

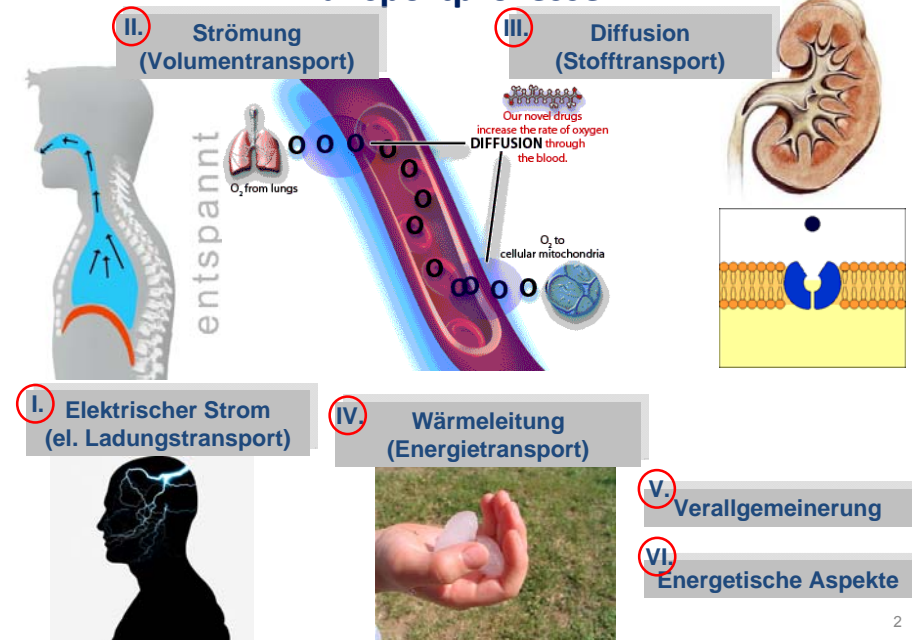
## Transportprozesse

Verallgemeinerung  
Energetische Beziehungen



1

## Transportprozesse



2

## 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>	$x_{\text{ext}}$	$J = \frac{\Delta x_{\text{ext}}}{A \cdot \Delta t}$	$y_{\text{int}}$	$X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$ $J = LX$

extensive Gr.

Strom-dichte

intensive Gr.

thermo-dynamische Kraft

onsagersche Beziehung

\* Im allgemeinen Fall  $\mu$

3

### Extensive Größe:

- o additiv
- o Im Gleichgewicht proportional zur Ausbreitung des Systems
- o In Transportprozessen: die transportierte Größe

### Intensive Größe:

- o nicht-additiv
- o Im Gleichgewicht überall gleich in dem System
- o 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

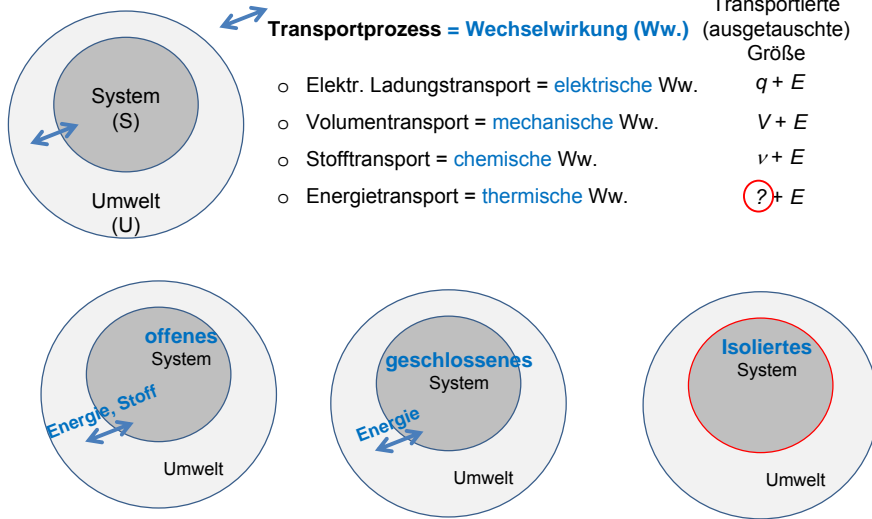
2. Hauptsatz der Thermodynamik

Irreversibilität

4

## VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

### 1. Nomenklatur



5

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

- Volumentransport = **mechanische** Ww.

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

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

Bemerkung:

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

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

kein „Energieaustausch“

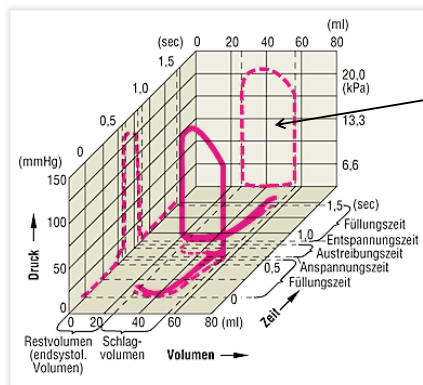
$$-p_S \Delta V = -p_U \Delta V \quad \text{nur, wenn } p_U = p_S$$

Gleichgewicht, kein Prozess!

