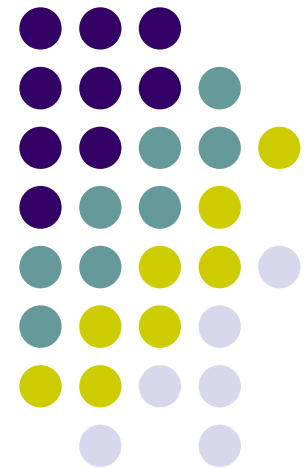


Biophysik für Pharmazeuten II

18.04.2023

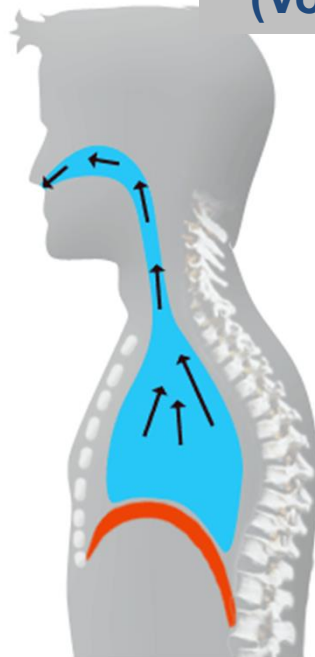
Transportprozesse 5

Verallgemeinerung
Energetische Beziehungen
Thermodynamik



Transportprozesse

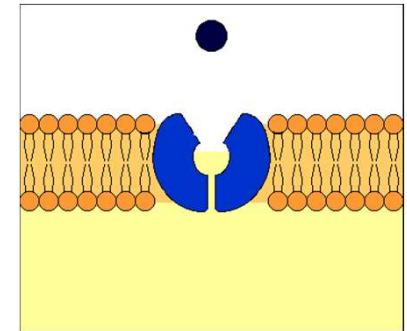
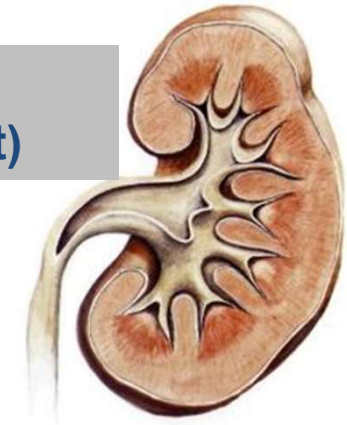
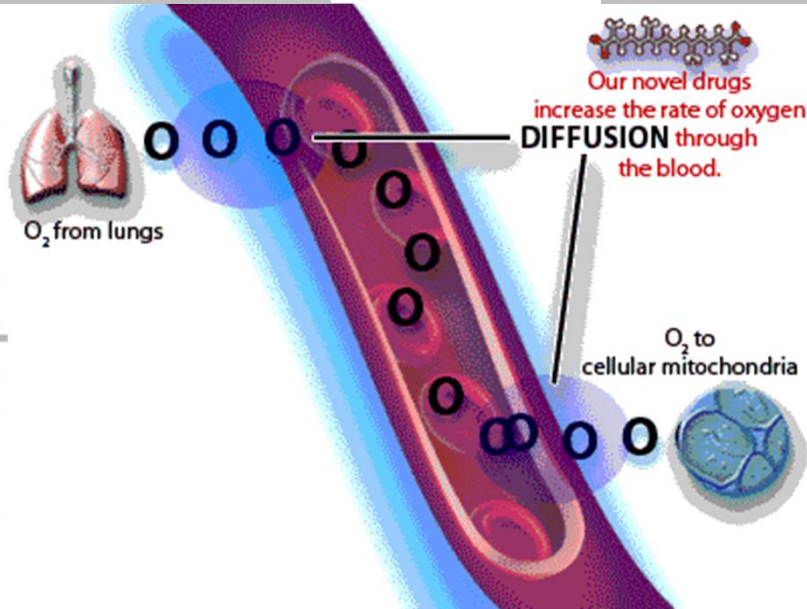
II. Strömung (Volumentransport)



