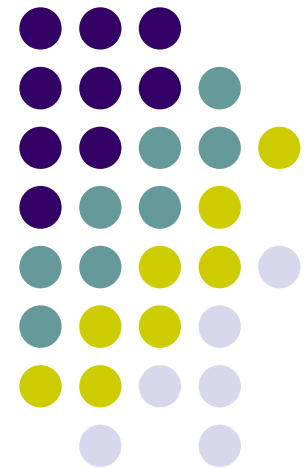


# Biophysik für Pharmazeuten II

27.04.2021

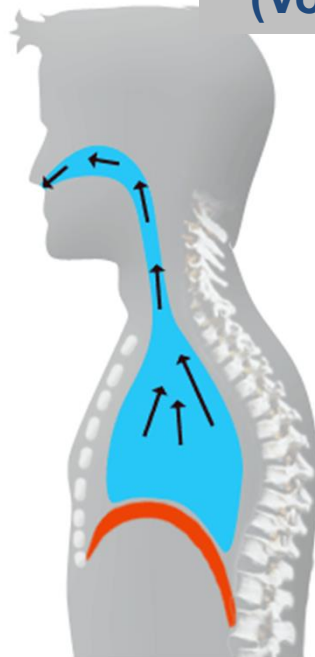
## Transportprozesse 4

Verallgemeinerung  
Energetische Beziehungen  
Thermodynamik



# Transportprozesse

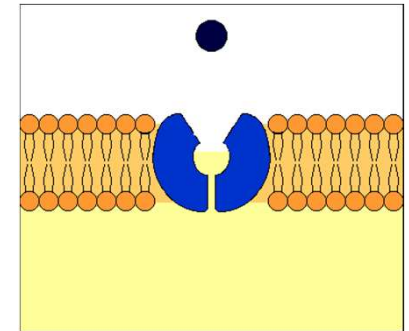
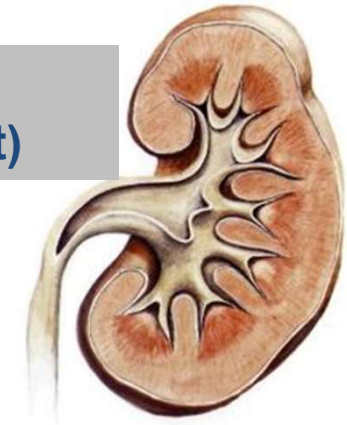
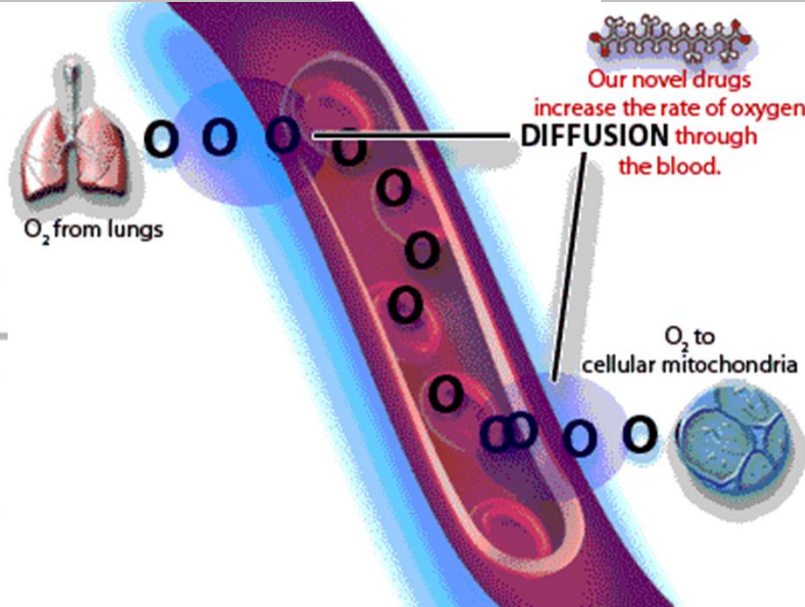
## II. Strömung (Volumentransport)



entspannt



## III. Diffusion (Stofftransport)



## I. Elektrischer Strom (el. Ladungstransport)



## IV. Wärmeleitung (Energietransport)



## V. Verallgemeinerung

## VI. Energetische Aspekte

## 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	$E$	$\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$	$T$ $-\frac{\Delta T}{\Delta x}$	$\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$
allgemein	$x_{\text{ext}}$	$J = \frac{\Delta x_{\text{ext}}}{A \cdot \Delta t}$	$y_{\text{int}}$ $X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$	$J = LX$
	extensive Gr.	Strom-dichte	intensive Gr. thermo-dynamische Kraft	onsagersche Beziehung

