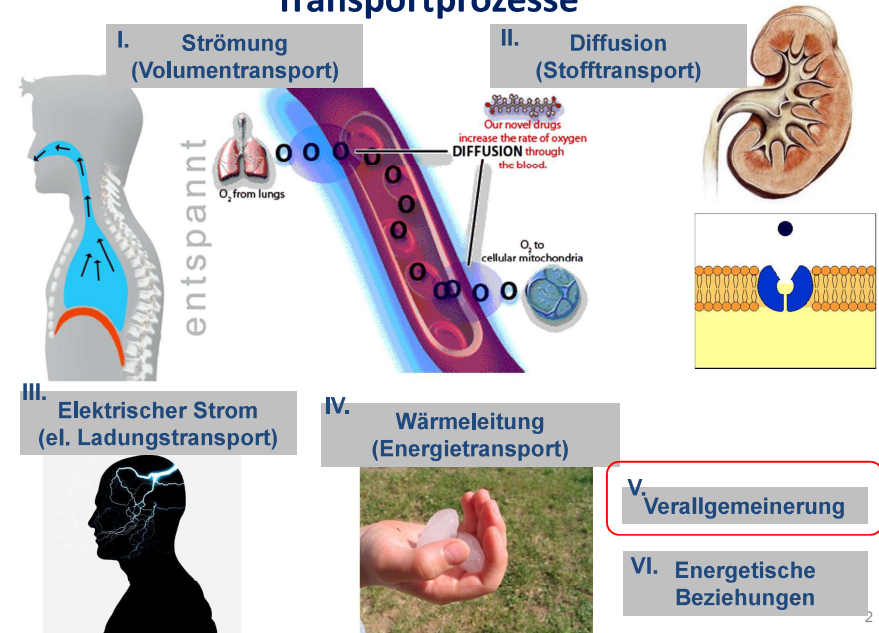


Transportprozesse



1

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	v	$J_v = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	c^*	$J_v = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$
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 onsagersche Beziehung

* Im allgemeinen Fall μ

3

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:

$J = LX$
Onsagersche Beziehung

Richtung: homogene Verteilung

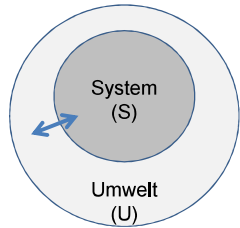
2. Hauptsatz der Thermodynamik

Irreversibilität

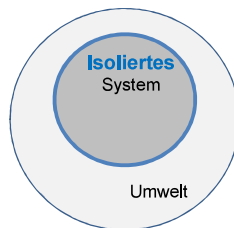
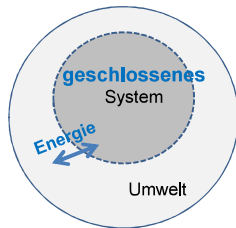
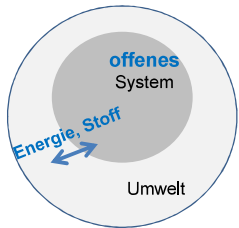
4

VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

1. Nomenklatur



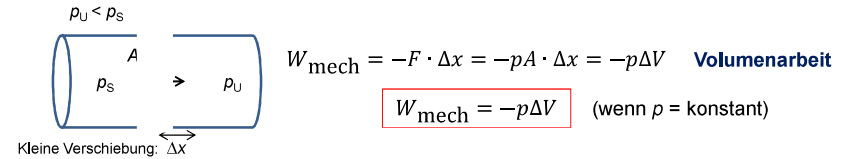
Transportprozess = Wechselwirkung (Ww.)	Transportierte (ausgetauschte) Größe
○ Elektr. Ladungstransport = elektrische Ww.	$q + E$
○ Volumentransport = mechanische Ww.	$V + E$
○ Stofftransport = chemische Ww.	$\nu + E$
○ Energietransport = thermische Ww.	$? + E$



5

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.

