

Transportprozesse

Osmose, Wärmelitung,
Verallgemeinerung
Energetische Beziehungen



1

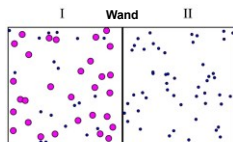
Transportprozesse



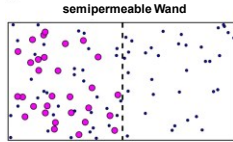
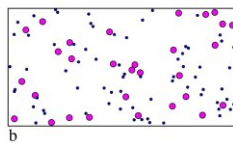
2

Diffusion (Fortsetzung)

Osmose



a ohne Wand



c

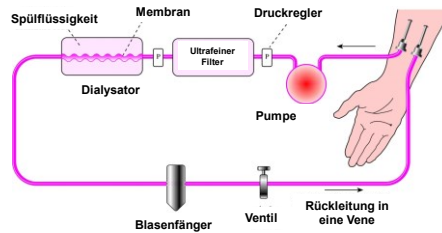


Van't Hoff-Gesetz:

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



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



3

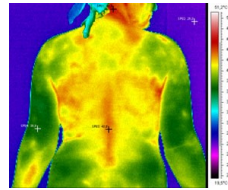
Analogie

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

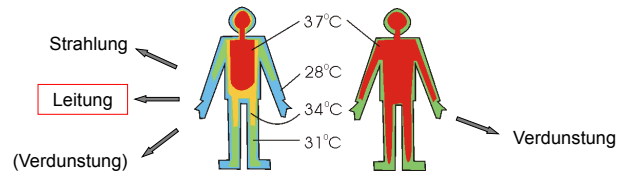
4

Wärmebildung und -abgabe

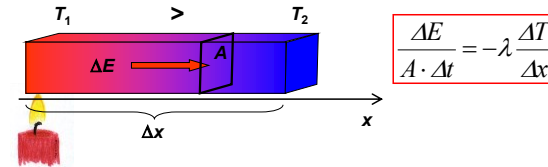
Aktivität	Wärme- bildung (W)
In Ruhe	115
Langsames Spazieren	260
Radfahren (15 km/h)	420
Treppen- steigen (2/s)	700
Laufen (15 km/h)	1150



Umgebungstemperatur
20°C ↔ 35°C

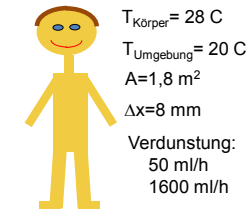


IV. Wärmeleitung (Energietransport)



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

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



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

Gleichgewicht: es gibt keine Transportprozesse.

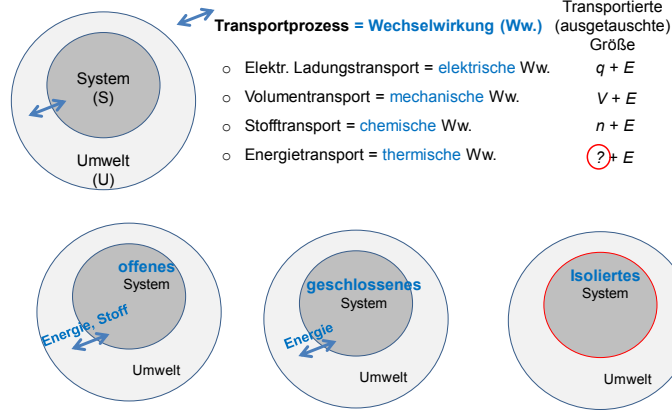
0. Hauptsatz der Thermodynamik: Gleichgewicht = homogene Verteilung der intensiven Größen

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

Stärke und Richtung des Transportprozesses:	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> $J = LX$ </div> Onsagersche Beziehung Richtung: homogene Verteilung
2. Hauptsatz der Thermodynamik	Irreversibilität

VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

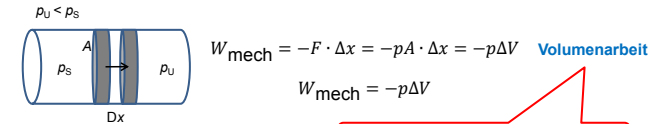
1. Nomenklatur



9

2. Energietausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen

- Volumentransport = **mechanische** Ww.



Bemerkung:

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

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

kein „Energieaustausch“

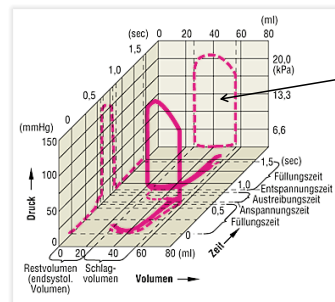
An dem System geleistete Arbeit!

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

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

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

11

- Elektr. Ladungstransport

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

- allgemein

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

- Stofftransport

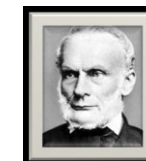
$$= \text{chemische Ww.} \quad W_{\text{chem}} = \mu \Delta n$$



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

(entropien (gr) = umkehren)

12

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

3. Erster (1.) Hauptsatz der Thermodynamik

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

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

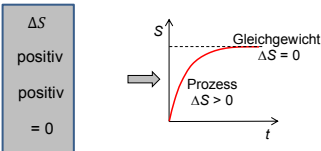
4. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

$$Q = W_{\text{therm}} = T\Delta S \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{bei reversibler Prozessf\u00fchrung: } Q_{\text{rev, System}} = Q_{\text{rev, Umwelt}})$$

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

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

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.

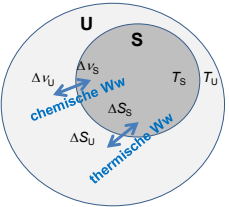
Entropie: Sie ist keine Erhaltungsgr\u00f6\u00dfe, sie wird in Ausgleichsprozessen produziert.

⇒ „W\u00e4rmetod (Entropietod)“ 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)



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

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

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

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

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

Voraussetzungen:

- thermisches Gleichgewicht: $T_S = T_U = T$
- stabile Wand \Rightarrow keine mechanische Ww
- elektrische Ww wird vernachl\u00e4ssigt

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

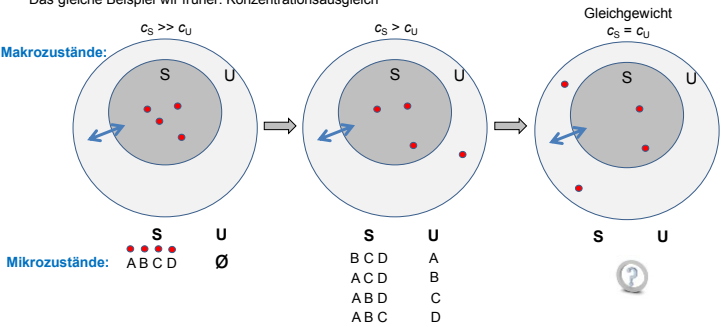
Alle M\u00f6glichkeiten:

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

14

6. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie fr\u00fcher: Konzentrationsausgleich



Thermodynamische Wahrscheinlichkeit (Ω): Anzahl der zu einem Makrozustand geh\u00f6renden Mikrozust\u00e4nde

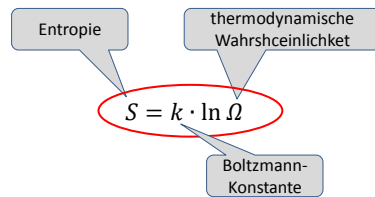
$$\Omega = \frac{1}{4} \rightarrow 6$$

In dieser Richtung nehmen zu: ✓ Ω

✓ 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