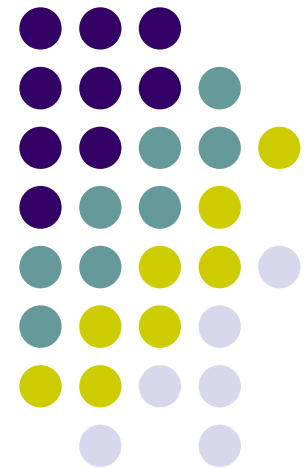


Biophysik für Pharmazeuten II

19.04.2022

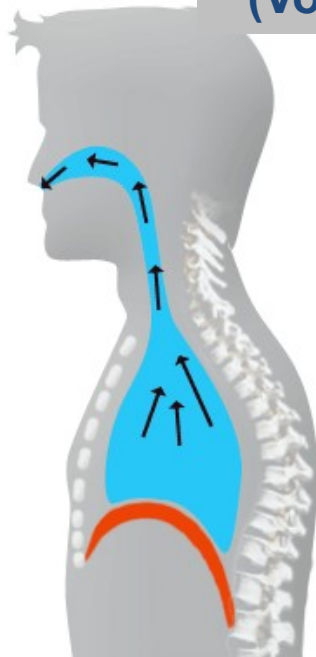
Transportprozesse 4

Verallgemeinerung
Energetische Beziehungen
Thermodynamik

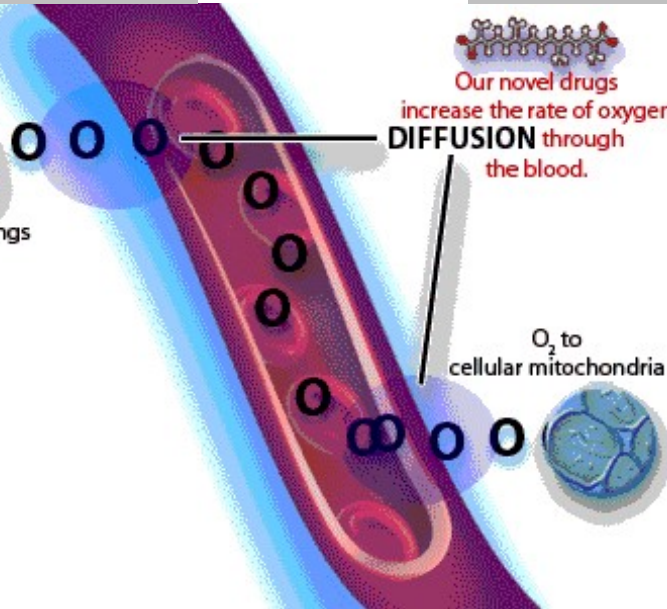


Transportprozesse

II. Strömung (Volumentransport)



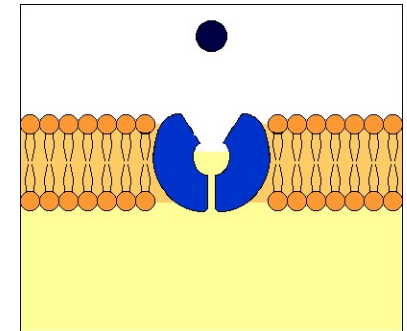
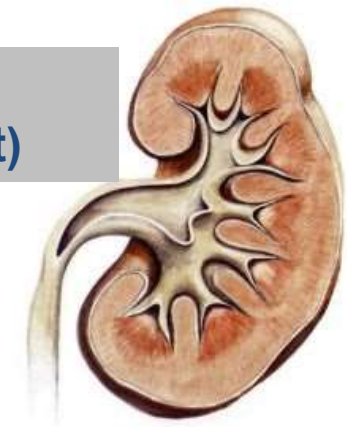
entspannt



III. Diffusion (Stofftransport)

Our novel drugs
increase the rate of oxygen
DIFFUSION through
the blood.

