

## Transportprozesse 5

### IV. Wärmeleitung (Energietransport)

#### 0. Mechanismus

#### 1. Grundbegriffe      Energiestromstärke, -dichte

#### 2. Transportgesetz = Fourier-Gesetz

#### 3. Anwendungen

### V. Verallgemeinerung der Transportgesetze

1. Extensive und intensive Größen, 0. Hauptsatz der Thermodynamik, onsagersche Beziehung,
2. 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

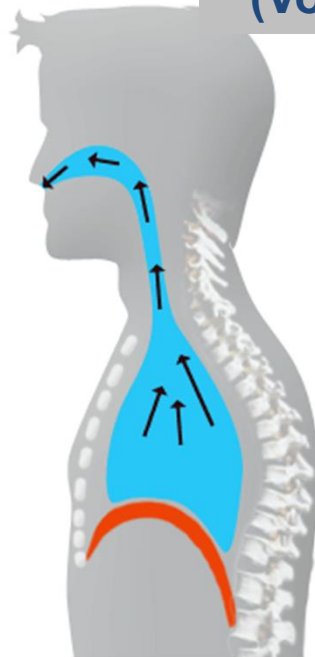
#### 6. Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik

#### 7. Entropie ( $S$ ) – statistische Definition

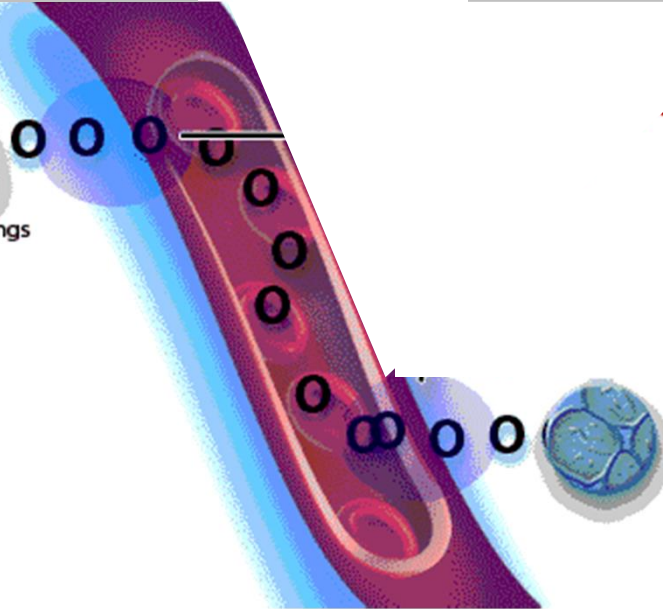


# Transportprozesse

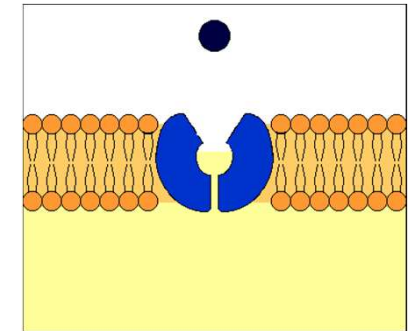
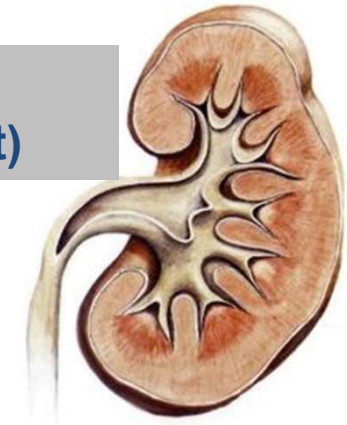
## Strömung (Volumentransport)



entspannt



## Diffusion (Stofftransport)



## III. Elektrischer Strom (el. Ladungstransport)



## IV. Wärmeleitung (Energietransport)



## V. Verallgemeinerung



# IV. Wärmeleitung (Energietransport)



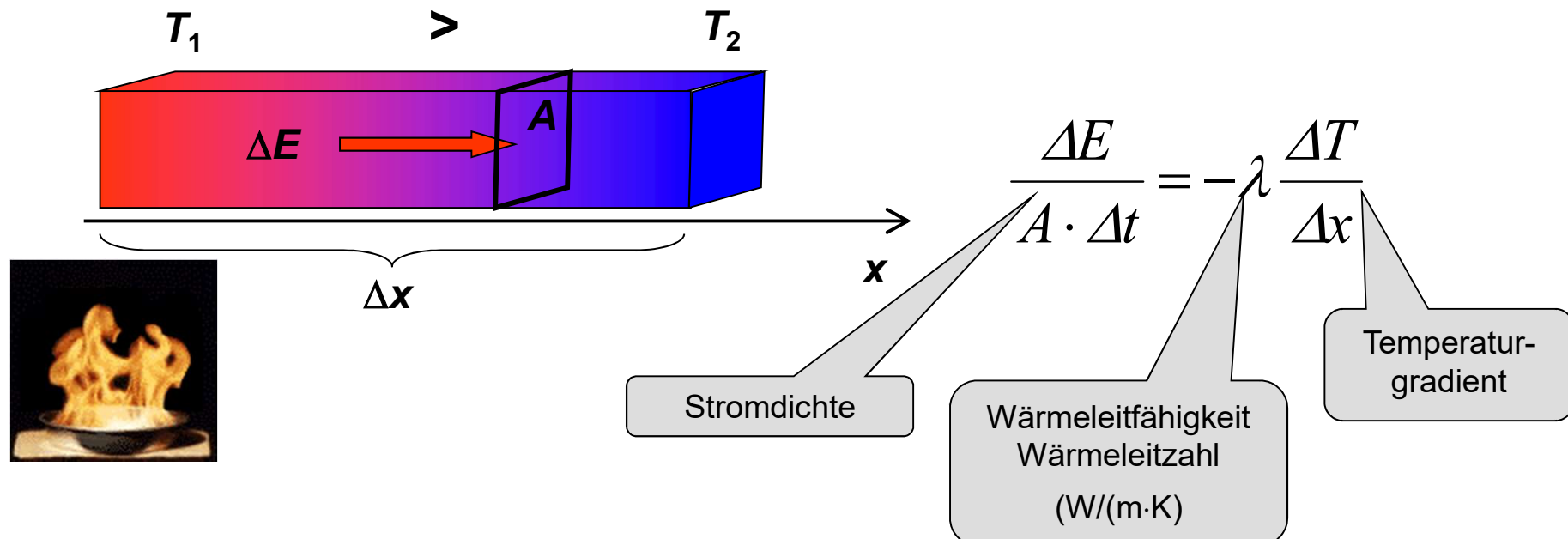
J. B. J. Fourier  
1768-1830  
Mathematiker  
und Physiker

