

Transportprozesse 3. Elektrischer Ladungstransport, Wärmetransport, Onsager-Gesetz. Thermodynamik



$$-\Delta\varphi = R \cdot I$$



$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = -\frac{\pi}{8} \frac{1}{\eta} r^4 \frac{\Delta p}{\Delta l}$$



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



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

$$J = LX$$



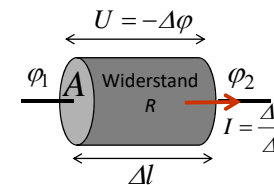
KAD 2021.04.28

Elektrischer Strom (Ladungstransport)

Grundbegriffe

- Elektrische Stromstärke (I): $I = \frac{\Delta q}{\Delta t}$ (A)
- Elektrische Stromdichte (J): $J = \frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$ $\left(\frac{A}{m^2}\right)$
- stationärer Strom: zeitlich konstant

Transportgesetz = Ohmsches Gesetz



$$U = R \cdot I$$

$$R = \rho \frac{\Delta l}{A} \quad \sigma = \frac{1}{\rho}$$

$$I = -\sigma \cdot A \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta l}$$

die neue Form des Ohmschen Gesetzes

Alternativform:

$$J = -\sigma \frac{\Delta\varphi}{\Delta l}$$

Stromdichte

Elektrische Leitfähigkeit

Potenzialgradient

2

Analogie

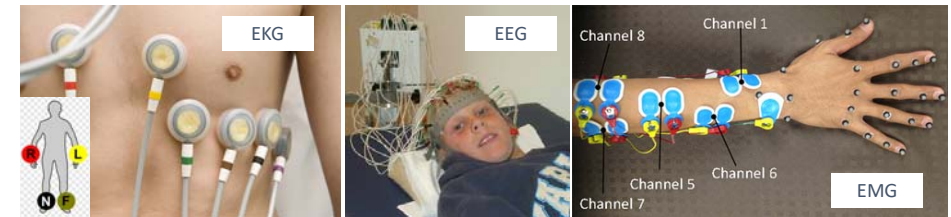
	Was „strömt“?	Stärke?	Was treibt die „Strömung“?	Zusammenhang
Volumen-transport	V	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	v	$J_v = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	c μ	$J_v = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$ $-\frac{\Delta \mu}{\Delta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

3

Anwendungen

Diagnostik

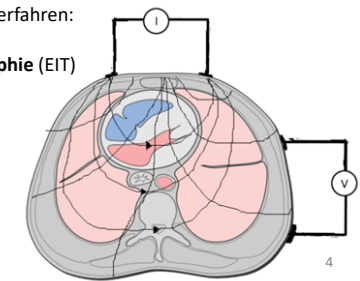
- Messung von Biopotenzialen (siehe EKG Praktikum und Vorlesung 13)



- Auf Widerstandsmessung (Impedanzmessung) basierende Techniken

Gewebe	σ (mS/m)	ρ (Ωm)
Blut	700	1,4
graue Hirnmasse	300	3,3
weiße Hirnmasse	150	6,7
Haut	100	10
Fett	40	25
Knochen	10	100

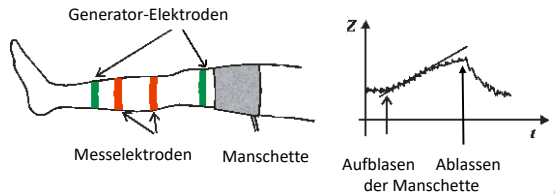
ein bildgebendes Verfahren:
elektrische
Impedanztomographie (EIT)



4

Impedanzplethysmographie (IPG)

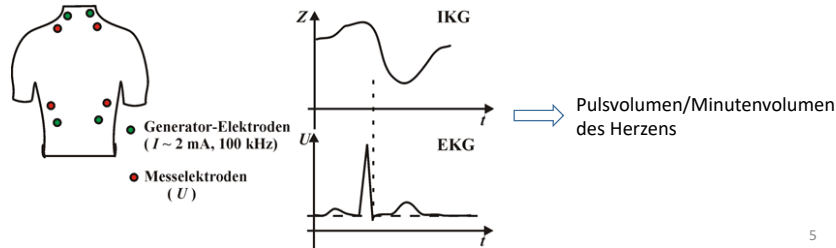
Untersuchung der Blutströmung in den Extremitäten



Da Blut im Vergleich zu anderen Gewebearten ein guter Leiter ist, führen Änderungen des Blutvolumens zu messbaren Impedanzänderungen \Rightarrow Volumen-Stromstärke