O₂ to
cellular mitochondria



I. Elektrischer Strom (el. Ladungstransport)



IV. Wärmeleitung (Energietransport)



V. Verallgemeinerung

VI. Energetische Aspekte

V. Zusammenfassung

	Was strömt?	Stärke?	Warum?	Zusammenhang?
Ladungs-transport	q	$\frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	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} $X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$	$J = LX$
	extensive Gr.	Strom-dichte	intensive Gr. thermo-dynamische Kraft	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 = homogene Verteilung der intensiven Größen

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

Stärke und Richtung des Transportprozesses:

$$J = LX$$

Onsagersche Beziehung

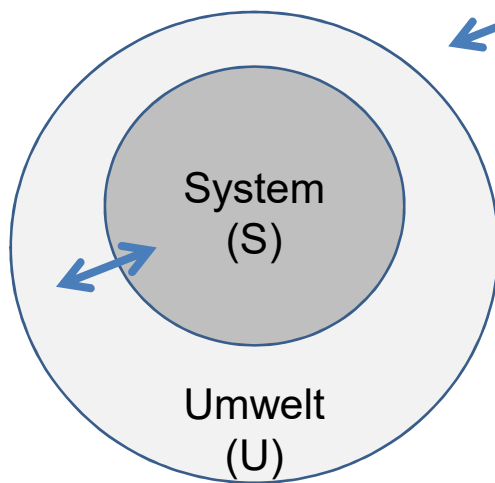
\longrightarrow Richtung: homogene Verteilung

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Irreversibilität

VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

1. Nomenklatur



Transportprozess = Wechselwirkung (Ww.)

Transportierte
(ausgetauschte)
Größe

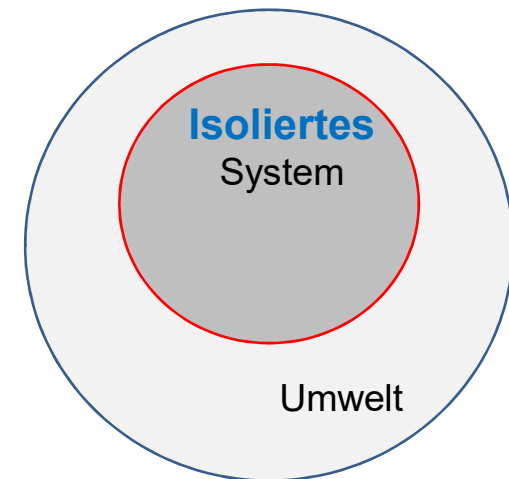
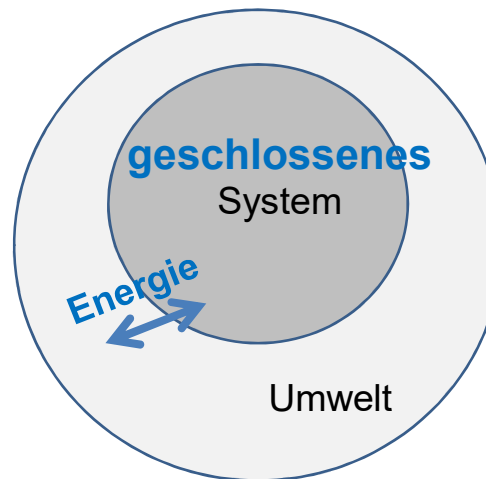
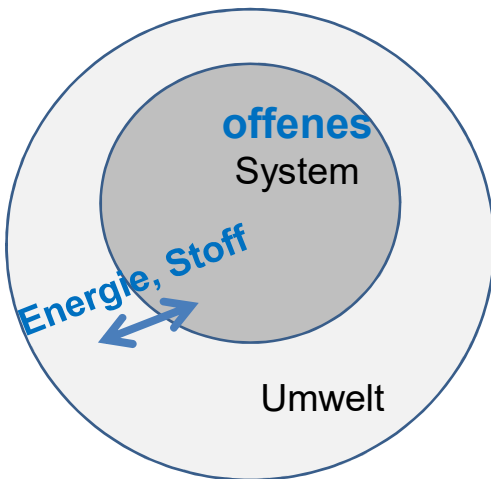
- Elektr. Ladungstransport = elektrische Ww.
- Volumentransport = mechanische Ww.
- Stofftransport = chemische Ww.
- Energietransport = thermische Ww.