\* Im allgemeinen Fall  $\mu$

**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

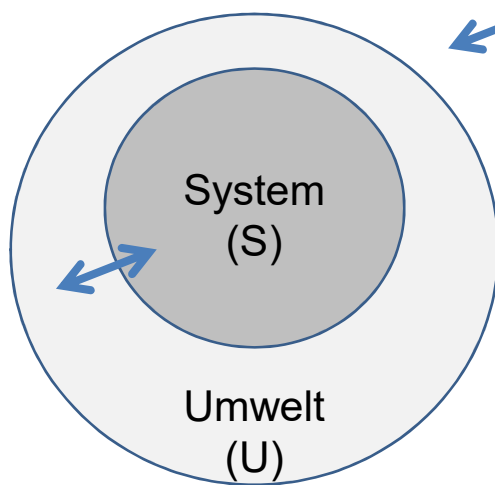
$\longrightarrow$  Richtung: homogene Verteilung

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Irreversibilität

# VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

## 1. Nomenklatur



Transportprozess = Wechselwirkung (Ww.)

Transportierte  
(ausgetauschte)  
Größe

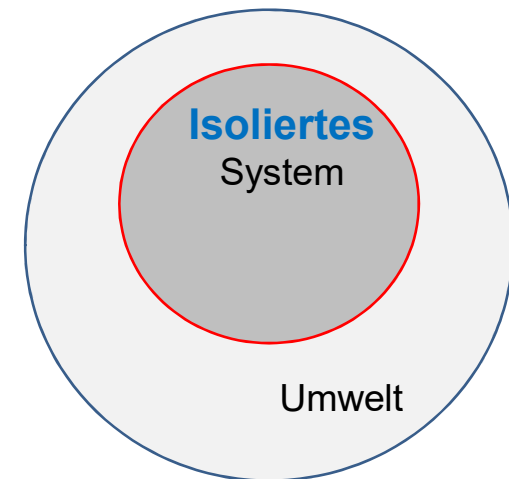
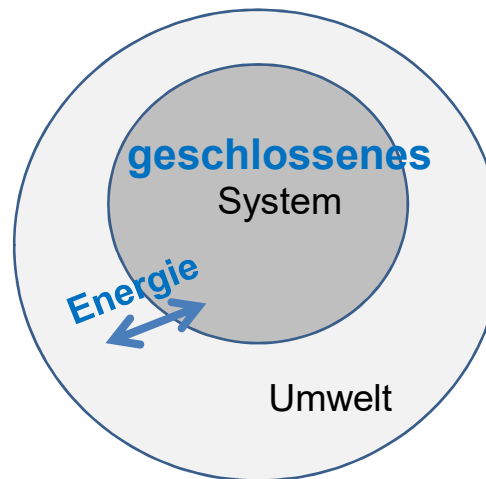
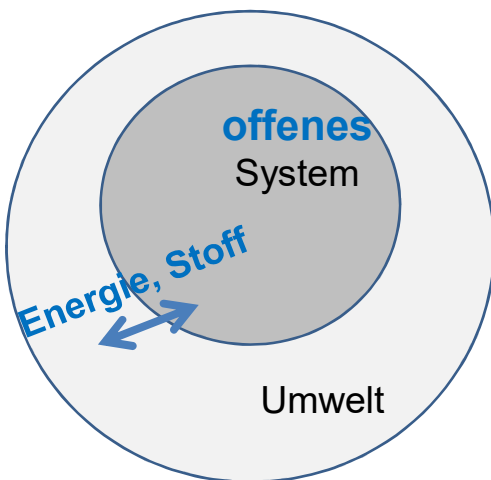
- Elektr. Ladungstransport = elektrische Ww.
- Volumentransport = mechanische Ww.
- Stofftransport = chemische Ww.
- Energietransport = thermische Ww.

$$q + E$$

$$V + E$$

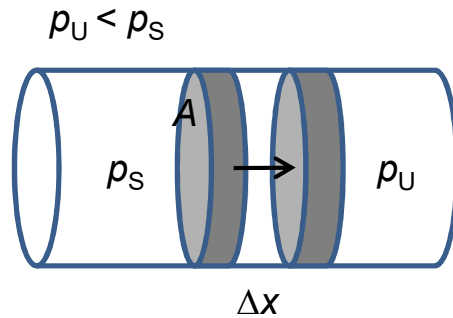
$$\nu + E$$

$$? + E$$



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

- Volumentransport = mechanische Ww.



