

Transportprozesse

V. Zusammenfassung

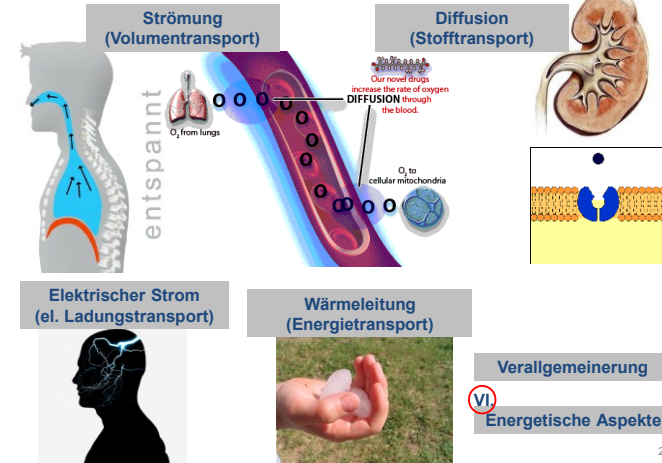
Extensive und intensive Größen, 0. Hauptsatz der Thermodynamik, onsagersche Beziehung

VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

1. Nomenklatur
2. Energietausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen
3. Innere Energie (E)
4. Erster (1.) Hauptsatz der Thermodynamik
5. Entropie (S) – phenomenologische Definition
6. Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik
7. Entropie (S) – statistische Definition
8. Thermodynamische Potenzialfunktionen

1

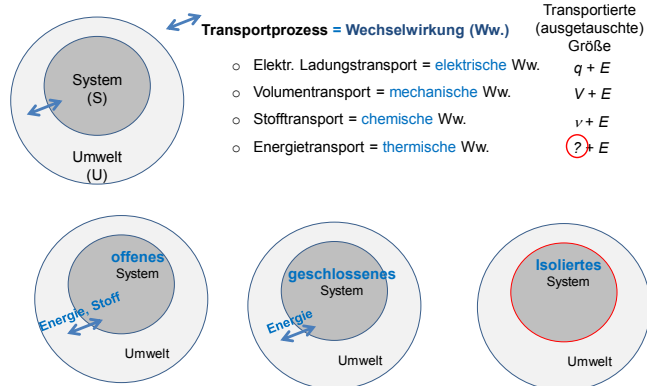
Transportprozesse



2

VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

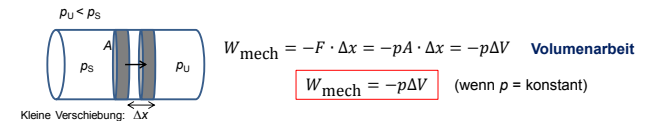
1. Nomenklatur



3

2. Energietausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen

a) Volumentransport = **mechanische** Ww.



Bemerkung: $p_S \neq p_U$

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

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

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

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

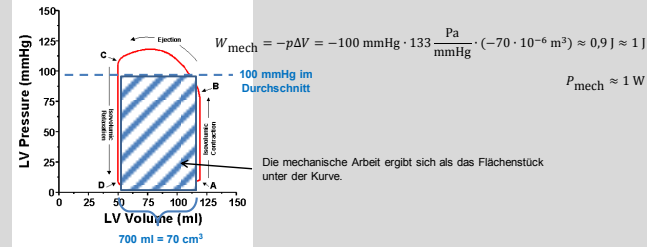
$p_S \approx p_U$
 $|W_{\text{mech}, S}| \approx |W_{\text{mech}, U}|$

quasistationäre Prozessführung („reversibler Prozess“)!
 (in kleinen Schritten immer nah dem Gleichgewicht)

4

Ein Anwendungsbeispiel:

Volumenarbeit des Herzens (des linken Ventrikels):



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

Volumenarbeit bei isothermer Ausdehnung/Kompression eines Gases, wenn $p \neq \text{konstant}$:

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

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

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

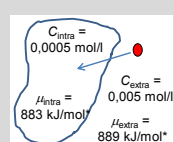
c) Stofftransport = chemische Ww: $W_{\text{chem}} = \mu \Delta v$ (wenn $\mu = \text{konstant}$)

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

$$W_{\text{chem}} = v \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{wenn } \mu \neq \text{konstant})$$

Anwendungsbeispiele:

o Glukosediffusion aus dem extrazellulären Raum in die Zelle:



Ein Glukosemolekül tritt ein: $W_{\text{chem},S} = \mu_S \Delta v_S = 883 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,467 \text{ aJ}$

$$W_{\text{chem},U} = \mu_U \Delta v_U = 889 \cdot 10^3 \cdot \left(-\frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} \right) = -1,477 \text{ aJ}$$

$$|W_{\text{chem},S}| < |W_{\text{chem},U}| \quad !!! \quad \text{Die Differenz ist 0,01 aJ.}$$

* mit einem willkürlichen Nullpunkt

Für ein Mol wäre das: $0,01 \cdot 10^{-18} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6 \text{ kJ}$

o Konzentrationsarbeit (chemische Arbeit) der Niere bei der Glukoseresorption:



„In einem Tag wird etwa 0,8 mol Glukose gegen einem 100-fachen Konzentrationsverhältnis resorbiert.“

$$W_{\text{chem}} = vRT \ln \frac{c_2}{c_1} = 0,8 \cdot 8,31 \cdot 310 \cdot \ln 100 \approx 9500 \text{ J}$$