$$q + E$$

$$V + E$$

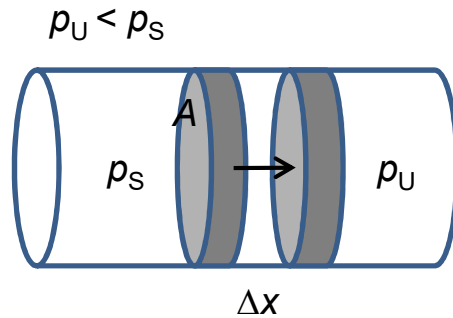
$$\nu + E$$

$$? + E$$



2. Energietausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen

- Volumentransport = **mechanische** Ww.



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

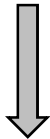
$$W_{\text{mech}} = -p\Delta V$$

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“

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

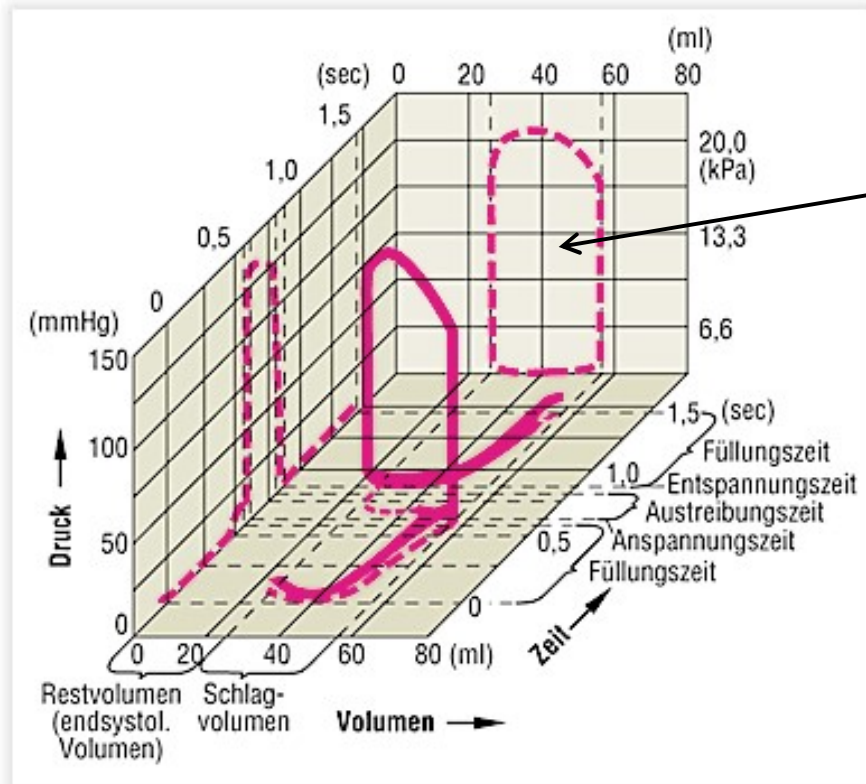


Gleichgewicht, kein Prozess!

$$p_S \neq p_U$$

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

A 2D plot of pressure (p) versus volume (V) showing an isothermal expansion process. The curve is a hyperbola, starting at volume V_1 and ending at volume V_2 . The area under the curve is shaded, representing the mechanical work done during the expansion.

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

- Elektr. Ladungstransport

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

- allgemein

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

- Stofftransport

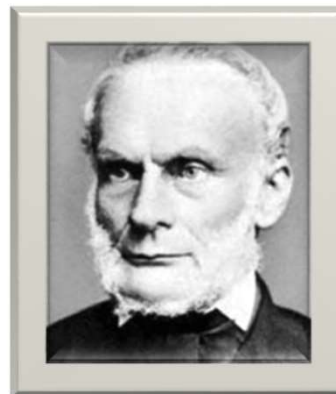
= chemische Ww. $W_{\text{chem}} = \mu \Delta \nu$ (nur wenn μ konstant)



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:

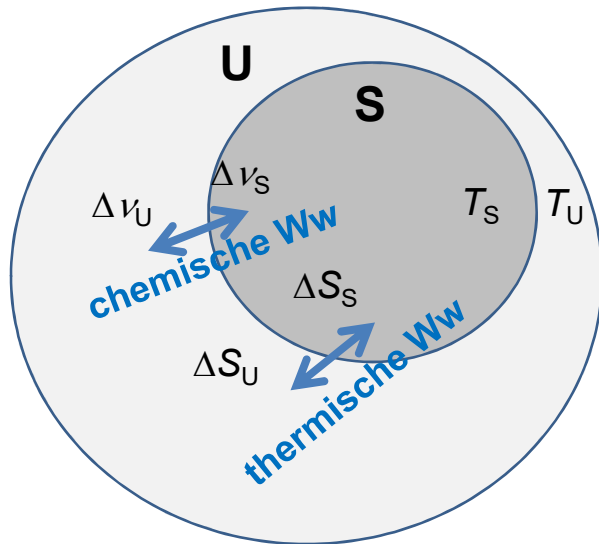
$$Q = W_{\text{therm}} = T\Delta S \quad \Longrightarrow \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad \left(\begin{array}{l} \text{bei reversibler Prozessführung:} \\ Q_{\text{rev, System}} = Q_{\text{rev, Umwelt}} \end{array} \right)$$

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

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

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)



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

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

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

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

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

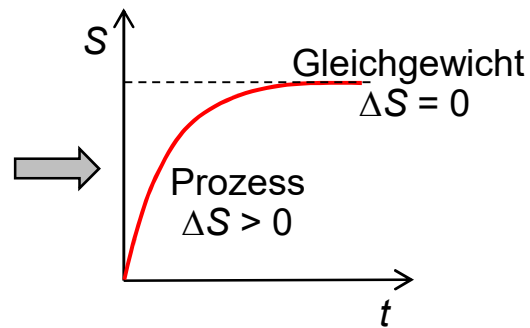
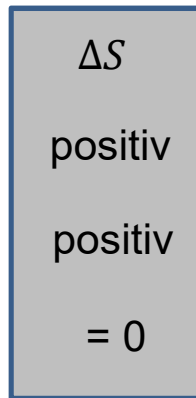
$$= \frac{\Delta v_S}{T} \cdot (\mu_U - \mu_S)$$

Voraussetzungen:

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

Alle Möglichkeiten: {

	$(\mu_U - \mu_S)$	$\frac{\Delta v_S}{T}$	ΔS
$\mu_U < \mu_S$	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

