

## 2 Physikalische Grundlagen

Dieses Kapitel fasst die wichtigsten Grundlagen für die folgenden Kapitel zusammen. Die Themen stammen aus einem Schnittpunkt von Physik, Medizin und Biologie und werden deshalb auch teilweise im Rahmen der Biophysik diskutiert. Die Biophysik umfasst allgemein eine physikalische Betrachtung von Lebewesen, während sich die Medizinphysik auf den Menschen fokussiert. Gebiete wie die Hydrodynamik des Schwimmens gehören deshalb nur zur Biophysik, während die Statik des Bewegungsapparats sowohl für die Biophysik wie auch für die Medizinphysik relevant sind.

Literatur:

- W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler (Hrsg.), *Biophysik*, Springer.
- E. Sackmann, R. Merkel, *Lehrbuch der Biophysik*, Wiley-VCH.
- E. Schrödinger, *Was ist Leben?*, Pieper.

### 2.1 Physik und Leben

#### 2.1.1 Physik als Grundlagenwissenschaft

Die Physik hat den Anspruch, ausgehend von möglichst wenigen einfachen Prinzipien, ein möglichst vollständiges Verständnis unserer Umwelt zu erlangen. Newton formulierte das so:

“Die Natur ist nämlich einfach und schwelgt nicht in überflüssigen Ursachen der Dinge”.

*Isaac Newton*

Dabei verfolgt man das Ziel, dass man aus möglichst einfachen Voraussetzungen möglichst vielfältige Konsequenzen ableiten möchte. In den Worten Einsteins:

“Eine Theorie ist desto eindrucksvoller, je größer die Einfachheit ihrer Prämissen ist, je verschiedenartigere Dinge sie verknüpft, und je weiter ihr Anwendungsbereich ist.”

*Albert Einstein*

Dass dieses Programm erfolgreich ist, formulierte wiederum Peter Atkins so:

“Ein Großteil des Universums bedarf keiner Erklärung. Elefanten zum Beispiel. Sobald Moleküle gelernt haben, miteinander in Wettbewerb zu treten und andere Moleküle nach ihrem Bild zu erschaffen, werden nach einiger Zeit Elefanten und Dinge, die ihnen ähneln, durch die Lande ziehen.”

*Peter Atkins*

Die Physik liefert allgemein die Grundlagen für die übrigen Naturwissenschaften, wie z.B. Chemie und Biologie. Diese wiederum, zusammen mit der Physik, stellen die wichtigsten Werkzeuge für das Verständnis des Lebens, des menschlichen Körpers und seiner Funktionen zur Verfügung.

Die Aussage, dass die Physik die Grundlagen für Naturwissenschaft und Physik liefert, impliziert nicht, dass die Physik selber medizinische Phänomene erklären kann; dazu benötigt man zusätzliche Konzepte, welche durch die Chemie, Biologie und Medizin erarbeitet werden. Diese Konzepte sollten allerdings nicht im Widerspruch zu physikalischen Erkenntnissen sein. Darüber hinaus kann die Physik direkte Aussagen liefern, wie z.B. dazu, wie Kurzsichtigkeit zustande kommt, und wie sie korrigiert werden kann.

#### 2.1.2 Das physikalische Weltbild

Zu den allgemeinen Fragen des Lebens, zu denen auch die Physik ihren Beitrag liefern kann, gehören z.B.

- Was ist Leben?
- Warum ist Leben physikalisch möglich?
- Wie könnte das Leben entstanden sein?

Im Rahmen eines Weltbildes, welches auf der Physik als Grundlagenwissenschaft basiert, sollten Antworten auf diese Fragen nicht unbedingt nur aus der Physik hergeleitet werden können, aber sie sollten nicht im Gegensatz zu anerkannten physikalischen Gesetzen stehen. Ein Beispiel dafür ist die Evolution: sie erzeugt immer komplexere Organismen und steht damit scheinbar im Gegensatz zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, nach dem die Ordnung abnehmen sollte. Verschiedene Aspekte dieses scheinbaren Widerspruchs werden im Laufe dieses Kapitels, aber auch in späteren Kapiteln dieser Vorlesung diskutiert.

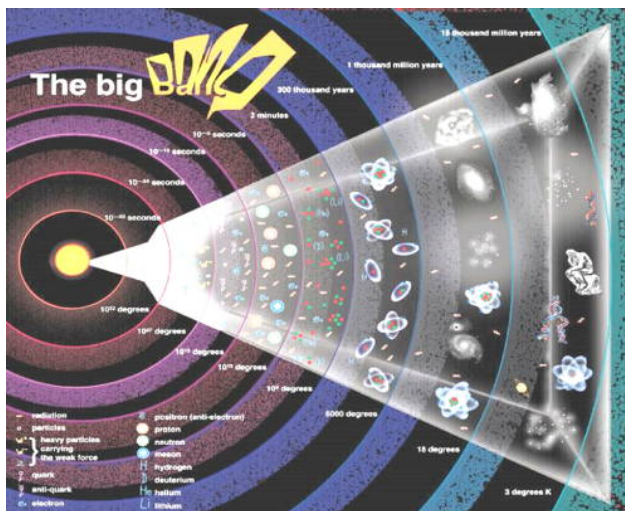


Abbildung 2.1: Das "physikalische Weltbild".

Die physikalische Betrachtungsweise liefert auf mehrere Arten ein hierarchisches Verständnis unserer Umwelt: Eine Hierarchie der Längenskalen erklärt Eigenschaften von Molekülen mit Hilfe atomarer Eigenschaften, teilt diese in Atomkerne und Elektronen auf etc. Ebenso erhält man in der Zeit eine hierarchische Entwicklung: Aus dem "big bang" entwickeln sich nach und nach komplexere Strukturen (Teilchen, Atome, Moleküle, Gaswolken, Sonnensysteme und Galaxien etc.). Nach der Bildung der Erde kann die Physik, in Kombination mit anderen Naturwissenschaften, Szenarien entwickeln, wie

hier Moleküle, Zellen und höhere Organismen entstanden sind. Daraus entsteht somit auch eine Hierarchie der Organisation und Komplexität: Phänomene auf einer hierarchisch höher liegenden Ebene können (teilweise) auf die bekannten Gesetze der darunter liegenden Ebene zurückgeführt werden. Auf allen oben genannten Stufen spielen physikalische Prinzipien oder Erkenntnisse eine wichtige Rolle.

Viele der Arbeiten zu diesen Themen sind stark interdisziplinär. So könnte das Buch "Was ist Leben?" von Schrödinger sowohl der Physik, wie auch der Molekularbiologie oder der Philosophie zugeordnet werden. Es gilt heute als Klassiker der naturwissenschaftlichen Literatur und als "Meilenstein in der Geschichte der Molekularbiologie" (NDR).

### 2.1.3 Wesen und Entstehung von Leben

Es gibt noch keine umfassende und allgemein anerkannte Definition, was Leben überhaupt ist. Eine mögliche Definition ist die Folgende:

Ein System wird als lebend bezeichnet, wenn es die Fähigkeit besitzt,

- seine Form zu erhalten (Homeostasis) und
- durch Rückkopplungseffekte Form und Funktion der sich ändernden Umgebung anzupassen.

Als eine weitere wichtige Eigenschaft wird häufig die Fähigkeit zur selbständigen Replikation betrachtet. Wird dies vorausgesetzt, so gehören z.B. Viren nicht zu den Lebewesen, da sie nicht selbständig leben und sich fortpflanzen können.

Auf dieser Basis kann man sich überlegen, unter welchen Voraussetzungen Leben entstehen kann. So kann man sich überlegen, wie schnell ein biologisches System sich ändern darf, ohne instabil zu werden oder umgekehrt, wie schnell es sich ändern muss, um sich in den rund 4,5 Milliarden Jahren seit der Entstehung des Sonnensystems aus unbelebten Elementen zu bilden. Mit physikalischen, chemischen und statistischen Argumenten lässt sich zeigen, dass die Vielfalt der möglichen Systeme groß

genug ist, um auf unterschiedliche Weise und in unterschiedlichen Randbedingungen Leben entstehen zu lassen, dass andererseits aber eine Rückkopplung nötig ist, welche dafür sorgt, dass die Entwicklung bereits in einem frühen Stadium eine erfolgreiche Entwicklungsrichtung findet.

Insgesamt ist dies jedoch ein extrem spekulatives Feld, da wir nicht die Möglichkeit haben, alle denkbaren Szenarien zu verfolgen. Diese Frage stellt sich z.B. wenn die NASA auf dem Mars nach Spuren von Leben sucht: welche Tests durchgeführt werden sollen hängt davon ab, welche Art von Lebewesen man erwartet. Das gleiche gilt bei der Untersuchung von Exoplaneten: welche Moleküle könnten als Signatur von Leben verstanden werden? Wir beschränken uns im Folgenden darauf, Leben zu diskutieren, das auf den uns bekannten Formen beruht, das also auf organischen Molekülen und Wasser basiert.

### 2.1.4 Physikalische Voraussetzungen für organisches Leben

Alles uns bekannte Leben beruht auf molekularer Ebene auf Wasser und einer Gruppe von organischen Molekülen, welche im Kapitel 3 diskutiert werden. Die Physik liefert ein plausibles Szenario dafür, welche Voraussetzungen für diese Art von Leben vorhanden sein müssen und wie auf der Erde Leben entstanden ist, angefangen beim Urknall über die Entstehung des Sonnensystems und der Erde.

Die Kombination aus Erde und Sonne ist die erste Grundlage für die Entstehung von Leben. Damit organisches Leben existieren kann, ist es notwendig, dass flüssiges Wasser existiert. Dafür müssen die Temperaturen im Bereich  $273\text{ K} < T \leq 373\text{ K}$  liegen. Dies wird auf der Erde erreicht durch ein Gleichgewicht an eingestrahelter und abgestrahlter Energie. Die abgestrahlte Energie ist nach dem Stefan-Boltzmann Gesetz proportional zu  $T^4$ ,

$$P_{\uparrow} = \alpha T^4,$$

während die eingestrahelte Energie davon unabhängig ist,

$$P_{\downarrow} = \beta.$$

Es ergibt sich somit ein Gleichgewicht bei

$$P_{\uparrow} = P_{\downarrow} \rightarrow T = \sqrt[4]{\frac{\beta}{\alpha}}.$$

Diese Form impliziert, dass eine Änderung der Einstrahlung oder Abstrahlung nur eine relativ kleine Änderung der Temperatur bewirkt: Eine Erhöhung der Einstrahlung um 10 % erhöht die Temperatur nur um 2.4 %.

Damit sich Leben erfolgreich entwickeln kann, muss die Temperatur nicht nur im Mittel in diesem Bereich liegen. Die Temperatur darf darüber hinaus nicht zu stark variieren - sowohl im Tag-Nacht Zyklus, wie auch im jahreszeitlichen Zyklus. Dies limitiert z.B. die Dauer des Tages (d.h. die Rotationsgeschwindigkeit der Erde), die Exzentrizität der Planetenbahn, und die Neigung der Erdachse.

Eine weitere wichtige physikalische Grundlage ist die so genannte Anomalie des Wassers: Wasser ist einer der wenigen Stoffe, bei denen der gefrorene Zustand leichter ist als der flüssige. Dies verhindert ein Durchfrieren der Meere auch bei niedrigen Temperaturen und stellt damit eine wichtige Grundlage dafür dar, dass Leben sich in den Meeren und Seen entwickeln konnte.

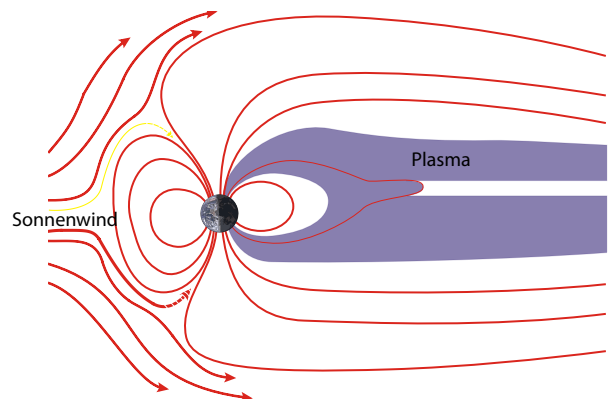


Abbildung 2.2: Einfluss des Erdmagnetfeldes auf den Sonnenwind.

Eine weitere wichtige Voraussetzung für das Leben auf der Erde ist das Magnetfeld, welches die energiereiche kosmische Strahlung und den Sonnenwind ablenkt.

Physikalische Prinzipien wie die Energieerhaltung oder der zweite Hauptsatz der Thermodynamik können z.B. auch erklären, auf welchen Größenskalen sich komplexe Lebewesen wie Säugetiere entwickeln und existieren können.

### 2.1.5 Zusammensetzung der Erdatmosphäre

Zu den wichtigsten Voraussetzungen gehört die Existenz und Zusammensetzung der Atmosphäre. Sie besteht heute aus

Stickstoff	N <sub>2</sub>	78 %
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	21 %
Argon	Ar	0,9 %
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	0,04 %

Die Gase in der Erdatmosphäre wurden zu einem Teil bei der Entstehung der Erde gebunden, zum anderen durch geophysikalische und geochemische Prozesse eingebracht. Der Sauerstoff wurde durch die ersten Lebewesen über Photosynthese erzeugt. Andere Komponenten gingen im Laufe der Erdgeschichte verloren, wie z.B. der Wasserstoff, der in den Weltraum entweicht, oder sie wurden chemisch gebunden.

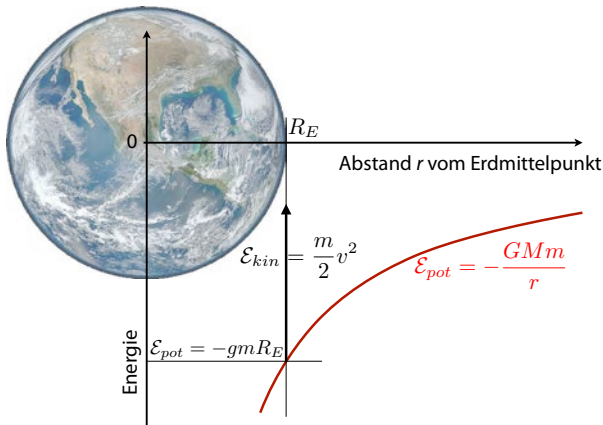


Abbildung 2.3: Energie von Molekülen in der Erdatmosphäre.

Damit ein Molekül im Schwerfeld der Erde festgehalten wird, muss seine potenzielle Energie größer

sein als die kinetische Energie. Die potenzielle Energie im Schwerfeld der Erde ist

$$\mathcal{E}_{pot} = -\frac{GMm}{r}.$$

Hier ist  $M$  die Erdmasse,  $m$  die Molekülmasse,  $G$  die Gravitationskonstante und  $r$  der Abstand vom Erdmittelpunkt. Die Dicke der Erdatmosphäre ( $\approx 50$  km) ist gering im Vergleich zum Durchmesser der Erde ( $\approx 12000$  km), so dass wir den Abstand durch den Erdradius  $R_E$  ersetzen können,

$$\mathcal{E}_{pot} = -\frac{GMm}{R_E}.$$

Diesen Ausdruck können wir vereinfachen, indem wir die Schwerebeschleunigung  $g = GM/R_E^2$  an der Erdoberfläche einsetzen:

$$\mathcal{E}_{pot} = -gmR_E.$$

Die Moleküle besitzen außerdem kinetische Energie

$$\mathcal{E}_{kin} = \frac{m}{2}v^2.$$

Daraus ergibt sich, dass Moleküle entweichen können, ihre gesamte Energie positiv ist,  $\mathcal{E}_{pot} + \mathcal{E}_{kin} > 0$ . Dies passiert wenn die molekulare Geschwindigkeit größer ist als die Entweichgeschwindigkeit  $v_E$ , d.h. die Geschwindigkeit, bei der kinetische und potenzielle Energie den gleichen Betrag haben:

$$mgR_E = \frac{m}{2}v_E^2 \rightarrow v_E = \sqrt{2gR_E}.$$

Diese beträgt für die Erde ca. 11,2 km/s. Die mittlere kinetische Energie ist bei der Temperatur  $T$

$$\mathcal{E}_{kin} = \frac{m}{2}\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T.$$

Daraus ergibt sich eine mittlere thermische Geschwindigkeit

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

Diese liegt z.B. für Stickstoff bei

$$\bar{v}_{N_2} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273 \text{ J}}{28 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 493 \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

Dieser Wert ist sehr viel kleiner als die Entweichgeschwindigkeit  $v_E$ , so dass die meisten Moleküle gebunden bleiben. Auf Grund der Boltzmann-Verteilung

$$p(v)dv = c4\pi v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv$$

ist jedoch die Wahrscheinlichkeit für jede Geschwindigkeit endlich, es existiert somit immer ein kleiner Bruchteil an Molekülen, welche die Entweichgeschwindigkeit überschreiten. Diese Wahrscheinlichkeit nimmt exponentiell mit der Masse  $m$  der Moleküle ab.

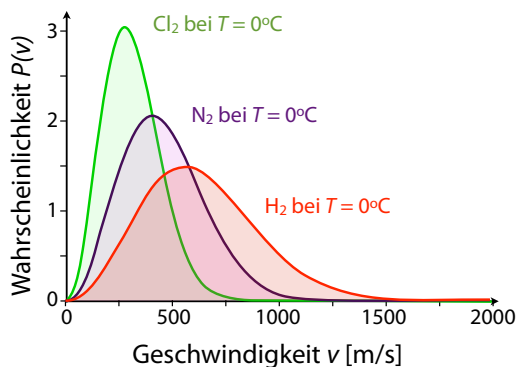


Abbildung 2.4: Geschwindigkeitsverteilung von Molekülen unterschiedlicher Masse.

Für leichte Atome (H, He) ist die resultierende Geschwindigkeit hoch genug, dass sie aus der Erdatmosphäre entweichen. Deshalb hat sich die Zusammensetzung der Erdatmosphäre im Laufe der Zeit stark verändert: die leichten Gase sind verloren gegangen, während die schwereren Gase unter anderem durch Vulkanismus dazu gekommen sind. Der Sauerstoff wurde von den frühen Pflanzen erzeugt. Die Änderung der Zusammensetzung der Atmosphäre führte auch zu Änderungen der Temperatur, auf Grund des Treibhauseffektes.

### 2.1.6 Skalengesetze und Körpergröße

Physikalische Grenzen für Leben folgen auch aus verschiedenen Skalengesetzen, welche z.B. die maximale Größe eines Lebewesens an Land bestimmen: das Gewicht wächst mit der dritten Potenz der

linearen Dimension, die Muskelkraft mit dem Muskelquerschnitt und damit mit der zweiten Potenz. Wird ein Tier zu groß, so kann es sich somit an Land nicht mehr fortbewegen. Dies führt dazu, dass sich die Proportionen der Körper von Tieren mit ihrer Größe deutlich ändern (siehe Abb. 2.5).

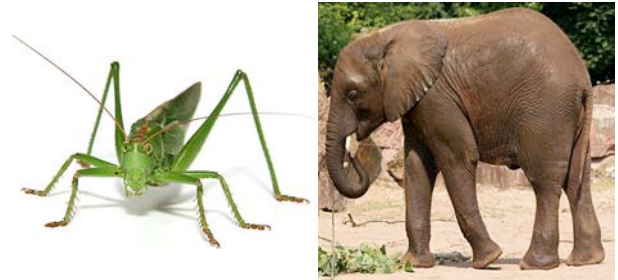


Abbildung 2.5: Unterschiedliche Körperproportionen unterschiedlich großer Tiere.

Wir betrachten als einfaches Beispiel ein Modell, welches eine Beziehung zwischen dem energetischen Grundumsatz und der Größe eines Lebewesens erstellt. Wir setzen für den energetischen Grundumsatz, also die Wärmeerzeugung des Körpers,

$$P_0 = a d^3,$$

mit  $d$  als lineare Ausdehnung (Länge) und  $a$  als Wärmeumsatz pro Volumen. Diese Wärme muss über die Körperoberfläche abgeführt werden,

$$P_0 = b d^2$$

wobei wir annehmen, dass der Wärmeverlust  $b$  pro Fläche konstant sei. Damit diese beiden Werte im Gleichgewicht sind, muss

$$a d^3 = b d^2$$

sein. Bei gegebenem Wärmeverlust  $b$  wird somit der energetische Grundumsatz pro Gewicht

$$a = \frac{b}{d} \propto M^{-1/3}.$$

Aufgrund dieses stark vereinfachten Modells erwarten wir somit, dass der spezifische Grundumsatz mit der dritten Wurzel aus der Masse abnimmt, respektive dass der Gesamtumsatz  $P_0$  mit  $d^2 \propto M^{2/3}$  zunimmt.