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

## 1. Grundbegriffe

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

## 2. Transportgesetz = Fourier-Gesetz



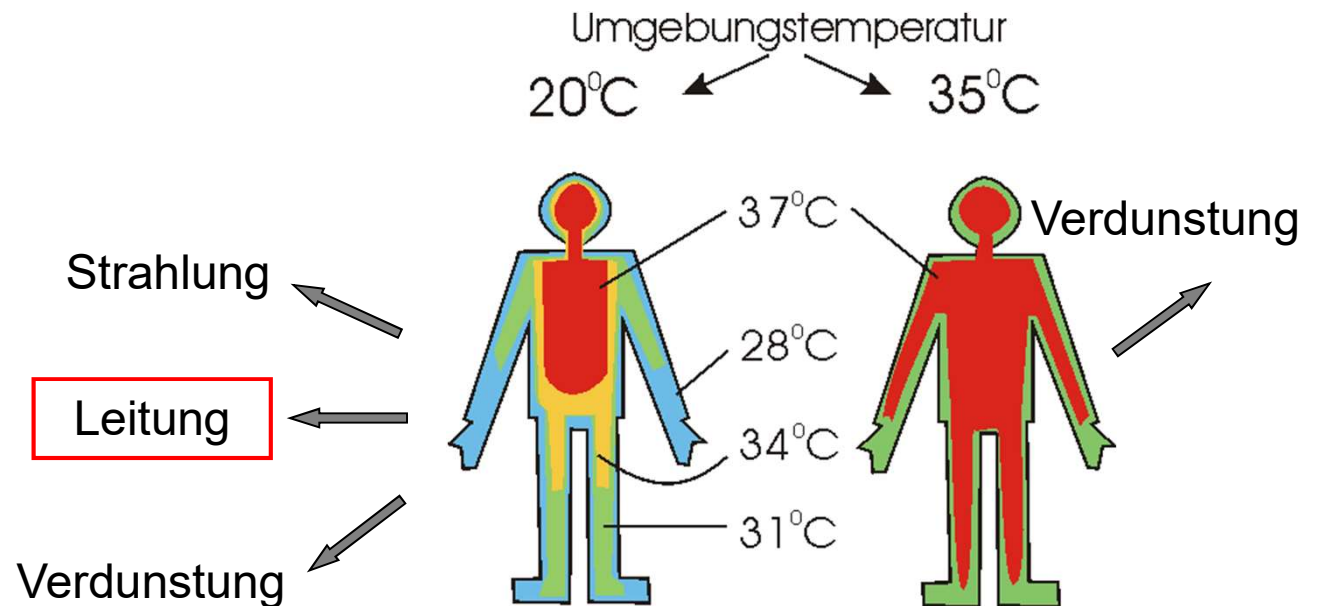


- Wärmeleitfähigkeit: ➤ stoffspezifisch

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

### 3. Anwendung: **Wärmebildung und -abgabe**

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





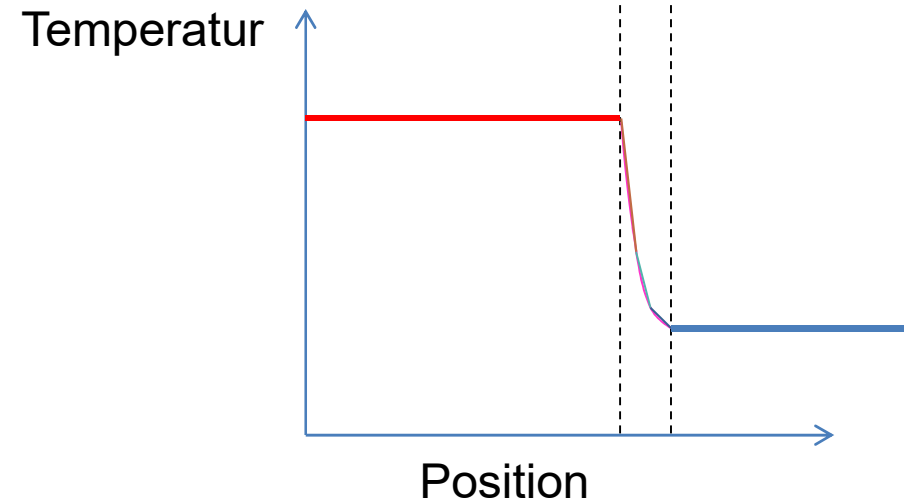
## ■ Wärmeleitung

Die durch Wärmeleitung abgegebene Energie

$$P = -\lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{Körper}} &= 28^\circ\text{C} \\ T_{\text{Umgebung}} &= 20^\circ\text{C} \end{aligned} \Rightarrow P \approx 40 \text{ W}$$