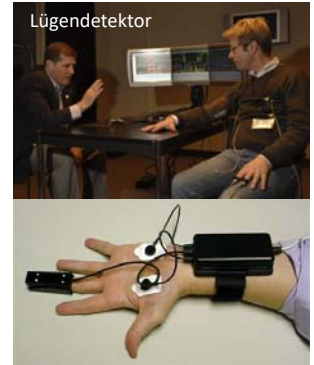
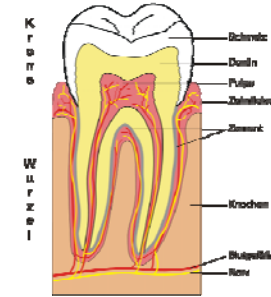
Impedanzkardiographie (IKG)

Untersuchung der Herzfunktion

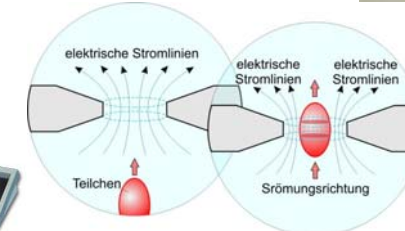


5

Apex-Locator



Coulter-Zähler



Therapie: siehe Vorlesung 7. Impulsgeneratoren, Wärmetherapie

6

Wärmeleitung (Energietransport)

Mechanismus:

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

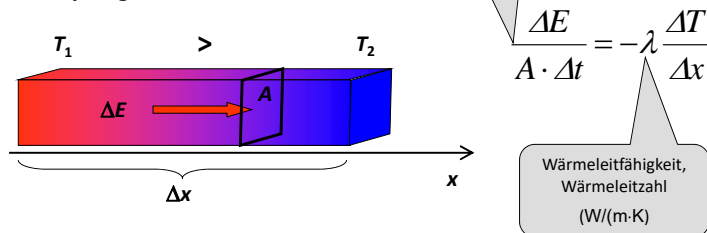
Grundbegriffe

- Energiestromstärke (I): $I = \frac{\Delta E}{\Delta t}$ ($\frac{J}{s} = W$)
- Energiestromdichte (J): $J = \frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$ ($\frac{J}{m^2 \cdot s} = \frac{W}{m^2}$)



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

Transportgesetz = Fourier-Gesetz



7

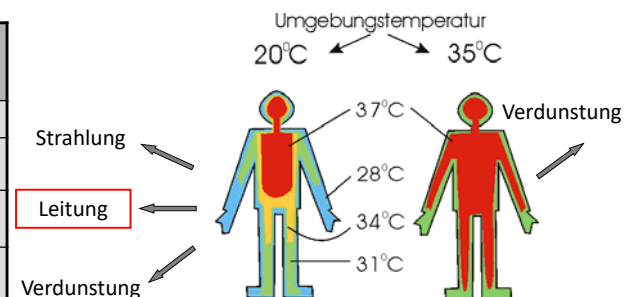
$$\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

- Wärmeleitfähigkeit: \rightarrow stoffspezifisch

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

Anwendung: Wärmebildung und Wärmeabgabe

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



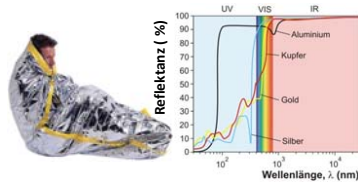
8

Temperaturstrahlung

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

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

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



Wärmeleitung

$$P = -\lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad T_{\text{Körper}} = 28^\circ\text{C} \quad T_{\text{Umgebung}} = 20^\circ\text{C} \quad \Rightarrow \quad P \approx 40 \text{ W}$$

➤ Luft ↔ Wasser als Umgebung

➤ Strömungen! (z. B. Wind)



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)



Analogie

	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	$J_v = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	$[c]$ μ	$J_v = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$
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	$J_E = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$

10

	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	$J_v = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	$[c]$ μ	$J_v = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$
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	extensive Gr. x_{ext}	$J = \frac{\Delta x_{\text{ext}}}{A \cdot \Delta t}$ Stromdichte	intensive Gr. y_{int}	$X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$ thermodynamische Kraft Onsagersche Beziehung

11

extensive Größe:

- additiv
- im Gleichgewicht proportional zur Extension (zum Umfang) 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