### 2.1.7 Empirische Daten

Die empirischen Daten stimmen qualitativ mit dieser Erwartung überein. Allerdings ist das Modell stark vereinfacht, so dass die Übereinstimmung nicht quantitativ ist.

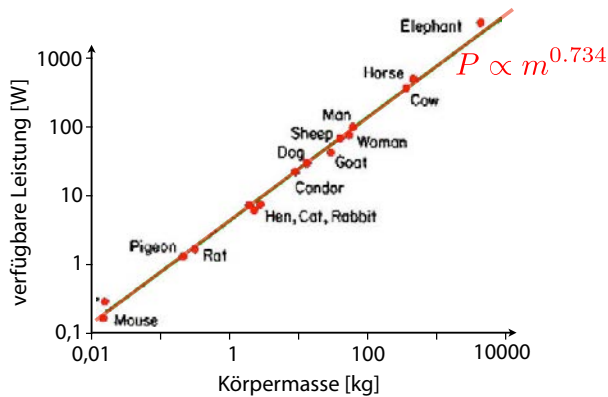


Abbildung 2.6: Skalierung der metabolischen Rate mit der Größe des Organismus [31].

Abbildung 2.6 stellt die empirischen Werte dar. Der experimentell gefundene Grundumsatz an Energie kann für Säugetiere in erster Näherung über die Formel

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} \approx 290 \frac{\text{kJ}}{\text{Tag}} \left( \frac{M}{1 \text{ kg}} \right)^{3/4}$$

abgeschätzt werden. Für wechselwarme Tiere und Einzeller unterscheiden sich die Konstanten, aber der Exponent ist praktisch der gleiche und damit etwas größer als das vereinfachte Modell aus Abschnitt 2.1.6. Der Grund für diesen Unterschied liegt unter anderem daran, dass sich auch die Proportionen der Lebewesen mit der Größe ändern. Andere Daten ergeben jedoch einen Exponenten von 2/3 [39].

Es gibt eine Reihe von Versuchen, dieses empirische Skalierungsgesetz zu erklären. Ein möglicher Ansatz geht davon aus, dass der Energieumsatz durch die Versorgung des Gewebes mit Sauerstoff beschränkt wird. Man kann den Exponenten herleiten, wenn man annimmt, dass der Körper durch ein fraktales Netzwerk von Blutgefäßen versorgt wird, welche alle Zellen erreichen [14, 38]. Allerdings kann die

Sauerstoffversorgung nicht wirklich ein limitierender Faktor sein für den minimalen Energieumsatz, sondern für den maximalen. Minimale und maximale metabolische Rate zeigen ein unterschiedliches Skalungsverhalten. Die beiden Kurven treffen sich etwa bei einer Spitzmaus, also beim kleinsten Säugetier. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass dieses Skalierungsgesetz nicht durch einen einzelnen begrenzenden Faktor bestimmt wird, sondern durch eine Kombination von mehreren Faktoren [8].

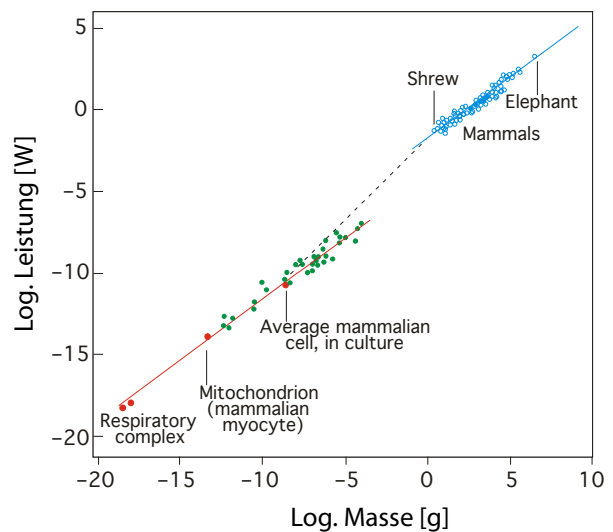


Abbildung 2.7: Skalierung der metabolischen Rate mit der Größe von Organismen, Zellen und subzellulären Strukturen [31].

Man kann diese Skalierung auch noch über kleinere Einheiten fortsetzen: Auch bei Zellen und ihren Organellen findet man das gleiche Skalengesetz. Insgesamt werden dadurch 27 Größenordnungen der Masse überdeckt.

### 2.1.8 Energieformen und Längenskalen

Abgesehen vom Energieumsatz gibt es Skalierungsgesetze für unterschiedliche Größen. Diese hängen z.B. damit zusammen, dass bei zunehmender Größe des Organismus z.B. Spannungen unterschiedlich skalieren [6]. Der Organismus kann nicht alle Skalengesetze gleichzeitig erfüllen. Dies führt

zu Kompromissen und unterschiedlichem Verhalten, wie z.B. unterschiedlichen Fortbewegungsmethoden.

Wir werden im Folgenden Phänomene auf unterschiedlichen Größenskalen diskutieren, von makroskopischen (z.B. Menschen,  $l \approx 1\text{ m}$  bis in den mikroskopischen Bereich (z.B. Moleküle,  $l \approx 1\text{ nm}$ ). Dabei stellt man fest, dass auf unterschiedlichen Größenskalen unterschiedliche Dinge wichtig sind.

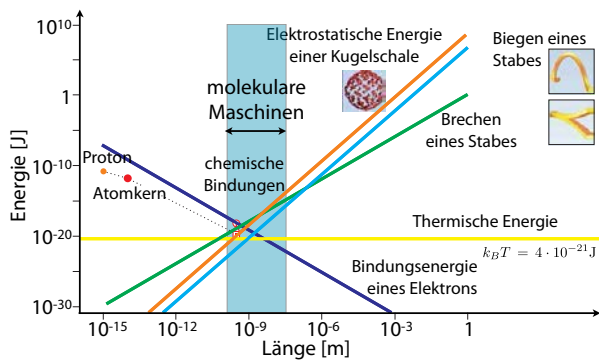


Abbildung 2.8: Skalierung unterschiedlicher Energien mit der Größe.

Abb. 2.8 zeigt die Größenabhängigkeit von unterschiedlichen Energieformen, die für biologische Systeme relevant sind [31]. So ist die thermische Energie eines Freiheitsgrades ( $k_B T = 4 \cdot 10^{-21}\text{ J}$  bei Raumtemperatur) unabhängig von der Größe des Systems; die Bindungsenergie eines Elektrons in einem Potentialtopf nimmt mit der Länge ab,  $\mathcal{E}_b \propto l^{-2}$ , während mechanische Energien oder die elektrostatische Energie bei gegebener Ladungsdichte mit der Größe zunehmen. Für die geladene Kugelschale wurden einfach geladene Aminosäuren verwendet.

Interessanterweise kreuzen sich diese Energien im Bereich von etwa  $1\text{ nm} / 10^{-19}\text{ J}$ , also im Bereich molekularer Längenskalen und Energien. In diesem Bereich müssen somit sehr unterschiedliche Energieformen miteinander verglichen und ihre Wirkung berücksichtigt werden. Dies bedeute auch, dass viele Vereinfachungen, bei denen man eine Energieform nicht oder nur als Störung berücksichtigt, hier nicht ohne weiteres möglich sind. Es bedeutet aber auch, dass hier kleine Ursachen sehr viel größere Effekte haben können, was die Flexibilität und Vielseitigkeit

der entsprechenden Systeme stark erhöht.

### 2.1.9 Organisationsstufen von Organismen

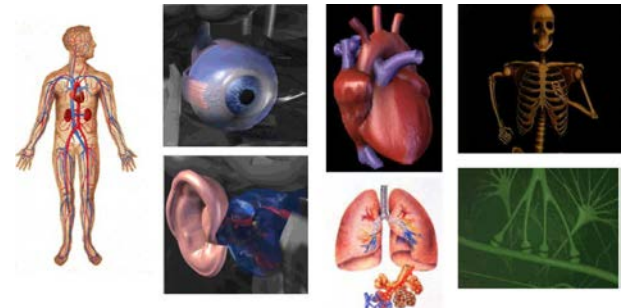


Abbildung 2.9: Menschliche Organe gehören physikalischen Gesetzen.

Auf der Erde haben sich während der vergangenen 4 Milliarden Jahre viele Millionen unterschiedliche Arten von Lebewesen entwickelt, die aber auch viele Gemeinsamkeiten aufweisen. So basieren alle komplexen Organismen auf einer hierarchisch geordneten Struktur.

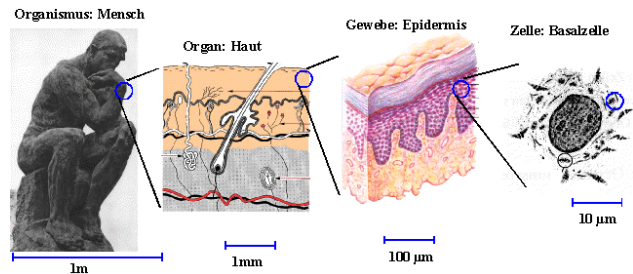


Abbildung 2.10: Hierarchie biologischer Strukturelemente am Beispiel des Organismus Mensch. [40]

Für die verschiedenen Funktionen des Organismus sind unterschiedliche Organe ausgebildet, die aus einzelnen Geweben aufgebaut sind. Die kleinste selbständige Lebensseinheit ist die Zelle (Kapitel 3.4). In ihr laufen die Lebensvorgänge ab.

Die (kernhaltigen) Zellen der höheren Lebewesen sind wiederum hoch strukturiert, die Strukturelemente sind die Zellorganellen. Baumaterialien dafür sind Biomembranen, Aggregate aus Lipidmolekülen, in die Proteine ein- oder angelagert sein können.

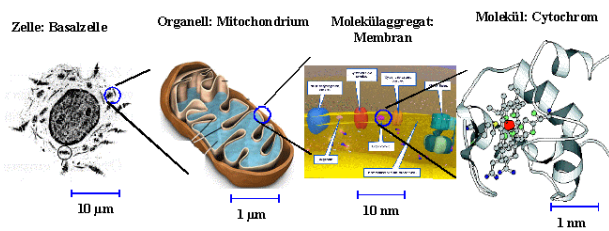


Abbildung 2.11: Fortsetzung der Hierarchie auf kleineren Skalen.

Proteine werden für den Erhalt des Lebens benötigt, ebenso wie andere (Makro-) Moleküle wie Nucleinsäuren, Zucker und die schon erwähnten Lipide.

Jede dieser Organisationseinheiten fasst eine hochkomplexe Unterstruktur zusammen. So enthält eine Zelle etwa  $10^{10}$  Proteinmoleküle, welche zu  $10^4$  unterschiedlichen Proteintypen gehören. Der Aufbau und die Funktion von Proteinen wird im Kapitel 3.2.7 ausführlicher behandelt.

## 2.2 Thermodynamik

### 2.2.1 Grundlagen

“Eine Theorie ist desto eindrucksvoller, je größer die Einfachheit ihrer Prämissen ist, je verschiedenartigere Dinge sie verknüpft, und je weiter ihr Anwendungsbereich ist. Deshalb der tiefe Eindruck, den die klassische Thermodynamik auf mich machte. Es ist die einzige physikalische Theorie allgemeinen Inhaltes, von der ich überzeugt bin, dass sie im Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe niemals umgestoßen werden wird.”

*Albert Einstein, 1949*

Die Thermodynamik beschreibt den Austausch von Energie und Wärme zwischen unterschiedlichen Systemen. Sie wurde vor allem im 19. Jahrhundert entwickelt, motiviert durch den Bau von Dampfmaschinen im Rahmen der Industrialisierung.

Für die Physik biologischer Systeme (dazu gehört der menschliche Körper) ist sie vor allem deswegen

relevant, weil sie es erlaubt, Gleichgewichtszustände zu berechnen oder die Grenzen der Leistungsfähigkeit von Organen und Organismen abzuschätzen. Beispiele dafür umfassen den Energieverbrauch unterschiedlicher Organe.

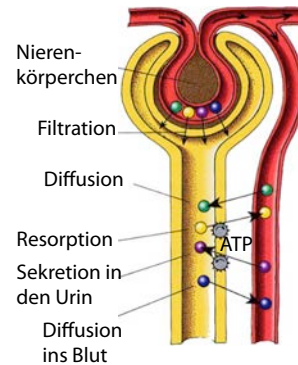


Abbildung 2.12: Prinzipieller Aufbau der Niere.

So wird z.B. in der Niere die Salzkonzentration im Primärharn erhöht, was gemäß den Gesetzen der Thermodynamik nur unter Energiezufuhr möglich ist. Die Niere verbraucht deshalb rund 10 % des Grundumsatzes an Energie. Als ein weiteres Beispiel kann die Lunge nur deshalb funktionieren, weil die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, welche die Lungenbläschen auskleidet, über oberflächenaktive Substanzen reduziert wird ( $\rightarrow$  Kap. 6).

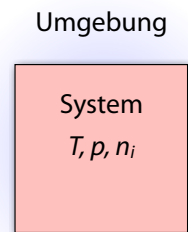


Abbildung 2.13: Thermodynamisches System.

Die Objekte der Thermodynamik sind Systeme, welche in unterschiedlicher Weise mit ihrer Umgebung in Kontakt kommen. Dieser Kontakt kann verschwinden - dann handelt es sich um ein isoliertes oder abgeschlossenes System. Biologische Systeme sind meist offene Systeme, das heißt, sie können Wärme, Arbeit und / oder Stoffe mit ihrer Umge-



bung austauschen. Allerdings ist gerade der Stoffaustausch meist kontrolliert: eine Zelle reguliert, welche Stoffe sie von ihrer Umgebung aufnimmt.

### 2.2.2 Mikro- und Makrozustände

Eine der Grundlagen der Thermodynamik ist die Unterscheidung zwischen Mikro- und Makrozuständen. Ein Mikrozustand charakterisiert den Quantenzustand jedes einzelnen Teilchens im System. Für den Makrozustand müssen nur die relevanten Zustandsvariablen bestimmt werden.

Als Beispiel betrachten wir eine Menge von  $N$  Würfeln. Der Mikrozustand  $r$  beschreibt die  $N$  einzelnen Augenzahlen,  $r = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ , mit  $n_i = 1, 2, \dots, 6$ . Für unterscheidbare Würfel gibt es  $6^N$  verschiedene Zustände  $r$ . Diese Zahl wächst somit sehr rasch mit der Größe des Systems. Für biologische Systeme mit typischen Teilchenzahlen in der Größenordnung von  $N \approx 10^{20}$  ist eine vollständige Beschreibung durch ihren Mikrozustand deshalb unmöglich. Solche Systeme werden deshalb über ihren Makrozustand beschrieben, welcher auf makroskopischen Größen wie Gesamtenergie, Druck oder Temperatur basiert.

Für die Beschreibung der Makrozustände verwendet man Zustandsvariablen, wie z.B. Temperatur, Druck, Volumen und Zusammensetzung. Bei vielen Prozessen, in denen das System sich verändert, bleiben einzelne Zustandsvariablen konstant. Solche Prozesse werden als iso- Prozesse bezeichnet:

- konstante Temperatur: isothermer Prozess
- konstanter Druck: isobarer Prozess
- konstantes Volumen: isochorer Prozess.

Biologische Prozesse laufen meist bei konstantem Druck (Atmosphärendruck:  $\approx 10^5 \text{ Pa}$ ) und konstanter Temperatur (z.B. Körpertemperatur:  $\approx 37^\circ \text{ C}$ ) ab.

Die Zustandsvariablen sind nicht unabhängig voneinander, sondern über Zustandsgleichungen miteinander verknüpft, wie z.B. die Zustandsgleichung für das ideale Gas:

$$pV = nRT$$

oder das van-der-Waals Gas ( $\rightarrow$  Kapitel 2.2.10).

### 2.2.3 Energie

Zu den wichtigsten Zustandsvariablen gehört die innere Energie  $U$ . Eine Änderung der inneren Energie eines Systems setzt sich zusammen aus der Arbeit  $W$ , die am System geleistet wird, und der Wärme  $Q$ , die ihm zugeführt wird:

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (2.1)$$

Wird die entsprechende Energie aus dem System abgezogen, so wird das Vorzeichen negativ.

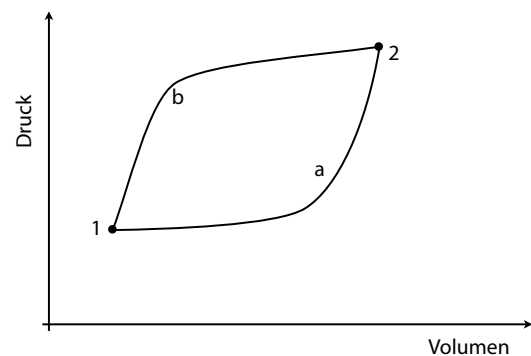


Abbildung 2.14: Der Zustand 2 kann vom Zustand 1 auf unterschiedlichen Wegen ( $a, b$ ) erreicht werden.

Im Gegensatz zu Temperatur, Druck und innerer Energie sind Arbeit und Wärme keine Zustandsvariablen: sie hängen nicht nur vom momentanen Zustand ab, sondern auch vom Weg, über den dieser Zustand erreicht wurde, also von der Geschichte des Systems. Die Arbeit  $\delta W$ , welche an einem System geleistet werden muss, um es vom Zustand 1 in den Zustand 2 zu bringen (siehe Abb. 2.14), ist

$$\delta W = - \int_1^2 p dV$$

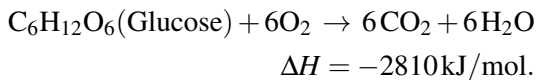
und damit für die beiden Wege  $a, b$  unterschiedlich. Dementsprechend unterscheidet sich auch die Wärme  $\delta Q$ , während die innere Energie  $dU$  die gleiche ist.

Biologische Systeme arbeiten normalerweise bei konstantem Druck. Ist das System komprimierbar,

kann das Volumen ändern und es wird an dem System Arbeit geleistet. Man verwendet dann eine weitere Größe, welche auch die Dimension einer Energie hat, die Enthalpie

$$H = U + pV.$$

Die Enthalpie gibt an, wie die Energiebilanz einer Reaktion aussieht, also z.B. wie viel Energie bei der Verbrennung von Zucker frei wird:



Das negative Vorzeichen gibt an, dass bei dieser Umwandlung Energie frei wird.

Biologische Systeme zeigen eine zeitliche Entwicklung, welche durch den spontanen Ablauf von chemischen Reaktionen getrieben wird. Ob eine Reaktion spontan abläuft, hängt einerseits davon ab, ob dabei Energie frei wird, andererseits aber auch von der Entropie.

### 2.2.4 Entropie und freie Enthalpie

Eine weitere wichtige Zustandsvariable ist die Entropie  $S$ . Sie ist ein Maß für die Unordnung im System. Thermodynamisch ist sie definiert als

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}. \quad (2.2)$$

Hier ist  $\delta Q_{rev}$  die Wärmemenge, die bei reversibler Prozessführung aufgenommen wird: lässt man den Prozess rückwärts laufen, so wird die gleiche Wärmemenge wieder abgegeben. Aus dieser Definition folgt, dass die Entropie eine Zustandsvariable ist. Sie hängt also nicht davon ab, auf welchem Pfad der Zustand des Systems erreicht wurde.

Allgemein ist die Wärmemenge, welche dem System zugeführt wird, gemäß (2.1)

$$\delta Q = dU - \delta W.$$

Bei einer nichtreversiblen Prozessführung muss dem System mehr Arbeit zugeführt werden und damit weniger Wärme. Somit ist die Änderung  $\delta Q$  der

Wärmeenergie des Systems bei irreversibler Prozessführung kleiner als bei reversibler,  $\delta Q \leq \delta Q_{rev}$ . Es gilt also

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{oder} \quad T dS \geq dU - \delta W.$$

Das Gleichheitszeichen entspricht dem reversiblen Fall.

Besteht die Arbeit  $W$  nur aus Volumenarbeit,  $W = -pV$ , so können wir dies auch schreiben als

$$T dS \geq d(U + pV) \geq dH. \quad (2.3)$$

Wir definieren deshalb eine neue Größe, die freie Enthalpie

$$G = H - TS = U + pV - TS. \quad (2.4)$$

Diese Größe ist relevant für Prozesse, die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ablaufen. Eine infinitesimale Änderung ist

$$dG = dH - T dS - S dT.$$

Für isotherme Prozesse ( $dT = 0$ ) fällt der letzte Term weg und

$$dG = dH - T dS.$$

Dann folgt aus Gleichung (2.3)  $dG \leq 0$ . Dabei gilt das Gleichheitszeichen für reversible Prozesse, bei irreversiblen Prozessen ist  $dG < 0$ . Wir haben somit ein Kriterium dafür, dass ein Prozess bei konstanter Temperatur und konstantem Druck selbständig (d.h. irreversibel) abläuft: die freie Enthalpie dafür muss negativ sein.