**$p_S \neq p_U$**   
 aber **quasistationäre Prozessführung**  
 („reversible Prozesse“)!  
 (in kleinen Schritten immer nah dem Gleichgewicht)

$$W_{\text{mech}, S} = W_{\text{mech}, U}$$

6



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

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

7

- Elektr. Ladungstransport

$$= \text{elektrische Ww.} \quad W_{\text{elektr}} = \phi \Delta q$$

- allgemein

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

- Stofftransport

$$= \text{chemische Ww.} \quad W_{\text{chem}} = \mu \Delta v$$

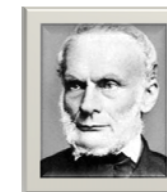


wenn  $\mu \neq \text{konstant}$ :

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

- Energietransport = **thermische** Ww.

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



Rudolf Julius  
 Emmanuel Clausius  
 (1822-1888)  
 Physiker

**Entropie**

(entrepain (gr) = umkehren)

8

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

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

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

$$\Delta E = -p\Delta V + \phi\Delta q + \mu\Delta n + T\Delta S = \sum \gamma_{\text{int}} \cdot \Delta x_{\text{ext}}$$

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

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

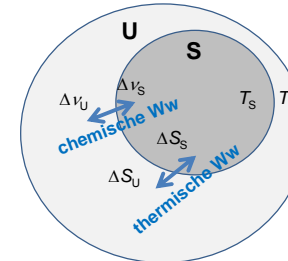
wenn  $T \neq \text{konstant}$ :

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

9

**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)



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

$$\Delta n_S = -\Delta n_U$$

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

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

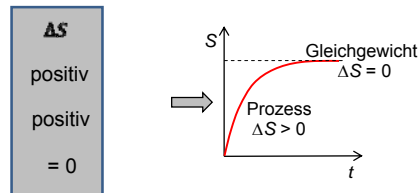
$$\Delta S = \Delta S_S + \Delta S_U = \frac{\Delta E_S - \mu_S \cdot \Delta n_S}{T} + \frac{\Delta E_U - \mu_U \cdot \Delta n_U}{T} = \frac{\Delta n_S}{T} \cdot (\mu_U - \mu_S)$$

Voraussetzungen:

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

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

10



$\Rightarrow$  Alternativform des 2. Hauptsatzes und eine neue Eigenschaft der Entropie

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

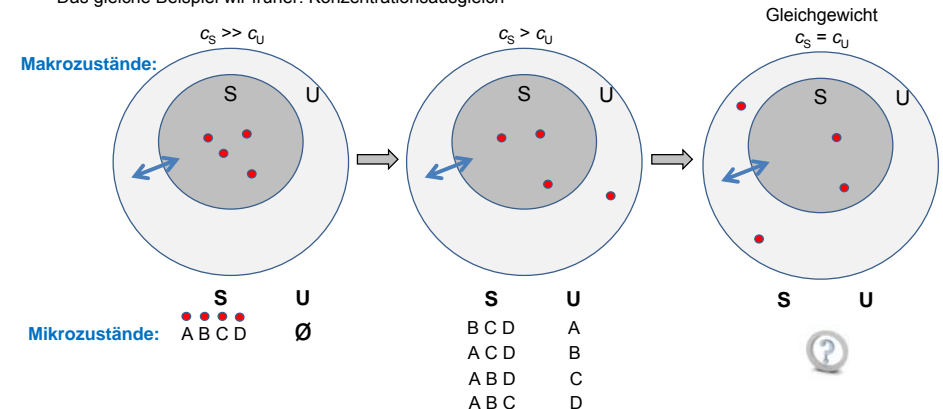
**Entropie:** Sie ist keine Erhaltungsgröße, sie wird in Ausgleichsprozessen produziert.

$\Rightarrow$  „Wärmetod (Entropietod)“ des Universums

11

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

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



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

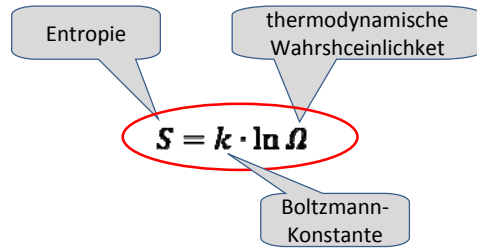
$$\Omega = \begin{matrix} 1 & 4 & 6 \end{matrix}$$

In dieser Richtung nehmen zu:  $\checkmark \Omega$

$\checkmark$  Unordnung

$\checkmark$  Entropie

12



Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung.



Ludwig Eduard Boltzmann  
(1844-1906)  
Physiker

13

## 7. Thermodynamische Potenzialfunktionen Für die Beschreibung von Prozessen bei speziellen Bedingungen

### o Innere Energie ( $E$ )

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

Im Spezialfall:

- $p$  = 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:

- $T$  = konstant
- $V$  = konstant
- elektrische Arbeit wird vernachlässigt

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

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

Im Spezialfall:

- $T$  = konstant
- $p$  = konstant
- elektrische Arbeit wird vernachlässigt

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

14