

Biologische Thermodynamik (I)

Wintersemester 2007/08

Vorlesungen: Wolfram Liebermeister

Literatur:

G. Kluge & Neugebauer: Grundlagen der Thermodynamik, Spektrum Akadem. Verlag, 1994

R. Heinrich & S. Schuster, The Regulation of Cellular Systems, Chapman & Hall, New York, 1996

G. Nicolis & I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium, Systems; John Wiley & Sons, New York, 1977

1. Einführung

Thermodynamik ist eine Theorie, in der, wie der Name sagt, die Begriffe „Temperatur“ und „Wärme“ und „Bewegung“ eine zentrale Rolle spielen.

Grundgrößen der Mechanik: Länge, Zeit, Masse

Elektrodynamik: zusätzliche Ladung, gemessen in C (Coulomb, As)

Früher: (noch im 19. Jahrhundert) wurde die **Wärme als ein besonderer Stoff**, als eine Flüssigkeit, angesehen. Wärmeübergang von einem Körper zum anderen wurde betrachtet als ein Transport dieses Wärmestoffes.

Diese Betrachtungsweise ist längst überholt. Dennoch wurden verschiedene, immer noch gültige, Grundgesetze der Thermodynamik auf der Grundlage dieser „*Wärme-Flüssigkeits-Hypothese*“ abgeleitet. Grundlagen des II. Hauptsatzes durch Carnot (1824).

Heute: Kinetische Interpretation der Wärme

Thermische Phänomene werden zurückgeführt auf die ungeordnete Bewegung von Atomen und Molekülen.

Prinzipiell ist also Thermodynamik als ein spezieller Zweig der Mechanik anzusehen, und zwar der Mechanik von Systemen, die aus einer außerordentlich großen Zahl von Teilchen bestehen.

In dieser Vorlesung: Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsthermodynamik (Teil I),
später: Statistische Thermodynamik

Zahl der Teilchen: 1 Mol: $N=6,022 \times 10^{23}$ Teilchen (Avogadro'sche Zahl, Loschmidt'sche Zahl)

In der Mechanik wird ein System vollständig charakterisiert, durch Angabe der Positionen und Geschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt, sowie der Kräfte, die zwischen den Teilchen wirken.

3 Raumkoordinaten, 3 Geschwindigkeitskoordinaten $\Rightarrow 6 N$ Variable

Demnach wird 1 Mol wird charakterisiert durch $6 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \approx 3,6 \cdot 10^{24}$ Variable

Vollständige Lösung der Bewegungsgleichungen

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = K_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

selbstverständlich unmöglich. Es können nur noch **Wahrscheinlichkeitsaussagen** über den Zustand eines Systems getroffen werden \Rightarrow **statistische** Mechanik.

Obwohl die Thermodynamik heute eine statistische Begründung besitzt, ist das ursprüngliche Herangehen von dem der Mechanik zunächst völlig verschieden. In der Thermodynamik wird der Zustand eines Systems durch sehr wenige Zustandsvariablen beschrieben, Größen, die

unseren Sinneswahrnehmungen, oder präziser, unseren makroskopischen Meßgeräten angepaßt sind. Was kann gemessen werden?

z. B. Temperatur, Volumen, Druck (bei einem Gas oder einer Flüssigkeit, das aus nur einer Substanz besteht),

im anisotropen Festkörper (Kristall) z.B. zusätzlich: Druck in verschiedenen Richtungen,

in einer Flüssigkeit oder in einem Gas, das aus verschiedenen Stoffen besteht: zusätzlich Konzentrationen der einzelnen Komponenten.

Typische Teilchenzahlen von Systemen, mit denen man sich in der Biophysik beschäftigt:

$$1m \text{ molar: } 6,022 \cdot 10^{20} \frac{\text{Teilchen}}{\text{Liter}}$$

Volumen einer Zelle:

$$V \cong 100(\mu m)^3$$
$$V = 100 \cdot 10^{-18} m^3 = 10^{-16} m^3 = 10^{-13} l$$

$$1m \text{ molar} \hat{=} 6,022 \cdot 10^{20} \cdot 10^{-13} \cong 6 \times 10^{7} \text{ Teilchen} \rightarrow \text{z. B. ATP-Konzentration}$$

$$\text{Hb-Konzentration in Erythrozyten: } 7mM \approx 4 \cdot 10^8 \text{ Proteinmoleküle}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Protonenkonzentration} \\ \text{Ca}^{2+} \text{ - Konzentration} \end{array} \right. 0,1\mu M \hat{=} 6 \cdot 10^3 \text{ Teilchen,}$$