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	$\frac{\Delta q}{A \cdot \Delta t}$	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

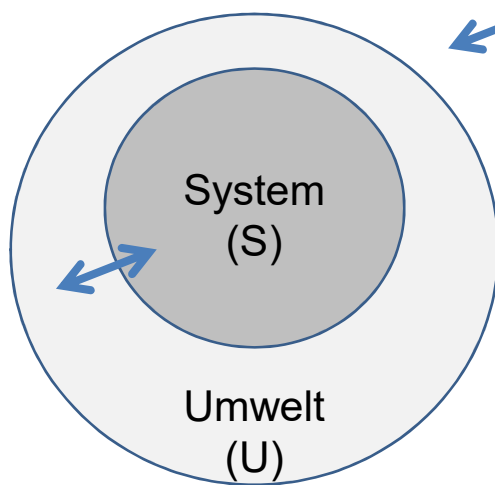
\longrightarrow Richtung: homogene Verteilung

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Irreversibilität

VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

1. Nomenklatur



Transportprozess = Wechselwirkung (Ww.)

Transportierte
(ausgetauschte)
Größe

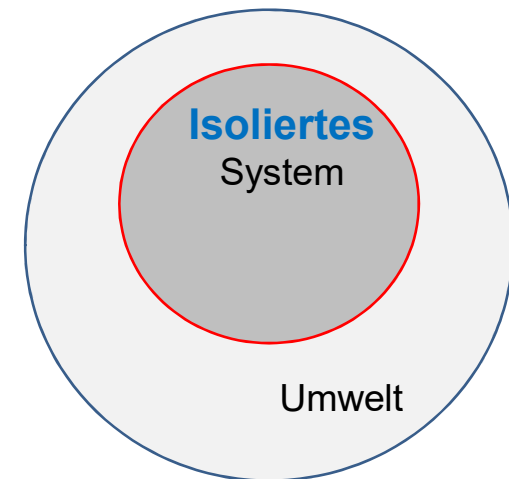
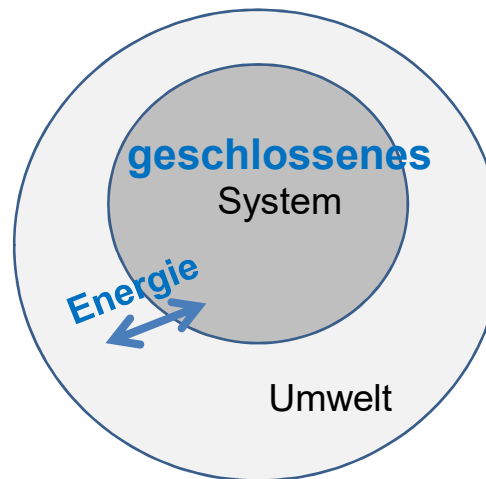
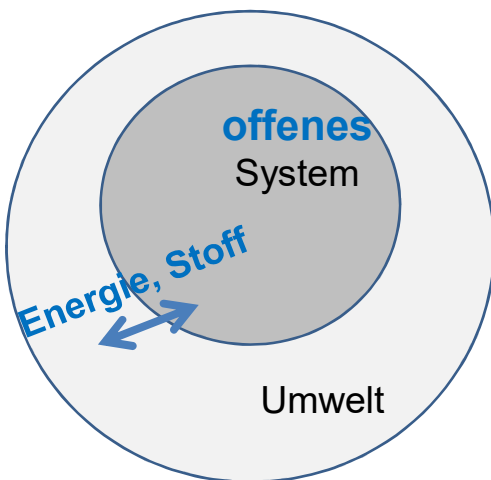
- Elektr. Ladungstransport = elektrische Ww.
- Volumentransport = mechanische Ww.
- Stofftransport = chemische Ww.
- Energietransport = thermische Ww.

$$q + E$$

$$V + E$$

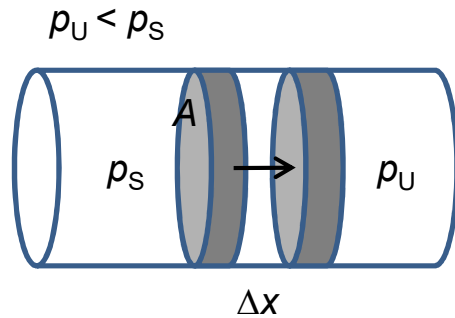
$$\nu + E$$

$$? + E$$



2. Energietausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen

- Volumentransport = **mechanische** Ww.



