

Transportprozesse

IV. Wärmeleitung (Energietransport)

0. Mechanismus

1. Grundbegriffe Energiestromstärke, -dichte

2. Transportgesetz = Fourier-Gesetz

3. Anwendungen

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

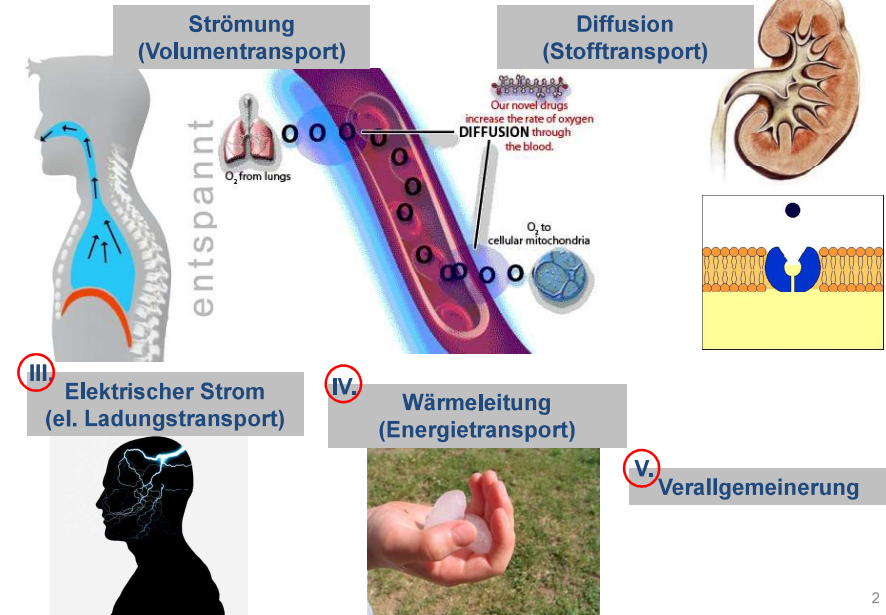
5. Entropie (S) – phenomenologische Definition

6. Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik

7. Entropie (S) – statistische Definition

1

Transportprozesse

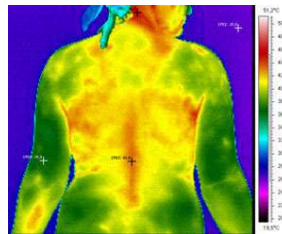


2

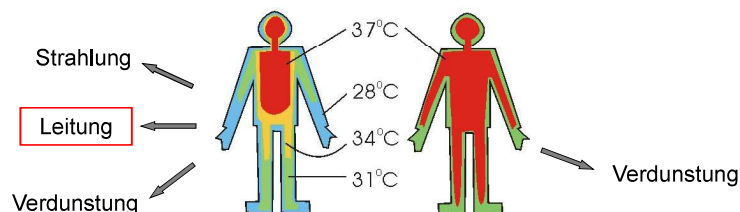
Wärmebildung und -abgabe

Zur Erinnerung

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



3

IV. Wärmeleitung (Energietransport)

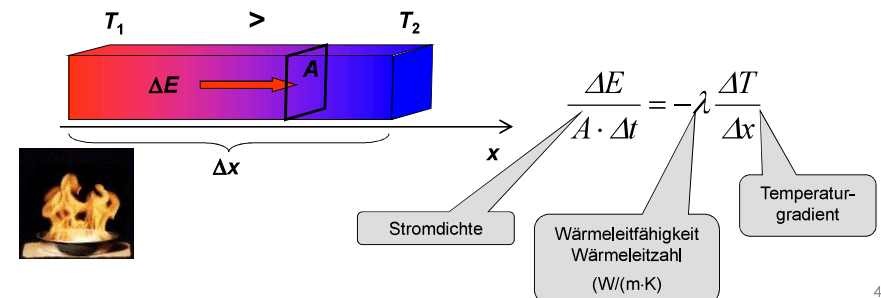
0. Mechanismus: Stöße zw. Atomen und Molekülen + freie Elektronen = **Konduktion**

1. Grundbegriffe

■ Energiestromstärke (I): $I = \frac{\Delta E}{\Delta t}$ $\left(\frac{J}{s} = \frac{W}{s} \right)$
(Wärmestromstärke)