Ca²⁺: spielt eine wichtige Rolle bei Signaltransduktion

$$\text{mRNS-Moleküle einer Sorte pro Zelle} \hat{=} 100$$

$$\text{Na/K-ATPasen pro Erythrozytenmembran} \hat{=} 300$$

$$\text{DNS-Moleküle: } 1$$

Die thermodynamischen Größen sind Mittelwerte.

Aus der Statistik weiß man, daß stets Fluktuationen um die Mittelwerte auftreten und daß näherungsweise die folgende Beziehung gilt:

$$\frac{\sigma}{\bar{N}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad ; \quad \sigma^2: \text{ mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert}$$

für Teilchenzahl in einem bestimmten Volumen. Ähnliche Gesetze gelten für andere physikalische Größen, z. B. Volumen, das von N Teilchen eingenommen wird:

$$\frac{\sigma_V}{\bar{V}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad N = 10^8 \quad ; \quad \frac{1}{\sqrt{N}} = 10^{-4} \ll 1, \text{ d.h. geringe relative Abweichungen}$$

Bei Größen wie der Protonen- oder Ca-Konzentration muss die Gültigkeit der thermodynamischen (d. h. makroskopischen) Beschreibungsweise schon kritischer gesehen werden..

$$\frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{6 \cdot 10^3}} \cong \frac{1}{77} = 0,013 > 1\%$$

Energie

Thermodynamik befaßt sich mit der Energie und ihrer Umwandlung von einer Erscheinungsform in die andere. Oder noch genauer: mit den Einschränkungen, denen diese Umwandlungen unterliegen.

Das System hat kann durch seine potentielle und kinetische Energie (s. Mechanik!) charakterisiert werden. Diese hängen von Ort und Geschwindigkeit des Gesamtsystems ab und werden auch als **äußere Energie** des Systems bezeichnet. In der Thermodynamik interessiert aber besonders die **innere Energie**. Sie charakterisiert den inneren Zustand des

Systems, die im „Innern der Materie“ gespeicherte Energie, also gesamte Energie aller mikroskopischen Teilchen (gemittelt über die Zeit oder das Ensemble, siehe unten).

Beispiele:

Translationsenergie (Geschwindigkeit in drei Dimensionen von dem Gesamtmolekül)

Vibrationsenergie (Schwingungen der innerhalb der Moleküle Atomen),

Rotationsenergie (Drehung), **Bindungsenergie**, potentielle Energie von intermolekularen Wechselwirkungen, Elektronenenergie, Kernenergie

System und Umgebung

Anwendung der Thermodynamik und ihrer Hauptsätze auf einen Teilbereich des Universums verlangt die Definition eines **Systems** und seiner **Umgebung**. System kann jeder Körper, Materiemenge, Teilgebiet eines Raumes sein, den man gedanklich vom Rest trennt. Der „Rest“ ist die Umgebung. Die Beschaffenheit der Begrenzung zwischen System und Umgebung bestimmt die möglichen Arten der Wechselwirkungen (nämlich den Energieaustausch) zwischen System und Umgebung und ist daher in der Thermodynamik sehr wichtig (s.u.)

Zustandsgrößen

In der Thermodynamik interessiert man sich vorrangig für die **makroskopischen Eigenschaften**, weniger für die mikroskopischen. Die detaillierte molekulare Struktur des Systems bleibt unberücksichtigt. Als thermodynamische Koordinaten kommen nur „grobe“ Eigenschaften in Betracht, wie Temperatur und Druck, die in der Regel Mittelwerte darstellen und unseren Sinnesempfindungen und Meßgeräten zugänglich sind.

Eine Größe, die ausschließlich durch den Zustand eines Systems bestimmt wird, nennen wir **Zustandsgröße** (auch: "Zustandsfunktion"). Beispiele sind: die innere Energie (U), die Masse

(m), die Mol-Mengen jedes chemischen Stoffes (n), sein Volumen (V), der Druck (p) und die absolute Temperatur (T).