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

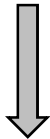
$$W_{\text{mech}} = -p\Delta V$$

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“

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



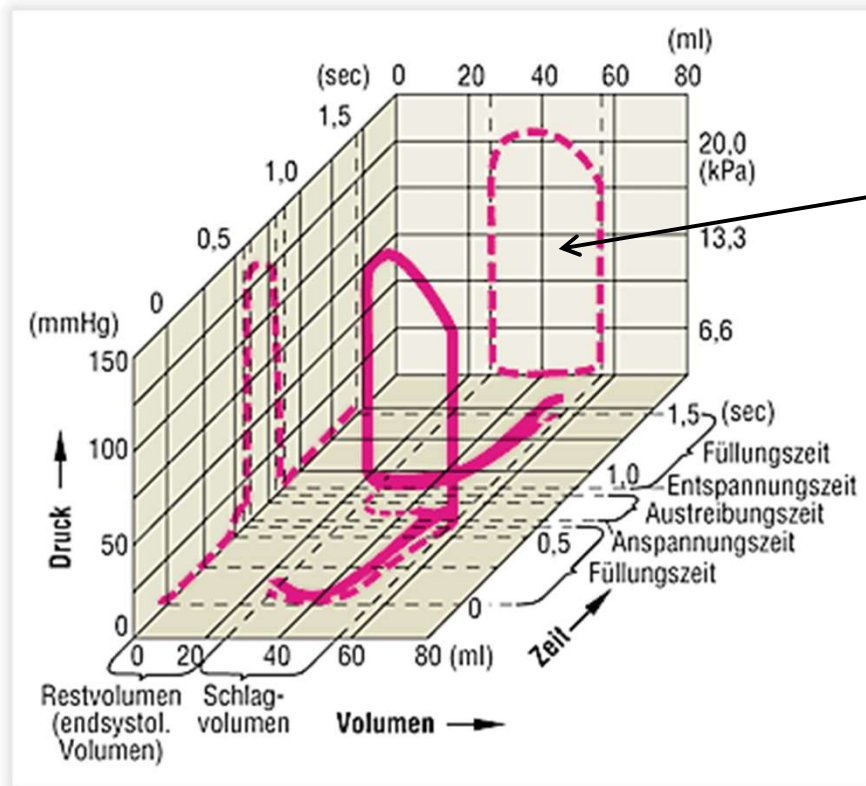
Gleichgewicht, kein Prozess!

$$p_S \neq p_U$$

aber quasistationäre Prozessführung  
(„reversible Prozesse“)!

(in kleinen Schritten immer nah dem Gleichgewicht)

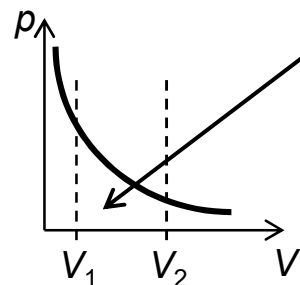
$$W_{\text{mech, S}} = W_{\text{mech, U}}$$



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



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

- Elektr. Ladungstransport

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

- allgemein

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

- Stofftransport

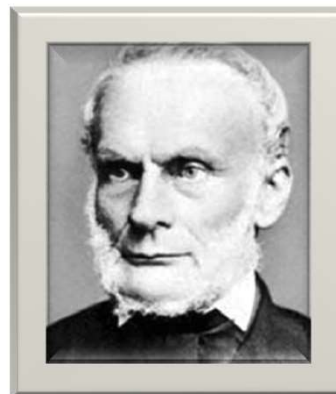
= chemische Ww.  $W_{\text{chem}} = \mu \Delta \nu$  (nur wenn  $\mu$  konstant)



wenn  $\mu \neq$  konstant:

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

- Energietransport = thermische Ww.  $Q = W_{\text{therm}} = T \Delta ? = T \Delta S$



Rudolf Julius  
Emmanuel Clausius  
(1822-1888)  
Physiker

Entropie

(entrepein (gr) = umkehren)



**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:

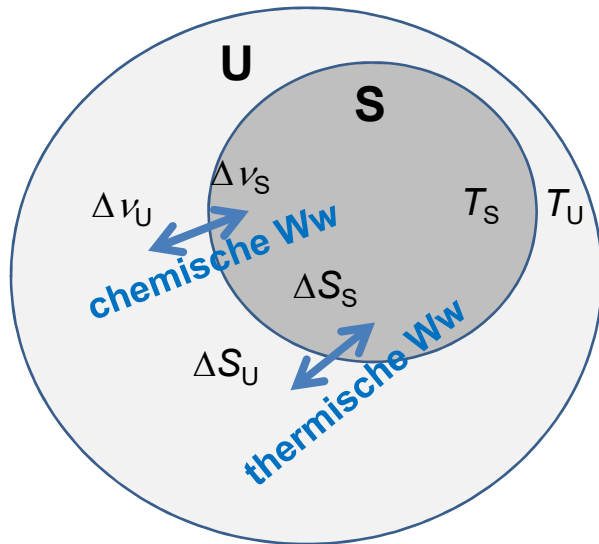
$$Q = W_{\text{therm}} = T\Delta S \quad \Longrightarrow \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad \left( \begin{array}{l} \text{bei reversibler Prozessführung:} \\ Q_{\text{rev, System}} = Q_{\text{rev, Umwelt}} \end{array} \right)$$

wenn  $T \neq$  konstant:

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

## 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)



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

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

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

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

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

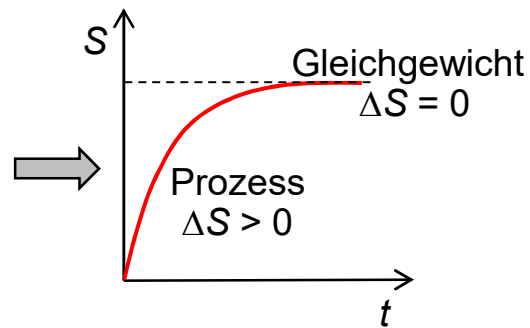
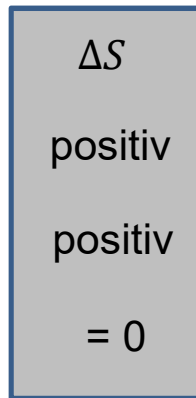
$$= \frac{\Delta v_S}{T} \cdot (\mu_U - \mu_S)$$