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

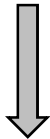
$$W_{\text{mech}} = -p\Delta V$$

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“

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

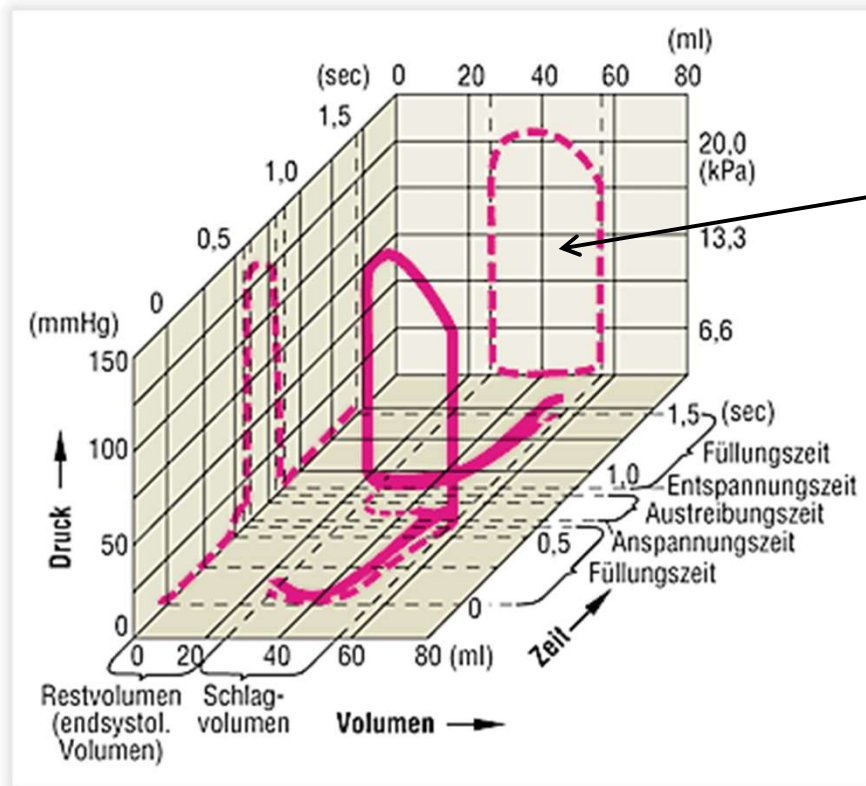


Gleichgewicht, kein Prozess!

$$p_S \neq p_U$$

aber **quasistationäre Prozessführung**
(„reversible Prozesse“)!
(in kleinen Schritten immer nah dem Gleichgewicht)

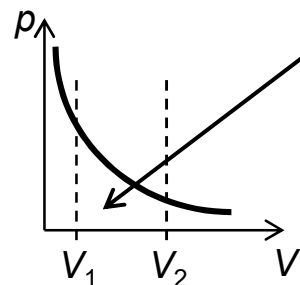
$$W_{\text{mech, S}} = W_{\text{mech, U}}$$



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



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

- Elektr. Ladungstransport

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

- allgemein

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

- Stofftransport

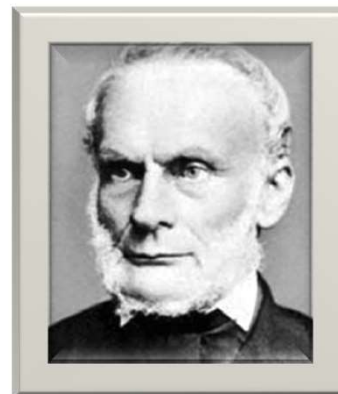
= chemische Ww. $W_{\text{chem}} = \mu \Delta \nu$ (nur wenn μ konstant)