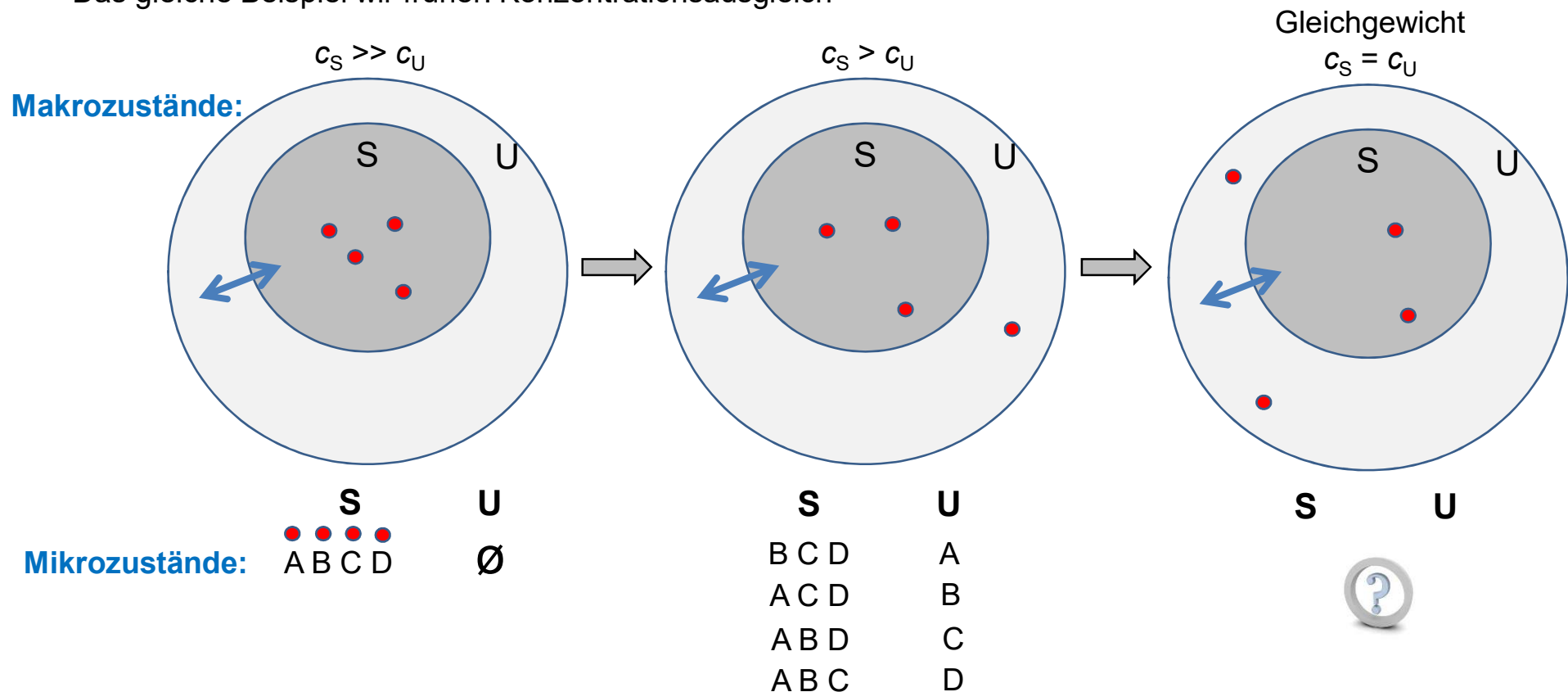
Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in der Richtung der Entropiezunahme.

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



$\Omega =$ 1 4 6

→

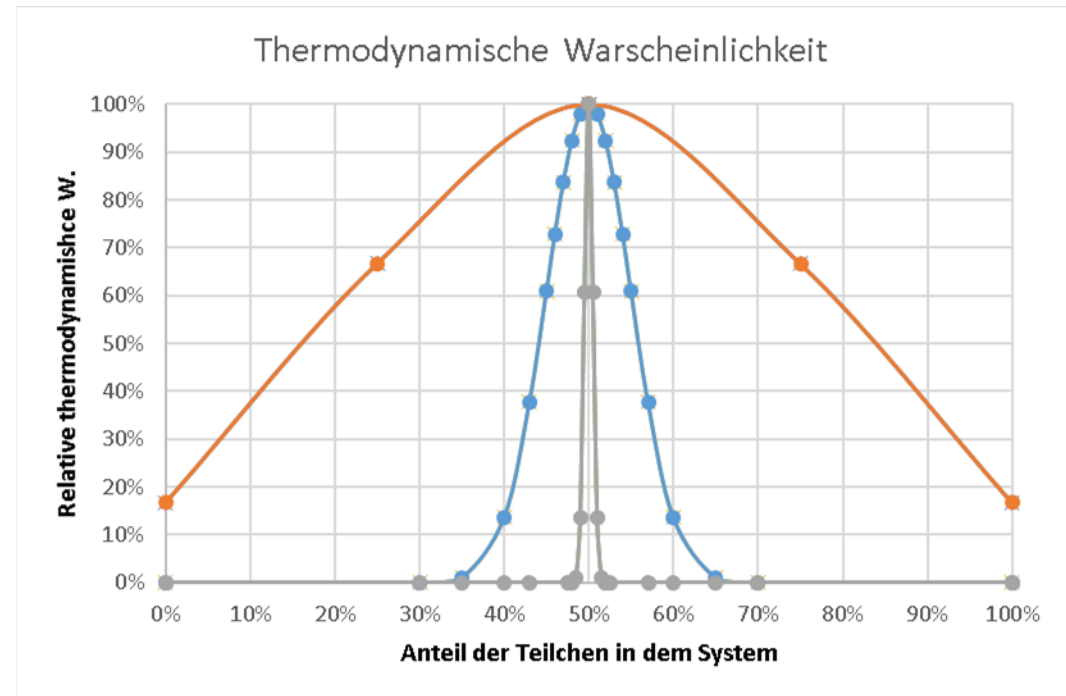
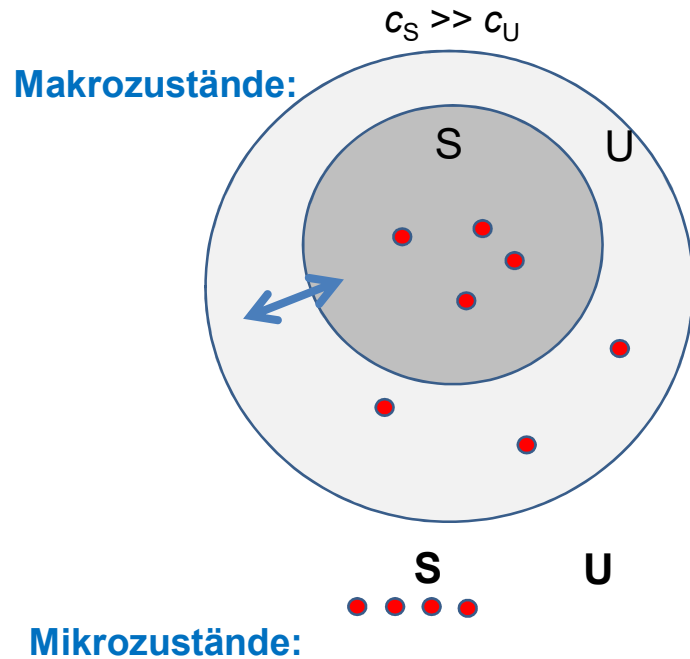
In dieser Richtung nehmen zu: ✓ Ω