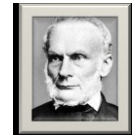
$$P_{\text{chem}} = \frac{9500}{24 \cdot 3600} \approx 0,1 \text{ W}$$

d) Energietransport = thermische Ww:

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

Entropie

(entrepin (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

$$\text{Energieerhaltung} \Rightarrow \Delta E = W_{\text{mech}} + W_{\text{elektr}} + W_{\text{chem}} + W_{\text{therm}}$$

$$\Delta E = W + Q$$

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

5. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

bei reversibler Prozessführung:
 $|Q_{\text{rev, System}}| = |Q_{\text{rev, Umwelt}}|$

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

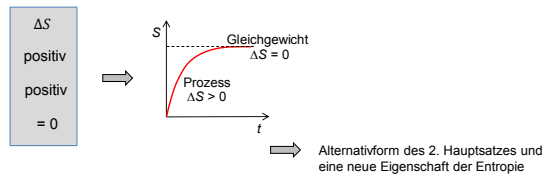
$$\Downarrow$$

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

Ein Anwendungsbeispiel:



9



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.

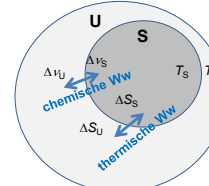
„Wärmeherd (Entropietod)“
des Universums



11

6. 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)



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

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

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

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

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

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

Voraussetzungen:

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

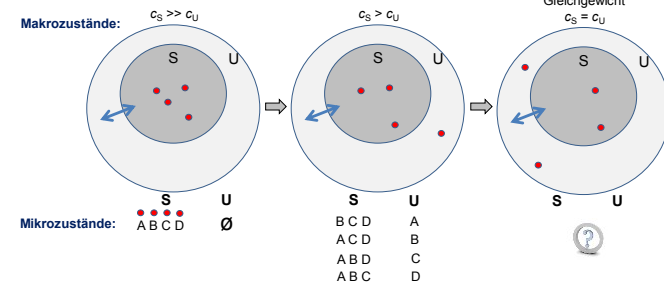
Alle Möglichkeiten:

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

10

7. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



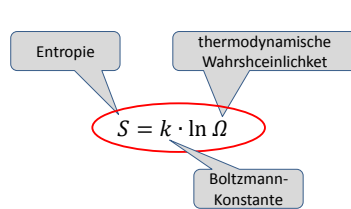
Thermodynamische Wahrscheinlichkeit (Ω): Anzahl der zu einem Makrozustand gehörenden Mikrozustände

$$\Omega = \frac{1}{4} \rightarrow 6$$

In dieser Richtung nehmen zu: ✓ Ω

- ✓ Entropie
- ✓ „Unordnung“
- ✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes

12

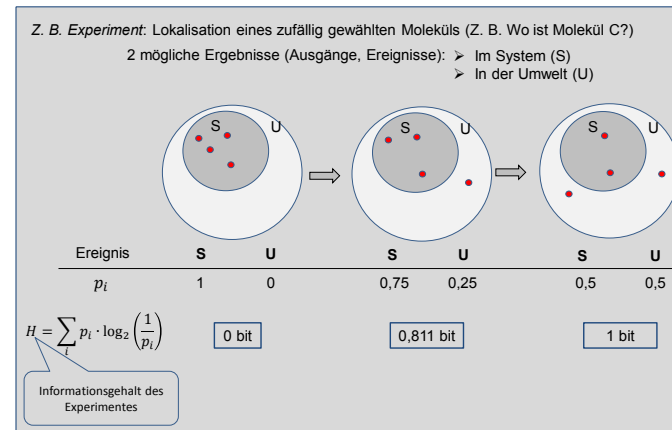


Die Entropie ist ein Maß für die „Unordnung“.



Ludwig Eduard Boltzmann
(1844-1906)
Physiker

13



14

8. Thermodynamische Potenzialfunktionen

Für die Beschreibung von Prozessen bei speziellen Bedingungen

- Innere Energie (E)

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

Im Spezialfall:
• $p = \text{konstant}$
• chemische und elektrische Arbeit werden vernachlässigt

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

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

Im Spezialfall:
• $T = \text{konstant}$
• $V = \text{konstant}$
• elektrische Arbeit wird vernachlässigt

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

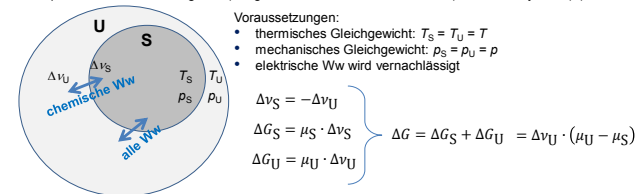
- Freie Enthalpie (G): $G = E + pV - TS = H - TS$

Im Spezialfall:
• $T = \text{konstant}$
• $p = \text{konstant}$
• elektrische Arbeit wird vernachlässigt

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

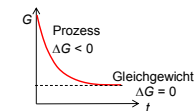
15

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



		$(\mu_U - \mu_S)$		
Alle Möglichkeiten:	$\mu_U < \mu_S$	negativ	positiv	negativ
	$\mu_U > \mu_S$	positiv	negativ	negativ
	$\mu_U = \mu_S$	= 0	= 0	= 0

➡ Alternativform des 2. Hauptsatzes



Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse (bei $T = \text{konstant}$ und $p = \text{konstant}$) nur in der Richtung der minimalen freien Enthalpie.

Hausaufgaben: Neue Aufgabensammlung 5. Teil 3.19-22, 24-26 und 29

16