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

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

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

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

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

$$J = LX$$

KAD 2023.04.04

# Elektrischer Strom (Ladungstransport)

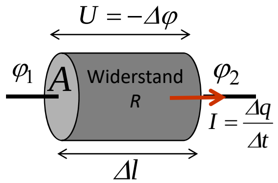
**Grundbegriffe**

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

**Transportgesetz = Ohmsches Gesetz**

$$U = R\cdot I$$

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




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

die neue Form des Ohmschen Gesetzes

*Alternativform:* $$\boxed{J = -\sigma\frac{\Delta\varphi}{\Delta l}}$$

Stromdichte

Elektrische Leitfähigkeit

Potenzialgradient



# Analogie

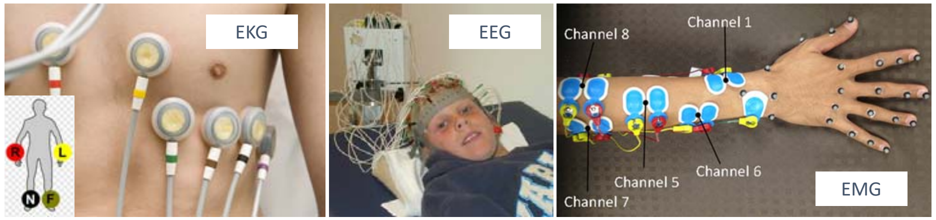
| | Was „strömt"? | Stärke? | Was treibt die „Strömung"? | | Zusammenhang |
|---|---|---|---|---|---|
| **Volumen-transport** | $V$ | $J_V = \frac{\Delta V}{A\cdot\Delta t}$ | $p$ | $-\frac{\Delta p}{\Delta l}$ | $J_V = -\frac{R^2}{8\eta}\frac{\Delta p}{\Delta l}$ |
| **Stoff-transport** | $\nu$ | $J_\nu = \frac{\Delta \nu}{A\cdot\Delta t}$ | $c$<br>$\mu$ | $-\frac{\Delta c}{\Delta x}$<br>$-\frac{\Delta \mu}{\Delta x}$ | $J_\nu = -D\frac{\Delta c}{\Delta x}$ |
| **Ladungs-transport** | $q$ | $J_q = \frac{\Delta q}{A\cdot\Delta t}$ | $\varphi$ | $-\frac{\Delta\varphi}{\Delta l}$ | $J_q = -\sigma\frac{\Delta\varphi}{\Delta l}$ |



**Anwendungen**

- Diagnostik

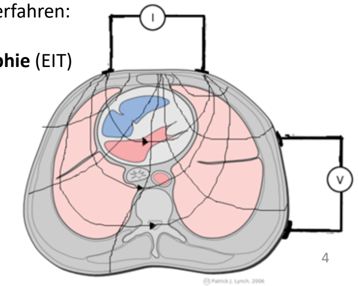
➤ Messung von Biopotenzialen (siehe EKG Praktikum und Vorlesung 13)




➤ Auf Widerstandsmessung (Impedanzmessung) basierende Techniken

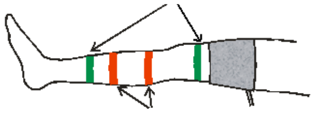
| Gewebe | $\sigma$ (mS/m) | $\rho$ (Ωm) |
|---|---|---|
| Blut | 700 | 1,4 |
| graue Hirnmasse | 300 | 3,3 |
| weiße Hirnmasse | 150 | 6,7 |
| Haut | 100 | 10 |
| Fett | 40 | 25 |
| Knochen | 10 | 100 |

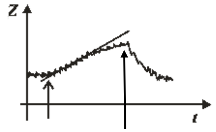
ein bildgebendes Verfahren: **elektrische Impedanztomographie** (EIT)