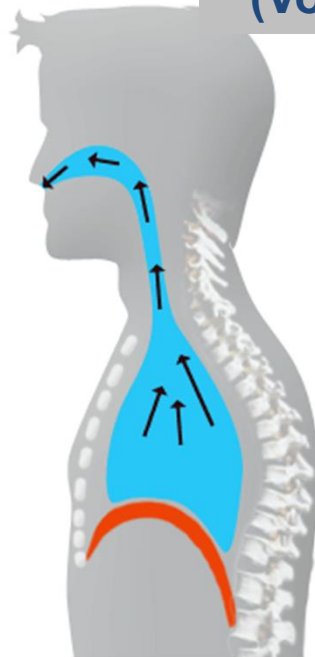
- Luft ↔ Wasser als Umgebung
- Strömungen! (z. B. Wind)



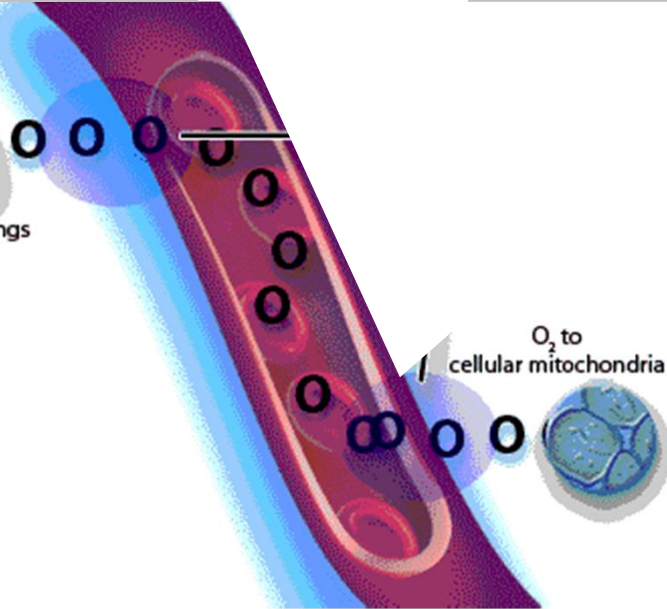


# Transportprozesse

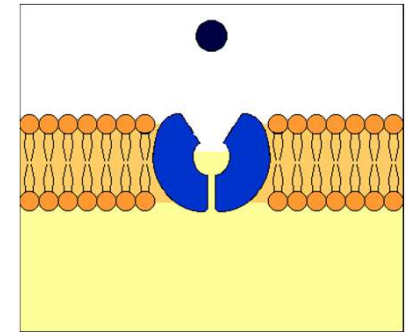
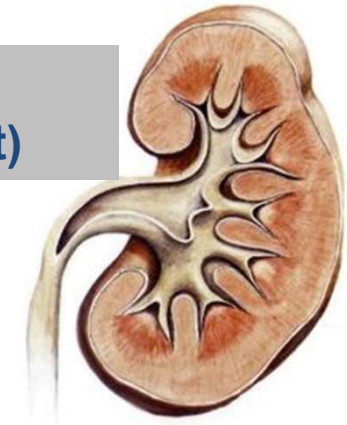
## I. Strömung (Volumentransport)



entspannt



## II. Diffusion (Stofftransport)



## III. Elektrischer Strom (el. Ladungstransport)



## IV. Wärmeleitung (Energietransport)



## V. Verallgemeinerung



# V. Verallgemeinerung der Transportgesetze

	Was „strömt“?	Stärke?	Was treibt die „Strömung“?	Zusammenhang?
<b>Volumen-transport</b>	$V$	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	$p$	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta l}$
<b>Stoff-transport</b>	$\nu$	$J_\nu = \frac{\Delta \nu}{A \cdot \Delta t}$	$c^*$	$J_\nu = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$
<b>Ladungs-transport</b>	$q$	$J_q = \frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	$\varphi$	$J_q = -\sigma \frac{\Delta \varphi}{\Delta l}$
<b>Energie-transport</b>	$E$	$J_E = \frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$	$T$	$J_E = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$
<b>allgemein</b>	$x_{\text{ext}}$ extensive Gr.	$J = \frac{\Delta x_{\text{ext}}}{A \cdot \Delta t}$ Strom-dichte	$y_{\text{int}}$ intensive Gr.	$X = -\frac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$ thermo-dynamische Kraft
				$J = LX$ 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  $\Leftrightarrow$  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

