

Transportprozesse

Verallgemeinerung
Energetische Beziehungen



Transportprozesse



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}	$X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$ $J = LX$

extensive Gr. **Strom-dichte** **intensive Gr.** **thermo-dynamische Kraft**

onsagersche Beziehung

* Im allgemeinen Fall μ

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:

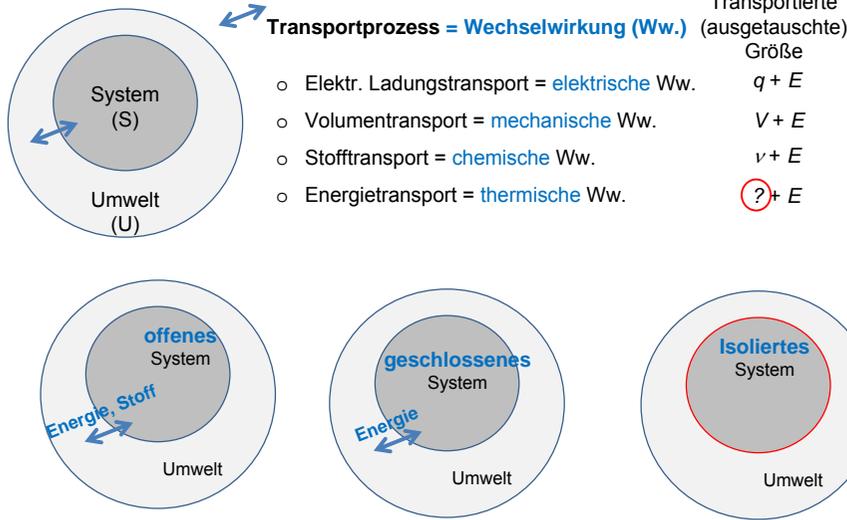
$J = LX$ **Onsagersche Beziehung**

\longrightarrow Richtung: inhomogene Verteilung

2. Hauptsatz der Thermodynamik **Irreversibilität**

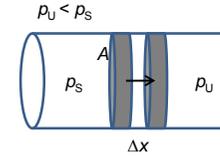
VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

1. Nomenklatur



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:

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

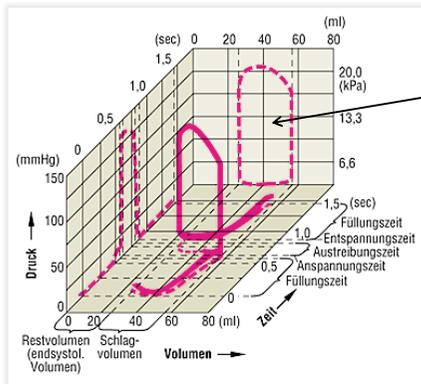
$$W_{\text{mech, S}} \neq W_{\text{mech, U}} !!!$$

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



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

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

- Elektr. Ladungstransport

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

- allgemein

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

- Stofftransport

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

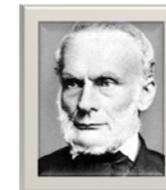


wenn $\mu \neq \text{konstant}$:

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

- 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

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

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

4. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

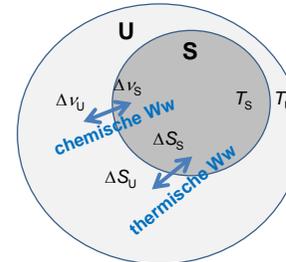
$$Q = W_{\text{therm}} = T\Delta S \implies \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{bei reversibler Prozessführung: } Q_{\text{rev, System}} = Q_{\text{rev, Umwelt}})$$

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)



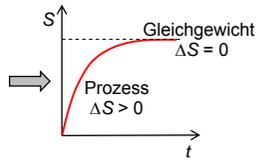
$$\begin{aligned} \Delta E_S &= -\Delta E_U \rightarrow \Delta E_S + \Delta E_U = 0 \\ \Delta v_S &= -\Delta v_U \\ \Delta E_S &= \mu_S \cdot \Delta v_S + T \cdot \Delta S_S \rightarrow \Delta S_S = \frac{\Delta E_S - \mu_S \cdot \Delta v_S}{T} \\ \Delta E_U &= \mu_U \cdot \Delta v_U + T \cdot \Delta S_U \rightarrow \Delta S_U = \frac{\Delta E_U - \mu_U \cdot \Delta v_U}{T} \\ \Delta S &= \Delta S_S + \Delta S_U = \frac{\Delta E_S - \mu_S \cdot \Delta v_S}{T} + \frac{\Delta E_U - \mu_U \cdot \Delta v_U}{T} \\ &= \frac{\Delta v_S}{T} \cdot (\mu_U - \mu_S) \end{aligned}$$

- Voraussetzungen:
- thermisches Gleichgewicht: $T_S = T_U = T$
 - stabile Wand \implies 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

ΔS
positiv
positiv
= 0



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

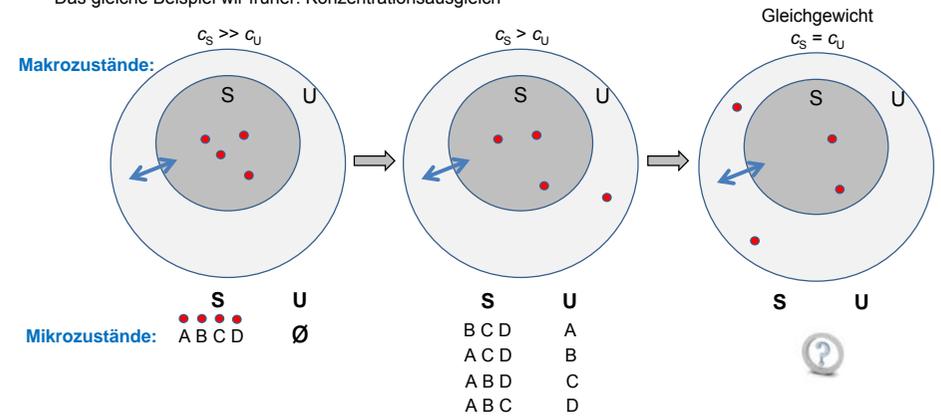
Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in der Richtung der Entropiezunahme.

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

\implies „Wärmepotential (Entropiepotenzial)“ des Universums

6. Entropie (S) – statistische Definition:

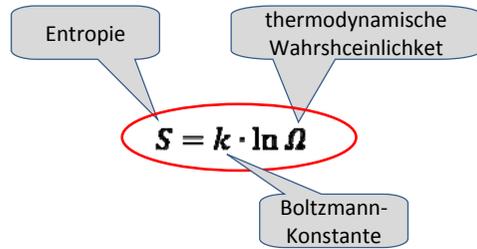
Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



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

$$\Omega = \quad 1 \qquad \qquad \qquad 4 \qquad \qquad \qquad 6$$

In dieser Richtung nehmen zu: Ω
 Unordnung
 Entropie



Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung.



Ludwig Eduard Boltzmann
(1844-1906)
Physiker

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

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pV) = \Delta E + \Delta p \cdot V + p \cdot \Delta V =$$

$$= -p \cdot \Delta V + T \Delta S + p \cdot \Delta V = T \Delta S = Q_p$$

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

Im Spezialfall:

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

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