### 2.2.5 Hauptsätze

Die Grundlagen der Thermodynamik werden durch die vier Hauptsätze bestimmt. Der 'nullte' definiert die Temperatur:

**0. Hauptsatz** Zwei Körper, die miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, haben die gleiche Temperatur.

Der erste Hauptsatz entspricht der Energieerhaltung:

**1. Hauptsatz** Die innere Energie eines Systems, welches keine Stoffe mit seiner Umgebung austauscht, ändert sich nur durch den Austausch von Arbeit und Wärme,

$$dU = \partial W + \partial Q.$$

Der zweite betrifft die Entropie und definiert damit die Richtung, in der spontan ablaufende Prozesse sich bewegen. Er kann auf unterschiedliche Weise formuliert werden, z.B.

**2. Hauptsatz** Ohne Einsatz von Energie kann Wärme nicht von einem Körper niedriger Temperatur auf einen Körper höherer Temperatur übertragen werden.

Daraus folgt, dass der thermodynamische Gleichgewichtszustand abgeschlossener Systeme eindeutig definiert ist dadurch, dass seine Entropie maximal ist,  $dS = 0$ .

Der dritte Hauptsatz ist für biologische Systeme nicht relevant, wir führen ihn aber der Vollständigkeit halber auf:

**3. Hauptsatz** Es ist unmöglich, ein System zum absoluten Nullpunkt zu kühlen.

Diese Beziehung muss für beliebige Unterteilungen gültig sein. Somit muss allgemein gelten

$$\rho(\mathcal{E}) = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}}}{Z}.$$

Die Konstante  $\beta$  muss für alle Teilsysteme die gleiche sein. Der Nenner ergibt sich aus der Normierung der Wahrscheinlichkeit zu

$$Z = \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n}.$$

Die Summe läuft über alle Mikrozustände. Die Größe  $Z$  wird als Zustandssumme bezeichnet. Für ein makroskopisches System enthält sie somit eine sehr große Zahl von Termen. Für einen bestimmten Mikrozustand  $i$  mit Energie  $\mathcal{E}_i$ , der mit den makroskopischen Variablen kompatibel ist, beträgt die Realisierungswahrscheinlichkeit

$$p_i = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_i}}{Z}.$$

Aus der Zustandssumme  $Z$  können prinzipiell alle thermodynamischen Größen bestimmt werden. Am einfachsten ist dies für die freie Energie

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z.$$

Allerdings kann die Zustandssumme nur in einfachen Spezialfällen, wie z.B. dem idealen Gas, explizit berechnet werden.

### 2.2.6 Wahrscheinlichkeit, Energie und Zustandssumme

Wenn wir ein thermodynamisches System (in Gedanken oder Taten) in zwei Teile teilen, können wir für jeden Teil die Wahrscheinlichkeit  $\rho(\mathcal{E}_1)$  berechnen, dass die Energie dieses Teils den Wert  $\mathcal{E}_1$  hat und entsprechend für den Teil 2. Die Energie des Gesamtsystems ist in guter Näherung die Summe der beiden Energien, und somit ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Gesamtenergie den Wert  $\mathcal{E}_g = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$  besitzt,

$$\rho(\mathcal{E}_g) = \rho(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2) = \rho(\mathcal{E}_1)\rho(\mathcal{E}_2)$$

oder

$$\ln(\rho(\mathcal{E}_g)) = \ln(\rho(\mathcal{E}_1)) + \ln(\rho(\mathcal{E}_2)).$$

### 2.2.7 Wahrscheinlichkeit und Entropie

Entsprechend dieser Wahrscheinlichkeit gab Boltzmann der Entropie eine Bedeutung, indem er sie mit der Wahrscheinlichkeit  $W$  für die Besetzung des entsprechenden Zustandes verknüpfte:

$$S = k_B \ln W + \text{const.} \quad (2.5)$$

Einstein schlug vor, diese Beziehung auch umgekehrt zu nutzen:

“Man bestimmt aus dem empirisch ermittelten thermischen Verhalten des Systems die Entropiewerte der einzelnen Zustände und berechnet daraus mit Hilfe der Boltzmann’schen Gleichung deren Wahrscheinlichkeiten ...” “Charakteristisch für diesen Standpunkt ist, dass man die (zeitliche) Wahrscheinlichkeit eines rein phänomenologisch definierten Zustandes benutzt. Man erreicht dadurch den Vorteil, dass man keine Elementartheorie (z.B. statistische Mechanik) der Betrachtung zugrunde zu legen braucht.”

*Albert Einstein, Solvay Konferenz 1911*

Die Grundannahme ist hier, dass das System als Funktion der Zeit alle mikroskopischen Zustände durchläuft, wobei die Wahrscheinlichkeit, dass es sich zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem bestimmten Zustand befindet, proportional zu  $W$  ist.

Als Beispiel betrachten wir die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen im Schwerfeld in einer Höhe  $z$  aufhält, wenn es durch Stöße von Molekülen mit einer Temperatur  $T$  gestört wird. Die Arbeit, welche benötigt wird, um es in die Höhe  $z$  zu heben, beträgt  $mgz$ . Diese Arbeit stammt aus der thermischen Energie. Somit nimmt der Wärmeinhalt um  $\delta Q = -mgz$  ab. Einsetzen in (2.2) ergibt die Entropie als Funktion der Teilchenhöhe:

$$S = \text{const.} + \frac{\delta Q}{T} = \text{const.} - \frac{mgz}{T}.$$

Eingesetzt in die Boltzmann-Formel (2.5) erhält man damit für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$W \propto e^{-\frac{mgz}{k_B T}},$$

also eine exponentielle Druckabnahme, was gut mit den experimentellen Messungen übereinstimmt.

### 2.2.8 Wahrscheinlichkeitsverteilung um Gleichgewicht

Wird die Entropie als Funktion einer Zustandsvariablen  $x$  um einen Gleichgewichtspunkt mit der Entropie  $S_0$  entwickelt, erhält man

$$S \approx S_0 + \frac{\partial S}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots$$

Als Funktion der Zustandsvariablen  $x$  befindet sich das System mit der größten Wahrscheinlichkeit in demjenigen Zustand, welcher der maximalen Entropie entspricht, so dass  $\frac{\partial S}{\partial x} = 0$ . In der obigen Gleichung verschwindet somit der lineare Term. Den resultierenden Ausdruck kann man in die Boltzmann-Gleichung  $S = k_B \ln W$  einsetzen und diese nach der Wahrscheinlichkeit  $W$  auflösen. Dann erhält man den Ausdruck

$$W = e^{S/k_B} \propto \exp \left[ \frac{1}{2k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} (\delta x)^2 \right].$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung als Funktion der Zustandsvariablen entspricht somit einer Gaußfunktion.

Der lineare Term entspricht einer Kraft, welche im Gleichgewicht verschwindet, während der quadratische Term einer Krümmung entspricht, die angibt, wie weit die Fluktuationen gehen. In der Nähe eines Phasenübergangs wird die Krümmung klein und die Fluktuationen werden groß. Man bezeichnet diese Effekte in der Umgebung eines Phasenübergangs als kritisches Verhalten. Es gibt Belege dafür, dass viele biologische Systeme sich in der Nähe eines kritischen Punktes befinden, so dass sie sehr empfindlich auf Änderungen der Umwelt reagieren.

### 2.2.9 Ordnung und negative Entropie

Schrödinger kehrte die Boltzmann’sche Gleichung um:

$$-S = k_B \ln \frac{1}{W}.$$

Diese negative Entropie stellt also ein Maß für die inverse Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des entsprechenden Zustandes dar. Ein unwahrscheinlicher Zustand ist ein geordneter Zustand, und dies stellt eines der charakteristischen Eigenschaften des Lebens dar. Schrödinger zeigte, dass Leben dadurch charakterisiert werden kann, dass es negative Entropie (‘Negentropie’ oder ‘Syntropie’) aus der Umgebung entnimmt. Dieser Prozess muss kontinuierlich ablaufen, um das Leben aufrechtzuerhalten.

Biologische Systeme sind stark strukturiert. Dies bedeutet, dass sie sich nicht im Zustand maximaler

Entropie befinden, wie das vom zweiten Hauptsatz gefordert wird. Der Grund dafür ist, dass es sich hier nicht um abgeschlossene Systeme handelt, sondern um Systeme, welche sich mit Hilfe von Energie in einem Zustand fern des Gleichgewichts halten. Dies wird auch gerne als Definition von Leben verwendet.

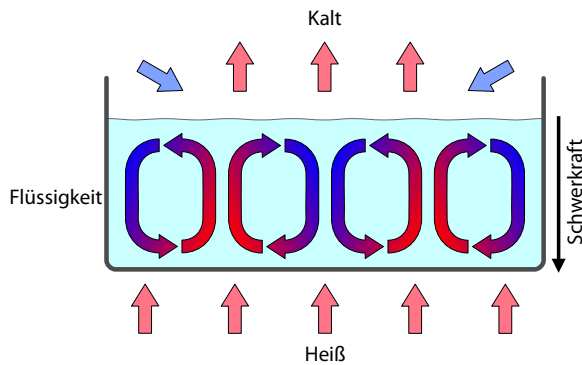


Abbildung 2.15: Rayleigh-Bénard Instabilität als Beispiel von spontaner Erzeugung von lokaler Ordnung.

Die Aufrechterhaltung solcher geordneter Zustände bei gleichzeitiger Erzeugung von Entropie in der Umgebung findet man nicht nur in lebenden Systemen, sondern auch in der unbelebten Natur. Typische Beispiele sind die Lasertätigkeit, bei der ein hochgeordneter Zustand von Photonen entsteht, oder die Rayleigh-Bénard Instabilität, bei der sich durch eine Temperaturdifferenz geordnete wirbelförmige Strukturen bilden.

Wie in Abb. 2.16 gezeigt, kann die Entstehung des Lebens als eine Abfolge von solchen Prozessen verstanden werden, bei denen in einem thermodynamischen Nichtgleichgewichtssystem lokal spontan Ordnung entsteht.

Allgemein beschreibt die Thermodynamik irreversibler Prozesse das Verhalten von Systemen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden. Die Beschreibung basiert auf verallgemeinerten Kräften (z.B. Felder oder Temperatur- oder Konzentrationsgradienten) und dazu konjugierten Flüssen (z.B. Strom, Wärmefluss, Diffusion). Ein wichtiger Aspekt dabei ist, dass diese Flüsse meist aneinander gekoppelt sind, dass also z.B. ein Transport von  $\text{Cl}^-$ -Ionen nicht nur die Chlorid-Konzentration ändert, sondern

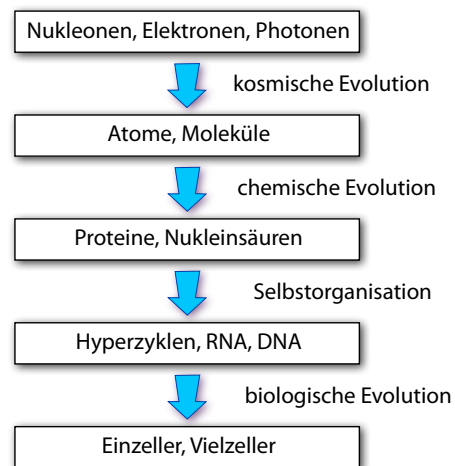


Abbildung 2.16: Entstehung des Lebens als Abfolge spontaner Entstehung von Ordnung.

auch das elektrische Feld und damit einen Transport anderer Ionen induziert, oder dass ein Massentransport an einen Wärmetransport gekoppelt ist. Weitere Einzelheiten dazu finden sich in der Literatur, z.B. in [32].

### 2.2.10 Ideale und reale Gase

Viele dieser Effekte werden durch Wechselwirkungen zwischen molekularen Bestandteilen getrieben. Diese werden beim Modell des ideale Gases vernachlässigt: Die Gasteilchen werden als ausdehnungslos betrachtet und wechselwirken nur durch perfekt elastische Stöße. Unter den realen Gasen kommen die leichten Edelgase und der Wasserstoff diesem Zustand am nächsten, insbesondere bei niedrigem Druck und hoher Temperatur, da die Moleküle dann im Vergleich zu ihrer mittleren freien Weglänge eine verschwindend kleine Ausdehnung besitzen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen in einem idealen Gas wird durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben. Die thermische Zustandsgleichung (allgemeine Gasgleichung) eines idealen Gases lautet:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

wobei  $p$  der Druck,  $V$  das Volumen,  $n$  die Stoffmenge,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $T$  die absolute

te Temperatur ist.

Das Modell des idealen Gases ist somit nicht geeignet für die Beschreibung von Prozessen, die durch molekulare Wechselwirkungen getrieben werden, wie z.B. die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten (Sauerstoff in Wasser). Dafür ist das Modell des Van der Waals Gases besser geeignet, welches gewisse Wechselwirkungen qualitativ richtig beschreiben kann. Es ist außerdem so flexibel, dass es auch gelöste Stoffe in wässriger Lösung beschreiben kann. Dadurch wird es nützlich für die Beschreibung von physiologisch relevanten Prozessen.

Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen eines Van der Waals Gases kann über das Lennard-Jones Potenzial

$$U(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right].$$

genähert werden (→ Kapitel 3.1.11).

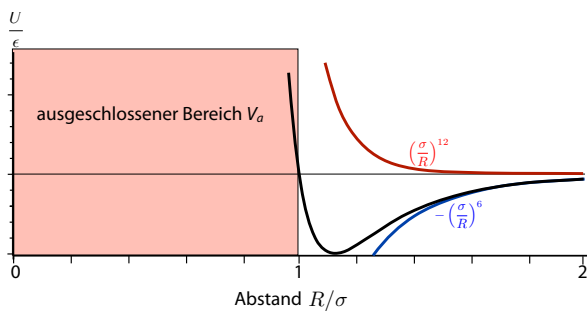


Abbildung 2.17: Van der Waals Wechselwirkung mit ausgeschlossenenem Bereich.

Wichtig ist, dass die Wechselwirkung im Bereich  $R < \sigma$  stark abstoßend ist. Kein Molekül kann somit in den Bereich der anderen Moleküle eindringen, es gibt ein ausgeschlossenes Volumen  $V_a$ , welches proportional zur Anzahl  $N$  der Moleküle ist,

$$V_a = Nb'.$$

Hier ist  $b'$  das ausgeschlossene Volumen pro Molekül, welches  $\propto \sigma^3$  ist.

Gas	Kohäsionsdruck $a$ in $\frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^6}{\text{mol}^2}$	Kovolumen $b$ in $10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
He	0,00345	23,7
N <sub>2</sub>	0,141	39,1
O <sub>2</sub>	0,138	31,8
Luft	0,136	36,4

Im anziehenden Bereich des Potentials kann man über die Anziehungskraft als Funktion des Abstandes integrieren und erhält ein effektives Potenzial

$$U_{eff} = -a' \frac{N}{V} = -\frac{a'}{v}$$

mit dem Volumen pro Teilchen  $v = V/N$ . Damit kann man die Zustandsgleichung des Van der Waals Gases schreiben als

$$\left( p + \frac{a'}{v^2} \right) (v - b') = k_B T.$$

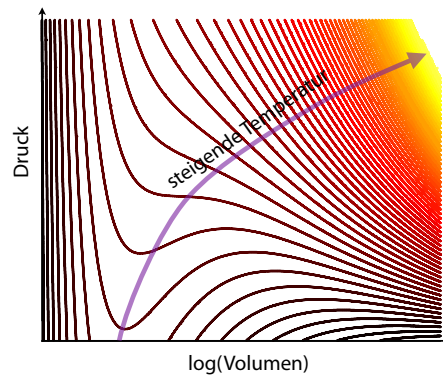


Abbildung 2.18: Isothermen der Van der Waals Gleichung.

Abb. 2.18 stellt Lösungen dieser Gleichung für verschiedene Temperaturen in der  $p, V$  Ebene dar. Bei gegebenem Druck und Temperatur findet man 1 oder 3 Lösungen für das Volumen. Im Falle von 3 Lösungen ist die mittlere instabil, die beiden stabilen Lösungen entsprechen der gasförmigen und der flüssigen Phase.

### 2.3 Konzentrationsgleichgewichte

Wir betrachten als nächstes Mischungen von unterschiedlichen Substanzen, also z.B. Salze gelöst in Wasser.

### 2.3.1 Chemisches Potenzial

Zusätzlich zu den bisher diskutierten Energiebeiträgen (Wärme, Arbeit) kann man weitere Energieformen berücksichtigen, wie z.B. Oberflächenenergie oder elektrostatische Energie, indem man zu einem bekannten Differential das Produkt aus einer generalisierten Kraft (z.B. Oberflächenspannung, Druck) und dem Differential aus der Systemgröße addiert, auf die sie wirkt (z.B. Oberfläche oder Volumen).

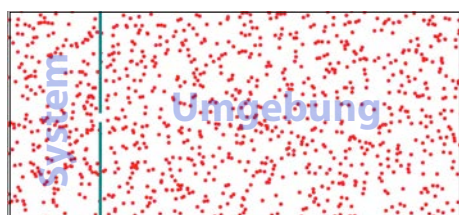


Abbildung 2.19: Großkanonische Verteilung: Ein System kann mit seiner Umgebung Energie und Teilchen austauschen.

Eine wichtige Abhängigkeit ist die von der Teilchenzahl. Dafür betrachten wir wieder in Gedanken eine Aufteilung des Gesamtsystems in Teilsysteme, welche hier sowohl Energie, wie auch Teilchen miteinander austauschen können. Wir schreiben für die Teilchenzahl  $N_i$ , wobei sich der Index  $i$  auf die Art der Teilchen bezieht. Diese stellt die Systemvariable dar, die entsprechende generalisierte Kraft ist das chemische Potenzial  $\mu_i$ . Berücksichtigt man dies, so wird die freie Enthalpie  $G$  von (2.4) zu

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i.$$

Damit kann man das chemische Potenzial schreiben als

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i}. \quad (2.6)$$

Die gleiche Größe findet man auch in der Festkörperphysik, wo sie die mittlere Energie bezeichnet, welche ein zusätzliches Elektron im System besitzt. Das chemische Potenzial einer Teilchensorte ist im gesamten zugänglichen Bereich eines Systems im Gleichgewicht konstant.

### 2.3.2 Löslichkeit

Biologische Prozesse finden überwiegend in Lösungen statt, bei denen unterschiedliche Stoffe in Wasser gelöst sind.

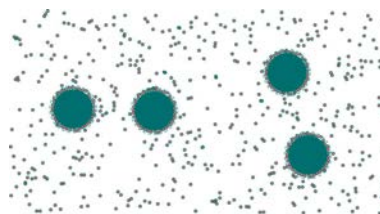


Abbildung 2.20: Gelöste Teilchen in einer Flüssigkeit.

Das chemische Potenzial von Lösungsmittel wie auch gelöstem Stoff ändert sich mit der Konzentration. Aus statistischen Argumenten folgt für das Lösungsmittel

$$\mu_L = \mu_L^0 - k_B T \sum_{i=1}^N x_i.$$

Hier ist

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

der Molenbruch, d.h. die Anzahl der Teilchen des Stoffes  $i$ , dividiert durch die gesamte Zahl der Teilchen, und  $\mu_L^0$  das chemische Potenzial des reinen Lösungsmittels. Somit wird das chemische Potenzial des Lösungsmittels durch die Anwesenheit der gelösten Stoffe reduziert,  $\mu_L < \mu_L^0$ .

Für die gelösten Substanzen erhält man

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln x_i. \quad (2.7)$$

Da  $x_i < 1$  ist  $\ln x_i < 0$ .

Die Löslichkeit ist temperaturabhängig. Meist nimmt die Löslichkeit von Festkörpern, wie z.B. Salzen mit zunehmender Temperatur zu, bei Gasen ist es umgekehrt. Dies ist z.B. wichtig beim Bau einer Herz-Lungenmaschine, wo der Sauerstoffgehalt und die Temperatur des Blutes kontrolliert werden. Die Oxygenierung darf erst nach der Temperatureinstellung erfolgen, sonst würde z.B. bei einer Erwärmung Gas in der Form von Blasen ausgeschieden.

### 2.3.3 Osmose

In Abschnitt 2.3.2 wurde gezeigt, dass gelöste Stoffe das chemische Potenzial eines Lösungsmittels reduzieren. Das bedeutet, dass die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen bevorzugt in Richtung einer höheren Konzentration an gelösten Stoffen läuft, also z.B. vom Süßwasser zum Salzwasser. Dies ist vor allem dann relevant, wenn nur die Lösungsmittelmoleküle diffundieren können, nicht aber die gelösten Stoffe. Dies wird durch sogenannte semipermeable Membranen ermöglicht, welche z.B. Wasser durchlassen, aber nicht große Moleküle oder Ionen. Solche Membranen spielen technisch eine wichtige Rolle (z.B. Meerwasser-Entsalzung) aber auch in biologischen Systemen.