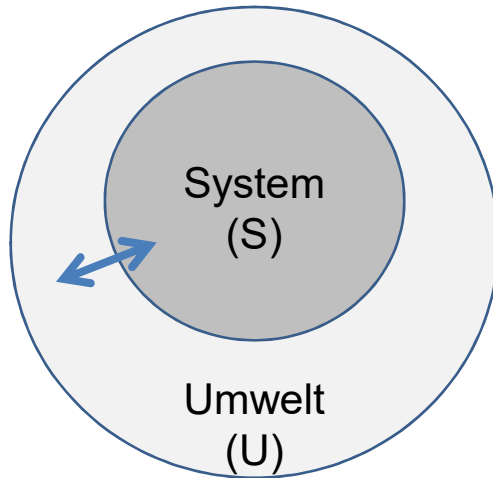
**2. Hauptsatz der Thermodynamik**

**Irreversibilität**



# VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

## 1. Nomenklatur



Transportprozess = Wechselwirkung (Ww.)  $\updownarrow$

Transportierte  
(ausgetauschte)  
Größe

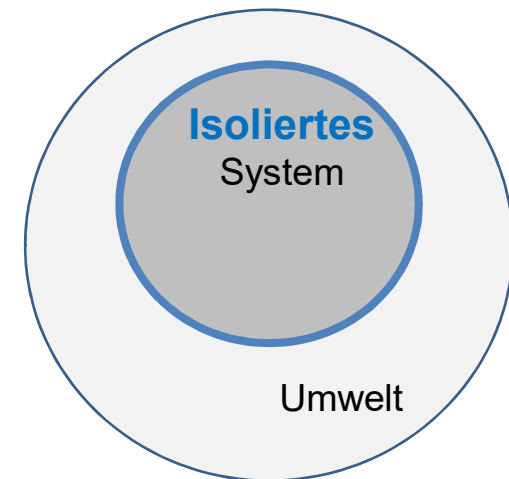
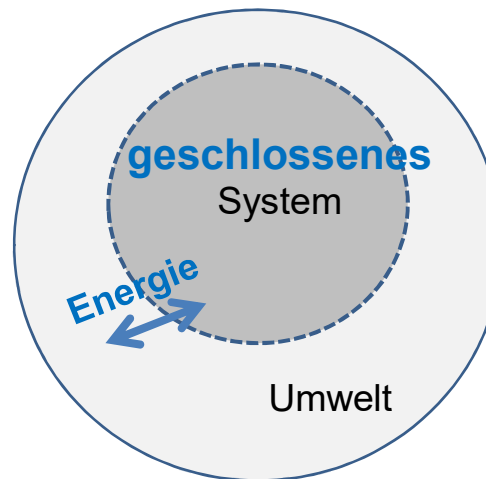
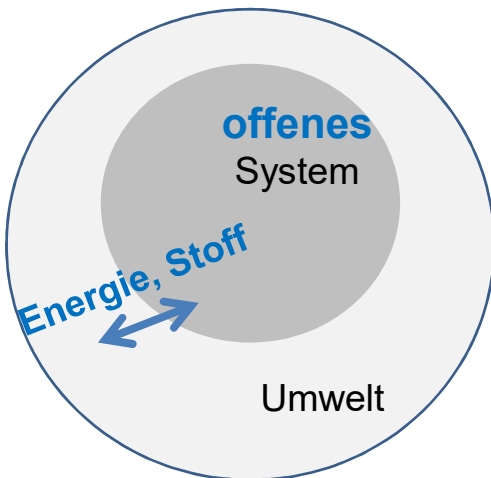
- Elektr. Ladungstransport = elektrische Ww.
- Volumentransport = mechanische Ww.
- Stofftransport = chemische Ww.
- Energietransport = thermische Ww.

$$q + E$$

$$V + E$$

$$\nu + E$$

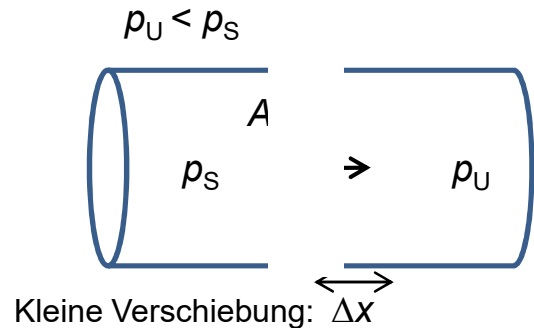
$$? + E$$





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

a) Volumentransport = **mechanische** Ww.



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

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

**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!



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

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:

$$p_S \cong p_U$$

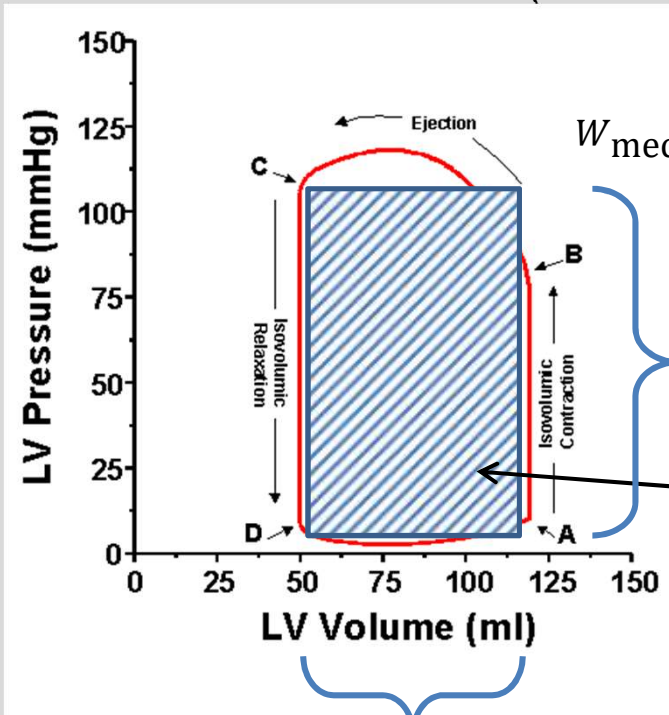
$$|W_{\text{mech}, S}| \cong |W_{\text{mech}, U}|$$

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



## Ein Anwendungsbeispiel:

### Volumenarbeit des Herzens (des linken Ventrikels):



$$700 \text{ ml} = 70 \text{ cm}^3$$

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

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

100 mmHg im  
Durchschnitt

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

*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  $p = 760 \text{ mmHg}$ .



