

Biophysik für Pharmazeuten

2018 04. 21.

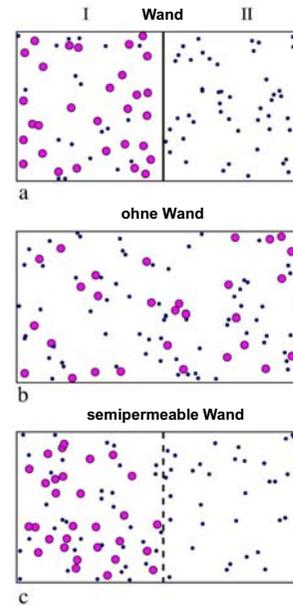
Transportprozesse

Osmose, Wärmelitung,
Verallgemeinerung
Energetische Beziehungen



Diffusion (Fortsetzung)

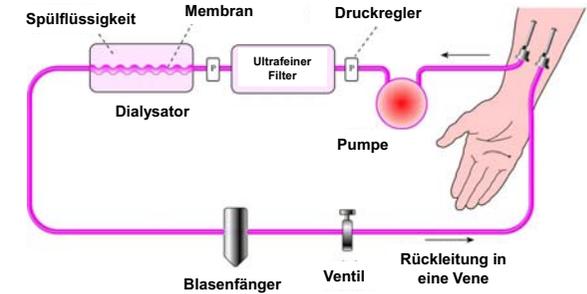
▪ Osmose



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

Van't Hoff-Gesetz:

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

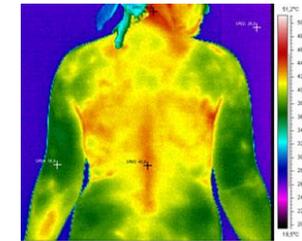


Analogie

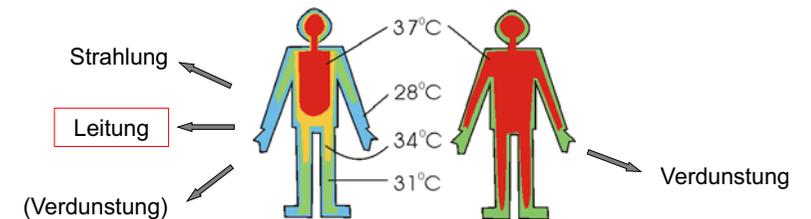
	Was strömt?	Stärke?	Was treibt die Strömung?	Zusammenhang?
Ladungs-transport	q	$J_q = \frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	φ	$J_q = -\sigma \frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$
Volumen-transport	V	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$J_V = -\frac{R^2 \Delta p}{8\eta \Delta l}$
Stoff-transport	v	$J_v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

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



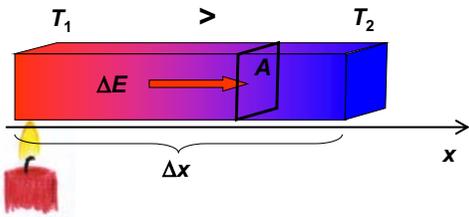
Umgebungstemperatur
20°C ← → 35°C



IV. Wärmeleitung (Energietransport)



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



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

Stoff	λ (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



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}	$X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$ thermo-dynamische Kraft
	extensive Gr.	Strom-dichte	intensive Gr.	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 = homogene Verteilung der intensiven Größen

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

Stärke und Richtung des Transportprozesses:

$$J = LX \quad \text{Onsagersche Beziehung}$$

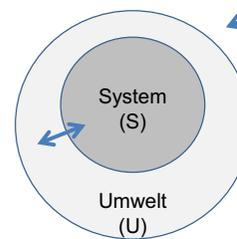
\longrightarrow Richtung: homogene Verteilung

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Irreversibilität

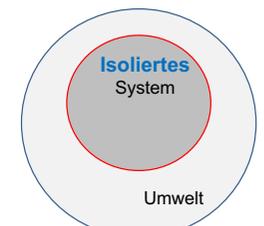
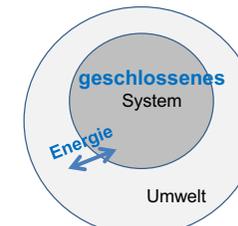
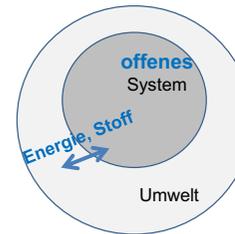
VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

1. Nomenklatur



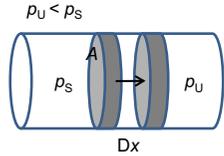
Transportprozess = Wechselwirkung (Ww.) (ausgetauschte) Größe

- o Elektr. Ladungstransport = **elektrische Ww.** $q + E$
- o Volumentransport = **mechanische Ww.** $V + E$
- o Stofftransport = **chemische Ww.** $n + E$
- o Energietransport = **thermische Ww.** $? + E$



2. Energietausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen

- Volumentransport = mechanische Ww.



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

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

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“

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

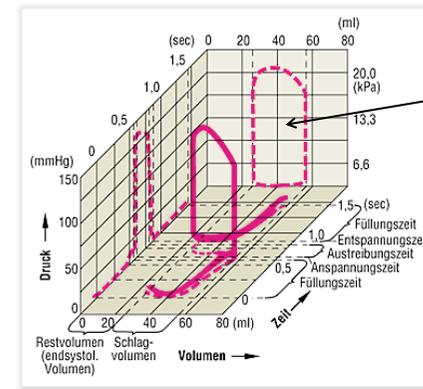
Gleichgewicht, kein Prozess!

$$p_S \neq p_U$$

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

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

14

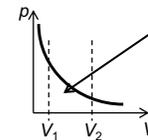


Volumenarbeit des Herzens (des linken Ventrikels):

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

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

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

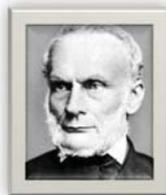


wenn $\mu \neq \text{konstant}$:

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

- Energietransport = thermische Ww.

$$Q = W_{\text{therm}} = T \Delta s = T \Delta S$$



Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) Physiker

Entropie

(entropiein (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:

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

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

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

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

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

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

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