Anhand der Zustandfunktionen kann ein homogenes System beschrieben werden.

Der **Zustand eines Systems** ist die Gesamtheit aller Zustandsgrößen, die ein System besitzt.

Nicht alle in der Thermodynamik betrachteten Größen sind Zustandsgrößen. Beispiele für Nicht-Zustandsgrößen sind die Arbeit, die Wärme (dazu später)

Man unterscheidet **extensive** und **intensive** Zustandfunktionen. Extensive Zustandfunktionen sind abhängig von der Größe, der Extension des Systems. Intensive Zustandfunktionen sind das nicht. Verdoppeln wir z.B. ein System, dann verdoppelt sich auch das Volumen, die Masse, die innere Energie. Dies sind extensive Zustandfunktionen. Die intensiven Zustandfunktionen wie Temperatur und Druck verdoppeln sich nicht, sondern bleiben gleich.

Extensive Größen (Quantitätsgrößen) sind der Masse des Systems, dem sie zugeordnet sind, proportional. Verdoppelung des Systems \rightarrow Verdoppelung der Zustandsvariablen.

$$\boxed{S_1} + \boxed{S_2} \longrightarrow \boxed{S_1 | S_2} \quad \text{Beispiele: Masse, Volumen, Energie, Entropie, usw.}$$

Intensive Größen (Qualitätsgrößen) sind unabhängig von der Masse des Systems, dem sie zugeordnet sind.

Beispiele: Temperatur (T), Druck (p), Dichte (ρ)

Jeder Quotient zweier extensiver Größen ist eine intensive Größe, z. B.

$$\text{Dichte: } \rho = \frac{M}{V}$$

Intensive Größen können in unterschiedlicher Weise definiert werden. A sei irgendeine extensive Größe

$$\tilde{a} = \frac{A}{V} \quad (\text{Dichte})$$

$$\hat{a} = \frac{A}{M} \quad (\text{Spezifische Größe})$$

$$a = \frac{A}{n} \quad (\text{Molare Größe})$$

Meistens werden extensive Größen durch große und intensive Größen durch kleine Buchstaben bezeichnet (Ausnahme: T , Temperatur, intensiv; n , Molzahl, extensiv).

Gleichgewichtszustände

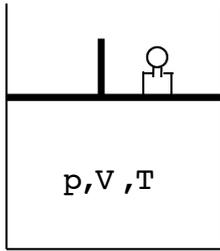
Erfahrungssatz: Jedes von der Umgebung isolierte makroskopische System geht nach hinreichend langer Zeit in einen Zustand über, den es spontan nicht wieder verläßt.

Auch ein System, das mit seiner Umgebung Stoff oder Energie austauscht kann einen statischen Endzustand erreichen. In der Regel ist das kein Gleichgewichtszustand, sondern z.B. ein **Fließgleichgewicht**.

Gleichgewichtszustände sind gegenüber Nichtgleichgewichtszuständen dadurch ausgezeichnet, daß sie durch eine kleinere Zahl von Zustandsvariablen beschrieben werden können. (z.B. Turbulenz, räumliche Inhomogenität).

Beispiel

Wir betrachten zunächst ein ideales Gas, das in einem Behälter eingeschlossen ist.



Meßgrößen sind

Druck p , Temperatur T

Volumen V , Molzahl n : hier konstant

Die Erfahrung zeigt, daß diese Größen nicht völlig unabhängig voneinander sind:

$$(1) \quad pV = nRT \quad ; \quad n: \text{Molzahl} \quad n = \frac{M}{M_{\text{Mol}}} \quad \leftarrow \text{Masse} \quad \leftarrow \text{Molmasse}$$

$$[pV] = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} \text{Volumen} = \text{Kraft} \times \text{Weg} = \text{Energie}$$

$$R: \text{ universelle Gaskonstante} \quad R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ Ws}$$

$$R = 1,986 \text{ kcal} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(1) ist eine **Zustandsgleichung**. Die in ihr auftretenden Größen beziehen sich auf ein Gleichgewicht.