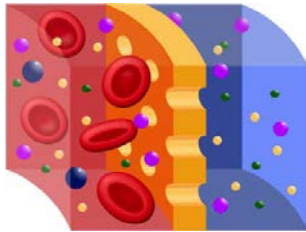


Abbildung 2.21: Semipermeable Membran für Dialyse.

Auch bei der Dialyse werden semipermeable Membranen verwendet. Blut mit harnpflichtigen Substanzen, Elektrolyten und Giftstoffen befindet sich auf der einen Seite der semipermeablen Membran. Auf der anderen Seite befindet sich eine keimarme, aufbereitete Lösung (Dialysat), die keine Abfallprodukte enthält und einen an den jeweiligen Bedürfnissen des Patienten orientierten Anteil an Elektrolyten aufweist. Die semipermeable Filtermembran (Dialysmembran) zwischen Blut und Dialyselösung besitzt Poren, die kleine Moleküle wie Wasser, Elektrolyte und harnpflichtige Substanzen (z. B. Harnstoff, Harnsäure) durchlassen, aber große Moleküle wie Eiweiße und Blutzellen zurückhalten. Die Funktionsweise ist ähnlich der Niere.

Befindet sich eine semipermeable Membran, wie in Abb. 2.22 gezeigt, zwischen zwei Bereichen A und B mit unterschiedlicher Konzentration von gelösten Substanzen, dann fließt Wasser von A nach B bis

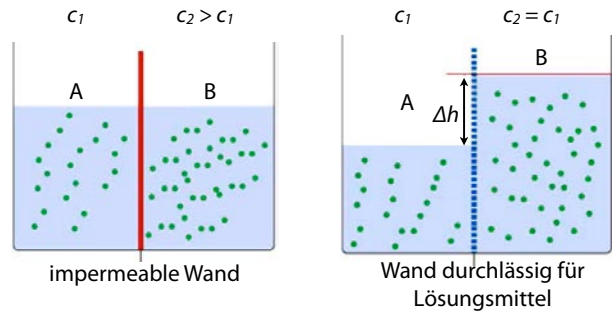


Abbildung 2.22: Osmose.

der osmotische Druckunterschied ausgeglichen ist. Lösungsmittel (Wasser) fließt in die Richtung, in der die Konzentration (osmotischer Druck) größer ist. Wasserverschiebung führt daher zum Konzentrationsausgleich. Der Konzentrationsausgleich erfolgt nicht durch Diffusion der Ionen, sondern durch Diffusion des Lösungsmittels durch die Membran.

### 2.3.4 Osmotischer Druck

Das chemische Potenzial des Lösungsmittels ist, neben der Konzentrationsabhängigkeit, auch vom Druck abhängig. Wir schreiben das chemische Potenzial auf den beiden Seiten der Membran als

$$\begin{aligned} \mu_L &= \mu_L(p_A) - k_B T \sum_i x_i^A \\ &= \mu_L(p_B) - k_B T \sum_i x_i^B \end{aligned}$$

oder

$$\mu_L(p_A) - \mu_L(p_B) = k_B T \left( \sum_i x_i^A - \sum_i x_i^B \right). \quad (2.8)$$

Hier bezeichnen  $p_k$  und  $x_i^k$  den Druck und den Molenbruch im Bereich  $k = \{A, B\}$ . Die Abhängigkeit des chemischen Potenzials vom Druck erhält man aus (2.6) zu

$$\frac{\partial \mu_L}{\partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial N} = \frac{\partial V}{\partial N} = v_L.$$

Hier beschreibt  $v_L$  das Molekülvolumen, d.h. das Volumen, welches ein Molekül des reinen Lösungsmittels einnimmt.



tels benötigt. Einsetzen in Gleichung (2.8) gibt

$$v_L(p_B - p_A) = k_B T \left( \sum_i x_i^A - \sum_i x_i^B \right).$$

Dies ist formal eine ideale Gasgleichung. Man kann dieses Resultat so zusammenfassen, dass jede gelöste Komponente einen Druck ausübt als wenn sie ein ideales Gas wäre. Da die Konzentration in Wasser deutlich höher sein kann, als in Luft, können die Drücke auch leicht mehrere Atmosphären betragen und so z.B. ein rotes Blutkörperchen zum Platzen bringen.

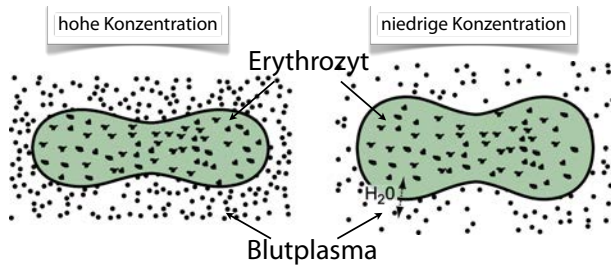


Abbildung 2.23: Osmose bei Erythrozyten in unterschiedlich konzentrierten Lösungen.

Ein wichtiges Beispiel sind rote Blutkörperchen. Ihre Zellwand ist für Wasser durchlässig, aber nicht für Proteine, wie z.B. Hämoglobin, oder Salze. Wasser diffundiert deshalb durch die Membran, bis sein chemisches Potenzial auf beiden Seiten das gleiche ist. Ist die Salzkonzentration im Inneren größer als außen, so erhöht sich dadurch der Druck im Inneren.

### 2.3.5 Löslichkeit von Gasen

Phänomenologisch ist die Menge von Gas, die in einer Flüssigkeit gelöst werden kann, in guter Näherung proportional zum Druck des Gases, welches mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht:

$$S_i = \frac{n_i}{V} = K_H p_i.$$

Hier ist  $S_i$  die Löslichkeit ( $[S] = \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ),  $n_i$  die Menge des entsprechenden Stoffes in Mol,  $V$  das Volumen der Lösung, und  $p_i$  der Partialdruck, d.h. der

Anteil des Gesamtdrucks  $p$ , der dem Anteil der  $i$ -ten Komponente entspricht. Die Proportionalitätskonstante  $K_H$  wird als Henrykonstante bezeichnet.

Für eine analytische Beschreibung der Situation muss berücksichtigt werden, dass in einem Mehrphasensystem, wie z.B. Luft in Kontakt mit Blut, zwischen denen sich eine Substanz wie z.B. Sauerstoff verteilen kann, das Gleichgewicht erreicht wird, wenn in beiden Phasen nicht nur die gleiche Temperatur und der gleiche Druck herrschen, sondern auch das chemische Potenzial der beweglichen Substanzen in beiden Phasen gleich ist:

$$\begin{aligned} \mu_g &= \mu_g^A = \mu_g^{A,0} + k_B T \ln x_g^A \\ &= \mu_g^B = \mu_g^{B,0} + k_B T \ln x_g^B. \end{aligned}$$

Hier beziehen sich  $A, B$  auf die beiden Phasen und der Index  $g$  auf das Gas ( $\text{O}_2$ ). Daraus lässt sich das Konzentrationsgleichgewicht bestimmen:

$$\begin{aligned} 0 &= \mu_g^A - \mu_g^B \\ &= \mu_g^{A,0} - \mu_g^{B,0} + k_B T (\ln x_g^A - \ln x_g^B). \end{aligned}$$

Auflösen nach dem Verhältnis der Molenbrüche ergibt

$$\frac{x_g^A}{x_g^B} = e^{-\frac{\mu_g^{A,0} - \mu_g^{B,0}}{k_B T}}.$$

Somit ist das Verhältnis der Konzentrationen konstant und nur vom Unterschied der chemischen Potentiale und von der Temperatur abhängig.

Für das Gas kann man das chemische Potenzial in erster Näherung durch dasjenige eines idealen Gases nähern:

$$\mu_{ig} = k_B T \ln \left( N \frac{\lambda_{th}^3}{V} \right).$$

Hier ist  $\lambda_{th}$  die thermische Länge, d.h. die quantenmechanische Wellenlänge eines Teilchens mit der kinetischen Energie  $\pi k_B T$ :

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}.$$

Für Sauerstoff entspricht dies

$$\lambda_{th} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2\pi \cdot 32 \cdot 1,7 \cdot 10^{-27} \cdot 1,4 \cdot 10^{-23}}} \cdot \frac{J_s}{\sqrt{300 \text{ kg J}}} = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

oder etwa 0,18 Å.

Ist die Teilchendichte in der Gasphase  $n_g$ , so erhält man daraus die Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigkeit zu

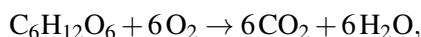
$$x_g^A = n_g \lambda_{th}^3 e^{-\frac{\mu_g^{A,0}}{k_B T}}$$

Die Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigkeit ist somit proportional zur Teilchendichte in der Gasphase und damit zum Partialdruck. Daraus folgt z.B., dass die Sauerstoffkonzentration im Blut mit zunehmender Höhe abnimmt, aber auch dass die Konzentration von gelösten Gasen im Blut beim Tauchen mit der Tiefe zunimmt. Dies führt dazu, dass beim Tauchen in großen Tiefen eine hohe Menge an Stickstoff im Blut gelöst wird, welche beim Auftauchen in Form von Blasen wieder ausgeschieden wird. Dieses Phänomen ist sehr gefährlich und als Taucherkrankheit bekannt.

Solche Beziehungen spielen nicht nur für die Atmung eine Rolle, sondern z.B. für Anästhetika: diese müssen gut in Wasser löslich sein, damit sie gut vom Blut transportiert werden, gleichzeitig aber auch fettlöslich sein, damit sie Zellmembranen durchqueren können.

### 2.3.6 Reaktionsgleichgewichte

Eine chemische Reaktion wie z.B.



welche die Umwandlung von Zucker und Sauerstoff zu  $\text{CO}_2$  und Wasser beschreibt, kann allgemein in der Form

$$\sum_i v_i A_i = 0 \quad (2.9)$$

geschrieben werden. Hier stellen die ganzen Zahlen  $v_i$  die Anzahl Formeleinheiten pro Spezies dar, welche an der Reaktion teilnehmen. Sie sind negativ für Edukte und positiv für Produkte. Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist bestimmt durch die Extremalbedingung für die freie Enthalpie  $G$ :

$$dG = 0 = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i.$$

Wir gehen davon aus, dass die Reaktion bei konstanter Temperatur und Druck abläuft, so dass die beiden ersten Differenziale verschwinden und die Gleichgewichtsbedingung sich reduziert auf

$$\sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = 0.$$

Man kann den Fortgang der Reaktion durch die Reaktionslaufzahl  $\chi$  parametrisieren:  $\chi = 0$  bedeutet, dass nur die Ausgangsstoffe vorhanden sind,  $\chi = 1$  dass sie vollständig in die Produkte umgewandelt wurden. Damit kann das Gleichgewicht geschrieben werden als

$$\sum_{i=1}^n \mu_i v_i d\chi = 0.$$

Setzt man Gleichung (2.7) für das chemische Potenzial  $\mu_i$  der gelösten Stoffe ein, so erhält man

$$\sum_{i=1}^n (\mu_i^0 + k_B T \ln x_i) v_i d\chi = 0.$$

Auflösen nach den Molenbrüchen ergibt

$$\sum_{i=1}^n \mu_i^0 v_i = -k_B T \sum_{i=1}^n \ln x_i v_i.$$

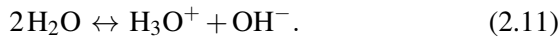
Damit gilt für das gewichtete Produkt der Molenbrüche

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^n x_i^{v_i} &= \exp\left(-\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i^0 v_i}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (2.10)$$

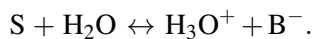
Dieser Ausdruck ist in der Chemie als ‘Massenwirkungsgesetz’ bekannt.  $\Delta G^0 = \sum_{i=1}^n \mu_i^0 v_i$  ist die freie Enthalpie der Reaktion bei den Parametern für Druck und Temperatur, bei denen die Reaktion stattfindet.

### 2.3.7 Säure-Base Gleichgewichte

Zu den wichtigsten Reaktionsgleichgewichten gehört das Säure-Base Gleichgewicht. Dazu gehört z.B. die Selbstdissoziation von Wasser:



Hier stellt  $\text{H}_3\text{O}^+$  die Säure und  $\text{OH}^-$  die Base dar. Das allgemeine Schema lautet



Hier stellt S die Säure dar, welche durch Abgabe eines Protons zur Base  $\text{B}^-$  wird. Klassische Beispiele sind Salzsäure HCl, welche bei der Verdauung eine wichtige Rolle spielt, sowie viele organische Säuren, darunter auch Aminosäuren, welche meist die Form R-CO-OH aufweisen.

Die linke Seite von Gleichung (2.10) beschreibt eine Beziehung zwischen den Konzentrationen im Gleichgewichtszustand. Die Größe auf der rechten Seite kann als Gleichgewichtskonstante beschrieben werden. Für die Selbstdissoziation von Wasser gemäß Gleichung (2.11) lautet sie

$$K_d = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

In diesem Fall schreibt man auch gerne

$$\begin{aligned} K_W &= K_d[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ &\approx 1,02 \cdot 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Der numerische Wert bezieht sich auf 25 °C. Auf Grund der Ladungsneutralität müssen in reinem Wasser die Konzentrationen der beiden Ionen gleich sein, sie betragen also

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \approx 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Man kürzt dies ab über den pH-Wert:

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol/l}}$$

Somit ist der pH-Wert von reinem Wasser 7. Säuren erhöhen die Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und erniedrigen somit den pH-Wert. Im Magen liegt er nahe bei

1, was einer  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration von 0,1 mol/l entspricht. Basen erhöhen die Konzentration von  $\text{OH}^-$  und erniedrigen gemäß (2.12) die  $\text{H}_3\text{O}^+$  Konzentration, d.h. sie erhöhen den pH-Wert.

## 2.4 Kinetik

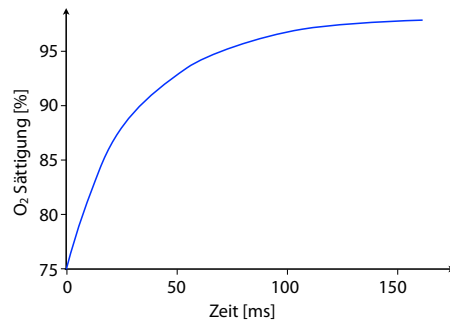
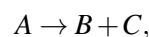


Abbildung 2.24: Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins in Blutlamellen.

Die Kinetik beschreibt den zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen. Dies bestimmt z.B. die Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff vom Blut aufgenommen wird, oder mit der Ionen durch Zellmembranen transportiert werden können.

### 2.4.1 Unimolekulare Reaktionen

Reaktionen des Typs



bei denen ein Ausgangsmolekül A in ein oder mehrere Produkte B, C umgewandelt wird, laufen typischerweise ab wie ein radioaktiver Zerfall, d.h. die Konzentration von A nimmt exponentiell ab,

$$\frac{d[A]}{dt} = -kA \rightarrow A(t) = A(0)e^{-kt}$$

Hier ist [A] die Konzentration des Stoffes und k die Reaktionsrate. Diese ist abhängig von der Temperatur, typischerweise über eine Beziehung der Art

$$k(T) = A e^{-E_a/k_B T}$$

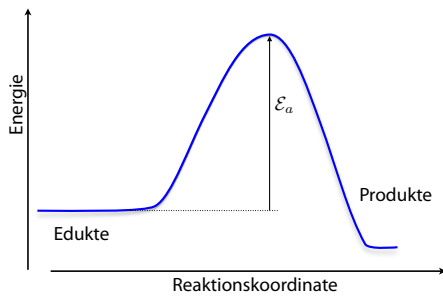


Abbildung 2.25: Reaktionsweg und Energiebarriere.

Hier stellt  $\mathcal{E}_a$  eine Energie dar, die Aktivierungsenergie, und  $k_B$  die Boltzmannkonstante.

Ein mehratomiges Molekül besitzt praktisch immer viele Konformationen, welche eine lokale Stabilität aufweisen. Es kann aus einer solchen Konformation in eine andere übergehen, wenn es das lokale Energiemaximum dazwischen überwindet. Dies geschieht mit einer typischen Zeit

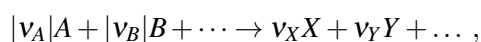
$$\tau = \tau_0 e^{\mathcal{E}_a/k_B T}. \quad (2.13)$$

Hier bezeichnet  $\tau_0 \approx 10^{-13} \dots 10^{-14}$  s eine molekulare Zeitskala, mit der die Moleküle ‘versuchen’, die Barriere zu überwinden. Dies entspricht einer typischen Schwingungsperiode des Moleküls. Der exponentielle Term beschreibt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass dieser Versuch erfolgreich ist. Die darin enthaltene Aktivierungsenergie  $\mathcal{E}_a$  ist die Energiedifferenz zwischen dem Übergangszustand minus die Energie des Anfangszustandes (siehe Abb. 2.25).

Daraus erhält man den relevanten Bereich für die Aktivierungsenergien. Die thermische Energie bei Raumtemperatur beträgt ca.  $k_B T \approx 25$  meV. Ist die Aktivierungsenergie etwa 30 mal höher, so wird die Reaktionszeit etwa 0,1 s, bei der 60-fachen thermischen Energie beträgt sie ca. 30000 Jahre.

### 2.4.2 Geschwindigkeit allgemeiner Reaktionen

Allgemeine Reaktionen können nach (2.9) geschrieben werden als



wobei  $v_i$  die ‘stöchiometrische Zahl’ für die  $i$ -te Komponente darstellt. Sie ist negativ für Ausgangsmoleküle, welche im Laufe der Reaktion verschwinden, und positiv für Produktmoleküle, welche dabei gebildet werden.

Den Ablauf einer Reaktion kann man gedanklich in drei Schritte aufteilen:

1. Zusammendiffusion der Edukte
2. Chemische Reaktion
3. Auseinander-Diffusion der Produkte

Damit wird die Geschwindigkeit vor allem von 2 Faktoren bestimmt:

1. Die Diffusionszeit, d.h. die Zeit, bis 2 Reaktionspartner auf Grund der Diffusion aufeinander treffen und
2. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktion stattfindet.

Die Diffusionszeit hängt offensichtlich von der Konzentration der entsprechenden Moleküle ab. In vielen Fällen kann deshalb die Reaktionsgeschwindigkeit geschrieben werden als

$$v_R = k(T) \prod_i c_i^{x_i}.$$

Hier beschreibt  $k(T)$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die normierte Konzentration. Dies hängt in erster Linie von der Temperatur und der Art der Reaktion ab, nämlich über die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktionspartner, die aufeinander getroffen sind, auch reagieren.  $c_i$  ist die Konzentration des  $i$ -ten Stoffes und  $x_i$  die Ordnung, welche häufig gegeben ist durch die stöchiometrische Zahl,  $x_i = v_i$ . Ähnlich wie in 2.4.1 kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante häufig als

$$k(T) = k_0 e^{-\mathcal{E}_A/k_B T} \quad (2.14)$$

geschrieben werden. Dies entspricht der Arrhenius-Abhängigkeit.

### 2.4.3 Katalyse

Katalysatoren sind Stoffe, welche chemische Reaktionen beschleunigen, ohne selber dabei verändert zu

werden. Katalysatoren sind z.B. bei Abgasfiltern in Automobilen bekannt, wo sie dazu dienen, Schadstoffe in weniger schädliche Substanzen umzuwandeln. Die chemische Industrie verwendet Katalysatoren für praktisch alle technischen Prozesse.

In biologischen Systemen ist die Katalyse unabdingbar. Während Reaktionen in der Chemie meist bei hohen Temperaturen und teilweise bei hohem Druck durchgeführt werden, müssen alle biologisch relevanten Reaktionen in wässriger Lösung bei Körpertemperatur durchgeführt werden. Dies ist nur durch Katalyse möglich. In biologischen Systemen wird die Rolle des Katalysators von Proteinen übernommen - diese werden als Enzyme bezeichnet. Dadurch wird es nicht nur möglich, die Reaktionen unter physiologischen Bedingungen durchzuführen, sondern die Enzyme können auch gezielt aktiviert oder deaktiviert und die Reaktionen auf diese Weise gesteuert werden.

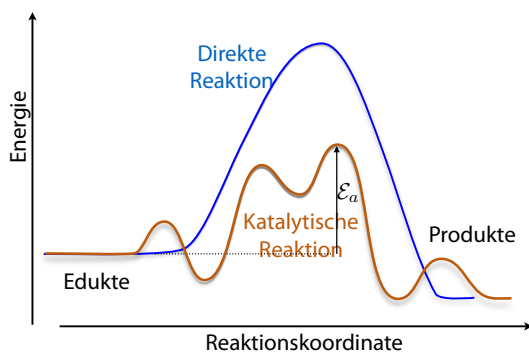


Abbildung 2.26: Reaktionsweg für eine direkte und eine katalysierte Reaktion.

