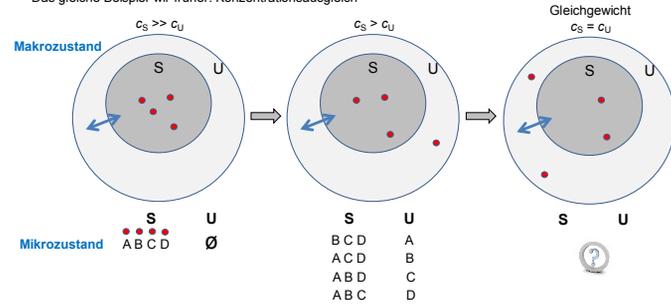


Ludwig Eduard Boltzmann
(1844-1906)
Physiker

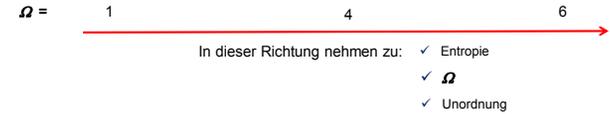
15

6. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



Thermodynamische Wahrscheinlichkeit (Ω): 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

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

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