✓ Unordnung

✓ Entropie

6. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



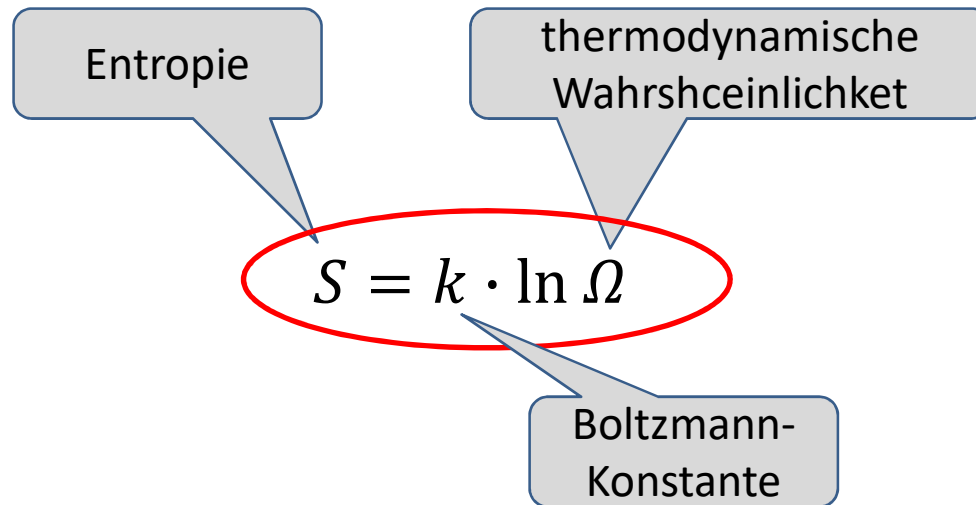
N=4 100 10000

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

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^* μ $-\frac{\Delta c}{\Delta x}$	$\frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$
Energie-transport	E S	$\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$	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} $X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$	$J = LX$
	extensive Gr.	Strom-dichte	intensive Gr. thermo-dynamische Kraft	onsagersche Beziehung

* Im allgemeinen Fall μ



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

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