Abb. 2.26 zeigt schematisch die Wirkungsweise von Enzymen (und auch konventionellen Katalysatoren): diese binden zunächst die Edukte, wobei hier teilweise eine kleine Energiebarriere überwunden werden muss. In der gebundenen Form ist jedoch die Energie des Übergangszustandes gegenüber der nichtkatalysierten Reaktion stark reduziert. Die Reduktion der Energie des Übergangszustandes durch die Bindung an das Enzym ist deutlich höher als die Reduktion der Energie des Ausgangsmoleküls. Die Bindung des Übergangszustandes ist somit immer stärker als die Bindung des Eduktes oder Produktes. Gemäß Gleichungen (2.13) und (2.14) wird dadurch

die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, wobei die Beschleunigung exponentiell von der Erniedrigung der Energie des Übergangszustandes abhängt.

Typische Beispiele sind die Amylase, welche die Spaltung von Stärke um den Faktor  $3 \cdot 10^{11}$  beschleunigt, oder das Lysozym, welches die Spaltung von Zuckerketten in den Zellwänden von Bakterien um den Faktor  $2 \cdot 10^6$  beschleunigt.

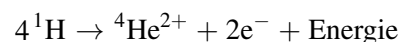
## 2.5 Energiefluss

### 2.5.1 Quellen und Senken

Lebewesen sind hochkomplexe Systeme, welche sich offensichtlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Leben ist somit physikalisch gesehen ein Nichtgleichgewichtssystem, welches nur existieren kann, wenn ihm ständig Energie und Rohstoffe zugeführt werden. Die Energie wird dabei natürlich nicht verbraucht, sie wird jedoch umgewandelt (z.B. chemische Energie in Wärme), und jeder Organismus erzeugt dabei Entropie.

Der Energiefluss ist bei allen lebenden Systemen ein entscheidender Faktor für die Funktionsfähigkeit der Organismen. Dabei wird Energie in chemischer oder optischer Form in das System eingespeist, dort für eine Vielzahl chemischer Prozesse verwendet und in chemischer oder thermischer Form wieder abgegeben. Aus der Sicht der Thermodynamik sind die Triebkräfte chemischer Reaktionen die Abnahme der **Freien Energie**  $F(T, V)$  beziehungsweise der **Freien Enthalpie**  $G(T, p)$ .

Die Quelle der Freien Energie für das Leben auf der Erde ist die Kernfusion in der Sonne. Der wichtigste Prozess kann dabei über die Gleichung



zusammengefasst werden. Nach mehrfacher Umwandlung der freiwerdenden Energie erreicht ein Teil davon die Erde, im Wesentlichen als sichtbares Licht. Das Licht mit Wellenlängen von  $\lambda = 400$  nm bis 750 nm dient zur Erwärmung (Entropieerzeugung), und wird bei der **Photosynthese** in den

grünen Pflanzen direkt in chemische Energie umgesetzt. Ein Mol Lichtquanten transportiert dabei etwa 180 kJ Energie.

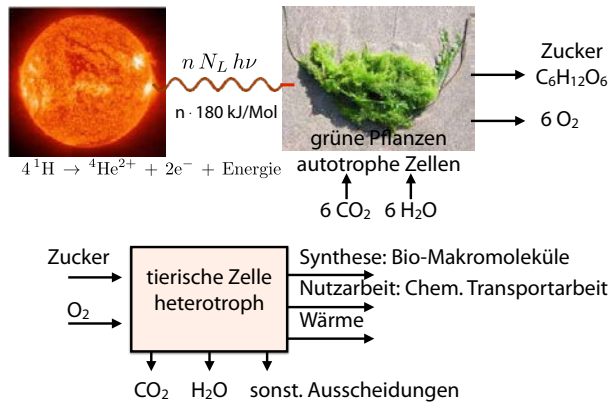


Abbildung 2.27: Umwandlung der Sonnenenergie in Zucker.

Während **autotrophe** Organismen (Pflanzen, einige Mikroorganismen) in der Lage sind, aus anorganischen Vorstufen alle von ihnen benötigten organischen Verbindungen zu synthetisieren (z.B. Kohlenhydrate), sind die **heterotrophen** Organismen wie Tiere oder der Mensch auf die Zufuhr von organischen Substanzen aus der Nahrung angewiesen. Durch die Nahrung werden relativ komplexe Stoffe (z.B. Proteine, Fette) aufgenommen. Diese müssen vom Organismus in kleinere Bruchstücke (Metabolite) zerlegt werden. Diesen Teil des Stoffwechsels bezeichnet man als Katabolismus.

### 2.5.2 Energiefluss im Organismus

Der Mensch hat einen Energieumsatz von 10-20 MJ/Tag (für vorwiegend sitzende Tätigkeit / Schwerarbeiter). Diese Energie muss bereitgestellt und umgesetzt werden. Im Organismus müssen dafür Nährstoffe und Sauerstoff verteilt werden. Dazu sind eine Reihe von Prozessen notwendig, welche ineinander greifen. Voraussetzung für die Bereitstellung der Energie im Organismus ist nicht nur die Bereitstellung des Brennstoffs (entweder über Photosynthese oder Nahrung), sondern auch des Sauerstoffs, welcher benötigt wird, um die chemisch gespeicherte Energie freizusetzen. Der Sauerstoff muss in jede einzelne Zelle gelangen (siehe Kapitel 6.2.7).

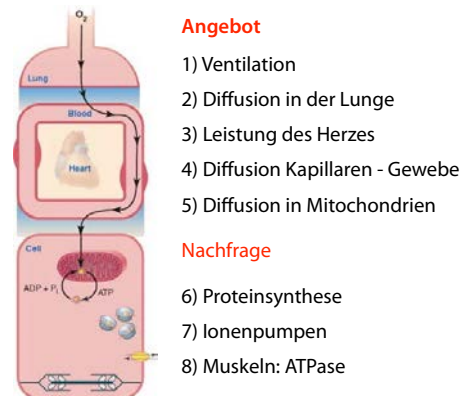


Abbildung 2.28: Energieumsatz und Sauerstofftransport im Organismus

Abbildung 2.28 stellt die wichtigsten Stufen dar, in denen die Energie, respektive der für die Energieerzeugung notwendige Sauerstoff im Organismus transportiert wird. Dabei muss z.B. der Sauerstoff mehrmals in ein anderes Medium wechseln, z.B. aus der Luft ins Gewebe, ins Blut, und wieder in die Zellen. In den Zellen findet ein weiterer, diffusiver Transportprozess statt.

Energie und damit Sauerstoff werden bei sehr vielen Prozessen benötigt. Während der Brennstoff im Körper über längere Zeit gelagert werden kann (z.B. im Fettgewebe), muss der Sauerstoff dann zur Verfügung gestellt werden, wenn die Energie benötigt wird. Die wichtigsten Energie verbrauchenden Prozesse sind

- Proteinsynthese
- Ionenpumpen (z.B. Nervenzellen)
- Bewegungsprozesse in den Muskeln

Die verschiedenen Prozesse skalieren unterschiedlich mit der Größe eines Organismus. Das gleiche gilt für die wichtigsten "Verbraucher". Damit die Lebensprozesse aufrecht erhalten werden können, müssen alle diese Prozesse im Gleichgewicht sein.

Auch hier ergeben sich für unterschiedliche Organismen unterschiedliche Anforderungen. Bei größeren Organismen ist z.B. der Transportweg im Körper länger. Wie in Abbildung 2.29 gezeigt, nimmt der Blut-Sauerstoffgehalt von Säugetieren mit der 12-ten Wurzel aus der Masse der Tiere ab. Berücksichtigt man die verschiedenen Prozesse, die Energie verbrauchen, so ergibt sich ein Energiebedarf, der mit der Masse des Organismus steigt.

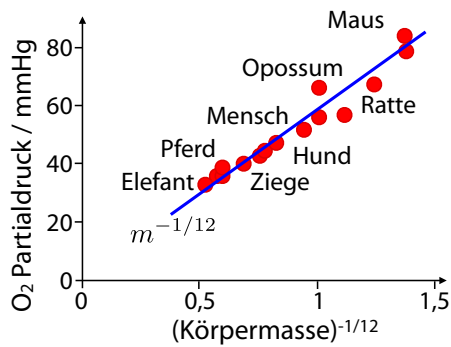


Abbildung 2.29: Sauerstoffdruck im Blut für verschiedene Organismen.

sichtigt man weitere Faktoren wie die Größe des Blutkreislaufs, Druck und Pulsrate, so ergibt dies eine Änderung der Transportleistung, welche etwa mit der Masse hoch 3/4 skaliert.

### 2.5.3 Energiefluss in der Zelle

Der Fluss von Energie (Brennstoff) und Sauerstoff spielt sich wiederum auf hierarchisch unterschiedlichen Ebenen ab. Der Energiefluss in der Zelle ist in der Abbildung 2.30 veranschaulicht.

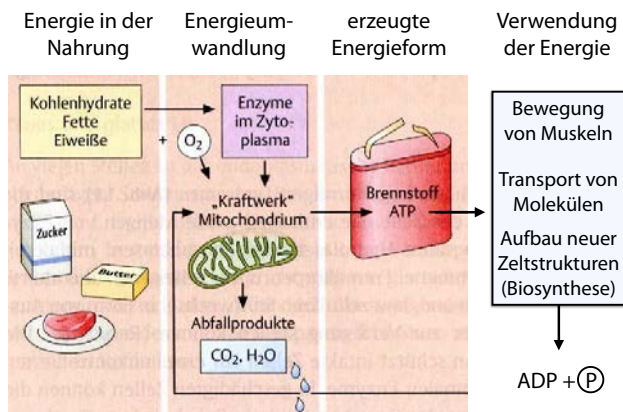


Abbildung 2.30: Energiefluss in der Zelle. [12]

Die Nahrungsbestandteile, wie z.B. Glukose, werden über den Blutkreislauf in die Zelle transportiert und dort in den Mitochondrien verwendet, um aus Adenosin-Diphosphat (ADP) und einer weiteren Phosphatgruppe Adenosin-Triphosphat (ATP) zu

erzeugen. Bei diesem Prozess wird Sauerstoff verbraucht und Kohlendioxid und Wasser erzeugt.

Der Prozess umfasst in Wirklichkeit eine Vielzahl von Schritten. Zunächst werden die Energieträger, also die Kohlenhydrate, Fettsäuren oder Proteine in kleinere Bestandteile aufgetrennt. Im Citratzyklus werden sie, zusammen mit Wasser, zu CO<sub>2</sub> abgebaut, wobei Wasserstoff frei wird. Dieser Wasserstoff wird, in chemisch gebundener Form (z.B. NADH, FADH) in die Atmungskette überführt, wo er, wiederum mit Sauerstoff, zu H<sub>2</sub>O oxidiert wird und dabei die Energie liefert, um ADP in ATP umzuwandeln. Dieser Schritt wird auch als Phosphorylierung bezeichnet.

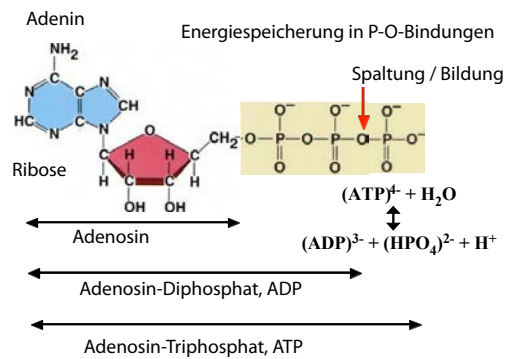
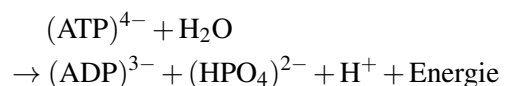


Abbildung 2.31: Struktur von Adenosin, Adenosin-Diphosphat und Adenosin-Triphosphat.

Adenosin-Triphosphat ist der universelle biologische Energiespeicher. Es besteht aus der Grundeinheit Adenosin (=Adenin + Ribose) und drei Phosphatgruppen. ATP wird aus dem energieärmeren Adenosin-Diphosphat (ADP) durch Anhängen einer weiteren Phosphatgruppe gebildet.

Dieses Molekül dient als Zwischenspeicher für die Energie. Viele Prozesse in der Zelle werden direkt durch ATP angetrieben, indem dieses Molekül von Enzymen gespalten wird:



Die dabei frei werdende Energie kann z.B. dafür eingesetzt werden, um Muskeln zu bewegen, für den Transport von Molekülen oder für die Biosynthese.

Grundsätzlich können energiereiche Moleküle wie die Glukose auch ohne Sauerstoff abgebaut und mit der dabei frei werdenden Energie ATP aufgebaut werden. Würde der Mensch auf diesen Prozess zurückgreifen, so könnte er den gesamten Lungenapparat sparen. Allerdings erhält man bei der anaeroben Glycolyse aus einem Mol Glukose lediglich 2 Mol ATP. Mit aeroben Prozessen, also unter Einsatz von Sauerstoff, erhält der menschliche Organismus dagegen aus einem Mol Glukose 38 Mol ATP, davon 36 Mol aus der Atmungskette! Dies bedeutet einen erheblichen Vorteil für aerobe Organismen, die einen wesentlich größeren Energiebetrag pro Molekül freisetzen können (11,4eV pro Molekül) als nur durch Glycolyse (0,6eV pro Molekül).

ATP spielt eine Schlüsselrolle im Stoffwechsel; praktisch alle Prozesse werden von ihm angetrieben. Um sich seine Rolle anschaulicher zu machen, kann man folgende Überschlagsrechnung durchführen: Ein Mensch hat einen täglichen Energieumsatz von ca. 15 MJ. Wenn etwa die Hälfte davon (7,2 MJ) für die Herstellung von ATP verwendet wird, so entspricht das einem Umsatz von ca.

$$n_{ATP} = \frac{E_{tot}}{E_{ATP}} = \frac{7200\text{kJ}}{90\text{kJ/Mol}} = 80\text{Mol}$$

pro Tag. Hier ist  $E_{ATP} = 90\text{kJ/Mol}$  die Hydrolyseenergie von ATP. Ein Mol ATP wiegt etwa 500 g; somit beträgt der tägliche Umsatz von ATP rund

$$m_{ATP} = n_{ATP} \cdot 0,5\text{kg} = 40\text{kg!}$$

### 2.5.4 Arbeit und Leistung

Die Reaktionsgleichung für die Oxidation von Glukose lautet



Die Energie, welche bei der Oxidation von einem Mol Zucker frei wird, beträgt etwa 2,9 MJ. Pro Mol Sauerstoff werden somit  $2900\text{kJ}/6 \approx 480\text{kJ}$  frei. Ein Mol eines idealen Gases hat unter Normalbedingungen ein Volumen von 22,4 Litern. Man bezeichnet den Quotienten

$$\text{kalO}_2\text{Aequiv} \approx \frac{480\text{kJ}}{22,4\text{l}} \approx 21,4 \frac{\text{kJ}}{\text{l}}$$

als kalorisches Sauerstoffäquivalent. Somit erhält der Körper aus der Verbrennung von ca. 1 Liter Sauerstoff ca. 20 kJ Energie.

Nahrungsmittel	Energie [kJ/g]	Sauerstoffäquivalent [kJ/liter O <sub>2</sub> ]
Kohlenhydrate	16.1	21.5
Proteine	17.6	18.7
Ehanol	29.8	20.4
Fett	27	19.7

Tabelle 2.1: Sauerstoffäquivalent für unterschiedliche Nahrungsmittelbestandteile.

Ähnliche Werte gelten auch für andere Ausgangsstoffe, wie z.B. Kohlenhydrate, Fette oder Proteine. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Werte zusammengestellt.

Ohne körperliche Anstrengung verbraucht ein Mensch bei Tag etwa 110 W, im Schlaf etwa 60 W. Die mittlere Leistung liegt damit (für 7 h Schlaf) bei

$$\bar{P} \approx \frac{1}{24} (7 \cdot 60 + 17 \cdot 110) \approx 95\text{W.}$$

Dies entspricht einem Tagesverbrauch von:

$$95\text{W} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \cdot 24\text{h} \approx 8,2\text{MJ.}$$

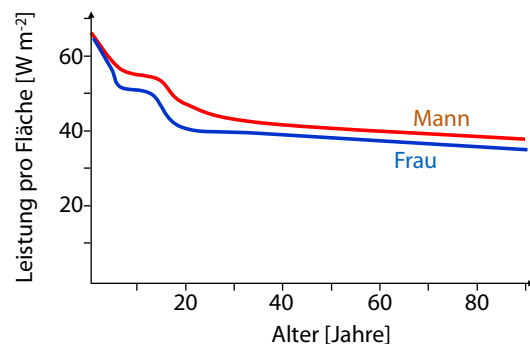


Abbildung 2.32: Energieverbrauch als Funktion des Alters.

Der tatsächliche Verbrauch hängt stark von unterschiedlichen Faktoren ab, wie z.B. Leistung, Körperoberfläche, Alter, Geschlecht etc. typische Beispiele sind schlafen: 350 kJ/Stunde, gemütlich Rad



fahren: 1000 kJ/Stunde, Langstreckenlauf : 4000 kJ/Stunde.

Pumpleistung Herz	1,3-1,7
Atmung	0,7-1,4
Wärmehaushalt	75-90
Gehirn	15-20

Tabelle 2.2: Typische Leistungsaufnahme von menschlichen Organen in W.

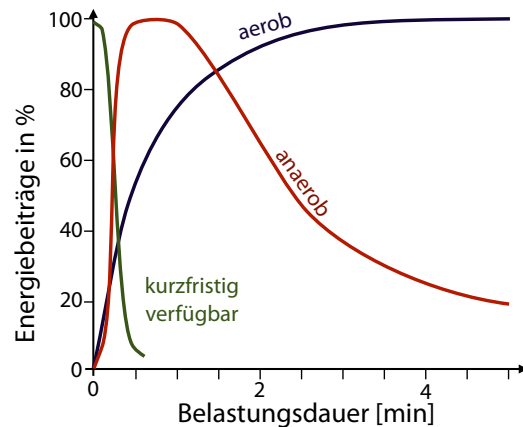


Abbildung 2.34: Beiträge zur Energieversorgung als Funktion der Belastungsdauer.

Obwohl das Gehirn nur 2% der gesamten Körpermasse ausmacht (ca. 1.5 kg), wird im Gehirn 20% der Sauerstoffaufnahme verbraucht. Daraus kann man schließen, dass das Gehirn ca. 20% des gesamten Energiehaushalts ausmacht. Der Energieverbrauch des Gehirns ist unabhängig vom Wach- oder Schlafzustand.

Die auf diese Weise gespeicherte Energie kann auf unterschiedlichen Zeitskalen wieder zur Verfügung gestellt werden.

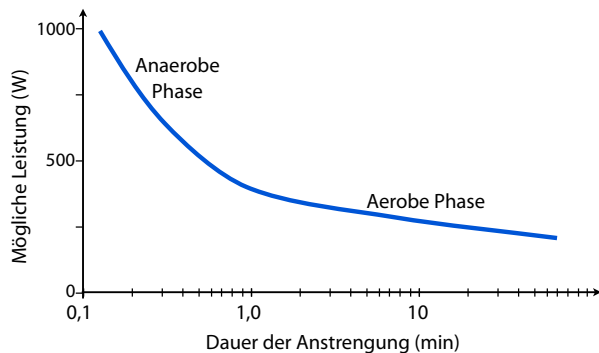


Abbildung 2.33: Maximale Leistung als Funktion der Dauer, über die sie erbracht wird.

Der überwiegende Teil der umgesetzten Energie wird in Wärme umgewandelt. Bei einem Grundumsatz von 100 W oder 360 kJ/h würde die Temperatur des Körpers um etwa

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C} \frac{dQ}{dt} \approx \frac{360 \text{ kJ K}}{245 \text{ h kJ}} = 1,47 \frac{\text{K}}{\text{h}} \quad (2.15)$$

steigen. Hier wurde als Wärmekapazität des Körpers der Wert  $C = 245 \text{ kJ/K}$  verwendet. Bei körperlicher Aktivität ist der Wert entsprechend höher.

Höchstleistungen können nur für ganze kurze Zeit gebracht werden. Wenn die Leistung die maximale Sauerstoffaufnahme übersteigt, dann spricht man von anaerober Phase. Bei Beanspruchung über lange Zeit muss die Sauerstoffaufnahme der erbrachten Leistung entsprechen (aerobe Phase). Bei der anaeroben Belastung erfolgt die Energieversorgung durch die einfache Aufspaltung von Kreatinphosphat (KrP) zu Kreatin und Phosphat sowie den anaeroben Abbau von Glukose zu Laktat. Dies liefert schnell Energie, ist aber zeitlich begrenzt.