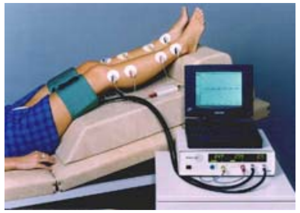


## Impedanzplethysmographie (IPG)

Untersuchung der Blutströmung in den Extremitäten



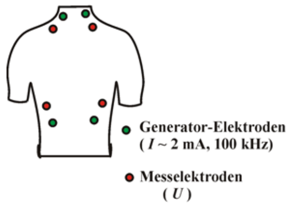



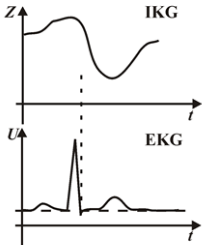



Da Blut im Vergleich zu anderen Gewebearten ein guter Leiter ist, führen Änderungen des Blutvolumens zu messbaren Impedanzänderungen ⇨ Volumen-Stromstärke

## Impedanzkardiographie (IKG)

Untersuchung der Herzfunktion

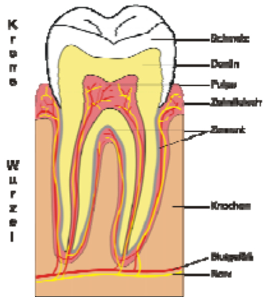


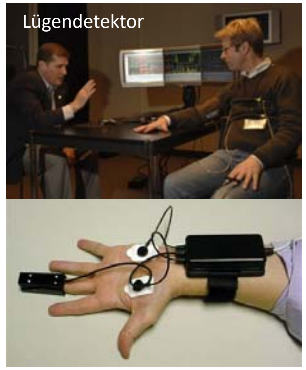




⇨ Pulsvolumen/Minutenvolumen des Herzens

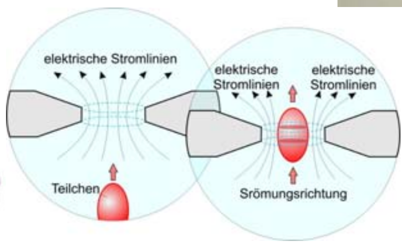


## Apex-Locator


## Coulter-Zähler




Therapie: siehe Vorlesung 7. Impulsgeneratoren, Wärmetherapie



## Wärmeleitung (Energietransport)

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

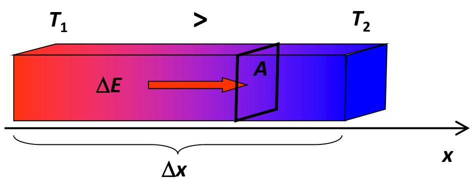
**Mechanismus:**

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

**Grundbegriffe**

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

**Transportgesetz = Fourier-Gesetz**




Stromdichte

Temperatur-gradient

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

Wärmeleitfähigkeit, Wärmeleitzahl (W/(m·K))



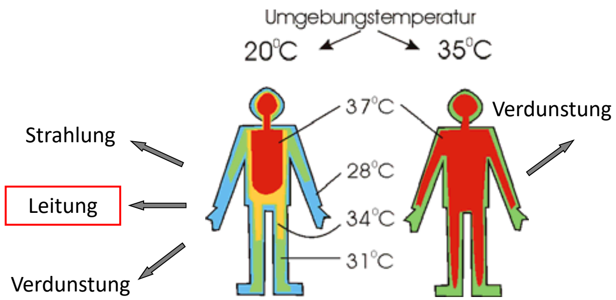
$$\frac{\Delta E}{A \cdot \Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

- Wärmeleitfähigkeit: ➢ 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**

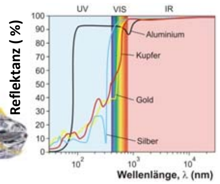
| Aktivität | Wärmebildung (W) |
|---|---|
| In Ruhe | 115 |
| Langsames Spazieren | 260 |
| Radfahren (15 km/h) | 420 |
| Treppen-steigen (2/s) | 700 |
| Laufen (15 km/h) | 1150 |



**Temperaturstrahlung** $\Delta P = \sigma \cdot \left(T^4_{\text{Körper}} - T^4_{\text{Umgebung}}\right) \cdot A$

$T_{\text{Körper}}$ = 28°C $T_{\text{Umgebung}}$ = 20°C ⇒ $\Delta P$ = 83 W

$T_{\text{Umgebung}}$ = 0°C ⇒ $\Delta P$ = 290 W !