■ Energiestromdichte (J): $J = \frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$ $\left(\frac{J}{m^2 \cdot s} = \frac{W}{m^2} \right)$
(Wärmestromdichte)

2. Transportgesetz = Fourier-Gesetz



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

4

- Wärmeleitfähigkeit: ➤ stoffspezifisch

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

- Wärmeleitung $P = -\lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x}$
 $T_{\text{Körper}} = 28^\circ\text{C}$
 $T_{\text{Umgebung}} = 20^\circ\text{C} \Rightarrow P \approx 40 \text{ W}$
 - Luft ↔ Wasser als Umgebung
 - Strömungen! (z. B. Wind)

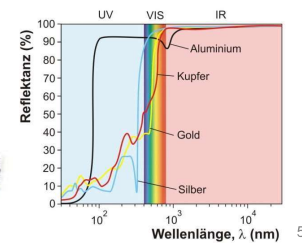


3. Anwendungen (Zusammenfassung der Wärmeabgabemechanismen)

- Temperaturstrahlung $\Delta P = \sigma \cdot (T_{\text{Körper}}^4 - T_{\text{Umgebung}}^4) \cdot A$

$$T_{\text{Körper}} = 28^\circ\text{C} \quad T_{\text{Umgebung}} = 20^\circ\text{C} \Rightarrow \Delta P = 83 \text{ W}$$

$$T_{\text{Umgebung}} = 0^\circ\text{C} \Rightarrow \Delta P = 290 \text{ W !}$$



5

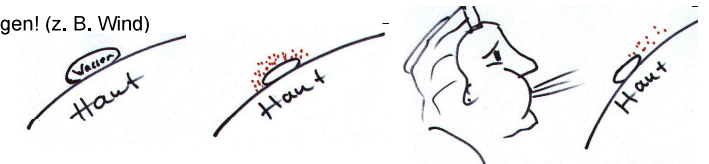
- Verdunstung

- hohe spez. Verdampfungswärme von Wasser: $\approx 2400 \text{ kJ/kg}$ (bei 30°C) !!

- Wasserverlust:
 - ständig $\approx 50 \text{ ml/h} \Rightarrow \approx 35 \text{ W}$
 - bei Extrembedingungen $\approx 1600 \text{ ml/h} \Rightarrow \approx 1000 \text{ W !!}$



- Strömungen! (z. B. Wind)



6

V. Verallgemeinerung der Transportgesetze

	Was strömt?	Stärke?	Was treibt die Strömung?	Zusammenhang?
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	ν	$J_\nu = \frac{\Delta \nu}{A \cdot \Delta t}$	c^*	$J_\nu = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$
Ladungs-transport	q	$J_q = \frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	φ	$J_q = -\sigma \frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$
Energie-transport	E	$J_E = \frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$	T	$J_E = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$
allgemein	x_{ext} extensive Gr.	$J = \frac{\Delta x_{\text{ext}}}{A \cdot \Delta t}$ Strom-dichte	y_{int} intensive Gr.	$X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$ thermo-dynamische Kraft $J = LX$ onsagersche Beziehung

* Im allgemeinen Fall μ

- 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:

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

➔ Richtung: homogene Verteilung

2. Hauptsatz der Thermodynamik

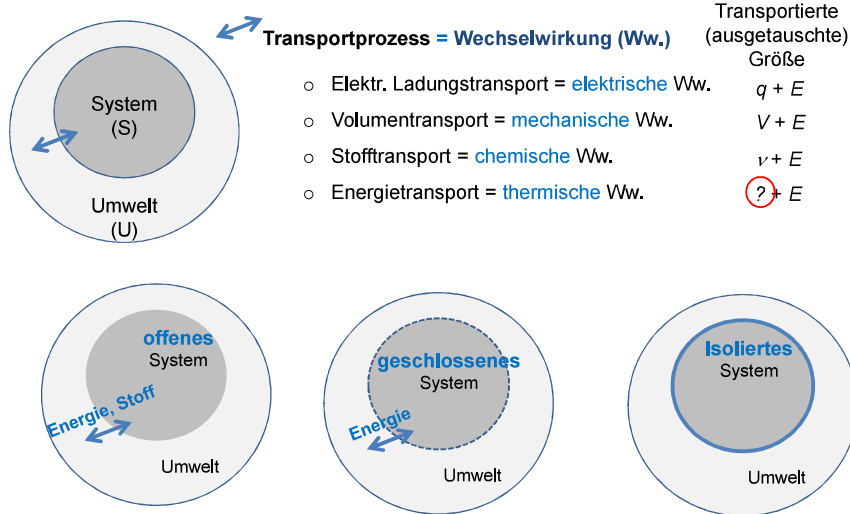
Irreversibilität

7

8

VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

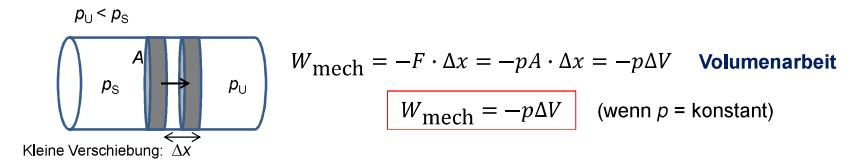
1. Nomenklatur



9

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!

$|p_S \Delta V| = |p_U \Delta V|$
 nur, wenn $p_S = p_U$

Es wäre ein „Energieaustausch“, da gibt es aber keinen Prozess! System und Umgebung sind im Gleichgewicht.

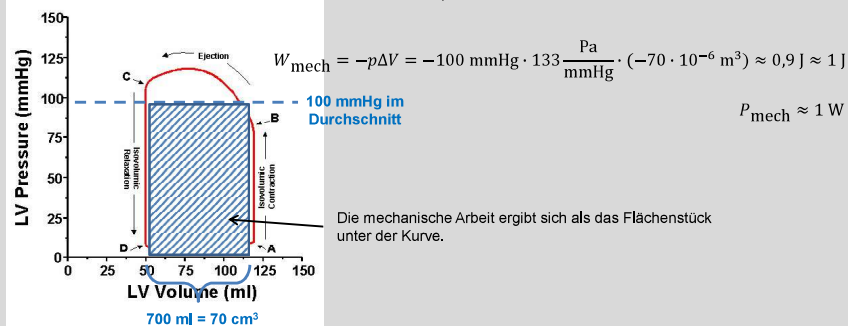
Kompromiss — ein Prozess, der im „quasi“ Gleichgewicht läuft:

$p_S \approx p_U$ **quasistationäre Prozessführung („reversibler Prozess“)!**
 $|W_{\text{mech, S}}| \approx |W_{\text{mech, U}}|$ (in kleinen Schritten immer nah dem Gleichgewicht)

10

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 $p = 760 \text{ mmHg}$.

11

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

$W_{\text{mech}} = -p \Delta V$
 $W_{\text{elektr}} = \varphi \Delta q$ } Verallgemeinerung: $W = y_{\text{int}} \cdot \Delta x_{\text{ext}}$

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

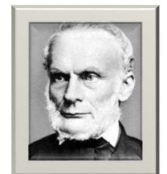
Das chemische Potenzial zeigt also um wieviel Joule die Energie des Systems zunimmt, wenn die Stoffmenge im System um 1 mol erhöht wird.

d) Energietransport = thermische Ww:

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

Entropie

(entropien (gr) = umkehren ☺)



Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) Physiker

12

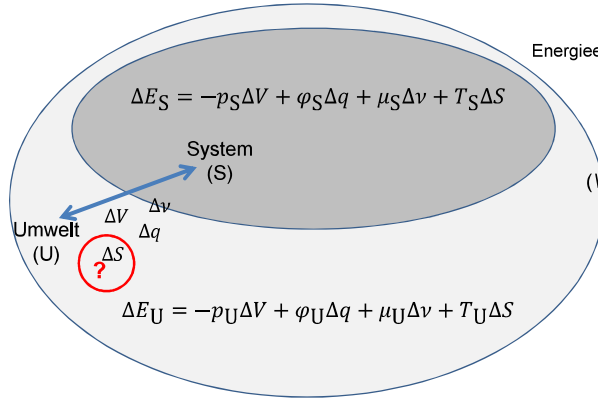
3. Innere Energie (E): Summe aller kinetischen und potenziellen Energien innerhalb des Systems

4. Erster (1.) Hauptsatz der Thermodynamik

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

$\Delta E = W + Q$

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



Energieerhaltung $\Rightarrow \Delta E_S + \Delta E_U = 0$

$\Delta E_S = -\Delta E_U$

$|\Delta E_S| = |\Delta E_U|$

(V, q und n werden auch erhalten)

aber!