Alte Maßeinheit für Energie: Eine Kalorie ist diejenige Wärmemenge, die man 1g Wasser zuführen muß, um es bei Atmosphärendruck von 14,5°C auf 15,5°C zu erwärmen

$$1 \text{ kcal} = 4,1868 \text{ kJ}$$

Es gibt einen **kleinstmöglichen Satz von Zustandsvariablen**, die anderen Größen können als Funktionen dieser Zustandsvariablen beschrieben werden.

$$\text{Ideales Gas: } p, V \Rightarrow T, \quad p, T \Rightarrow V, \quad V, T \Rightarrow p$$

Man unterscheidet deshalb zwischen abhängigen und unabhängigen Zustandsgrößen. Welche Größen als abhängige und welche als unabhängige Zustandsgrößen behandelt werden, ist

relativ willkürlich und kann für Rechnungen nach Bedarf entschieden werden (z.B., welche Größen werden konstant gehalten bzw. werden kontrolliert?)

Zustandsvariable = unabhängige Zustandsgröße

Zahl f der unabhängigen Zustandsvariablen ist aber konstant, beim idealen Gas: $f = 2$,

f : Anzahl der **thermodynamischen Freiheitsgrade**

Zustandsänderungen: Betrachtet man ein System zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t_1 und t_2 mit $t_2 > t_1$ und stellt man bei t_2 einen anderen Zustand fest als bei t_1 , hat eine Zustandsänderung stattgefunden. Diese Zustandsänderungen sind Prozesse.

Zustandsänderungen können:

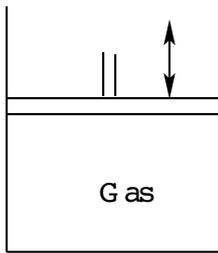
- von selbst ablaufen, z. B. Temperatenausgleich oder können
- von außen erzwungen werden (Wärmezufuhr, Volumenänderung, Arbeitsleistung an dem System u.s.w.).

Besonders wichtig: Unterscheidung von **reversiblen und irreversiblen** Zustandsänderungen.

Kann der Ausgangszustand des Systems bei nicht ohne bleibende Änderung in der Umgebung wiederhergestellt werden, heißt der Prozeß irreversibel.

Im Prinzip sind alle natürlichen Prozesse irreversibel (Stein, der nach unten fällt, usw.).

Reversible Zustandsänderung: Grenzfall; äußerst langsame, eigentlich unendlich langsame Zustandsänderungen, bei denen stets Zeit genug ist, daß sich das System in Gleichgewichtszuständen befindet.



langsam Herabdrücken des Stempels,
keine Strömungen, keine Turbulenzen

Quasi-statische Prozesse

Infinitesimale Änderung der äußeren
Bedingungen

Gleichgewichtsthermodynamik ist eine Theorie quasi-statischer Prozesse

Wie langsam der Prozeß sein muß hängt von der Relaxationszeit τ ab, die das System benötigt, um nach einer Störung wieder das Gleichgewicht zu erreichen. Alle Veränderungen müssen langsam im Vergleich zu τ sein.

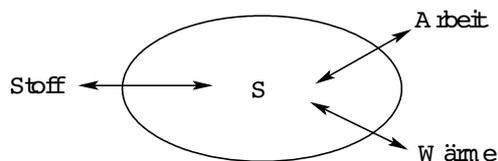
Beispiel: Wenn das Gas in einem Kolben beim Zusammendrücken auf das halbe Volumen nach $\tau = 10^{-3}$ s das Gleichgewicht erreicht, dann ist dieser Prozeß bei Durchführung in 0,1s in guter Näherung ein quasi-statischer Prozeß.

Klassifizierung von Prozessen:

isotherm: $T = \text{konst.}$, isobar: $p = \text{konst.}$, isochor: $V = \text{konst.}$

+ weitere Möglichkeiten, die wir später kennenlernen.

Wechselwirkung eines thermodynamischen Systems mit seiner Umgebung



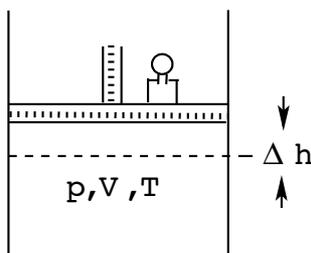
Je nachdem, welche
Wechselwirkungen existieren, ergibt
sich folgende Klassifikation:

(term o4 ziv 2)

Art der Wechselwirkung	Bezeichnung
Energie- und Stoffaustausch	offenes System
Energie- aber kein Stoffaustausch	geschlossenes System
kein Wärmeaustausch	adiabatisch isoliertes System
kein Energie- und kein Stoffaustausch	abgeschlossenes System