**Wärmeleitung**

$P = -\lambda A \dfrac{\Delta T}{\Delta x}$ $T_{\text{Körper}}$ = 28°C, $T_{\text{Umgebung}}$ = 20°C ⇒ $P \approx 40$ W

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

**Verdunstung**

- hohe spez. Verdampfungswärme von Wasser: ≈ 2400 kJ/kg (bei 30°C) !!
- Wasserverlust:
  ständig ≈ 50 ml/h ⇒ ≈ 35 W
  bei Extrembedingungen ≈ 1600 ml/h ⇒ ≈ 1000 W !!
- Strömungen! (z. B. Wind)


## Analogie

| | Was „strömt"? | Stärke? | Was treibt die „Strömung"? | | Zusammenhang |
|---|---|---|---|---|---|
| **Volumen-transport** | $V$ | $J_V = \dfrac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$ | $p$ | $-\dfrac{\Delta p}{\Delta l}$ | $J_V = -\dfrac{R^2}{8\eta}\dfrac{\Delta p}{\Delta l}$ |
| **Stoff-transport** | $\nu$ | $J_\nu = \dfrac{\Delta \nu}{A \cdot \Delta t}$ | $(c)$<br>$\mu$ | $\left(-\dfrac{\Delta c}{\Delta x}\right)$<br>$-\dfrac{\Delta \mu}{\Delta x}$ | $J_\nu = -D\dfrac{\Delta c}{\Delta x}$ |
| **Ladungs-transport** | $q$ | $J_q = \dfrac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$ | $\varphi$ | $-\dfrac{\Delta \varphi}{\Delta l}$ | $J_q = -\sigma\dfrac{\Delta \varphi}{\Delta l}$ |
| **Energie-transport** | $E$ | $J_E = \dfrac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$ | $T$ | $-\dfrac{\Delta T}{\Delta x}$ | $J_E = -\lambda\dfrac{\Delta T}{\Delta x}$ |



| | Was „strömt"? | Stärke? | Was treibt die „Strömung"? | | Zusammenhang |
|---|---|---|---|---|---|
| **Volumen-transport** | $V$ | $J_V = \dfrac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$ | $p$ | $-\dfrac{\Delta p}{\Delta l}$ | $J_V = -\dfrac{R^2}{8\eta}\dfrac{\Delta p}{\Delta l}$ |
| **Stoff-transport** | $\nu$ | $J_\nu = \dfrac{\Delta \nu}{A \cdot \Delta t}$ | $(c)$<br>$\mu$ | $\left(-\dfrac{\Delta c}{\Delta x}\right)$<br>$-\dfrac{\Delta \mu}{\Delta x}$ | $J_\nu = -D\dfrac{\Delta c}{\Delta x}$ |
| **Ladungs-transport** | $q$ | $J_q = \dfrac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$ | $\varphi$ | $-\dfrac{\Delta \varphi}{\Delta l}$ | $J_q = -\sigma\dfrac{\Delta \varphi}{\Delta l}$ |
| **Energie-transport** | $E$ | $J_E = \dfrac{\Delta E}{A \cdot \Delta t}$ | $T$ | $-\dfrac{\Delta T}{\Delta x}$ | $J_E = -\lambda\dfrac{\Delta T}{\Delta x}$ |
| allgemein | extensive Gr.<br>$x_{\text{ext}}$ | $J = \dfrac{\Delta x_{\text{ext}}}{A \cdot \Delta t}$<br>Stromdichte | intensive Gr.<br>$y_{\text{int}}$ | $X = -\dfrac{\Delta y_{\text{int}}}{\Delta x}$<br>termodynamische Kraft | $J = LX$<br>Onsagersche Beziehung |



