

Transportprozesse

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

Membranpotenzial

1. Ruhepotenzial
 - Gleichgewichtspotenzial (Nullstrompotenzial)
 - Transportmodell, Goldman-Hodgkin-Katz-Gleichung

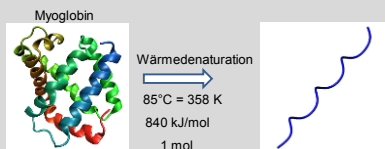
5. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

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

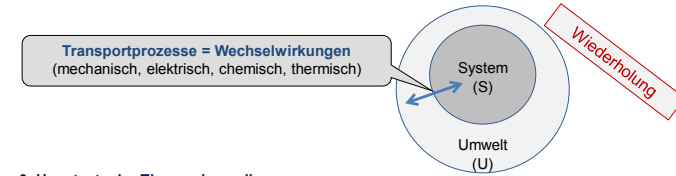
$$Q = W_{\text{therm}} = T \Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad \left(\frac{\text{J}}{\text{K}} \right) \quad (\text{wenn } T = \text{konstant})$$

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

Ein Anwendungsbeispiel:



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



0. Hauptsatz der Thermodynamik:

System und Umwelt sind im Gleichgewicht, wenn die intensiven Größen gleich sind ($p_S = p_U$, $\varphi_S = \varphi_U$, $\mu_S = \mu_U$, $T_S = T_U$)

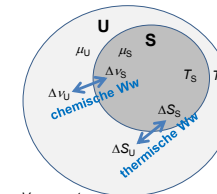
Unterschiede in den intensiven Größen \Rightarrow Transportprozesse $\begin{cases} \text{Transport der charakteristischen extensiven Größen} \\ + \text{Energieübergabe} \end{cases} J = LX$

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

2. Hauptsatz der Thermodynamik: Richtung der Transportprozesse: Ausgleich der intensiven Größen (Irreversibilität)

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)



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

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

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

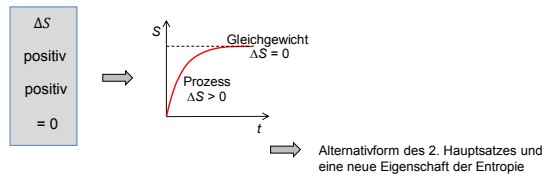
$$\Delta E_S = \mu_S \cdot \Delta v_S + T \cdot \Delta S_S \rightarrow \Delta S_S = \frac{\Delta E_S - \mu_S \cdot \Delta v_S}{T}$$

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

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

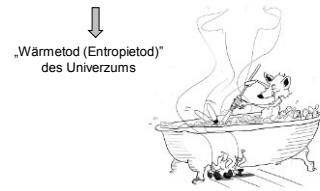
Alle Möglichkeiten:

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

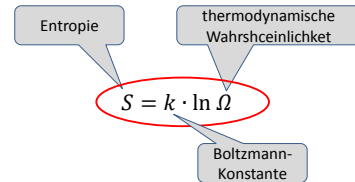


Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in der Richtung der Entropiezunahme.

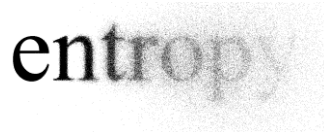
Entropie: Sie ist keine Erhaltungsgröße, sie wird in Ausgleichsprozessen produziert.



5



Die Entropie ist ein Maß für die „Unordnung“.