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

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

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

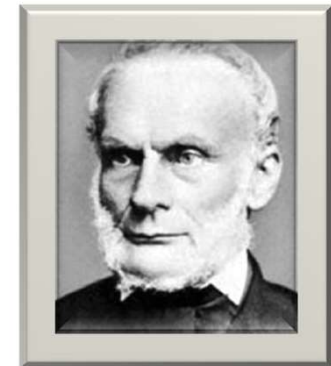
Das chemische Potenzial zeigt also um wieviel Joule die Energie des Systems zunimmt, wenn die Stoffmenge im System um 1 mol erhöht wird.

d) Energietransport = **thermische** Ww:

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

**Entropie**

(entrepein (gr) =  
umkehren ☺)



Rudolf Julius  
Emmanuel Clausius  
(1822-1888)  
Physiker



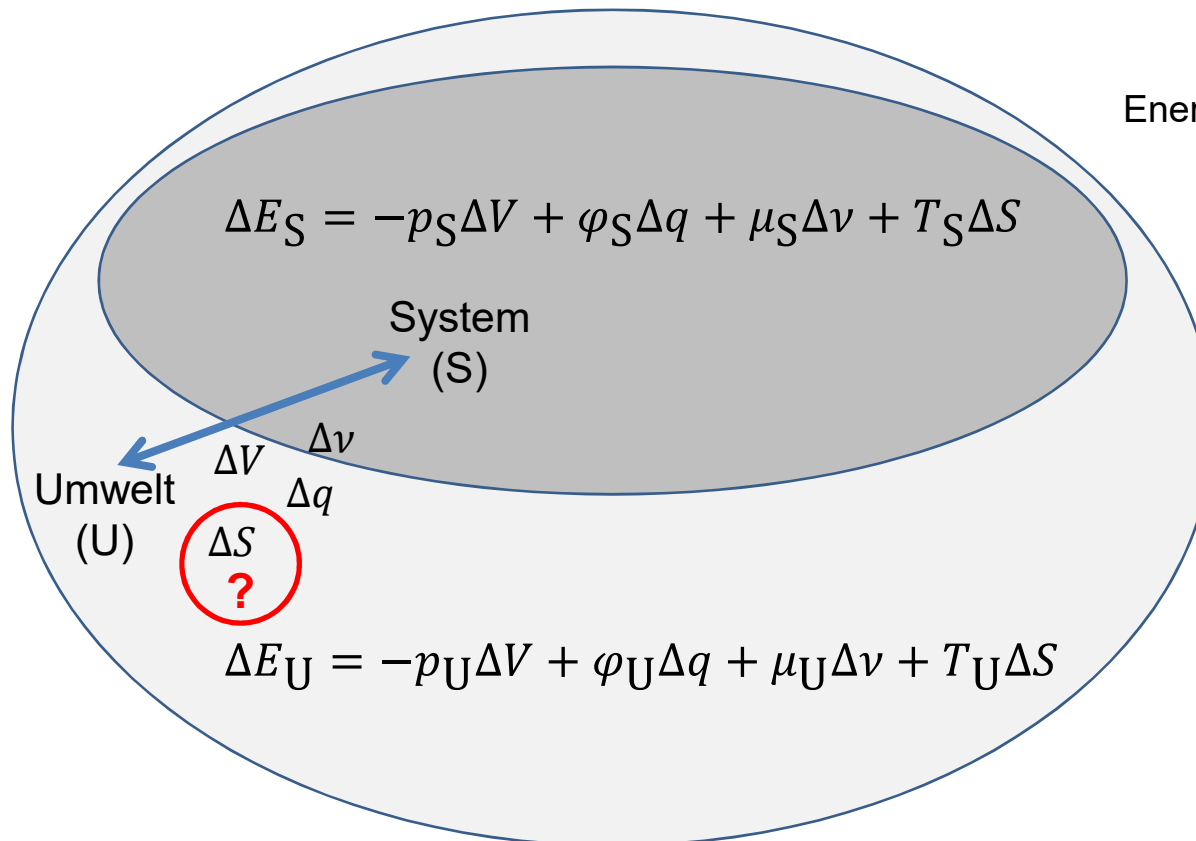
**3. Innere Energie ( $E$ ):** Summe aller kinetischen und potenziellen Energien innerhalb des Systems

#### 4. Erster (1.) Hauptsatz der Thermodynamik

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

$$\Delta E = \underbrace{W_{\text{mech}} + W_{\text{elektr}} + W_{\text{chem}} + W_{\text{therm}}}_W + Q$$

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



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

$$\Delta E_S = -\Delta E_U$$

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

( $V$ ,  $q$  und  $\nu$  werden auch erhalten)

aber!