$|p_S\Delta V| \neq |p_U\Delta V|$

$|\varphi_S\Delta q| \neq |\varphi_U\Delta q|$

$|\mu_S\Delta n| \neq |\mu_U\Delta n|$

$|T_S\Delta S| \neq |T_U\Delta S|$

13

5. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

bei reversibler Prozessführung:

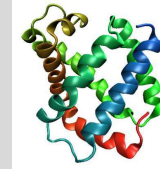
$|Q_{\text{rev, System}}| = |Q_{\text{rev, Umwelt}}|$

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

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

Ein Anwendungsbeispiel:

Myoglobin

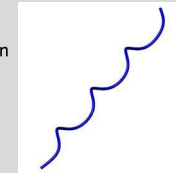


Wärmedenaturation

85°C = 358 K

840 kJ/mol

1 mol



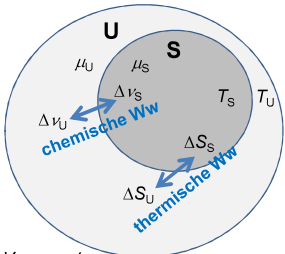
$\Delta S = \frac{840 \cdot 10^3 \cdot 1}{358} = 2350 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

14

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: $T_S = T_U = T$

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

$\Delta v_S = -\Delta v_U$

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

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

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

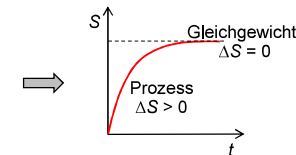
$= \frac{\Delta v_S}{T} \cdot (\mu_U - \mu_S)$

Alle Möglichkeiten:

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

15

ΔS
positiv
positiv
= 0



Alternativform des 2. Hauptsatzes und eine neue Eigenschaft der Entropie

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.

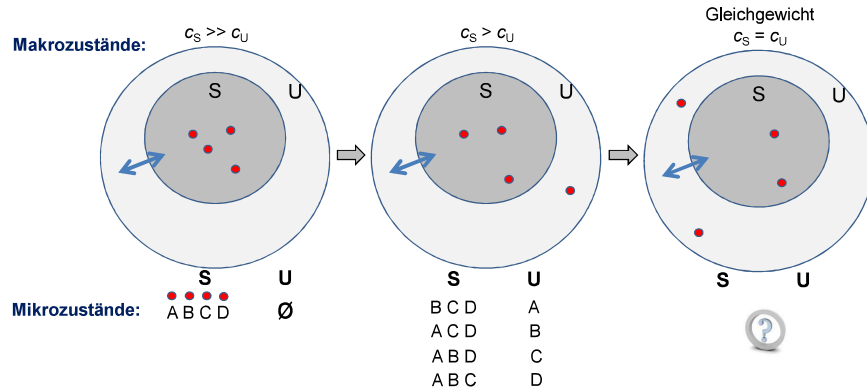
„Wärmeflod (Entropietod)“
des Universums



16

7. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



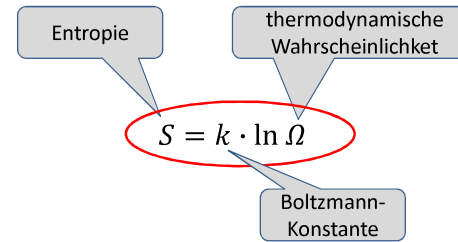
Thermodynamische Wahrscheinlichkeit (Ω): Anzahl der zu einem Makrozustand gehörenden Mikrozustände

$\Omega =$ 1 → 4 → 6

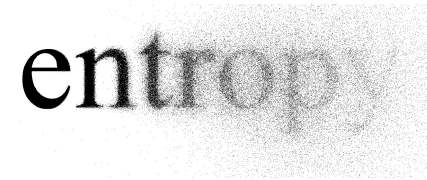
In dieser Richtung nehmen zu: ✓ Ω

- ✓ Entropie
- ✓ „Unordnung“
- ✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes

17



Die Entropie ist ein Maß für die „Unordnung“.



Ludwig Eduard
Boltzmann
(1844-1906)
Physiker