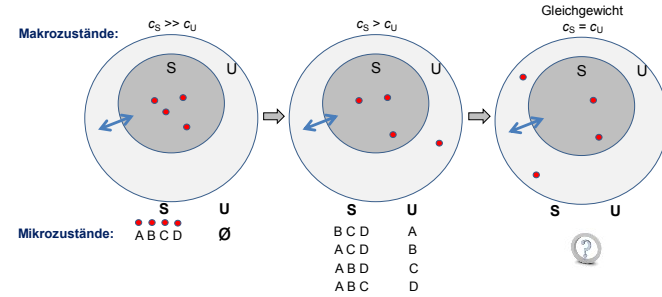


Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) Physiker

7

7. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich

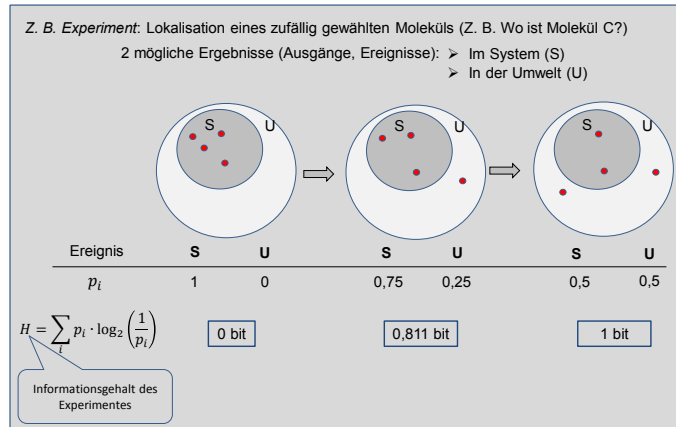


Thermodynamische Wahrscheinlichkeit (Ω): Anzahl der zu einem Makrozustand gehörenden Mikrozustände



- In dieser Richtung nehmen zu: ✓ Ω
 ✓ Entropie
 ✓ „Unordnung“
 ✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes

6



8

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

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

- 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): $G = E + pV - TS = H - TS$

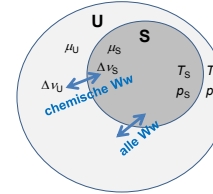
Im Spezialfall:

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

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

9

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



Voraussetzungen:

- thermisches Gleichgewicht: $T_S = T_U = T$
- mechanisches Gleichgewicht: $p_S = p_U = p$
- elektrische Ww wird vernachlässigt

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

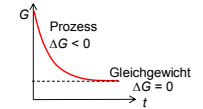
$$\Delta G_S = \mu_S \cdot \Delta v_S$$

$$\Delta G_U = \mu_U \cdot \Delta v_U$$

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_U = \Delta v_U \cdot (\mu_U - \mu_S)$$

Alle Möglichkeiten:	$(\mu_U - \mu_S)$			
	$\mu_U < \mu_S$	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.

10

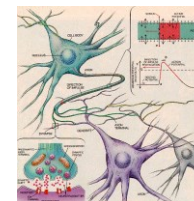
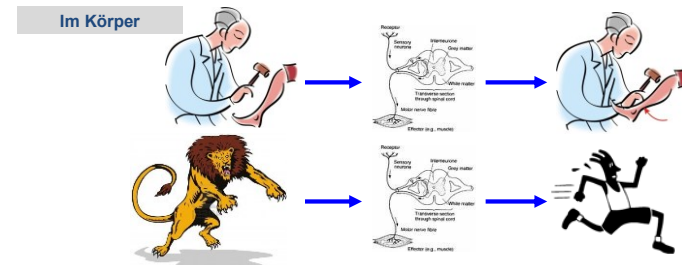
Ergänzung zu den Transportprozessen

+ Informationstransport

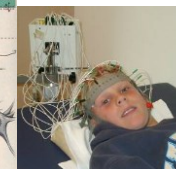
Körper ↔ Umwelt



11



Schnelle Antwort!



Diffusion?

Wärmeleitung?

Strömung?

Elektrischer Strom?

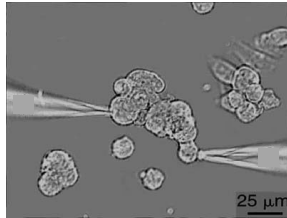
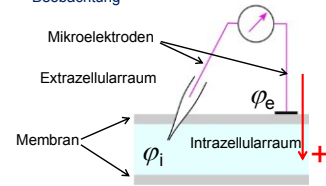


12

I. Membranpotenzial

1. Ruhepotenzial

Beobachtung



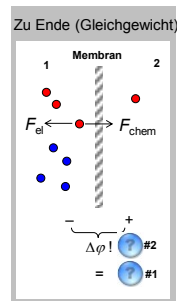
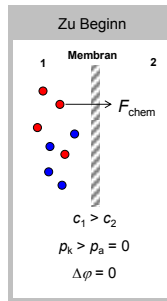
$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_e < 0$$

Zelle	$\Delta\varphi_m$ (mV)
Tintenfisch-Riesenaxon	-62
Froschmuskel	-92
Rattenmuskel	-92

Bezeichnungen: $\Delta\varphi$, $\Delta\varphi_m$, φ , U , U_m , E , ...