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:

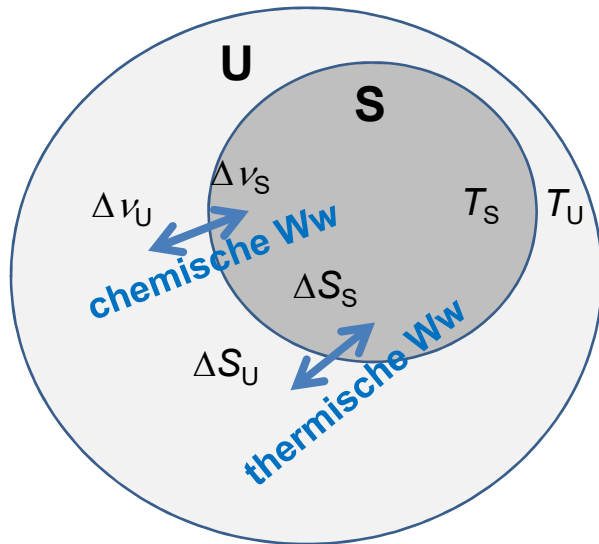
$$Q = W_{\text{therm}} = T\Delta S \quad \Longrightarrow \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad \left(\begin{array}{l} \text{bei reversibler Prozessführung:} \\ Q_{\text{rev, System}} = Q_{\text{rev, Umwelt}} \end{array} \right)$$

wenn $T \neq$ 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)



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

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

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

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

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

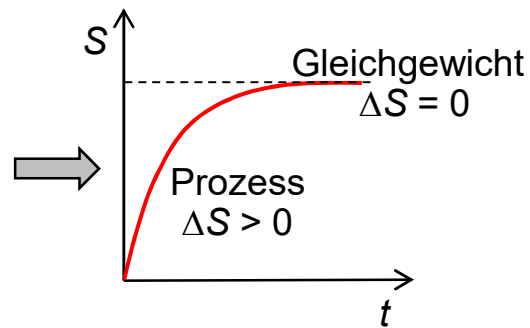
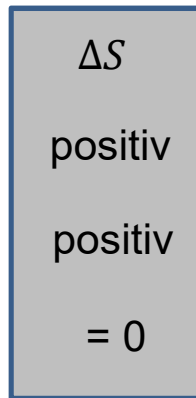
$$= \frac{\Delta v_S}{T} \cdot (\mu_U - \mu_S)$$

