

# Medizinische Biophysik 2016. 04. 26.

## Transportprozesse

### V. Verallgemeinerung der Transportgesetze

Extensive und intensive Größen, 0. Hauptsatz der Thermodynamik, onsagersche Beziehung, 2. Hauptsatz der Thermodynamik

### 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

## V. Verallgemeinerung der Transportgesetze

	Was strömt?	Stärke?	Warum?	Zusammenhang?
Ladungs-transport	$q$	$\frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	$\varphi$	$-\frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$ $\frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t} = -\sigma \frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$
Energie-transport	$E$	$\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$	$T$	$-\frac{\Delta T}{\Delta x}$ $\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$
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	$v$	$\frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	$c^*$	$-\frac{\Delta c}{\Delta x}$ $\frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$
<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  $\mu$

1

2

**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**

Richtung: homogene Verteilung

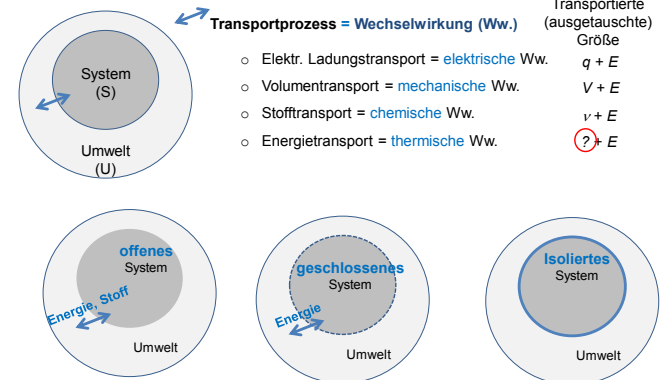
2. Hauptsatz der Thermodynamik

Irreversibilität

3

## VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

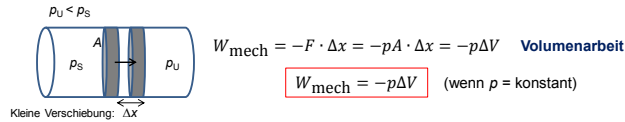
### 1. Nomenklatur



4

## 2. Energieaustausch (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.

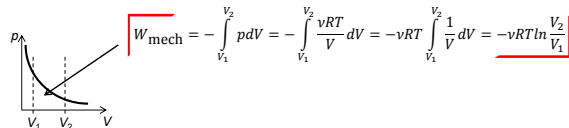
Kompromiss – ein Prozess, der im „quasi“ Gleichgewicht läuft:

$p_S \cong p_U$  **quasistationäre Prozessführung („reversibler Prozess“)!**

$|W_{\text{mech}, S}| \cong |W_{\text{mech}, U}|$  (in kleinen Schritten immer nah dem Gleichgewicht)

5

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



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

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

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

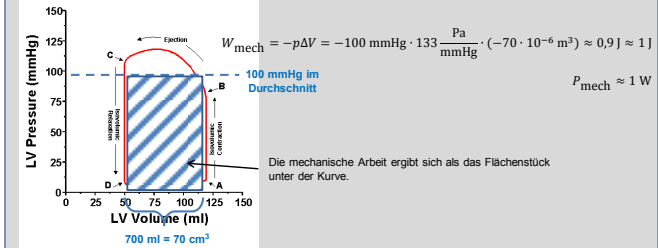
Das chemische Potenzial zeigt also um wieviel Joule die Energie des Systems zunimmt, wenn die Stoffmenge im System um 1 mol erhöht wird.

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

7

Ein Anwendungsbeispiel:

Volumenarbeit des Herzens (des linken Ventrikels):

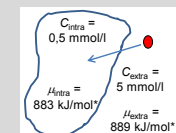


Bemerkung: Eigentlich müsste  $p = 760 \text{ mmHg} + 100 \text{ mmHg}$  benutzt werden. Es gibt aber eine entgegengesetzte Volumenarbeit, wenn Blut das linke Ventrikel füllt, dabei ist  $p = 760 \text{ mmHg}$ .