13

2. Die Permeabilität für das eine Ion ist Null, z. B. $p_a = 0$



#1

Elektrochemisches Potenzial (J/mol):

$$\mu_e = \mu + F \cdot \varphi$$

Im Gleichgewicht:

$$\mu_{e1} = \mu_{e2}$$

#2

Nernst-Gleichung:

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

- Kation (k)
- Anion (a)

Zur Erinnerung

15

Erklärung

Inhomogene Ionenverteilung:

	Intrazelluläre Konzentration (mmol/l)			Extrazelluläre Konzentration (mmol/l)		
Zelle	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
Tintenfisch-Riesenaxon	72	345	61	455	10	540
Froschmuskel	20	139	3,8	120	2,5	120
Rattenmuskel	12	180	3,8	150	4,5	110

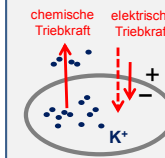
14

Erklärung

Inhomogene Ionenverteilung:

	Intrazelluläre Konzentration (mmol/l)			Extrazelluläre Konzentration (mmol/l)		
Zelle	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
Tintenfisch-Riesenaxon	72	345	61	455	10	540
Froschmuskel	20	139	3,8	120	2,5	120
Rattenmuskel	12	180	3,8	150	4,5	110

Zum Beispiel: K⁺-Ionen und Tintenfisch-Riesenaxon



Sind die K⁺-Ionen im Gleichgewicht?

Gleichgewichtspotenzial (Nullstrompotenzial) für K⁺:

$$\Delta\varphi_{eq} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_e} = -\frac{8,31 \cdot 293}{96500} \ln \frac{345}{10} = -0,089 \text{ V} = -89 \text{ mV}$$

Das gemessene Membranpotenzial: $\Delta\varphi_m = -62 \text{ mV}$

⇒ kein Gleichgewicht! Ständiger K⁺-Ausstrom!

16

Zelle	Aus der Nernst-Gleichung: $\Delta\varphi_{eq}$ (mV)			$\Delta\varphi_m$ (mV)
	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	
Tintenfisch-Riesenaxon	+46	-89	-55	← -62
Froschmuskel	+45	-101	-87	← -92
Rattenmuskel	+64	-93	-85	← -92

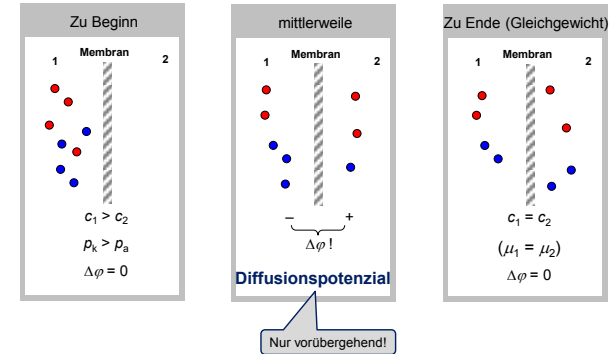
Es gibt kein Gleichgewicht!
Ständiger K⁺-Ausstrom, Na⁺-Einstrom, und Cl⁻-Ausstrom!

- Die Stärke der Stromes hängt
- von der Abweichung zwischen $\Delta\varphi_{eq}$ und $\Delta\varphi_m$
 - von der Permeabilität der Membran für das Ion

Diffusion von Ionen durch eine Membran (zwei Spezialfälle)

einwertige Ionen: ● Kation (k) ● Anion (a)

1. Die Permeabilitätswerte sind unterschiedlich, z. B. $p_k > p_a$



- Transportmodell Ständige Diffusion von Ionen mit unterschiedlichen Permeabilitäten
⇒ Diffusionspotenzial
⇒ Rücktransport (aktiv)

Goldman-Hodgkin-Katz-Gleichung:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{p_{Na}c_{Na}^i + p_Kc_K^i + p_{Cl}c_{Cl}^e}{p_{Na}c_{Na}^e + p_Kc_K^e + p_{Cl}c_{Cl}^i}$$

Vereinfachte GHK-Gleichung:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{pc_{Na}^i + c_K^i}{pc_{Na}^e + c_K^e}$$

	p	φ(gerechnet) (mV)	φ(gemessen) (mV)
Tintenfisch-Riesenaxon	0,04	-63	≈ -62
Froschmuskel	0,01	-91	≈ -92

17

18

19