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



➡ Alternativform des 2. Hauptsatzes und eine neue Eigenschaft der Entropie

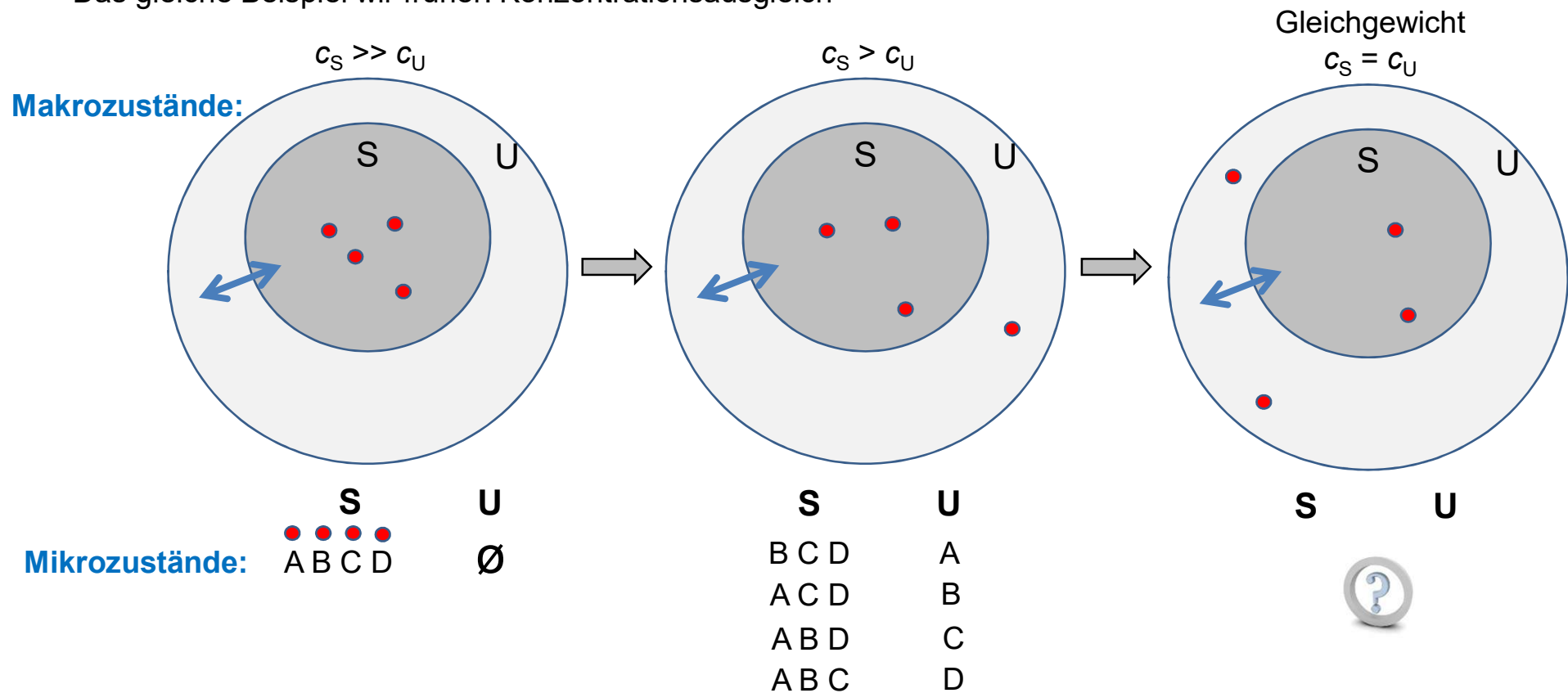
**Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik:** In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in der Richtung der Entropiezunahme.

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

➡ „Wärmetod (Entropietod)“ des Univerzums

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

## Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



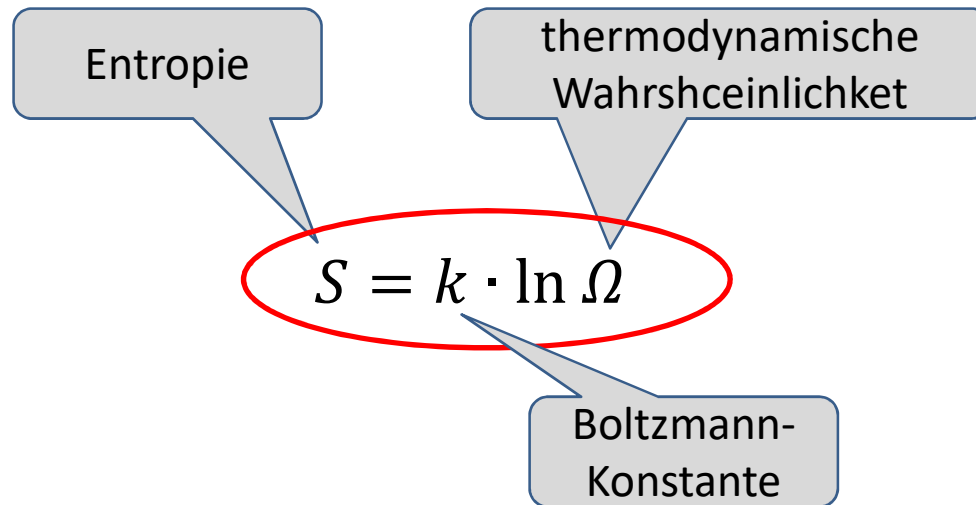
**Thermodynamische Wahrscheinlichkeit ( $\Omega$ ):** Anzahl der zu einem Makrozustand gehörenden Mikrozustände

$\Omega =$

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

✓ Unordnung

- ✓ Entropie



Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung.



Ludwig Eduard Boltzmann  
(1844-1906)  
Physiker

## 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

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

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

Im Spezialfall:

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

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