Arbeit

Arbeitsleistung (= Energieaustausch über Veränderung *makroskopischer* Variabler)



$$\Delta A = -K \cdot \Delta h = -(p + \Delta p) F \cdot \Delta h$$

dA : Arbeit K : Kraft; p : Druck; F : Fläche

Reversibler Prozess: infinitesimal kleine Änderungen:

$$dA = -p \frac{dV}{dV} = -pdV$$

$dV < 0 \Rightarrow dA > 0$ „An dem System wird Arbeit geleistet.“

$dV > 0 \Rightarrow dA < 0$ „Das System leistet Arbeit.“ (hier Kompressionsarbeit)

Arbeitsleistung bei quasi-statischen Veränderungen zwischen Volumina V_1 und V_2

$$\Delta A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad \text{dabei sehen wir den Druck } p \text{ als eine Funktion des Volumens } V \text{ an.}$$

Unter Verwendung der Zustandsgleichung: $pV = nRT$

$$\Delta A = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

Bei isothermen Zustandsänderungen: $T = konst.$

$$\Delta A = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2}$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$V_2 < V_1 \Rightarrow \Delta A > 0$ (Kompressionsarbeit wird geleistet, das System gewinnt Energie.)

Wegen $T = konst.$ gilt

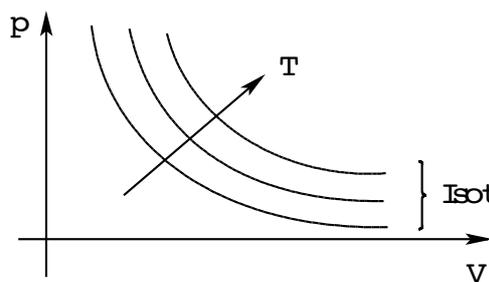
$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad ; \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta A = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad ; \quad p_2 > p_1 \Rightarrow \Delta A > 0$$

Zustandsdiagramm: Graphische Darstellung einer Zustandsgleichung

Ideales Gas: Es reicht ein 2-dimensionales Koordinatensystem, da nur $f = 2$ Freiheitsgrade

(p, V) - Diagramm



$$pV = nRT \quad ; \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$T = konst.$ ergibt

Hyperbeln als "Höhenlinien" der Temperatur.

(tezm 06)

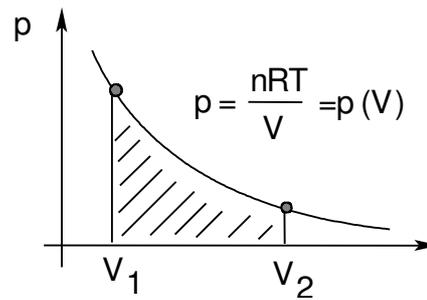
Arbeitsleitung ΔA (oben berechnet für ein ideales Gas) hat im (p, V) -Zustandsdiagrammen eine einfache geometrische Interpretation.

$$\Delta A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

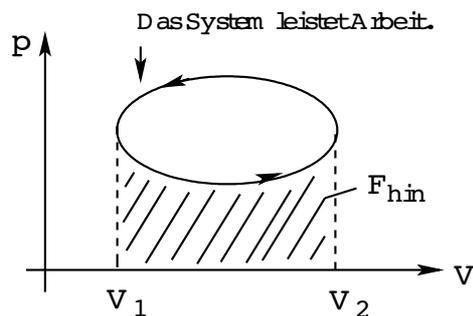
$|\Delta A| =$ Fläche unter der Kurve

Bsp. rechts: für $T = \text{const.}$ ist die Kurve eine

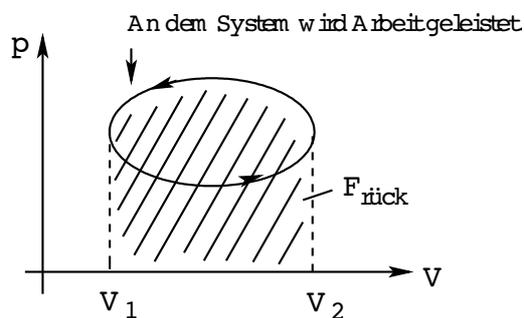
Isotherme



Kreisprozeß (Bsp: Gas, kontrolliere Druck und Temperatur, der Druck $p(V,T)$ ergibt sich)



$$\begin{aligned} \Delta A &= - \oint p dV \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV - \int_{V_2}^{V_1} p dV \end{aligned}$$

