

# Biophysik für Pharmazeuten

2016 04. 25.

## Transportprozesse

Osmose, Wärmelitung,  
Verallgemeinerung  
Energetische Beziehungen



1

## Transportprozesse

**I. Elektrischer Strom (el. Ladungstransport)**

**II. Strömung (Volumentransport)**

**III. Diffusion (Stofftransport)**

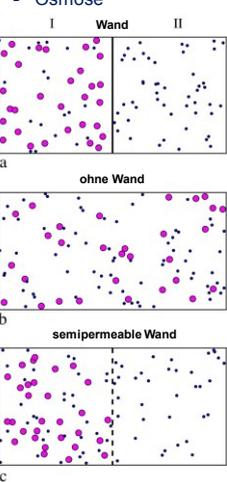
**IV. Wärmeleitung (Energietransport)**

**V. Verallgemeinerung**

**VI. Energetische Aspekte**

2

### Diffusion (Fortsetzung)

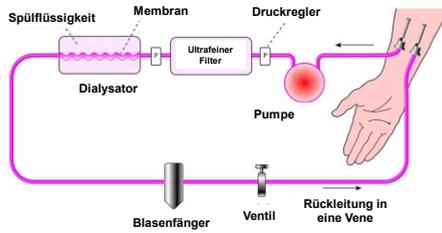


Van't Hoff-Gesetz:

$$p_{\text{Osmose}} = cRT$$



J. H. van't Hoff  
1852-1911  
Chemiker



3

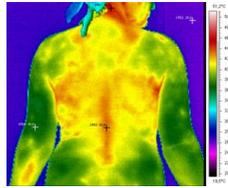
### Analogie

	Was strömt?	Stärke?	Was treibt die Strömung?	Zusammenhang?
<b>Ladungs-transport</b>	$q$	$J_q = \frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	$\varphi$	$J_q = -\sigma \frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$
<b>Volumen-transport</b>	$V$	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	$p$	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta l}$
<b>Stoff-transport</b>	$v$	$J_v = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	$c$	$J_v = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$

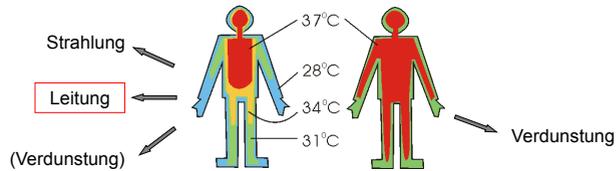
4

## Wärmebildung und -abgabe

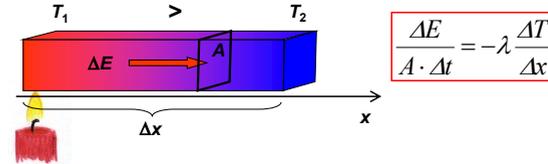
Aktivität	Wärmebildung (W)
In Ruhe	115
Langsames Spazieren	260
Radfahren (15 km/h)	420
Treppensteigen (2/s)	700
Laufen (15 km/h)	1150



Umgebungstemperatur  
20°C ↔ 35°C

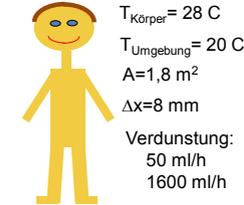


## IV. Wärmeleitung (Energietransport)



J. B. J. Fourier  
1768-1830  
Mathematiker  
Physiker

Stoff	$\lambda$ (W/(m·K))
Silber	420
Glas	1
Wasser	0,6
Muskel	0,4
Fett	0,2
Luft	0,025



5

6

## 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>	$x_{\text{ext}}$	$J = \frac{\Delta x_{\text{ext}}}{A \cdot \Delta t}$	$y_{\text{int}}$	$X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$ $J = LX$
	<b>extensive Gr.</b>	<b>Stromdichte</b>	<b>intensive Gr.</b>	<b>thermo-dynamische Kraft</b> <b>onsagersche Beziehung</b>

\* Im allgemeinen Fall  $\mu$

7

<b>Extensive Größe:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ additiv</li> <li>○ Im Gleichgewicht proportional zur Ausbreitung des Systems</li> <li>○ In Transportprozessen: die transportierte Größe</li> </ul>
<b>Intensive Größe:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ nicht-additiv</li> <li>○ Im Gleichgewicht überall gleich in dem System</li> <li>○ In Transportprozessen: die sich ausgleichende Größe</li> </ul>

**Gleichgewicht:** es gibt keine Transportprozesse.  
**0. Hauptsatz der Thermodynamik:** Gleichgewicht = homogene Verteilung der intensiven Größen

inhomogene Verteilung der intensiven Größen  $\Rightarrow$  **Transportprozesse**