## 2.6 Transportprozesse

### 2.6.1 Wasser im Körper

Wasser ist der wichtigste Bestandteil aller lebenden Organismen und nimmt damit eine Sonderstellung ein. Ein ausgeglichener Wasserhaushalt ist für die Gesundheit entscheidend. Außerdem spielt das Wasser bei diagnostischen und therapeutischen Methoden eine wichtige Rolle.

Der Wassergehalt von Neugeborenen beträgt ungefähr 75%, bei Erwachsenen ist er deutlich geringer: 50-65%. Der Wassergehalt in den Geweben ist sehr

verschieden: während Fett- und Knochengewebe nur 10-20% Wasser enthalten, haben die meisten anderen Gewebearten einen höheren Wassergehalt von 70-80%.

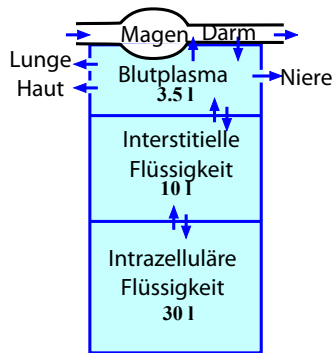


Abbildung 2.35: Verteilung von transzellulärem Wasser im menschlichen Körper.

Die verschiedenen Kompartimente des Körpers, welche Wasser enthalten, sind durch Membranen voneinander getrennt, welche für Wasser durchlässig sind. Der größte Teil des Wassers befindet sich in den Zellen, kleinere Teile im interzellulären Raum, im Blutplasma und im Magen-Darm Trakt.

Eine lebensnotwendige Voraussetzung für das Leben ist die Konstanthaltung des so genannten *inneren Milieus* (**Homöostase**).

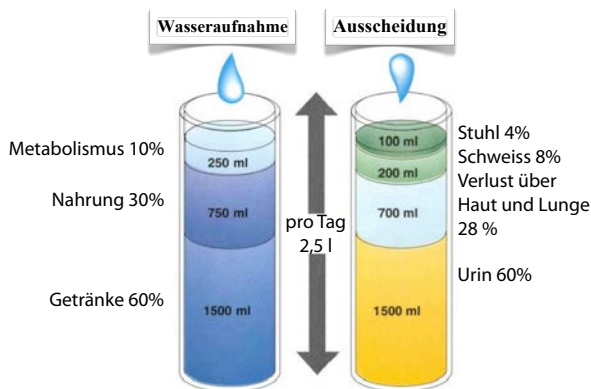


Abbildung 2.36: Wasserhaushalt des Körpers

Pro Tag werden etwa 2,5 l Wasser aufgenommen, respektive durch Verbrennung von Nahrung erzeugt und wieder ausgeschieden. Ein Teil davon ist unvermeidbar, wie z.B. die Feuchtigkeit der Luft beim Ausatmen. Bei körperlicher Anstrengung kann der

Wasserverlust auf ein Vielfaches ansteigen. Der Körper steuert die Wasserausscheidung über die Niere so, dass ein Gleichgewicht aufrechterhalten wird.

### 2.6.2 Kompartiment Modelle

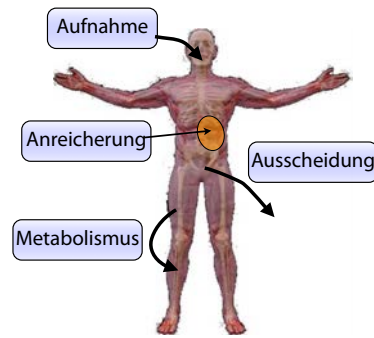


Abbildung 2.37: Kompartiment Modell für Aufnahme, Speicherung und Ausscheidung von Stoffen.

Werden Stoffe, wie z.B. Wasser, Nahrung oder Medikamente in den Körper aufgenommen, so verteilen sie sich nicht gleichmäßig, sondern reichern sich selektiv in bestimmten Organen an und werden, je nach Ort, auf unterschiedlichen Zeitskalen wieder ausgeschieden. Man beschreibt dieses Verhalten gerne mit sogenannten Kompartiment-Modellen. Dabei handelt es sich um ein Rechenmodell, bei dem die Verteilung eines Stoffes in einem oder mehreren Kompartimenten dargestellt wird. Ein Kompartiment kann z.B. ein bestimmtes Organ sein, oder das Blut. Im Rahmen dieser Modelle nimmt man an, dass innerhalb eines Kompartiments die Konzentration des Stoffes homogen sei.

Solche Modelle sind z.B. wichtig für die Analyse von nuklear diagnostischen Messungen. Die Kompartimente stehen miteinander in Kontakt und können Stoffe austauschen. Abb. zeigt zwei einfache Beispiele mit einem, respektive 2 Kompartimenten. Die Konzentration eines Stoffes  $A$  in einem Kompartiment wird im Allgemeinen durch drei Terme bestimmt:

$$\frac{dA}{dt} = k_{in} - (k_m + k_{aus})A.$$

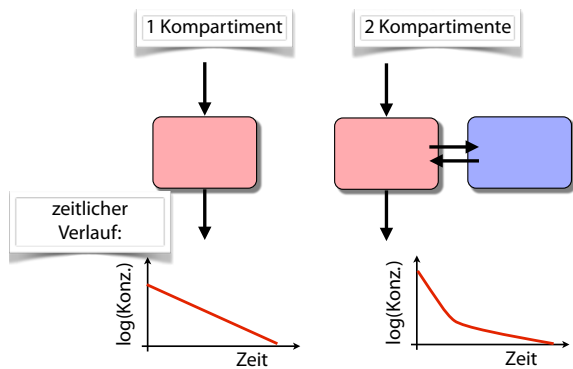


Abbildung 2.38: Kompartiment Modelle mit einem oder zwei Kompartimenten.

Hier stellt  $k_{in}$  den Zufluss,  $k_m$  den Verbrauch oder Zerfall im Organ und  $k_{aus}$  den Ausfluss dar.

Mit Hilfe solcher Modelle und Anpassen der Parameter kann man versuchen, die beobachteten zeitlichen Verläufe modellieren. Daraus kann man z.B. die Aufenthaltsdauer in den einzelnen Kompartimenten (Organen) bestimmen.

### 2.6.3 Diffusion: Phänomenologie

Diffusion, also die unkontrollierte Bewegung von Molekülen, ist die Grundlage vieler essentieller Transportprozesse im menschlichen Körper. Die Diffusion ist eng verwandt mit der Wärmeleitung. Sie ist auch von einem grundsätzlichen Interesse, weil hier, ausgehend von (scheinbar) rein zufälligen Bewegungen, durch die Gesetze der Statistik ein deterministischer Prozess entsteht.

Ausgangspunkt ist die thermische Bewegung der Moleküle (Brown'sche Bewegung). Wie in Abb. 2.39 gezeigt, führt sie zu einer scheinbar zufälligen Bewegung. Die gezeigte Trajektorie wurde an einer fluoreszierenden Mikrokugel in Öl mit Hilfe eines Fluoreszenzmikroskops gemessen. Sie umfasst 1000 Schritte zu 20 ms.

Trägt man den quadratischen Mittelwert der zurückgelegten Distanz  $|\vec{r}|$  gegen die Zeit auf, so erhält man in guter Näherung einen linearen Verlauf

$$\langle |\vec{r}|^2 \rangle(t) \propto t.$$

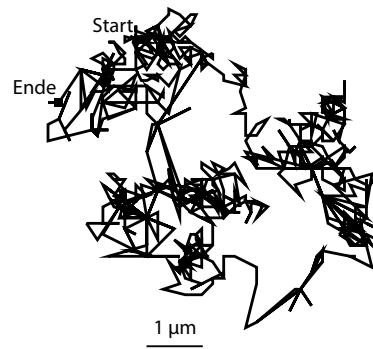


Abbildung 2.39: Trajektorie einer fluoreszierenden Mikrokugel, gemessen mit Fluoreszenzmikroskopie.

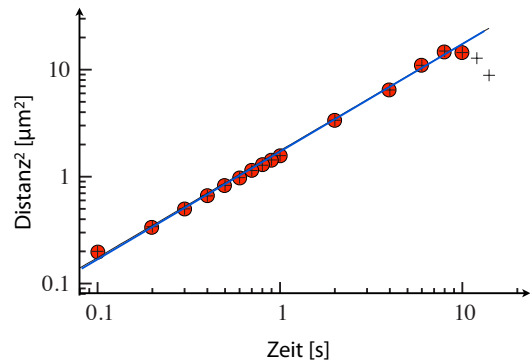


Abbildung 2.40: Quadrat der zurückgelegten Distanz (Mittelwert) des Teilchen aus Abb. 2.39 als Funktion der Zeit.

Im Beispiel von Abb. 2.40 beträgt der Proportionalitätsfaktor

$$\langle |\vec{r}|^2 \rangle(t) \approx 1,78 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}} t.$$

Dies kann man mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten  $D$  schreiben:

$$\langle |\vec{r}|^2 \rangle(t) = 2nDt.$$

Hier stellt  $n$  die Dimension (1, 2 oder 3) dar. Der Diffusionskoeffizient hat die Einheit  $[D] = \text{m}^2/\text{s}$  und hängt sowohl vom diffundierenden Teilchen, wie auch vom Lösungsmittel und der Temperatur ab. Für Wassermoleküle in Wasser beträgt er bei 25°C

$$D_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,3 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}.$$

Für Ionen in verdünnten wässrigen Lösungen beträgt er typischerweise  $0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  bis  $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Biologische Moleküle, welche eine deutlich größere Masse besitzen, diffundieren langsamer, mit typischen Diffusionskoeffizienten im Bereich von  $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  bis  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

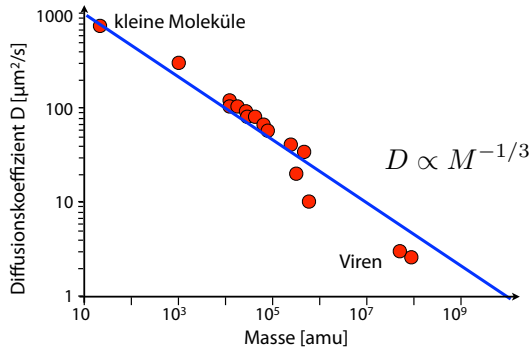


Abbildung 2.41: Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Masse des Teilchens.

Insgesamt skaliert die Diffusionskonstante etwa mit der dritten Wurzel aus der Masse des Teilchens,  $D \propto M^{-1/3}$ . Dies entspricht der Vorhersage der Einstein-Smoluchowski Beziehung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Hier stellt  $\eta$  die Viskosität des Mediums dar und  $R$  den hydrodynamischen Radius des Teilchens. Für Teilchen mit gleicher Dichte ist dieser proportional zur dritten Wurzel aus der Masse,  $R \propto \sqrt[3]{M}$ .

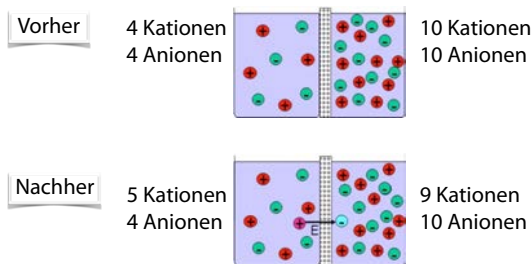


Abbildung 2.42: Diffusion einer Ionensorte erzeugt ein elektrisches Feld.

Diffusionsprozesse tendieren dazu, Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Daneben können sie

aber auch elektrische Felder erzeugen, z.B. wenn eine Membran nur für eine Sorte von Ionen durchlässig ist, kann dadurch ein Feld aufgebaut werden. Abb. 2.42 zeigt ein Beispiel.

### 2.6.4 Diffusionsgleichung

Für eine inhomogene Verteilung führt diese Zufallsbewegung zu einem Ausgleich der Konzentration, die man über die Diffusionsgleichung berechnen kann.

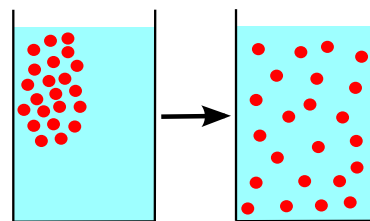


Abbildung 2.43: Ausgleich der Konzentrationsunterschiede durch Diffusion.

Für ein gegebenes Volumenelement führt die zufällige Bewegung der Teilchen dazu, dass pro Zeiteinheit eine Anzahl Teilchen das Volumen verlässt, die proportional zur Zahl der enthaltenen Teilchen ist. Für ein homogenes Medium gilt das gleiche für das benachbarte Volumenelement. Damit ist die Zahl der Teilchen, die aus einem Volumenelement  $dV$  heraus diffundieren, proportional zur Konzentration der Teilchen in diesem Volumenelement. Ist die Konzentration des benachbarten Volumenelementes niedriger, so fließt netto ein Teilchenstrom  $\vec{j}_n$ , der proportional ist zur Konzentrationsdifferenz:

$$\vec{j}_n = -D\vec{\nabla}n.$$

Hier stellt  $n(\vec{r})$  die Teilchenzahldichte und  $\vec{j}_n$  den zugehörigen Teilchenstrom dar. Das negative Vorzeichen gibt an, dass der Strom in Richtung der abnehmenden Konzentration fließt. Diese Gleichung wird als 1. Fick'sches Gesetz bezeichnet.

Ist die Teilchenzahl eine Erhaltungsgröße, so gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\dot{n} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_n,$$

welche besagt, dass eine Änderung der Konzentration nur durch eine Divergenz der Stromdichte zustande kommen kann. Wir kombinieren diese beiden Gleichungen und erhalten die allgemeine Diffusionsgleichung

$$\dot{n} = D \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} n = D \Delta n.$$

Diese wird auch als 2. Fick'sches Gesetz bezeichnet und entspricht der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung. Die Lösungen der Diffusionsgleichung sind deshalb identisch zu den Lösungen der Wärmeleitungsgleichung, welche in Kapitel 2.7 diskutiert wird.

Während diese Diskussion sich auf drei Raumdimensionen bezieht, sind für biologische Systeme häufig zweidimensionale Systeme relevant. Das wichtigste Beispiel sind biologische Membranen ( $\rightarrow$  Kap. 3.3). In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Moleküle aufeinander treffen, höher als in 3D. Deshalb laufen in zwei Dimensionen diffusionskontrollierte Reaktionen schneller ab als in 3D. Dies ist ein Grund dafür, dass biologische Systeme Enzyme gerne in Membranen (zweidimensionalen Lipidschichten) einbetten.

## 2.7 Wärmeleitung

In diesem Unterkapitel wird der Transport von Wärme diskutiert. Er erfolgt völlig analog zur Diffusion: Obwohl die mikroskopische Ursache dafür als zufällige Bewegung atomarer Teilchen verstanden werden kann, erfolgt der makroskopische Transport gerichtet und deterministisch.

### 2.7.1 Phänomenologie

Wärme ist ungeordnete Molekülbewegung: die Moleküle bewegen sich translatorisch wie auch rotatorisch und enthalten deshalb Energie. Diese Energie wird als Wärmeenergie gemessen und kann auch zwischen Molekülen oder über längere Distanzen übertragen werden. Die Gesetze dieser Übertragung gelten auch für viele andere Vorgänge.

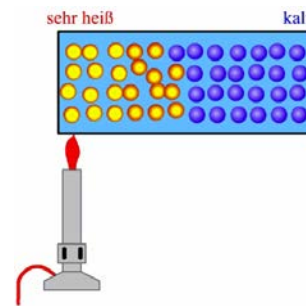


Abbildung 2.44: Wärmeleitung.

Wärmeenergie kann durch Strahlung, Leitung oder Strömung (Konvektion) transportiert werden. Wärmestrahlung ist elektromagnetischer Natur, wie das Licht. Sie ermöglicht die Abgabe von Wärme auch ins Vakuum. Diese Abgabe ist nur von der Temperatur des strahlenden Körpers abhängig, aber für die Energiebilanz ist auch die Rückstrahlung der Umgebung wichtig.

Wärmeströmung setzt makroskopische Bewegungen in der Flüssigkeit oder dem Gas voraus, deren Wärmehalt so an andere Stellen transportiert wird. Wärmeleitung erfolgt nur in Materie, ist aber nicht mit deren makroskopischer Bewegung verbunden, sondern nur mit Energieübertragung durch Stöße.

Wärmetransport tritt dann auf, wenn die Temperatur nicht homogen ist. Er ist so gerichtet, dass er zu einer Verringerung des Temperaturgefälles führt. Dabei werden wir zwischen stationären und nichtstationären Problemen unterscheiden. Stationäre Probleme werden durch inhomogene Randbedingungen charakterisiert, nichtstationäre durch eine inhomogene Anfangsbedingung. Inhomogene Randbedingungen können durch Wärmequellen wie z. B. Heizdrähte erzeugt werden. Negative Wärmequellen oder Senken sind Stellen, wo Wärme in andere Energieformen überführt wird, z. B. in chemische Energie, Verdampfungs- oder Schmelzenergie. Zwischen Quellen und Senken kann sich dann eine stationäre Temperaturverteilung einstellen.

### 2.7.2 Wärmeleitung

Besteht eine inhomogene Temperaturverteilung, so führt die Wärmeleitung zu einem Ausgleich der

Temperatur. Dabei wird Wärmeenergie aus dem Bereich höherer Temperatur in den Bereich tieferer Temperatur übertragen.

Die Übertragung von Wärme kann quantifiziert werden durch die Wärmestromdichte

$$\vec{j} = \frac{dP_Q}{dA} \vec{n}.$$

Sie beschreibt die Menge an Wärmeenergie, die pro Zeiteinheit durch ein Flächenelement  $dA$  mit Normalenvektor  $\vec{n}$  fließt und hat demnach die Einheit

$$[\vec{j}] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2}.$$

Betrag und Richtung der Wärmestromdichte  $\vec{j}$  sind dabei durch den Gradienten der Temperatur und die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Materials gegeben,

$$\vec{j} = -\lambda \vec{\nabla} T. \quad (2.16)$$

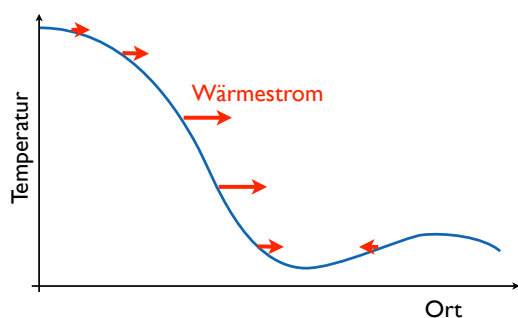


Abbildung 2.45: Abhängigkeit des Wärmestroms von der Temperaturverteilung.

Der Wärmestrom zeigt dabei immer in Richtung der sinkenden Temperatur und nimmt mit zunehmender Steilheit der Temperaturverteilung zu.

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ist eine temperaturabhängige Stoffkonstante und hat die Einheit

$$[\lambda] = \frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}}.$$

Tabelle 2.3 vergleicht die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten für einige Materialien. Allgemein sind Metalle gute Wärmeleiter, wobei der Wärmeleitkoeffizient stark mit der elektrischen Leitfähigkeit korreliert. In diesen Materialien wird die Wärme primär

Stoff	$T$ [°C]	$\lambda$ [ $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ ]	Mechanismus
Silber	0	420	Freie Elektronen
Kupfer	50	390	Freie Elektronen
Quarzglas	50	1,4	Gitterschwingungen
Luft	0	0,024	Stöße
Wasser	0	0,54	Diffusion
Gewebe	37	0,1-0,2	Diffusion, Konvektion
Vakuum			Strahlung

Tabelle 2.3: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Stoffe.

über freie Elektronen übertragen. Elektrische Isolatoren wie z.B. Glas leiten um mehrere Größenordnungen schlechter. Hier sind Gitterschwingungen (Phononen) für den Transport verantwortlich. In Gasen ist der Wärmeleitkoeffizient nochmals deutlich geringer. In diesem Fall wird die Energie vor allem durch molekulare Stoßprozesse übertragen. In Wasser und anderen Flüssigkeiten wird die Wärme durch molekulare Diffusion übertragen. Im Gewebe spielt die Diffusion ebenfalls eine wichtige Rolle. Zusätzlich kann hier auch Konvektion (z.B. durch das Blut) beitragen.