6

Anwendungsbeispiele:

o Glukosediffusion aus dem extrazellulären Raum (Umgebung) in die Zelle (System):



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

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

$|W_{\text{chem}, S}| < |W_{\text{chem}, U}| !!!$  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.“

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

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

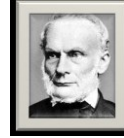
8

d) Energietransport = **thermische Ww**:

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

**Entropie**

(entprein (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

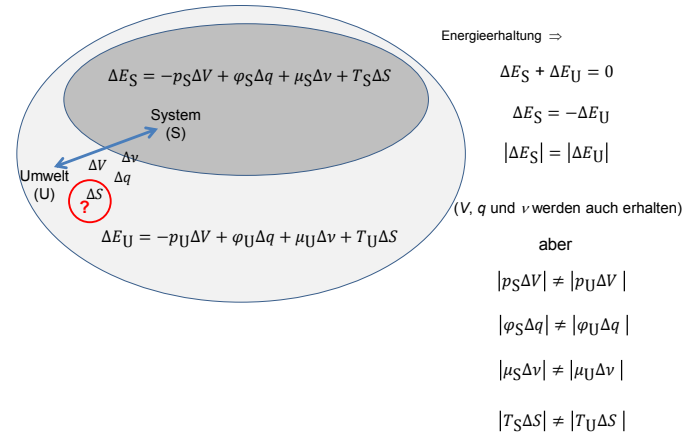
Energieerhaltung  $\Rightarrow$

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

$$\Delta E = \underbrace{W}_{\text{}} + Q$$

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

9



10

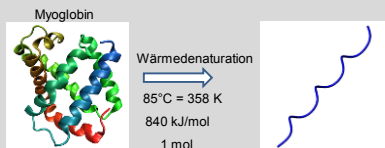
#### 5. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

bei reversibler Prozessführung:

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

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

Ein Anwendungsbeispiel:

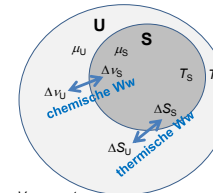


$$\Delta S = \frac{840 \cdot 10^3 \cdot 1}{358} = 2350 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

11

#### 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 Potentials) zwischen System (S) und Umwelt (U)



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

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

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

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

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

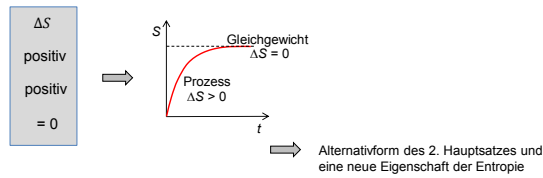
$$\Delta S = \Delta S_S + \Delta S_U = \frac{\Delta E_S - \mu_S \cdot \Delta v_S}{T} + \frac{\Delta E_U - \mu_U \cdot \Delta v_U}{T}$$

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

Alle Möglichkeiten:

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

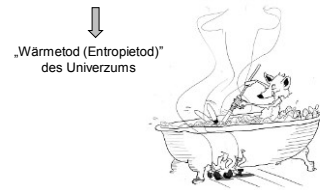
12



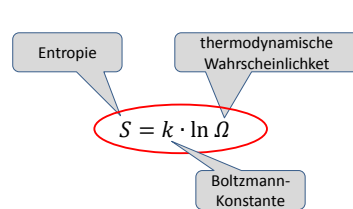
Jetzt wird das System neu definiert: das frühere System + Umwelt. Das ist schon isoliert.

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

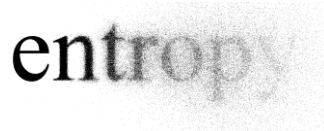
**Entropie:** Sie ist keine Erhaltungsgröße, sie wird in Ausgleichsprozessen produziert.



13



Die Entropie ist ein Maß für die „Unordnung“.

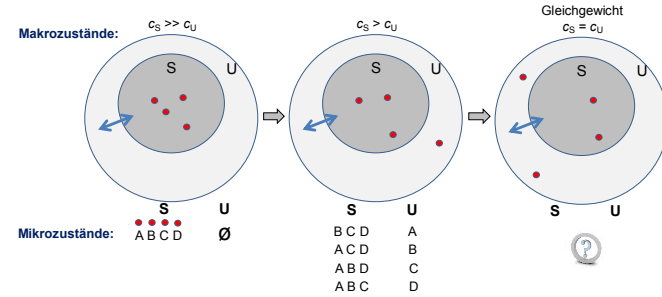


Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) Physiker

15

## 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

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

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

○ Freie Energie (F):  $F = E - TS$

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

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

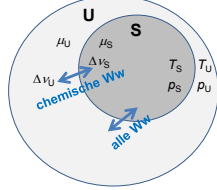
○ Freie Enthalpie (G):  $G = E + pV - TS = H - TS$

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

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

16

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

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

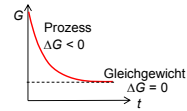
$$\Delta G_S = \mu_S \cdot \Delta v_S$$

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

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

Alle Möglichkeiten:

	$(\mu_U - \mu_S)$	$\Delta v_U$	$\Delta G$
$\mu_U < \mu_S$	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 die Richtung der minimalen freien Enthalpie.