

# Biophysik für Pharmazeuten

2018 04. 21.

## Transportprozesse

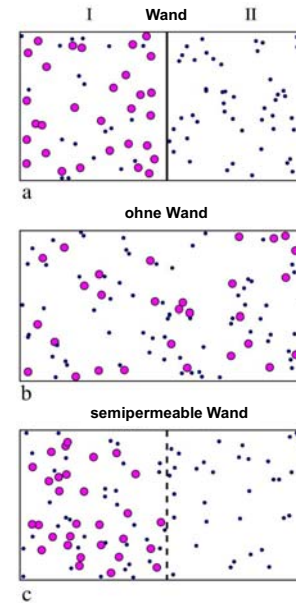
Osmose, Wärmelitung,  
Verallgemeinerung  
Energetische Beziehungen



1

## Diffusion (Fortsetzung)

### ■ Osmose

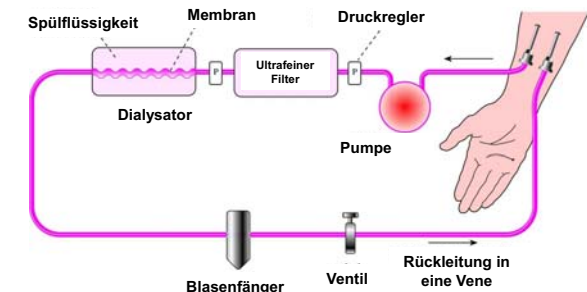


Van't Hoff-Gesetz:

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



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



7

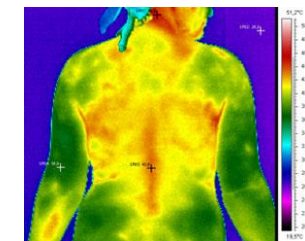
## Analogie

	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>	$v$	$J_v = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	$c$	$J_v = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$

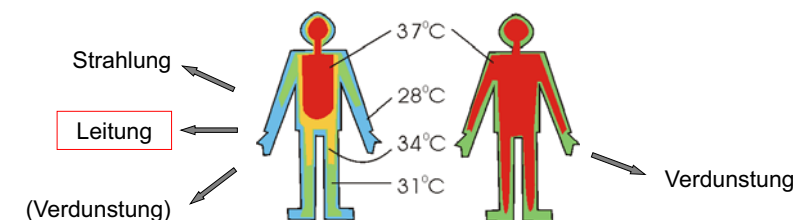
8

## Wärmebildung und -abgabe

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

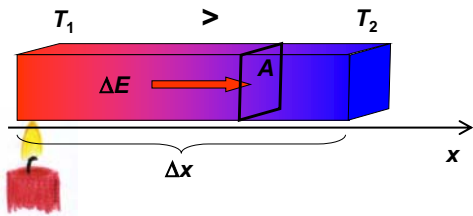


Umgebungstemperatur  
20°C → 35°C



9

## IV. Wärmeleitung (Energietransport)



$$\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

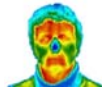


J. B. J. Fourier  
1768-1830  
Mathematiker  
Physiker

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



$T_{\text{Körper}} = 28 \text{ C}$   
 $T_{\text{Umgebung}} = 20 \text{ C}$   
 $A = 1,8 \text{ m}^2$   
 $\Delta x = 8 \text{ mm}$   
 Verdunstung:  
 50 ml/h  
 1600 ml/h



10

## 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>Strom-dichte</b>	<b>intensive Gr.</b>	<b>thermo-dynamische Kraft</b> <b>onsagersche Beziehung</b>

\* Im allgemeinen Fall  $\mu$

11

### 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 = 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

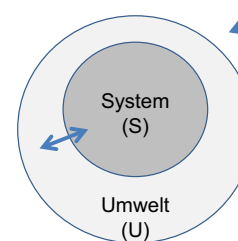
**2. Hauptsatz der Thermodynamik**

**Irreversibilität**

12

## VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

### 1. Nomenklatur

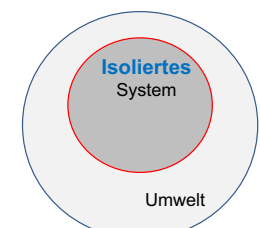
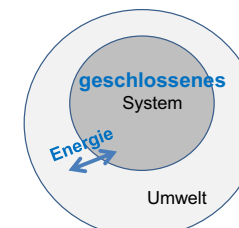
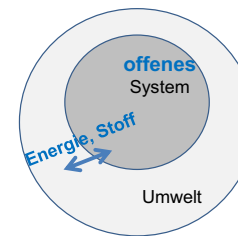


**Transportprozess = Wechselwirkung (Ww.)**

Transportierte (ausgetauschte) Größe

- Elektr. Ladungstransport = **elektrische** Ww.
- Volumentransport = **mechanische** Ww.
- Stofftransport = **chemische** Ww.
- Energietransport = **thermische** Ww.