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

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

$$|\mu_S\Delta\nu| \neq |\mu_U\Delta\nu|$$

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



## 5. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

bei reversibler Prozessführung:

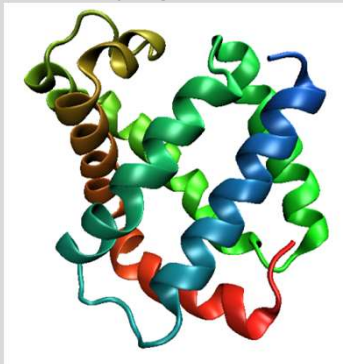
$$|Q_{\text{rev, System}}| = |Q_{\text{rev, Umwelt}}|$$

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

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

Ein Anwendungsbeispiel:

Myoglobin



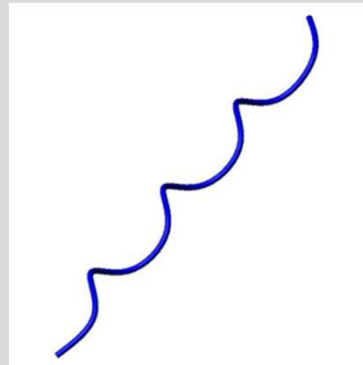
Wärmedenaturation



85°C = 358 K

840 kJ/mol

1 mol

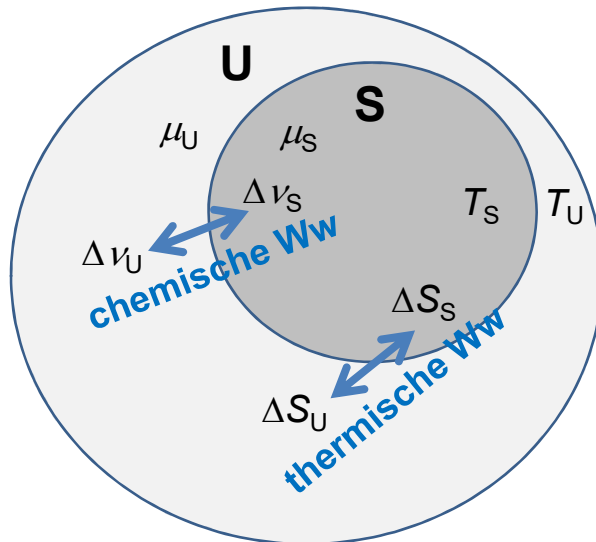


$$\Delta S = \frac{840 \cdot 10^3 \cdot 1}{358} = 2350 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



## 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:  $T_S = T_U = T$

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

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

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

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

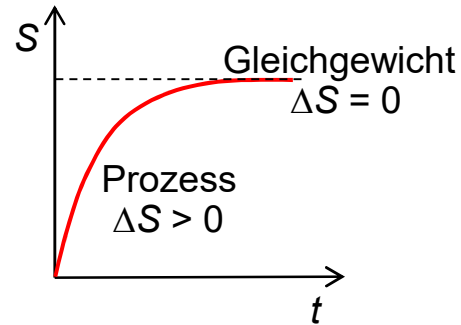
$$\Delta S = \Delta S_S + \Delta S_U = \frac{\cancel{\Delta E_S} - \mu_S \cdot \Delta v_S}{T} + \frac{\cancel{\Delta E_U} - \mu_U \cdot \Delta v_U}{T} = \frac{\Delta v_S}{T} \cdot (\mu_U - \mu_S)$$

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



$\Delta S$   
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.



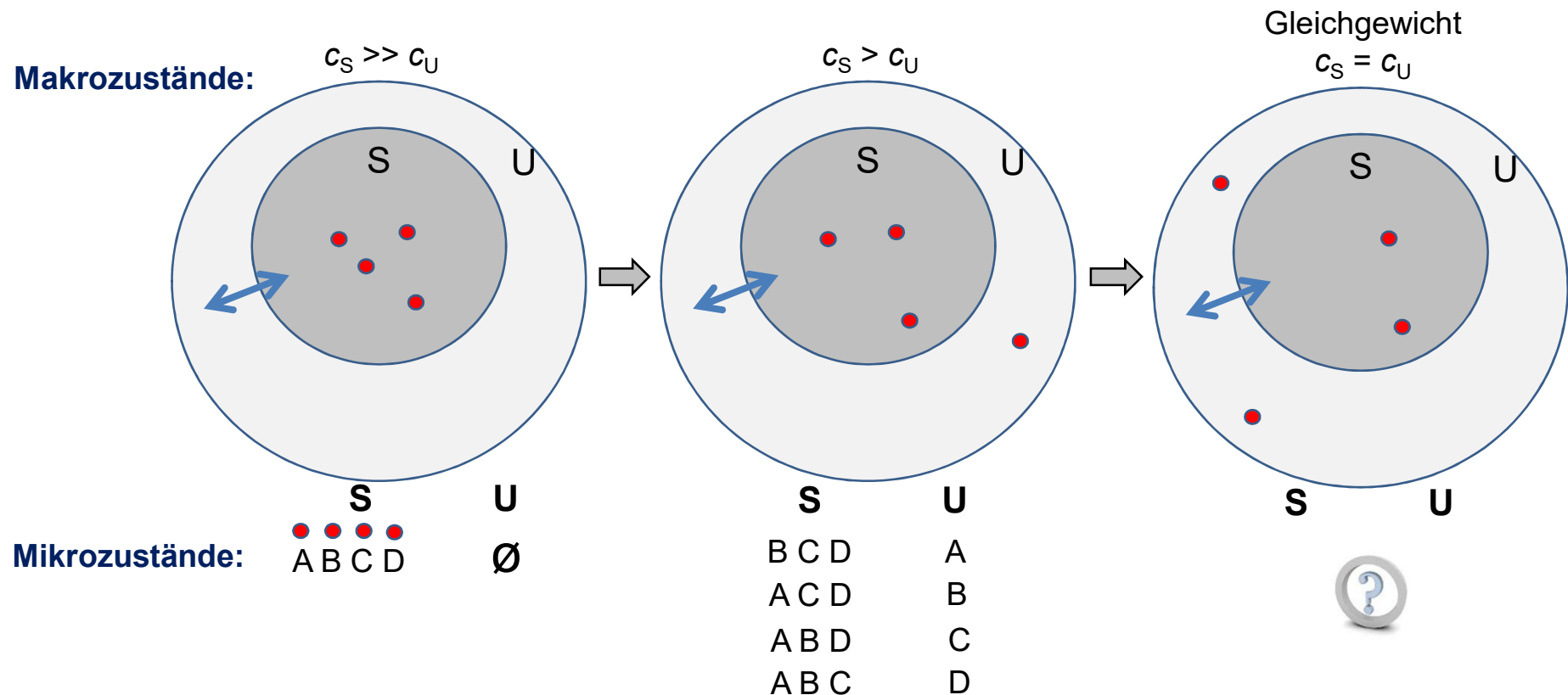
„Wärmetod (Entropietod)“  
des Univerzums