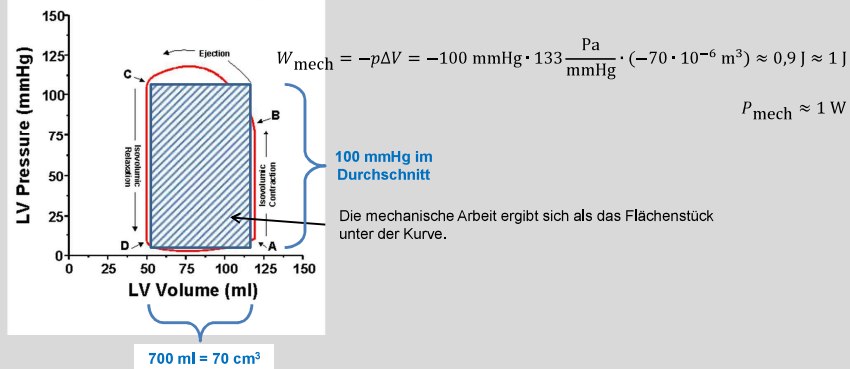
Kompromiss — ein Prozess, der im „quasi“ Gleichgewicht läuft:

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

6

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 $p = 760 \text{ mmHg}$.

7

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

$$\left. \begin{array}{l} W_{\text{mech}} = -p \Delta V \\ W_{\text{elektr}} = \varphi \Delta q \end{array} \right\} \text{Verallgemeinerung: } W = y_{\text{int}} \cdot \Delta x_{\text{ext}}$$

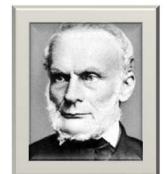
c) Stofftransport = chemische Ww: $W_{\text{chem}} = \mu \Delta \nu$ (wenn μ = konstant)

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:

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

Entropie (entropie (gr) = umkehren ☺)



Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888)
Physiker

8

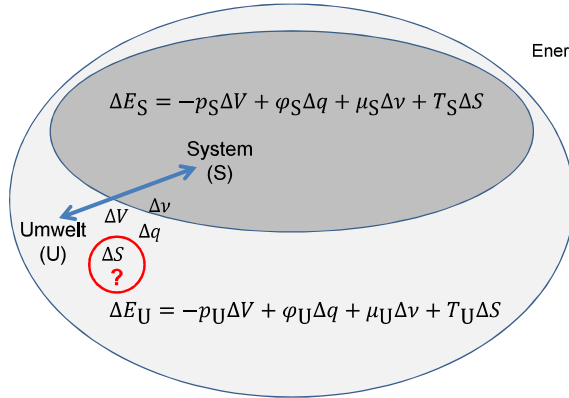
3. Innere Energie (E): Summe aller kinetischen und potenziellen Energien innerhalb des Systems

4. Erster (1.) Hauptsatz der Thermodynamik

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

$\Delta E = \underbrace{W}_{\text{}} + Q$

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



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

$\Delta E_S = -\Delta E_U$

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

(V, q und v werden auch erhalten)

aber!

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

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

$|\mu_S \Delta v| \neq |\mu_U \Delta v|$

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

9

5. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

bei reversibler Prozessführung:

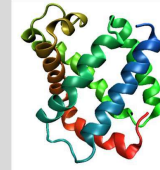
$|Q_{\text{rev, System}}| = |Q_{\text{rev, Umwelt}}|$

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

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

Ein Anwendungsbeispiel:

Myoglobin

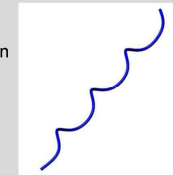


Wärmedenaturation

85°C = 358 K

840 kJ/mol

1 mol



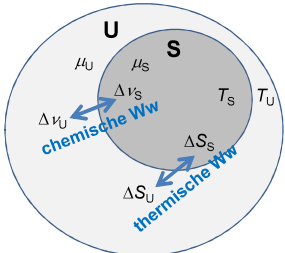
$\Delta S = \frac{840 \cdot 10^3 \cdot 1}{358} = 2350 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

10

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)



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

$\Delta v_S = -\Delta v_U$

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

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

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

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

Voraussetzungen:

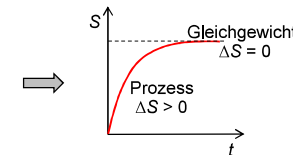
- stabile Wand \Rightarrow keine mechanische Ww
- elektrische Ww wird vernachlässigt
- thermisches Gleichgewicht: $T_S = T_U = T$

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

11

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.