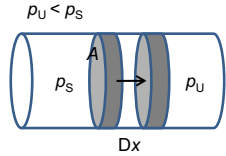
$q + E$   
 $V + E$   
 $n + E$   
 $(?) + E$



13

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

- Volumentransport = mechanische Ww.



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

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

An dem System geleistete Arbeit!

Bemerkung:

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

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

kein „Energieaustausch“

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

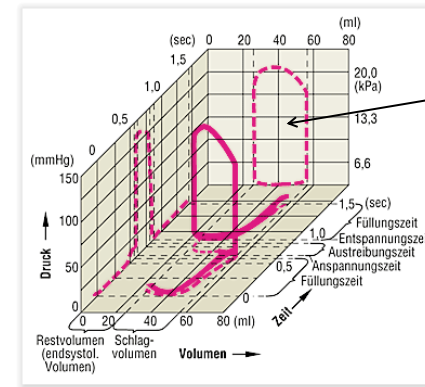
Gleichgewicht, kein Prozess!

$$p_S \neq p_U$$

aber quasistationäre Prozessführung  
 („reversible Prozesse“)!  
 (in kleinen Schritten immer nah dem Gleichgewicht)

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

14



Volumenarbeit des Herzens  
(des linken Ventrikels):

$$W_{\text{mech}} \approx 20000 \cdot 0,00003 = 0,6 \text{ J}$$

Volumenarbeit bei isothermischer Ausdehnung eines Gases  
(wenn  $p \neq \text{konstant}$ ):

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

15

- Elektr. Ladungstransport

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

- allgemein

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

- Stofftransport

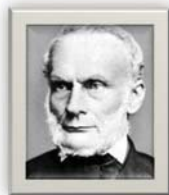
$$= \text{chemische Ww.} \quad W_{\text{chem}} = \mu \Delta \nu \quad (\text{nur wenn } \mu \text{ konstant})$$



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)

16

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

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

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

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

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

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

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

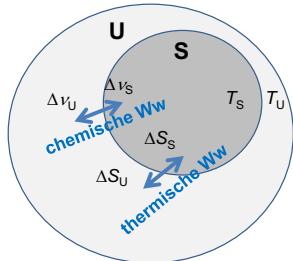
$$\Delta S = c m \ln \frac{T_2}{T_1}$$

17

## 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)



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

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

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

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

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

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

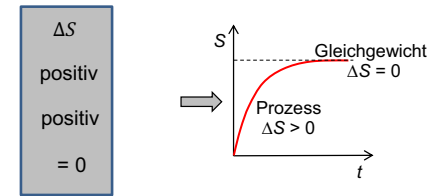
Voraussetzungen:

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

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

18



$\Rightarrow$  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.

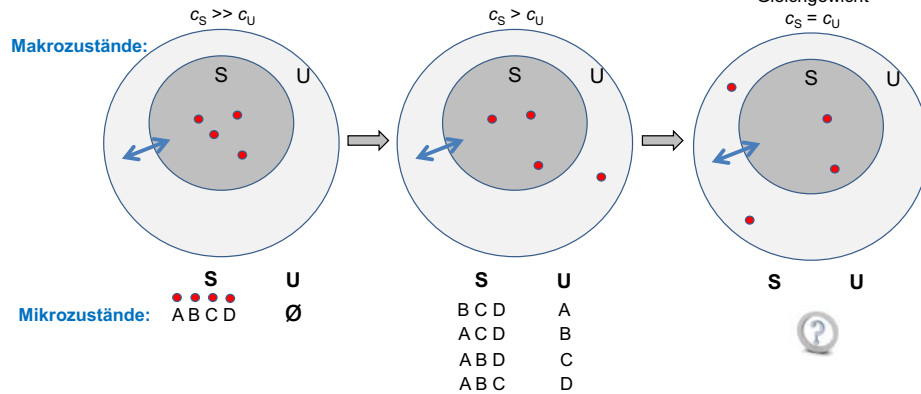
**Entropie:** Sie ist keine Erhaltungsgröße, sie wird in Ausgleichsprozessen produziert.

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

19

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

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



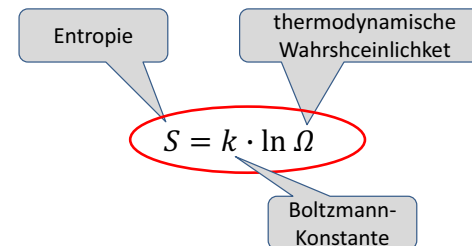
**Thermodynamische Wahrscheinlichkeit ( $\Omega$ ):** Anzahl der zu einem Makrozustand gehörenden Mikrozustände

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

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

- $\checkmark$  Unordnung
- $\checkmark$  Entropie

20



Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung.



Ludwig Eduard Boltzmann  
(1844-1906)  
Physiker

21

## 7. 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

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

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

Im Spezialfall:

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

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