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

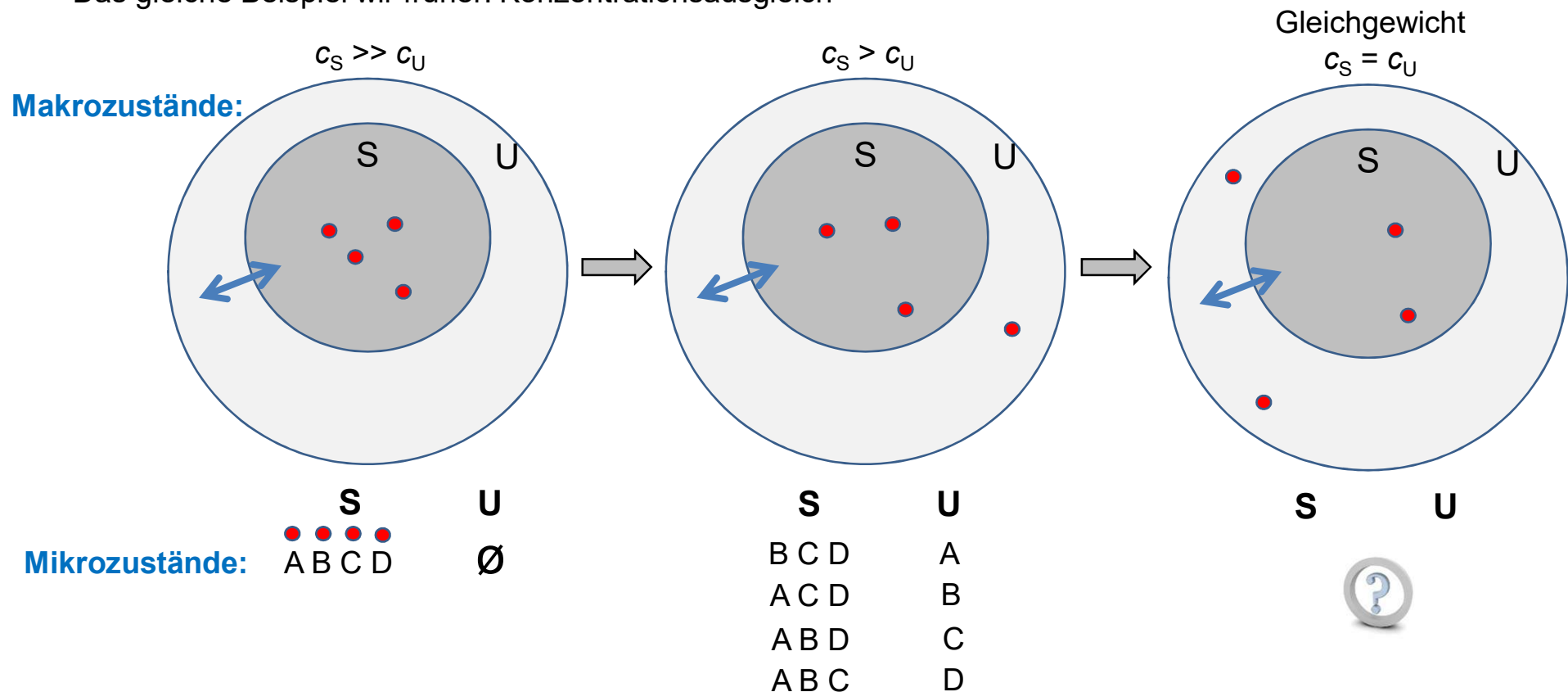
Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in der Richtung der Entropiezunahme.