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

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



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

$\Omega =$       1      4      6      →

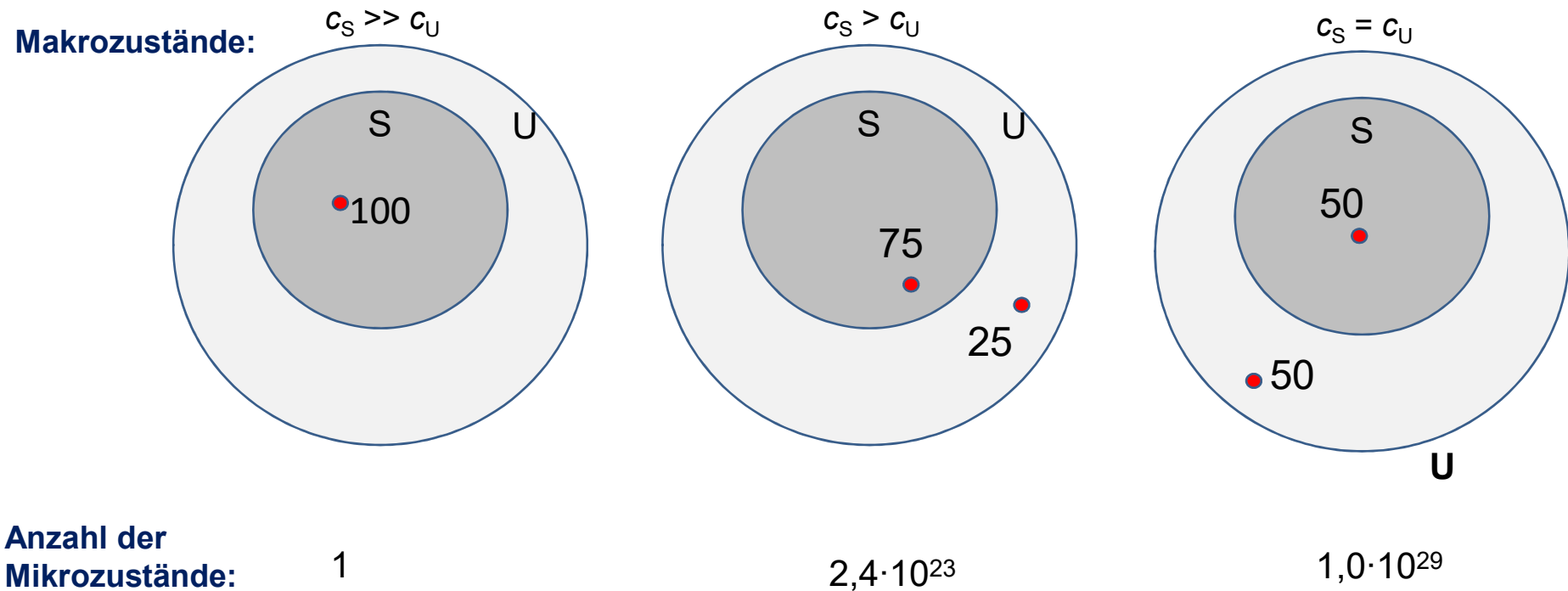
In dieser Richtung nehmen zu: ✓  $\Omega$