**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 ⇔ homogene Verteilung der intensiven Größen

inhomogene Verteilung der intensiven Größen ⇒ **Transportprozesse**

**Stärke und Richtung des Transportprozesses:**

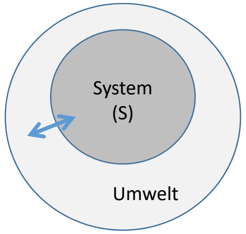
$\boxed{J = LX}$ Onsagersche Beziehung

⇒ Richtung: homogene Verteilung

**2. Hauptsatz der Thermodynamik** Irreversibilität

# Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

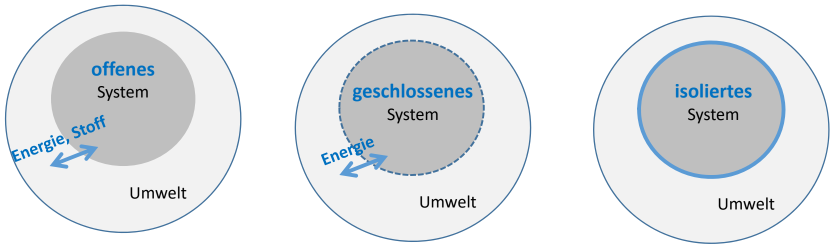
## 1. Nomenklatur




**Transportprozess = Wechselwirkung (Ww.)**

transportierte (ausgetauschte) Größe

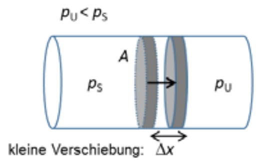
- elektr. Ladungstransport = **elektrische** Ww. — $q + E$
- Volumentransport = **mechanische** Ww. — $V + E$
- Stofftransport = **chemische** Ww. — $\nu + E$
- Energietransport = **thermische** Ww. — $? + E$






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

a) Volumentransport = mechanische Ww.




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

$$\boxed{W_{\mathrm{mech}} = -p\Delta V}$$ (wenn $p$ = konstant)

*Bemerkung*: $p_S \neq p_U$

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

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

⇓

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:

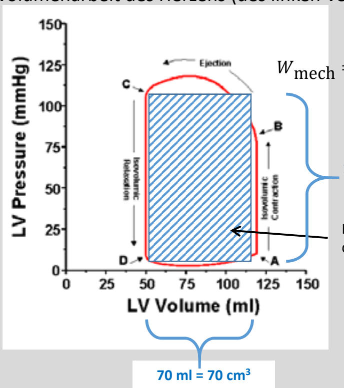
$p_S \cong p_U$

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

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

Ein Anwendungsbeispiel:

Volumenarbeit des Herzens (des linken Ventrikels):




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

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

100 mmHg im Durchschnitt

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

*Bemerkung*: Eigentlich müsste $p$ = 760 mmHg + 100 mmHg benutzt werden. Es gibt aber eine entgegengesetzte Volumenarbeit, wenn Blut das linke Ventrikel füllt, dabei ist $p$ = 760 mmHg.



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

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

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

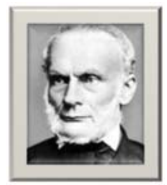
Das chemische Potenzial zeigt also um wieviel Joule die Energie des Systems zunimmt, wenn die Stoffmenge im System um 1 mol erhöht wird.

d) Energietransport = thermische Ww:

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

**Entropie**

(entrepein (*gr*) = umkehren ☺)



Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) Physiker

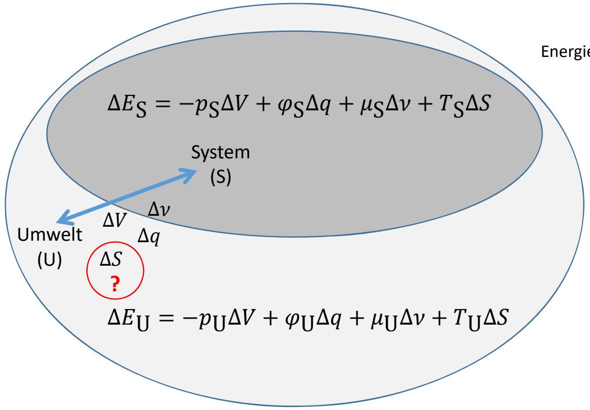
**3. Innere Energie (*E*):** Summe aller kinetischen und potenziellen Energien innerhalb des Systems

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

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

$$\Delta E = W + Q$$

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




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

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

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

(*V*, *q* und *ν* 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: $|Q_{\text{rev,System}}| = |Q_{\text{rev,Umwelt}}|$!