Die unterschiedliche thermische Leitfähigkeit hat viele praktische Konsequenzen. So ist eine geringe thermische Leitfähigkeit die wichtigste Voraussetzung für eine warme Kleidung. Schweiß kann die Leitfähigkeit deutlich erhöhen und so, nicht nur durch die Verdunstung, zu einer Abkühlung führen. Weil Wasser eine deutlich höhere Leitfähigkeit als Luft besitzt, kühlt man beim Schwimmen deutlich schneller aus als an der Luft. Metalle fühlen sich wegen der hohen thermischen Leitfähigkeit auch besonders kalt (oder heiß) an.

Wir betrachten als einfaches Beispiel die Wärmeleitung entlang eines Stabes mit Querschnitt  $A$  und Länge  $\ell$ . In diesem Fall ist die Wärmeleistung

$$P_Q = jA = A\lambda \frac{T_1 - T_2}{\ell}, \quad (2.17)$$

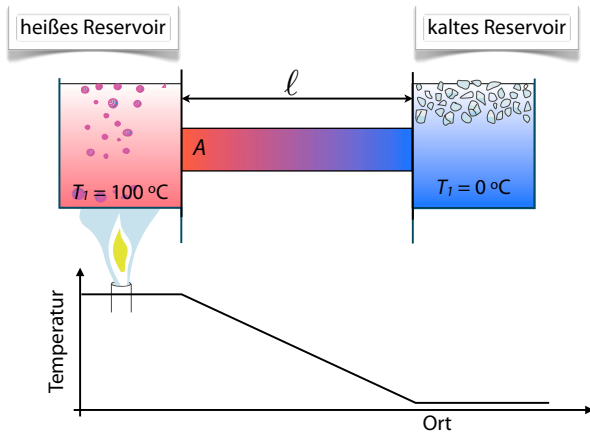


Abbildung 2.46: Wärme wird über einen Stab zwischen 2 Wärmereservoiren übertragen.

also proportional zum Querschnitt des Stabes und zur Temperaturdifferenz, sowie indirekt proportional zur Länge. Wie in Abb. 2.46 gezeigt, bildet sich im stationären Gleichgewicht eine lineare Temperaturverteilung entlang des Stabes aus.

### 2.7.3 Wärmewiderstand

In Analogie zum Ohm'schen Gesetz  $I = V/R$  für die Leitung von Strom spricht man bei dieser Proportionalität auch gerne von einem Wärmewiderstand: Die transportierte Wärmemenge pro Zeit (der Wärmestrom) ist proportional zur Temperaturdifferenz (der Wärmespannung) und indirekt proportional zum Wärmewiderstand  $R_Q$ :

$$P_Q = \frac{T_1 - T_2}{R_Q}. \quad (2.18)$$

Der Vergleich der beiden Ausdrücke (2.17) und (2.18) ergibt

$$R_Q = \frac{\ell}{A\lambda}, \quad [R_Q] = \frac{\text{K}}{\text{W}}.$$

Der Wärmewiderstand ist allgemein das Produkt aus der Materialkonstanten  $\rho_Q = 1/\lambda$  und dem geometrischen Faktor  $\ell/A$ :

$$R_Q = \rho_Q \frac{\ell}{A}.$$

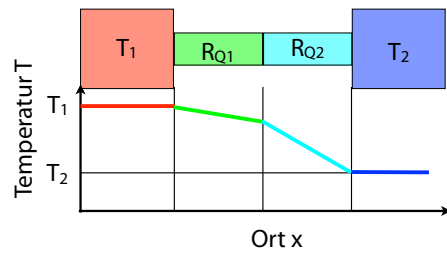


Abbildung 2.47: Reihenschaltung von Wärmewiderständen.

Für Wärmewiderstände gelten die gleichen Rechenregeln wie für elektrische Widerstände: man kann sie in Reihe oder parallel anordnen. Bei einer Reihenschaltung (z.B. verschiedene Schichten von Kleidungsstücken) muss im stationären Fall der Wärmestrom durch zwei aufeinander folgende Schichten gleich sein,  $P_{Q1} = P_{Q2}$ . Somit gilt

$$\begin{aligned} P_{Q1} &= \frac{T_1 - T_3}{R_{Q1}} = P_{Q2} = \frac{T_3 - T_2}{R_{Q2}} \\ &= P_Q = \frac{T_1 - T_2}{R_Q^s}. \end{aligned}$$

Hier ist  $T_3$  die Temperatur zwischen den beiden Schichten und  $R_Q^s$  der Widerstand der Reihenschaltung. Wir können sie bestimmen aus  $P_{Q1} = P_{Q2} = P_Q$ :

$$T_3 = \frac{R_{Q2}T_1 + R_{Q1}T_2}{R_{Q1} + R_{Q2}}.$$

Sie entspricht somit einem gewichteten Mittelwert. Einsetzen in  $P_{Q1}$  oder  $P_{Q2}$  ergibt den Ausdruck für  $P_Q$ , z.B.

$$\begin{aligned} P_Q &= \frac{T_1 - T_3}{R_{Q1}} = \frac{T_1}{R_{Q1}} - \frac{R_{Q2}T_1 + R_{Q1}T_2}{R_{Q1}(R_{Q1} + R_{Q2})} \\ &= \frac{1}{R_{Q1}} \left( T_1 \left( 1 - \frac{R_{Q2}}{R_{Q1} + R_{Q2}} \right) - T_2 \frac{R_{Q1}}{(R_{Q1} + R_{Q2})} \right) \\ &= \frac{T_1 - T_2}{R_{Q1} + R_{Q2}} \end{aligned}$$

und damit den Gesamtwiderstand

$$R_Q^s = R_{Q1} + R_{Q2}.$$

Somit addieren sich in der Reihenschaltung die Widerstände, wie beim elektrischen Widerstand. Dies nutzt man z.B. wenn man mehrere Kleidungsschichten verwendet, um sich warm zu halten.

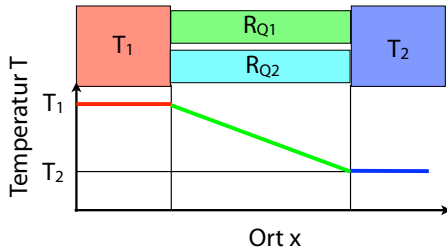


Abbildung 2.48: Parallelschaltung von Wärmewiderständen.

Bei Parallelschaltung addieren sich die Wärmeströme durch die beiden Leiter,  $P_Q = P_{Q1} + P_{Q2}$  und damit ihre Leitwerte:

$$\frac{1}{R_Q^p} = \frac{1}{R_{Q1}} + \frac{1}{R_{Q2}}.$$

### 2.7.4 Wärmeleitungsgleichung

Da Energie eine Erhaltungsgröße ist, gilt für die Übertragung von Energie eine Kontinuitätsgleichung. Wärme ist im Allgemeinen keine Erhaltungsgröße, da sie in andere Energieformen umgewandelt, resp. daraus erzeugt werden kann. Wir beschränken uns hier jedoch auf Systeme, in denen keine solchen Umwandlungsprozesse stattfinden, so dass wir auch für die Wärmeenergie eine Kontinuitätsgleichung aufstellen können: strömt mehr Energie in ein Volumenelement hinein als hinaus, so ändert sich die darin enthaltene Wärmeenergie und damit seine Temperatur:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} dV = -\frac{\partial Q}{\partial t}. \quad (2.19)$$

Hier stellt  $\partial Q$  die im Volumenelement  $dV$  enthaltene Wärmeenergie dar.

Wir verwenden die Wärmekapazität

$$c = \frac{dQ}{dT} = \rho_c dV,$$

mit der spezifischen Wärmekapazität  $\rho_c$ . Damit können wir Gleichung (2.19) schreiben als

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = -\frac{\partial Q}{\partial T} \frac{1}{dV} \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho_c \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Mit Hilfe von Gleichung (2.16) für die Wärmestromdichte erhalten wir daraus die allgemeine Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_c} \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \frac{\lambda}{\rho_c} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T = D_w \Delta T. \quad (2.20)$$

Hier bezeichnet

$$D_w = \frac{\lambda}{\rho_c}$$

den Wärmeleitungskoeffizienten, welcher dem Diffusionskoeffizienten entspricht.

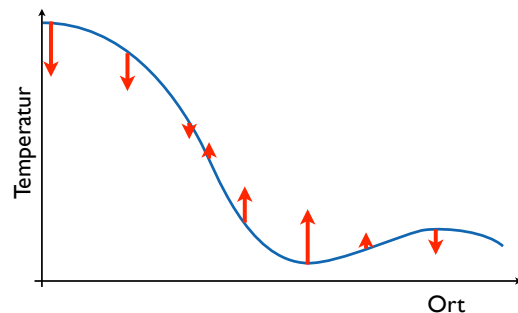


Abbildung 2.49: Abhängigkeit der Temperaturänderung von der Temperaturverteilung.

Die Wärmeleitungsgleichung (2.20) sagt, dass die Temperaturänderung proportional zur Krümmung der Temperaturverteilung ist. Die Temperatur steigt somit in Bereichen mit positiver Krümmung und sinkt in Bereichen negativer Krümmung. Dies entspricht den Erwartungen aus der Kontinuitätsbedingung: in Bereichen positiver Krümmung fließt mehr Wärme hinein als hinaus und umgekehrt in Bereichen negativer Krümmung. Dies führt dazu, dass die Krümmungen reduziert werden. Im stationären Fall wird die Temperaturverteilung bei einem eindimensionalen System linear.

Die Wärmeleitungsgleichung sieht formal ähnlich aus wie eine Wellengleichung. Im Gegensatz dazu steht jedoch auf der linken Seite die erste statt der zweiten Ableitung nach der Zeit. Dieser Unterschied führen zu einem völlig anderen Verhalten:



- Sowohl im Ortsraum wie im Zeitraum ist die Ausbreitung einer Störung nicht oszillatorisch, sondern monoton.
- Bei der Wärmeleitung gibt es keine Ausbreitungsfront oder Ausbreitungsgeschwindigkeit.
- Bei der Wärmeleitung hat die Zeit eine Richtung: Alle Systeme bewegen sich in Richtung auf einen Gleichgewichtszustand, in dem die Temperatur möglichst gleichförmig verteilt ist.

### 2.7.5 Wärmeleitung in 1D

Ein effektiv eindimensionales System erhält man auch bei der Diskussion des Wärmetransfers durch eine Wand. Dabei reduziert sich die Wärmeleitungsgleichung (2.20) zu

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (2.21)$$

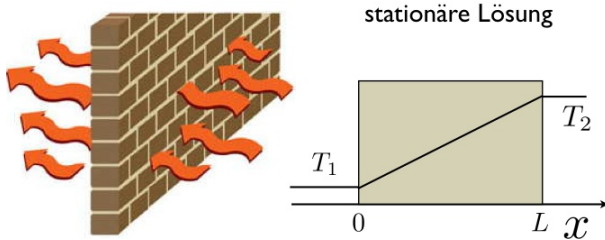


Abbildung 2.50: Wärmeleitung durch Mauer als 1D Problem.

Die stationäre Lösung,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},$$

erhält man z.B. durch zweimalige Integration:

$$T_{st}(x,t) = A + Bx.$$

Die beiden Konstanten bestimmen wir aus den Randbedingungen:

$$T_{st}(0,t) = T_1 = A$$

und

$$T_{st}(L,t) = T_2 = T_1 + BL.$$

Auflösen nach  $B$  ergibt

$$B = \frac{T_2 - T_1}{L}.$$

Somit ist die Temperaturverteilung linear,

$$T_{st}(x,t) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{L}x.$$

### 2.7.6 Zeitabhängigkeit

Die allgemeine Lösung der Gleichung erhält man durch Trennung der Variablen:

$$T(x,t) = X(x)Y(t).$$

Hier stellt  $X(x)$  den räumlichen und  $Y(t)$  den zeitlichen Anteil der Funktion dar. Einsetzen in die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung (2.21) ergibt

$$X \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2}.$$

Wir dividieren durch  $\lambda XY / \rho c$ :

$$\frac{\rho c}{\lambda Y} \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\alpha^2,$$

mit  $-\alpha^2$  als Separationskonstante. Für die Zeitabhängigkeit lautet die Gleichung damit

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = -\alpha^2 \frac{\lambda}{\rho c} Y$$

und die Lösung

$$Y(t) = Y(0)e^{-t\alpha^2\lambda/\rho c}. \quad (2.22)$$

Die rechte Seite ist identisch zur Wellengleichung und kann somit über den Ansatz

$$X(x) = B \cos(\alpha x) + C \sin(\alpha x)$$

gelöst werden.

Für die weitere Auswertung wählen wir die Randbedingungen  $T(0,t) = 0 = T(L,t)$ . Daraus folgt, dass  $B = 0$  und  $\alpha = n\pi/L$  mit  $n$  ganzzahlig. Damit erhalten wir die allgemeine Lösung als Linearkombination der einzelnen Moden:

$$T(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-t/\tau_n}.$$

Die Zeitkonstante für die einzelnen Moden ist laut (2.22)

$$\tau_n = \frac{\rho_c}{\lambda \alpha^2} = \frac{\rho_c L^2}{\lambda n^2 \pi^2},$$

d.h. die Zerfallsrate einer Mode wächst  $\propto n^2$ . Dies entspricht der Erwartung: mit zunehmendem Index  $n$  nimmt der Abstand zwischen Maximum und Minimum ab. Genau wie bei der Diffusion ist auch bei der Wärmeleitung die mittlere zurückgelegte Distanz proportional zur Wurzel aus der Zeit. Die Wärme braucht somit viermal so viel Zeit, um die doppelte Distanz zurückzulegen.

### 2.7.7 Lösung in 1D

Jede dieser Moden entspricht einem Punkt mit Koordinate  $n$  im reziproken Raum, und jede Mode zerfällt unabhängig von den anderen. Wir können deshalb die Wärmeleitungsgleichung lösen, indem wir die anfängliche Temperaturverteilung Fouriertransformieren, im reziproken Raum mit  $e^{-t/\tau_n}$  multiplizieren und zurück transformieren. Die Lösung lautet somit

$$T(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} D_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-t/\tau_n}$$

mit den Fourier-Koeffizienten

$$D_n = \frac{2}{L} \int_0^L T(x, 0) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx.$$

Als einfaches Beispiel betrachten wir die homogene Wärmeleitungsgleichung auf einem unendlich langen Stab,  $L \rightarrow \infty$  und einer Anfangsbedingung  $T(x, 0) = \delta(0)$ . Abb. 2.51 stellt die Anfangsbedingung und die Lösung zu einem Zeitpunkt dar.

Die Temperaturverteilung zu jedem späteren Zeitpunkt entspricht einer Gauß-Funktion

$$T(x, t) = \frac{Q}{\rho_c \sqrt{\pi 4t}} \sqrt{\frac{\rho_c}{\lambda}} e^{-(x^2 \rho_c / 4\lambda t)}$$

mit Breite

$$d_{hbhh}(t) = 2\sqrt{t \ln(2) \frac{\lambda}{\rho_c}}.$$

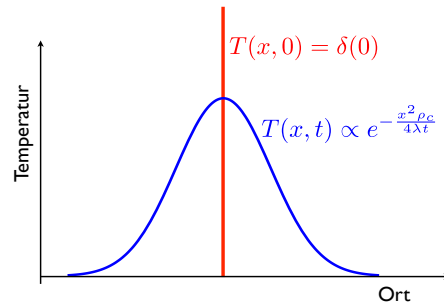


Abbildung 2.51: Lösung der Wärmeleitungsgleichung in 1D für  $T(x; t = 0) = \delta(0)$ .

Hier bezeichnet  $Q$  die zum Zeitpunkt  $t = 0$  eingetragene Wärmemenge.

Obwohl bei der Wärmeleitung keine Wellenfront definiert werden kann, ist es doch sinnvoll, eine Diffusionslänge zu definieren. Man verwendet dafür

$$\ell_D = 2\sqrt{D_w t} = 2\sqrt{t \frac{\lambda}{\rho_c}}.$$

Die Distanz wächst somit nicht linear mit der Zeit, wie bei Massenpunkten und Wellen, sondern mit der Wurzel daraus.

### 2.7.8 Wärmeleitung in 2D

Der Ortsteil der Wärmeleitungsgleichung ist identisch zur Wellengleichung,

$$\Delta T = -\alpha^2.$$

Somit kennen wir die relevanten Lösungsfunktionen bereits aus der Diskussion der Wellengleichung. In zwei Dimensionen können wir bei kreisförmigen Randbedingungen somit die Besselfunktionen verwenden, um die Lösung darzustellen.

Der stationäre Fall der Wärmeleitungsgleichung

$$\Delta T = 0$$

wird als Laplace-Gleichung bezeichnet. Die Lösungen sind die harmonischen Funktionen.

Abb. 2.52 zeigt als Beispiel die stationäre Temperaturverteilung auf einem Ring für die Randbedingungen  $T(r = 2) = 0$  und  $T(r = 4) = 4 \sin(5\varphi)$ .

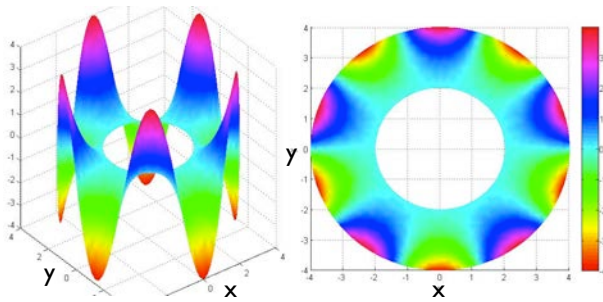


Abbildung 2.52: Stationäre Temperaturverteilung auf einem Ring.

### 2.7.9 Wärmeleitung in 3D

Auch in drei Dimensionen können wir für die Lösung der Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_w \Delta T$$

auf die Diskussion der Wellengleichung zurückgreifen. Bei einem Separationsansatz

$$T(\vec{r}, t) = R(\vec{r}) Q(t)$$

wird die Wärmeleitungsgleichung zu

$$\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{D_w}{R} \Delta R = -D_w \alpha^2,$$

in völliger Analogie zum eindimensionalen Fall. Diese Gleichung kann somit wiederum mit einem Separationsansatz gelöst werden. Wir diskutieren hier jedoch keine spezifischen Lösungen, sondern stellen noch einige qualitative Überlegungen zur Wärmeleitung an.

Wenn z. B. ein würfelförmiger Bereich der Kantenlänge  $d$  um  $T$  kälter ist als seine Umgebung, herrscht an seinen Rändern ein Temperaturgefälle von der Größenordnung  $T/d$ , das einen Wärmestrom

$$P = A\lambda \frac{T}{d} \approx \lambda T d$$

hervorrufen. Dieser gleicht das Energiedefizit  $E \approx d^3 \rho_c T$  in der Zeit

$$\tau \approx \frac{E}{P} \approx \frac{d^3 \rho_c T}{\lambda T d} \approx d^2 \frac{\rho_c}{\lambda}$$

aus. Diese Zeitkonstante bezeichnet man als thermische Relaxationszeit. Sie skaliert somit mit der Oberfläche des Würfels.

Für die Berechnung der stationären Temperaturverteilung

$$\frac{1}{D_w} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 = \Delta T$$

müssen wir exakt die gleiche Gleichung (die Laplace-Gleichung) lösen, wie z.B. in der Elektrostatik.

Auch bei der Wärmeleitung kann das Problem Quellen oder Senken enthalten. Quellen sind z.B. Heizungen, ein Beispiel für eine Senke ist verdunstendes Wasser. Existieren Quellen, so wird die Laplace-Gleichung zu

$$\Delta T = -\frac{\eta(\vec{r})}{\lambda}.$$

Hier bezeichnet  $\eta(\vec{r})$  die Wärmequellendichte, d.h. die Wärmeerzeugung pro Volumen ( $[\eta] = \frac{W}{m^3}$ ), welche lokal einen Beitrag

$$\dot{T}_\eta = \frac{\eta}{\rho_c}$$

zur Temperaturänderung liefert. Ist die Wärmequelle eine Punktquelle, so nimmt die stationäre Temperatur in der Umgebung mit

$$T \propto \frac{1}{r}$$

ab, exakt wie die elektrische Feldstärke in der Umgebung einer Punktladung. Bei einem langen geraden Heizrohr ist die Temperaturverteilung in der Umgebung

$$T \propto \ln r,$$

analog zur Feldstärke in der Umgebung eines geladenen Drahtes.

Der Laplace-Operator berechnet die Krümmung einer Fläche. Somit ist die Randbedingung (die Quelle) eine Randbedingung für die Krümmung der Fläche. Im Quellen-freien Bereich muss die Krümmung verschwinden. Die Lösung entspricht deshalb im Allgemeinen einer Sattelfläche, wo sich positive und negative Krümmungen kompensieren. Abb. 2.52 zeigt dies am Beispiel eines Rings.