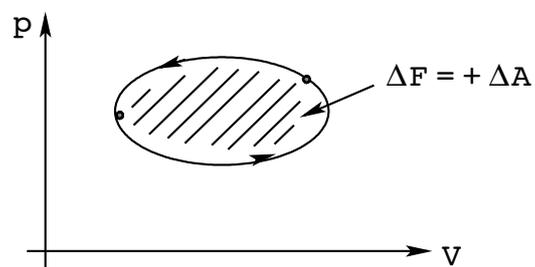


$$\begin{aligned} &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV + \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= -F_{hin} + F_{rück} \end{aligned}$$

Expansion bei niedrigem Druck;

Kompression bei hohem Druck.

(Vorzeichen der Arbeitsleistung hängt davon ab, in welcher Richtung der Kreisprozeß durchlaufen wird.)



Nach Abschluß des Kreisprozesses:

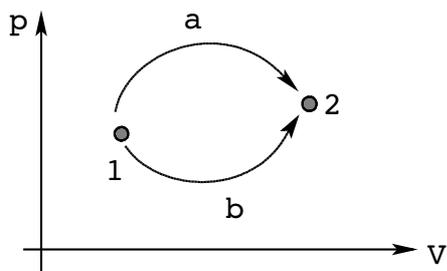
p, V, T : gehen wieder zu den ursprünglichen Werten zurück, $\Delta p, \Delta V = 0$; $\Delta T = 0$

A : hat nach Abschluß des Prozesses einen anderen Wert (in der Regel), $\Delta A \neq 0$

p und V sind Zustandsgrößen, aber A (= die gesamte Arbeit, die je an dem System verrichtet wurde) ist keine Zustandsgröße.

Genauere Definition von Zustandsgrößen:

Sind Größen, die entweder selbst Zustandsvariable sind oder eindeutig von den unabhängigen Zustandsvariablen abhängen. Sind unabhängig vom Weg, auf dem ein bestimmter Zustand erreicht wird.



$$\text{Zustand 1: } p_1, V_1 \Rightarrow T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR}$$

$$\text{Zustand 2: } p_2, V_2 \Rightarrow T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR}$$

Das heißt, neben p und V ist auch T eine Zustandsvariable.

A kann keine Zustandsvariable sein, weil ΔA abhängig davon ist, ob man Zustand 2 auf dem Weg (a) oder Weg (b) erreicht.

Für Zustandsgrößen Z gilt demnach:

$$\left((a) \int_1^2 dZ = (b) \int_1^2 dZ = - (b) \int_2^1 dZ \right) , \quad \left((a) \int_1^2 dZ + (b) \int_2^1 dZ = 0 \Rightarrow \oint dZ = 0 \right)$$

$\oint dZ = 0$ ist nur dann für beliebige geschlossene Integrationswege erfüllt, wenn dZ ein **vollständiges Differential** darstellt, d.h., wenn $dZ = \frac{\partial Z}{\partial x} dx + \frac{\partial Z}{\partial y} dy$. Dies gilt, wenn Z eine

Funktion von x und y ist.

Beweis:

x und y seien zwei unabhängige Zustandsvariable, dann gilt allgemein für die Variation irgendeiner anderen abhängigen Größe (Zustandsgröße oder nicht):

$$dZ = f(x, y)dx + g(x, y)dy$$

Integration über geschlossenen Weg $\oint dZ = \oint [f(x, y)dx + g(x, y)dy]$

ergibt nach dem Stokes'schen Satz das Flächenintegral

$$\oint dZ = \iint \left(\frac{\partial g}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial y} \right) dx dy = 0$$

Diese Bedingung ist nur dann für jeden beliebigen Weg erfüllt, wenn überall gilt $\frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y}$

Dies gilt insbesondere, wenn Z eine Funktion von x und y ist.

Dann gilt nämlich $g = \frac{\partial Z}{\partial y}$ und $f = \frac{\partial Z}{\partial x}$, und die gemischten zweiten Ableitungen sind

tatsächlich gleich.