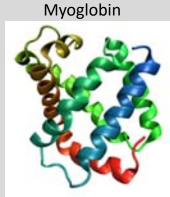
$$Q = W_{\text{therm}} = T\Delta S \;\Rightarrow\; \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \left(\frac{\text{J}}{\text{K}}\right)$$ (wenn *T* = konstant)

$\Downarrow$

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

Ein Anwendungsbeispiel:

Myoglobin

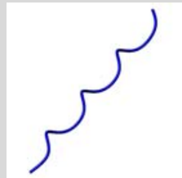


Wärmedenaturation

85°C = 358 K

840 kJ/mol

1 mol

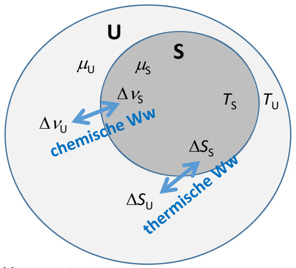


$$\Delta S = \frac{840 \cdot 10^3 \cdot 1}{358} = 2350\ \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



**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 Potenzials) zwischen System (S) und Umwelt (U)




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

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

$$\Delta\nu_S = -\Delta\nu_U$$

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

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

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

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

Alle Möglichkeiten:

| | $(\mu_U - \mu_S)$ | $\frac{\Delta\nu_S}{T}$ | $\Delta S$ |
|---|---|---|---|
| $\mu_U < \mu_S$ | negativ | negativ | positiv |
| $\mu_U > \mu_S$ | positiv | positiv | positiv |
| $\mu_U = \mu_S$ | = 0 | = 0 | = 0 |

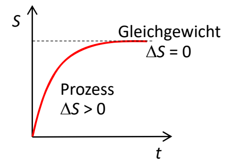
$\Delta S$

positiv

positiv

= 0

$\Rightarrow$




$\Rightarrow$ 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.

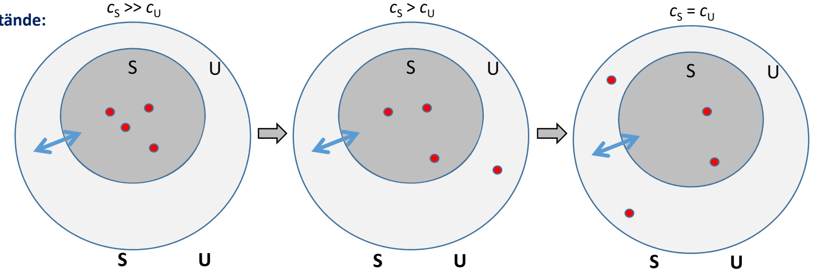
$\Downarrow$

„Wärmetod (Entropietod)"
des Universums

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

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich

**Makrozustände:** $c_S >> c_U$ → $c_S > c_U$ → Gleichgewicht $c_S = c_U$




**Mikrozustände:**

| S | U | S | U | S | U |
|---|---|---|---|---|---|
| A B C D | Ø | B C D | A | | |
| | | A C D | B | | |
| | | A B D | C | | |
| | | A B C | D | | |

?

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

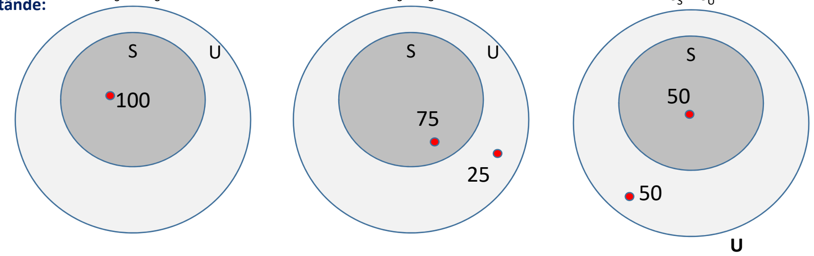
$\Omega$ = 1 → 4 → 6

In dieser Richtung nehmen zu:

- ✓ $\Omega$
- ✓ Entropie
- ✓ „Unordnung"
- ✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes



**Makrozustände:** $c_S >> c_U$ | $c_S > c_U$ | $c_S = c_U$




| **Anzahl der Mikrozustände:** | 1 | $2{,}4 \cdot 10^{23}$ | $1{,}0 \cdot 10^{29}$ |
|---|---|---|---|

$\Omega$ = →

In dieser Richtung nehmen zu:

- ✓ $\Omega$
- ✓ Entropie
- ✓ „Unordnung"
- ✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes



Entropie

thermodynamische Wahrscheinlichket

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

Boltzmann-Konstante


Ludwig Eduard Boltzmann
(1844-1906)
Physiker

Die Entropie is ein Maß für die „Unordnung".