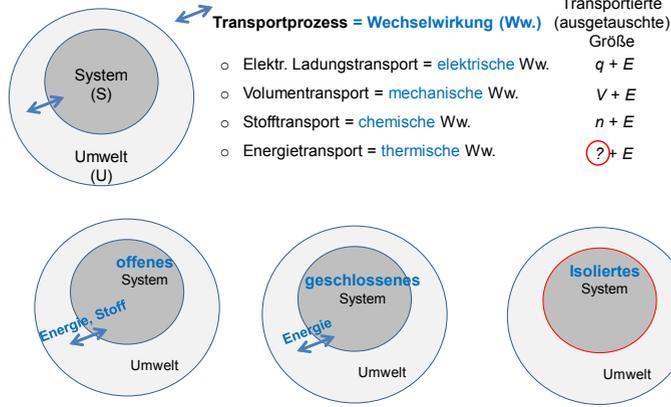
**Stärke und Richtung des Transportprozesses:**  
 $J = LX$  **Onsagersche Beziehung**  
→ Richtung: homogene Verteilung

**2. Hauptsatz der Thermodynamik**    **Irreversibilität**

8

# VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

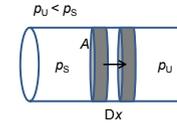
## 1. Nomenklatur



9

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

- Volumentransport = **mechanische** Ww.



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

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

An dem System geleistete Arbeit!

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!

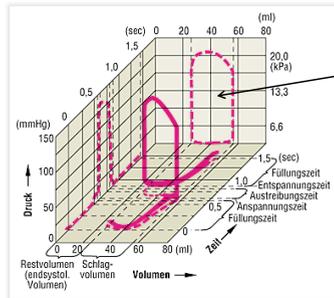
$$p_S \neq p_U$$

aber **quasistationäre Prozessführung** („reversible Prozesse“)!

(in kleinen Schritten immer nah dem Gleichgewicht)

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

10



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

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

11

- Elektr. Ladungstransport = **elektrische** Ww.  $W_{\text{elektr}} = \varphi \Delta q$

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

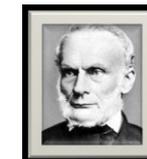
- Stofftransport = **chemische** Ww.  $W_{\text{chem}} = \mu \Delta v$



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

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

- Energietransport = **thermische** Ww.  $Q = W_{\text{therm}} = T \Delta S = T \Delta S$



Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) Physiker

Entropie

(entropiein (gr) = umkehren)

12

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

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

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

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

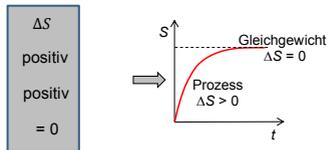
**4. Entropie (S)** – phenomenologische Definition:

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

wenn  $T \neq$  konstant:

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

13



⇒ 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.

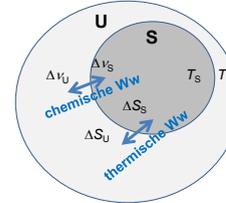
**Entropie:** Sie ist keine Erhaltungsgröße, sie wird in Ausgleichsprozessen produziert.

⇒ „Wärmemethode (Entropiemethode)“ des Universums

15

**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)



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

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

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

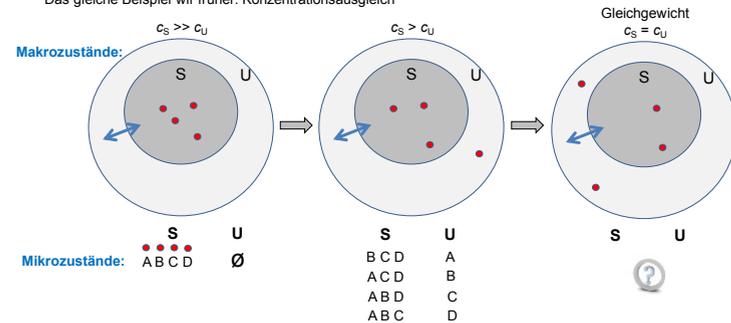
Alle Möglichkeiten:

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

14

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

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



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

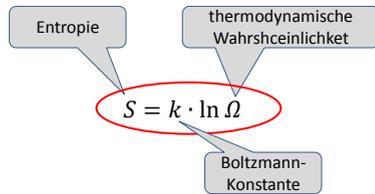
$$\Omega = \begin{matrix} 1 & 4 & 6 \end{matrix}$$

In dieser Richtung nehmen zu: ✓  $\Omega$

✓ Unordnung

✓ Entropie

16



Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung.



Ludwig Eduard Boltzmann  
(1844-1906)  
Physiker

17

## 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

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

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

Im Spezialfall:

- $T = \text{konstant}$
- $V = \text{konstant}$
- 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

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

18