✓ Entropie

✓ „Unordnung“

✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes





$\Omega =$

In dieser Richtung nehmen zu: ✓  $\Omega$

✓ Entropie

✓ „Unordnung“

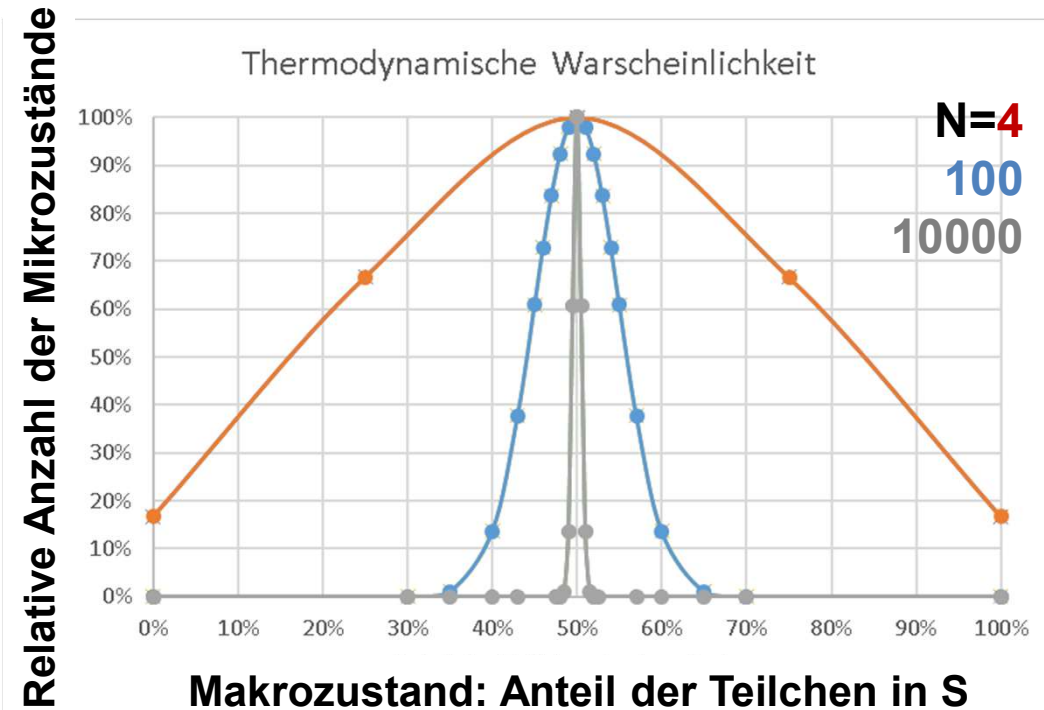
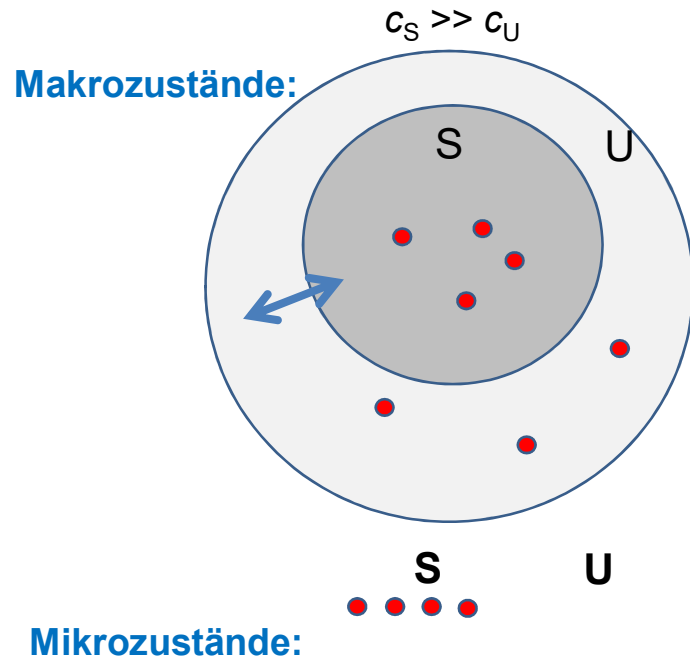
✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes

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

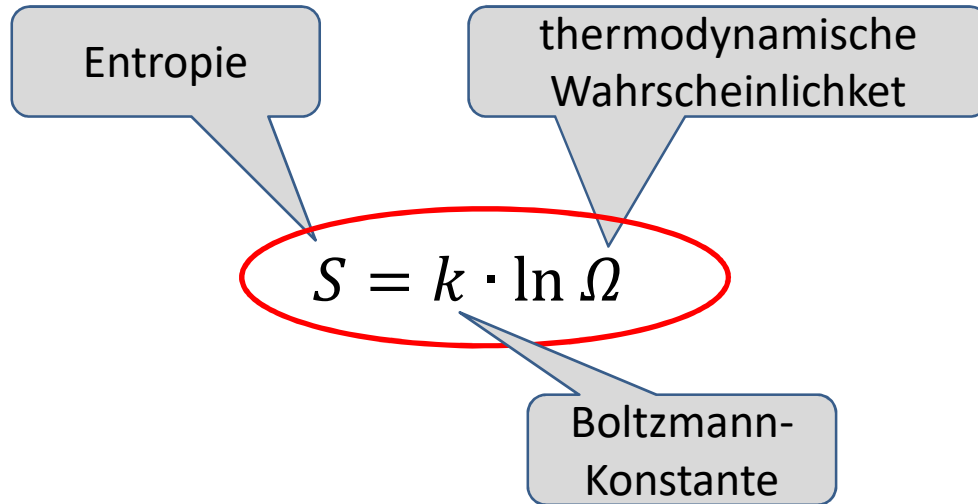


## 6. Entropie (S) – statistische Definition:

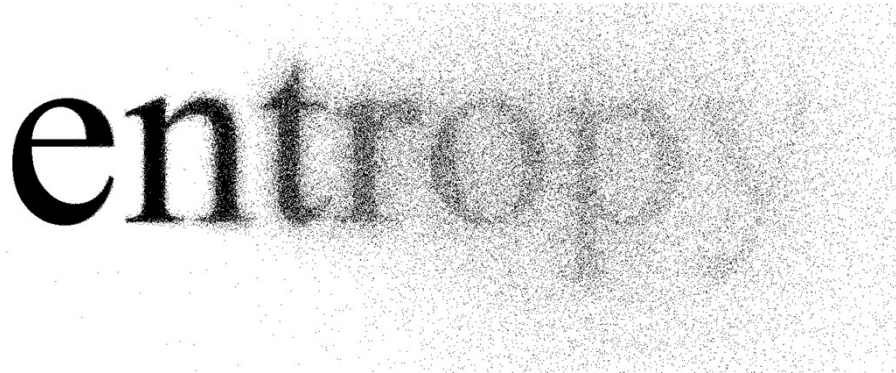
Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich







Die Entropie ist ein Maß für die „Unordnung“.



Ludwig Eduard  
Boltzmann  
(1844-1906)  
Physiker