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



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

$\Omega =$ 1 4 6

→

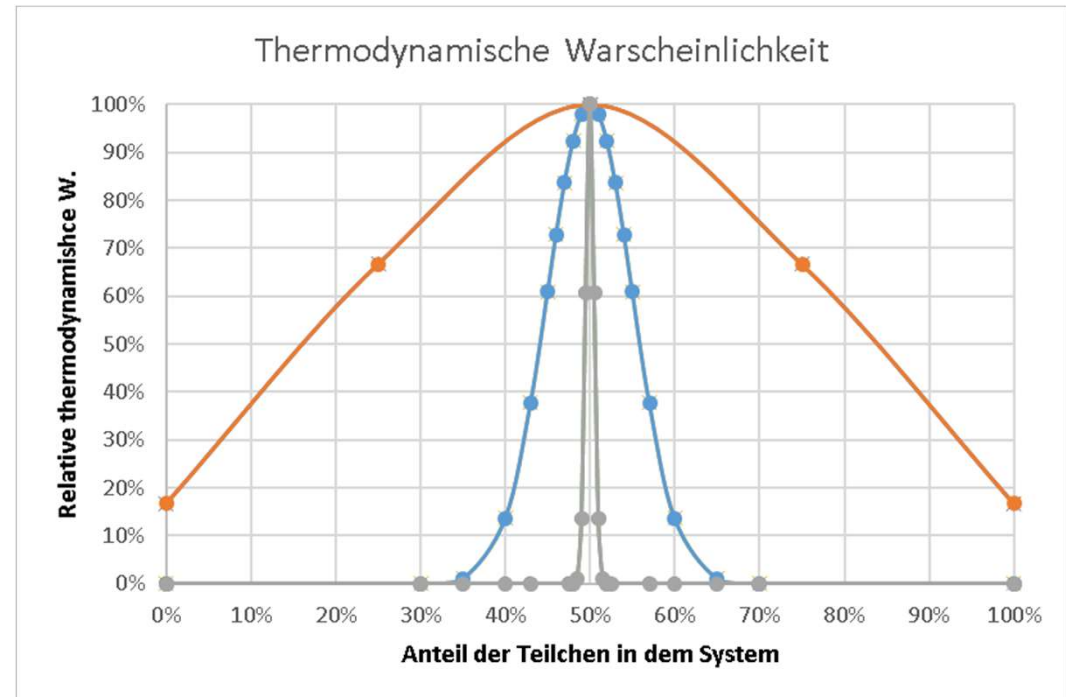
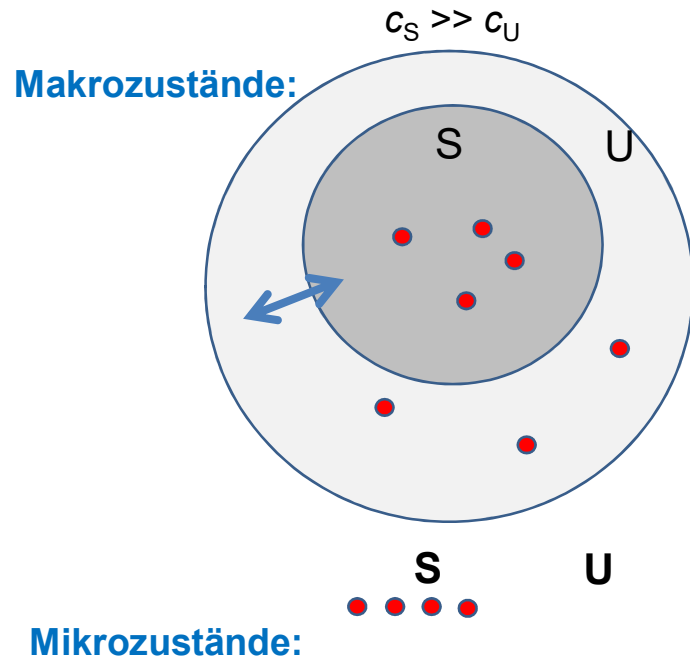
In dieser Richtung nehmen zu: ✓ Ω

✓ Unordnung

✓ Entropie

6. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



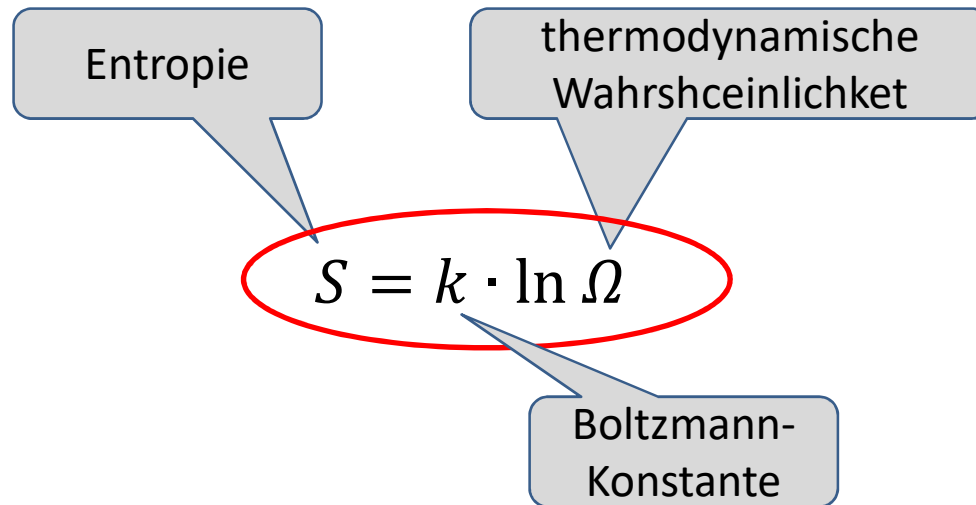
N=4 100 10000

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

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