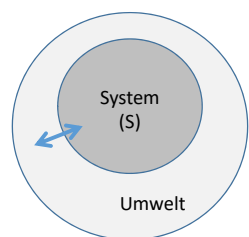
2. Hauptsatz der Thermodynamik

Irreversibilität

12

Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

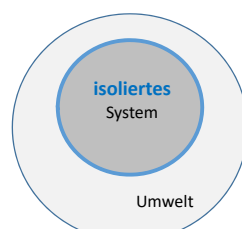
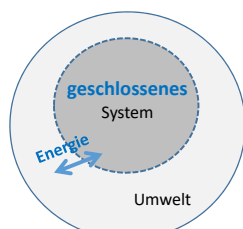
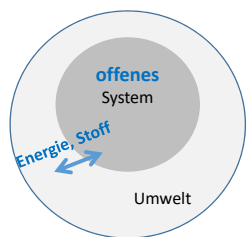
1. Nomenklatur



Transportprozess = Wechselwirkung (Ww.)

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

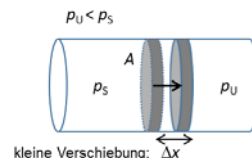
transportierte
(ausgetauschte)
Größe
 $q + E$
 $V + E$
 $v + E$
 $? + E$



13

2. Energieaustausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen

a) Volumentransport = **mechanische** Ww.



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

$$W_{\text{mech}} = -p\Delta V \quad (\text{wenn } p = \text{konstant})$$

Bemerkung:

$$p_S \neq p_U$$

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

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

Kein „Energieaustausch“, d. h. die durch das System abgegebene mechanische Energie erscheint in der Umgebung nicht 100%-ig als mechanische Energie!

S: System
U: Umgebung

$$|p_S \Delta V| = |p_U \Delta V|$$

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:

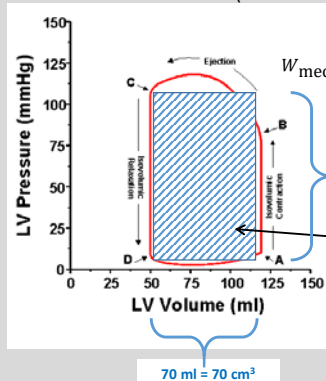
$$p_S \approx p_U$$

$$|W_{\text{mech}, S}| \approx |W_{\text{mech}, U}|$$

quasistationäre Prozessführung („reversibler Prozess“)!
in kleinen Schritten immer nach dem Gleichgewicht

Ein Anwendungsbeispiel:

Volumenarbeit des Herzens (des linken Ventrikels):



$$W_{\text{mech}} = -p\Delta V = -100 \text{ mmHg} \cdot 133 \frac{\text{Pa}}{\text{mmHg}} \cdot (-70 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3) \approx 0,9 \text{ J} \approx 1 \text{ J}$$

$$P_{\text{mech}} \approx 1 \text{ W}$$

100 mmHg im Durchschnitt

Die mechanische Arbeit ergibt sich als das Flächenstück unter der Kurve.

$$70 \text{ ml} = 70 \text{ cm}^3$$

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 $p = 760 \text{ mmHg}$.

15

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: $W_{\text{chem}} = \mu \Delta v$ (wenn $\mu = \text{konstant}$)

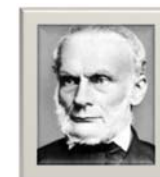
Das chemische Potenzial zeigt also um wieviel Joule die Energie des Systems zunimmt, wenn die Stoffmenge im System um 1 mol erhöht wird.

d) Energietransport = **thermische** Ww:

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

Entropie

(entrepain (gr) = umkehren ☺)



Rudolf Julius
Emmanuel Clausius
(1822-1888)
Physiker

16

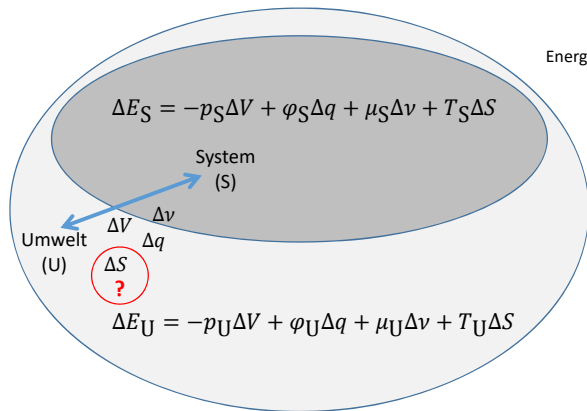
3. Innere Energie (E): Summe aller kinetischen und potenziellen Energien innerhalb des Systems

4. Erster (1.) Hauptsatz der Thermodynamik

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

$$\Delta E = W + Q$$

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



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!