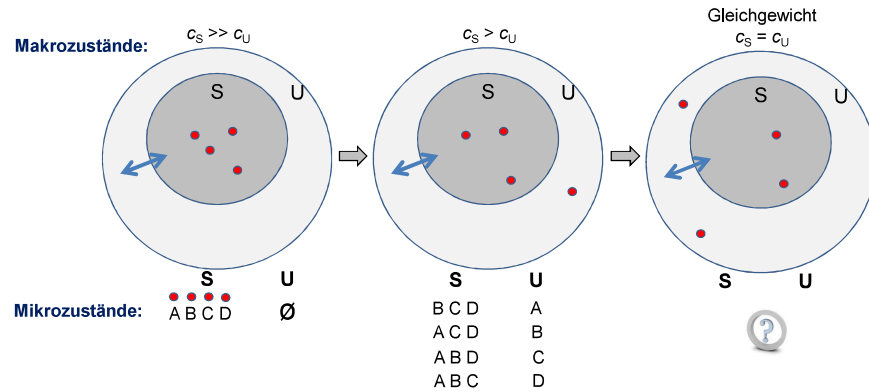
„Wärmetod (Entropietod)“
des Universums



12

7. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



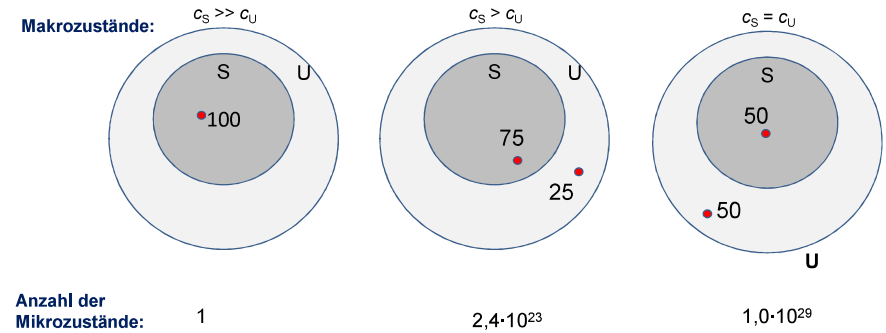
Thermodynamische Wahrscheinlichkeit (Ω): Anzahl der zu einem Makrozustand gehörenden Mikrozustände

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

In dieser Richtung nehmen zu: ✓ Ω

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

13



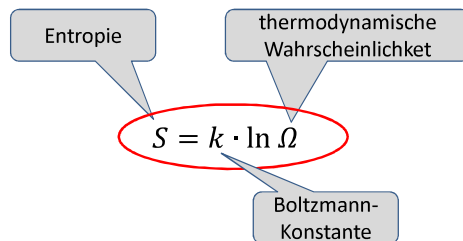
$$\Omega = \rightarrow$$

In dieser Richtung nehmen zu: ✓ Ω

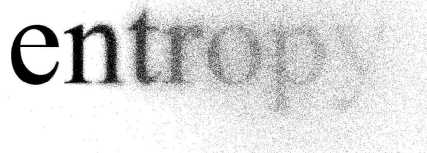
- ✓ Entropie
- ✓ „Unordnung“
- ✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes

(Anzahl der Mikrozustände in Falle von 500:500 Teilchen $\approx 2,7 \cdot 10^{299}$)

14



Die Entropie ist ein Maß für die „Unordnung“.



Ludwig Eduard Boltzmann
(1844-1906)
Physiker