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

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

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

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

5. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

bei reversibler Prozessführung:

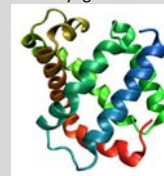
$$|Q_{\text{rev, System}}| = |Q_{\text{rev, Umwelt}}|$$

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

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

Ein Anwendungsbeispiel:

Myoglobin

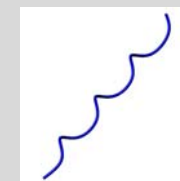


Wärmedenaturation

85°C = 358 K

840 kJ/mol

1 mol

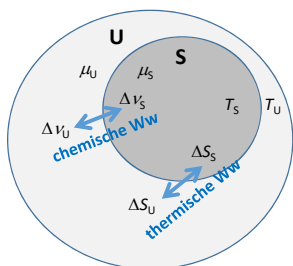


$$\Delta S = \frac{840 \cdot 10^3 \cdot 1}{358} = 2350 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

18

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)



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

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

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

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

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

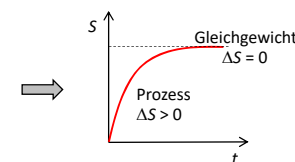
Voraussetzungen:

- 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

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.

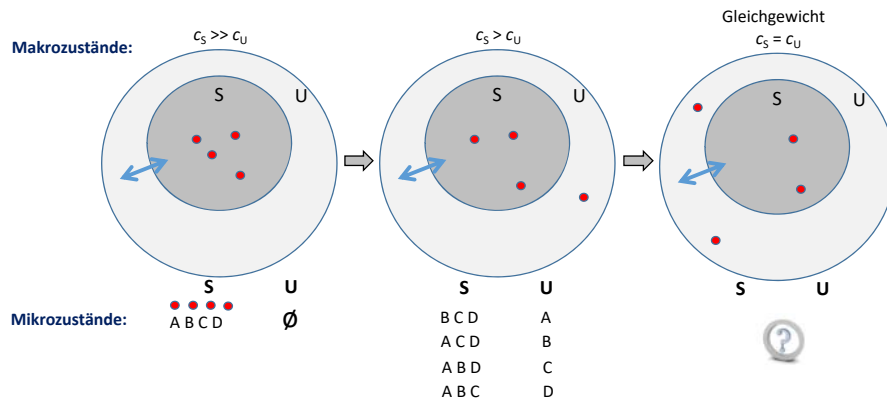
Entropie: Sie ist keine Erhaltungsgröße, sie wird in Ausgleichsprozessen produziert.

„Wärmetod (Entropietod)“
des Universums

20

7. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich

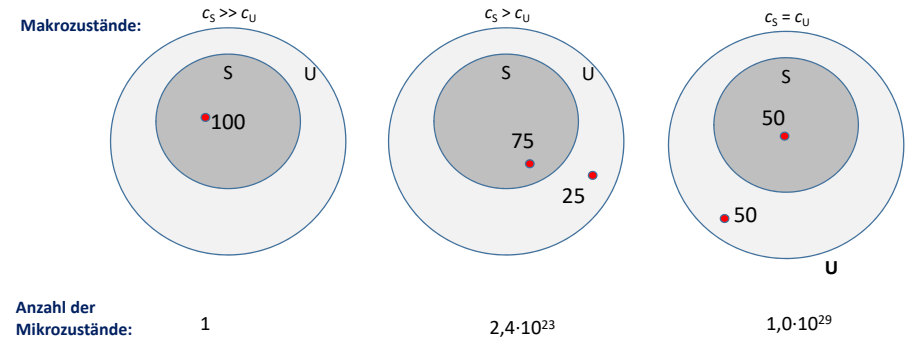


thermodynamische Wahrscheinlichkeit (Ω): Anzahl der zu einem Makrozustand gehörenden Mikrozustände

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

In dieser Richtung nehmen zu:

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

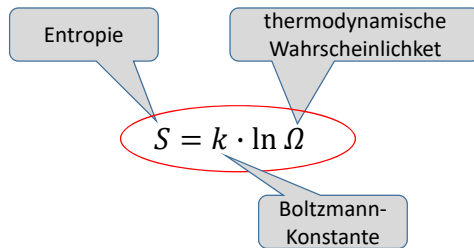


$$\Omega = \text{red arrow pointing right}$$

In dieser Richtung nehmen zu:

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

22



Die Entropie ist ein Maß für die „Unordnung“.

entropy



Ludwig Eduard Boltzmann
(1844-1906)
Physiker

23