### 2.7.10 Wärmehaushalt des Körpers

20°C Lufttemperatur 30°C

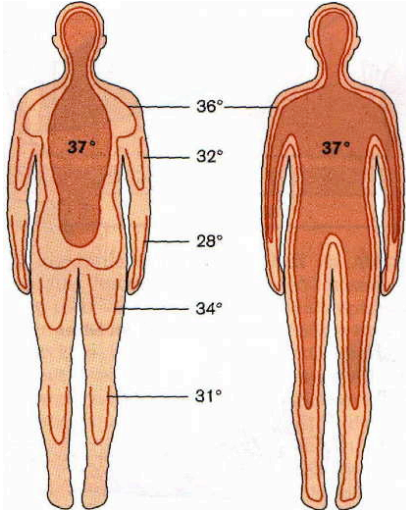


Abbildung 2.53: Temperaturverteilung im Körper bei unterschiedlichen Lufttemperaturen.

Der Körper enthält eine erhebliche Wärmemenge: Bei einer Masse von  $m = 70 \text{ kg}$  und einer mittleren spezifischen Wärme von  $\rho_c = 3,5 \text{ kJ}/(\text{kg K})$  wird die gesamte Wärmeenergie

$$\Delta Q_{tot} = \rho_c m \Delta T = 245 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \Delta T.$$

Wir wählen als Referenztemperatur den Schmelzpunkt von Wasser, so dass

$$\Delta Q = 245 \cdot 37 \text{ kJ} \approx 9 \text{ MJ}$$

wird. Körperliche Aktivität erhöht diese Wärmemenge um einen Betrag  $\delta \cdot P_0$  ( $\rightarrow 2.5.4$ ). Hier stelle  $P_0$  den Grundumsatz von etwa  $100 \text{ W}$  dar und der Aktivitätsfaktor  $\delta$  gibt an, wie hoch der Gesamtumsatz ist.

Verschiedene Regelmechanismen des Körpers sorgen dafür, dass diese Wärmemenge recht konstant bleibt, dass also die Wärmeabgabe an die Umgebung im zeitlichen Mittel dem Betrag  $\delta \cdot P_0$  entspricht. Die wichtigsten Beiträge dazu sind

- Abstrahlung: Infrarotstrahlung,  $\propto T^4$

- Konvektion: Luftströmung
- Wärmeleitung durch direkten Kontakt
- Verdunstung: Siehe 2.7.11.

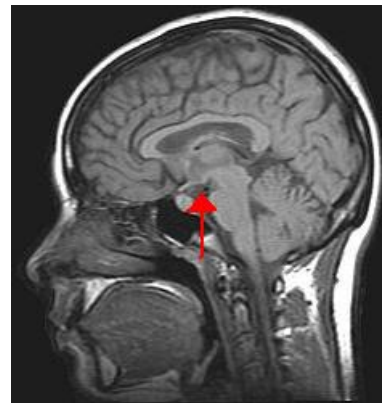


Abbildung 2.54: Lage des Hypothalamus.

Der Körper besitzt einen vielfältigen Regelapparat, welcher die Temperatur konstant hält. Er umfasst Temperatursensoren im gesamten Körper, eine zentrale Steuerung im Hypothalamus, sowie Stellenelemente. Dies können zusätzlich Wärme erzeugen durch Zittern, den Wärmeverlust der Haut über die Erweiterung oder Kontraktion der Blutgefäße steuern, oder über die Verdunstung von Schweiß.

### 2.7.11 Verdunstung

Voraussetzung für Verdunstung ist das Öffnen von Poren in der Haut, so dass Schwitzen möglich wird. Bei Verdunstung wird dem Körper Verdampfungswärme entzogen. Die Verdampfungswärme von Wasser ist besonders groß. Um einen Liter Wasser beim Siedepunkt zu verdampfen, wird eine Energie von  $2,26 \text{ MJ}$  benötigt. Wärmeabgabe durch Verdunstung von Wasser auf der Haut hängt von der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung ab. Ist diese größer, als der Dampfdruck, den Wasser bei  $37^\circ\text{C}$  auf der Haut erzeugt ( $6,3 \text{ kPa}$ ), dann kann kein Wasser verdampft werden. Bei trockener Luft funktioniert dieser Mechanismus auch dann, wenn die Umgebungstemperatur höher ist als die Körpertemperatur. Sie dient deshalb z.B. für die Wärmeregulation in

der Wüste. Der Wärmeverlust ist grob

$$\frac{dQ_{\text{Verdunstung}}}{dt} = KA\Delta P.$$

Hier ist  $K$  der Wärmekoeffizient,  $A$  die Fläche und  $\Delta P$  die Differenz zum Partialdruck von Wasser in der Luft.

Als Beispiel betrachten wir die Verdunstung von 1 Liter Wasser über einen Zeitraum von 2 Stunden. Dies entspricht einer Kühlleistung

$$P_{\text{verd}} = \frac{2,26 \cdot 10^6 \text{ J}}{2 \cdot 3600 \text{ s}} \approx 300 \text{ W}.$$

### 2.7.12 Konvektion

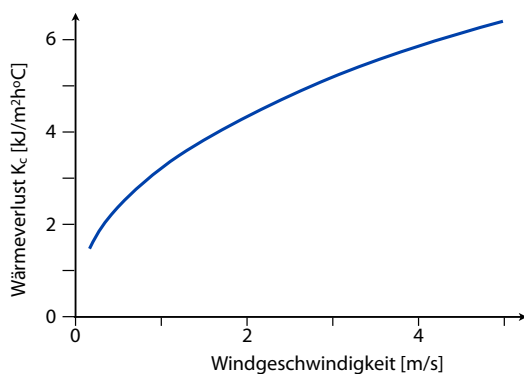


Abbildung 2.55: Wärmeverlust durch Konvektion.

Der Wärmeverlust der Haut hängt stark von der Geschwindigkeit ab, mit der sich die Luft bewegt. Man kann ihn abschätzen als

$$H_c = K_c A (T_h - T_l).$$

Hier bezeichnet  $A$  die Oberfläche der Haut,  $T_h$  die Temperatur der Haut,  $T_l$  die Lufttemperatur und  $H_c$  den Wärmeverlust pro Zeit. Die Proportionalitätskonstante  $K_c$  hängt von der Geschwindigkeit ab, wie in Abb. 2.55 gezeigt.

## 2.8 Modelle für Biologie und Medizin

### 2.8.1 Evolution

Die Physik erstellt Modelle von realen Systemen. Damit kann sie Aussagen machen über Bestandteile des menschlichen Körpers, über Funktionen, über den Verlauf oder die Ausbreitung von Krankheiten, oder über den Ablauf von evolutionären Prozessen. Viele Physiker haben mit solchen Fragen wichtige Beiträge zur Entwicklung von Medizin und Biologie geliefert. Zu diesen Pionieren gehört z.B. Erwin Schrödinger. Er hielt in Dublin einen Vortrag zur Frage "Was ist Leben". Dieser wurde 1944 auch als Buch veröffentlicht<sup>1</sup>. Dieses Buch hat die Entwicklung der modernen Biologie nach 1945 maßgeblich beeinflusst und gehört zu den Klassikern der naturwissenschaftlichen Literatur. Es wird als "Meilenstein in der Geschichte der Molekularbiologie" bezeichnet. Schrödinger diskutiert hier vor allem die Stabilität von genetischem Material aus der Sicht des Physikers - dies zu einer Zeit, als die Struktur der DNA und der genetische Code noch nicht bekannt waren.

Es gibt aber auch sehr abstrakte Modelle, welche nach physikalischen Prinzipien erstellt werden, um z.B. die Evolution zu beschreiben, oder den Vorteil von sexueller Reproduktion.

Die Darwin'sche Evolutionstheorie ist eine der wichtigsten Grundlagen der Biologie und damit auch der Medizin. Manchmal ist es auch nützlich, nach vereinfachten Versionen dieser Theorie zu suchen. Ein Beispiel dafür ist die präbiotische Evolution, also die Evolution von molekularen Strukturen, welche vermutlich der biologischen Evolution vorausgingen. Aus solchen Modellen kann man z.B. berechnen, wie groß eine Population sein muss, damit sie stabil ist, und auf Umweltveränderungen auf einer gewissen Zeitskala reagieren kann, oder welche Fehlerraten bei der Replikation optimal sind, damit die relevante genetische Information erhalten bleibt, aber trotzdem Evolution möglich bleibt.

<sup>1</sup>Erwin Schrödinger. Was ist Leben? - Die lebende Zelle mit den Augen des Physikers betrachtet. Pieper, 1944.

Evolution kann auch als abstrakter Prozess verstanden werden, in dem ein System seinen Informationsgehalt vergrößert. Solche Systeme stehen somit fern vom thermodynamischen Gleichgewicht. Sie müssen Entropie an ihre Umgebung abgeben, um diesen Prozess durchführen zu können.

### 2.8.2 Krebs

Krebs ist eine bösartige Gewebeneubildung. In vielen Fällen beginnt eine Krebserkrankung mit dem unkontrollierten Wachstum einer Zelle und darauf folgender wiederholter Zellteilung. Die Krebszellen wachsen dabei ungehindert, da hemmende Signale nicht erkannt oder nicht ausgeführt werden. Indem sich einzelne Zellen aus einem erkrankten Organ lösen und über das Blutgefäß in andere Bereiche des Körpers wandern, kann ein Tumor Metastasen bilden. Das Verständnis der involvierten Prozesse, wie auch Methoden zu ihrer Erkennung und Therapie nutzen in vielen Fällen physikalische Modelle und Methoden.

Ein stark vereinfachtes Modell für das Wachstum eines Tumors kann mathematisch über die Konzentration  $c(\vec{r}, t)$  von Krebszellen im Gewebe beschrieben werden [28]. Diese können sich vermehren oder sterben, und sie können sich im Gewebe bewegen.

Diese ist abhängig von Ort und Zeit und gehorcht in diesem einfachen Modell einer Art Diffusionsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + kc.$$

Hier stellt  $k$  eine Netto-Wachstumsrate (Neubildung von Zellen minus Tod) und  $\vec{J}$  einen Fluss. Dieser kann als proportional zum Gradienten der Zellkonzentration angenommen werden:

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c.$$

Die Proportionalitätskonstante  $D$  entspricht einer Diffusionskonstante ( $[D] = \text{m}^2/\text{s}$ ). Einsetzen ergibt

$$\frac{dc}{dt} = D\vec{\nabla}^2c + kc.$$

Für ein zweidimensionales Modell, bei dem der Tumor an einem Punkt beginnt, wächst er wie

$$c(\vec{r}, t) = \frac{N_0}{4\pi Dt} \exp\left(kt - \frac{r^2}{4Dt}\right).$$

Hier ist  $r$  der Abstand vom Ursprung, wo zur Zeit  $t = 0$  die Konzentration  $c(0, 0) = N_0$  beträgt.

Wird ein Gewebe als Tumor bezeichnet und erkannt, wenn die Konzentration an Tumorzellen einen bestimmten Grenzwert  $c_t$  überschreitet, so wächst der Radius des Tumors für große Zeiten wie

$$r_t \propto 2\sqrt{Dkt}.$$

Im Rahmen dieses Modells lässt sich auch die Lebenserwartung eines Patienten berechnen. Wird der Tumor erkannt wenn er die Größe  $r_0$  besitzt und ist er tödlich wenn er die Größe  $r_{let}$  erreicht, so wird die Lebenserwartung

$$\text{Lebenserwartung} \approx \frac{1}{\sqrt{Dk}}(r_{let} - r_0).$$

### 2.8.3 Populationsdynamik

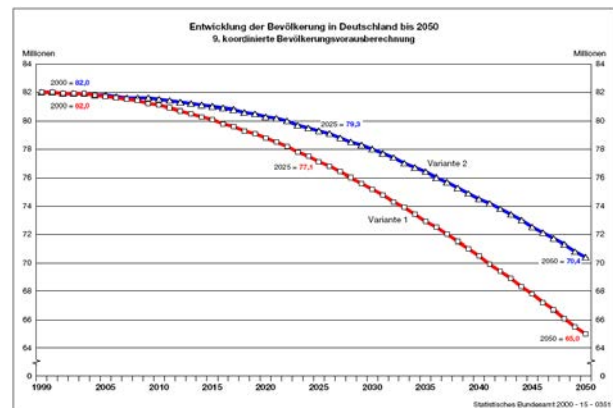


Abbildung 2.56: Prognostizierte Bevölkerungsentwicklung für die BRD.

Mit anderen Modellen kann man z.B. die Population von Tieren oder die Bevölkerungsentwicklung von Ländern vorhersagen<sup>2</sup> oder die Ausbreitung von Seuchen.

<sup>2</sup>z.B. <http://www.herwig-birg.de/downloads/dokumente/BVerfG.pdf>

Als einfaches Beispiel berechnen wir die Bevölkerung  $N$  eines Landes durch die Lösung der Bewegungsgleichung

$$\frac{dN}{dT} = \text{Geburten} - \text{Todessfälle} + \text{Migration.}$$

Unter der Annahme, dass Geburten und Todesfälle proportional sind zur gegenwärtigen Bevölkerungszahl, wird

$$\frac{dN}{dT} = bN - dN + \text{Migration.}$$

Ohne die Migration erhalten wir somit eine homogene Differentialgleichung. Wenn wir eine mögliche Zeitabhängigkeit der Koeffizienten vernachlässigen, erhalten wir die Lösung

$$N(t) = N_0 e^{(b-d)t},$$

also ein exponentielles Wachstum, oder eine exponentielle Abnahme. In beiden Fällen ist das System somit instabil.

Eine stabile Lösung erhält man im System von Verhulst<sup>3</sup>: er führte einen zusätzlichen Term ein

$$\frac{dN}{dT} = bN \left( 1 - \frac{N}{K} \right) - dN.$$

Hier stellt  $K$  die Kapazität des Systems dar. In diesem Modell steigt die Population zunächst ebenfalls exponentiell an. Wird sie vergleichbar mit der Kapazität  $K$ , so nimmt das Wachstum ab und nähert sich dem Grenzwert

$$N_\infty = K \frac{b-d}{b}.$$

Die entsprechende Kurve wird als logistische Kurve bezeichnet.

### 2.8.4 Gekoppelte Populationen

In einem realistischeren System sind mehrere Populationen aneinander gekoppelt. Ein typisches Beispiel ist die Ausbreitung von Seuchen, bei denen die Erreger einen Teil der Bevölkerung befallen und dadurch die Sterblichkeit erhöhen können.

<sup>3</sup>Pierre-François Verhulst, 1804-1849

Ein einfacheres, aber nichttriviales Beispiel für gekoppelte Populationsdynamik ist die Entwicklung von 2 Tierarten, die sich gegenseitig beeinflussen. Dabei kann man zwischen drei Typen von Wechselwirkung unterscheiden:

- Wenn die Wachstumsrate einer Population vermindert und die einer anderen erhöht wird, befinden sich Populationen in einer Räuber-Beute-Situation (predator-prey).
- Wenn die Wachstumsrate jeder Population durch die Population der anderen Spezies vermindert wird, liegt eine Wettbewerbssituation vor.
- Wenn die Wachstumsraten der Populationen sich gegenseitig verstärken, liegt ein Mutualismus bzw. eine Symbiose vor.

Wir betrachten hier das Beispiel, in dem eine Spezies ein Raubtier, die andere ihr Beutetier darstellt.  $x$  stellt die Bevölkerungszahl der Beutetiere und  $y$  die Bevölkerungszahl der Raubtiere dar.

Eine sinnvolle Bewegungsgleichung für die Beute ist z.B.

$$\dot{x} = x(g_1 - s_1 - a_1 x - r y).$$

Hier bezeichnet  $g_1$  die Geburtsrate,  $s_1$  die natürliche Sterberate,  $a_1$  eine erhöhte Sterberate bei hoher Population (Begrenzung durch natürliche Ressourcen) und  $r$  die Rate, mit der sie von den Raubtieren gerissen werden. Die entsprechende Bewegungsgleichung für die Raubtiere lautet

$$\dot{y} = y(g_2 - s_2 - a_2 y + b x).$$

Die Koeffizienten  $g_2, s_2$  und  $a_2$  haben eine analoge Bedeutung wie bei den Beutetieren,  $b$  bezeichnet eine erhöhte Fruchtbarkeit bei gutem Nahrungsangebot (hoher Beutepopulation).

Löst man diese Bewegungsgleichungen numerisch, so findet man meist keine kontinuierliche Zeitentwicklung, sondern ein oszillatorisches Verhalten, welches je nach Parametern einem stationären Zustand zustrebt.

Bei einer allgemeinen Analyse des Systems sucht man zunächst nach Fixpunkten. So bezeichnet man

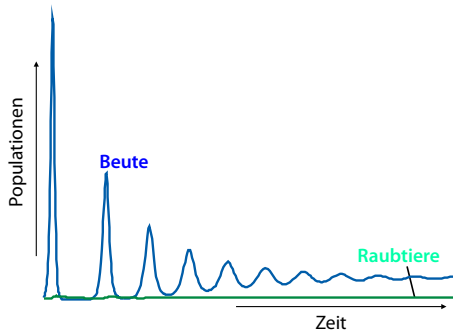


Abbildung 2.57: Oszillationen der Populationen von Raubtier und Beutetier.

Wertepaare, bei denen die Populationen zeitunabhängig sind. Neben dem trivialen Fixpunkt  $x_0 = y_0 = 0$  existieren drei weitere Fixpunkte. Man findet sie aus den Bedingungen, dass die Ableitungen = 0 sind:

$$\begin{aligned} 0 &= x(g_1 - s_1 - a_1x - ry) \\ 0 &= y(g_2 - s_2 - a_2y + bx). \end{aligned}$$

Die Lösungen sind

$$\begin{aligned} x_1 &= 0, \quad y_1 = \frac{g_2 - s_2}{a_2}, \\ x_2 &= \frac{g_1 - s_1}{a_1}, \quad y_2 = 0, \\ x_3 &= \frac{a_2(g_1 - s_1) - r(g_2 - s_2)}{a_1a_2 + br} \\ y_3 &= \frac{b(g_1 - s_1) + a_1(g_2 - s_2)}{a_1a_2 + br}. \end{aligned}$$

Bei den ersten beiden Lösungen existiert jeweils nur eine der beiden Spezies. Nur die dritte Lösung entspricht einem Gleichgewicht zwischen den beiden Tierarten. Das Verhältnis zwischen den beiden Arten ist

$$\frac{x_3}{y_3} = \frac{a_2(g_1 - s_1) - r(g_2 - s_2)}{b(g_1 - s_1) + a_1(g_2 - s_2)}.$$

Einen vereinfachten Ausdruck erhält man unter Vernachlässigung der Beschränkung durch die Umwelt, d.h. für  $a_1 = a_2 = 0$ :

$$x_3 = -\frac{g'_2}{b}; \quad y_3 = \frac{g'_1}{r}. \quad (2.23)$$

Hier wurde außerdem die Sterberate eliminiert: es spielt jeweils nur die Netto-Geburtenrate ( $g'_i = g_i - s_i$ ) eine Rolle. Diese Lösung ist zwar mathematisch korrekt, aber physikalisch unsinnig: Populationen können nicht negativ sein. Die Beschränkung durch die Umwelt ist also notwendig für einen Fixpunkt, also eine stationäre Population. Voraussetzung für eine positive Population der Beutetiere ist

$$a_2 > r \frac{g'_2}{g'_1}.$$

Dieser Fixpunkt ist über einen weiten Parameterbereich stabil.

### 2.8.5 Populationsoszillationen

Es gibt allerdings doch eine Möglichkeit, dass Gleichung (2.23) einen physikalisch sinnvollen Zustand beschreibt: wenn  $g_2 < 0$ , d.h. wenn die Netto-Geburtenrate der Raubtiere negativ ist. Dies würde zu einem Verschwinden der Raubtierpopulation führen, wenn nicht die Beutetier-abhängige Geburtenrate  $bxy$  wäre. Schreibt man die negative Netto-Geburtenrate als Sterberate  $-y.s_2$  so erhält man

$$\begin{aligned} \dot{x} &= x(g'_1 - ry) \\ \dot{y} &= y(-s_2 + bx). \end{aligned}$$

Beim Beutetier ist wiederum  $g'_1$  die Netto-Geburtenrate. Beim Raubtier sind Geburten nur proportional zur Population des Beutetiers möglich. Dieses Gleichungssystem wird auch als Lotka-Volterra Modell bezeichnet. Es hat einen Fixpunkt bei

$$x = \frac{s_2}{b} \quad y = \frac{g'_1}{r}.$$

Weil das System nicht dissipativ ist, laufen Trajektorien in der Umgebung dieses Fixpunktes nicht darauf zu, sondern bilden Ellipsen um diesen Punkt. Größere Kurven sind verformte Ellipsen, wie in Abb. 2.58 gezeigt.

Abb. 2.58 zeigt typische Populationsoszillationen im Lotka-Volterra Modell. Wenn die Population der



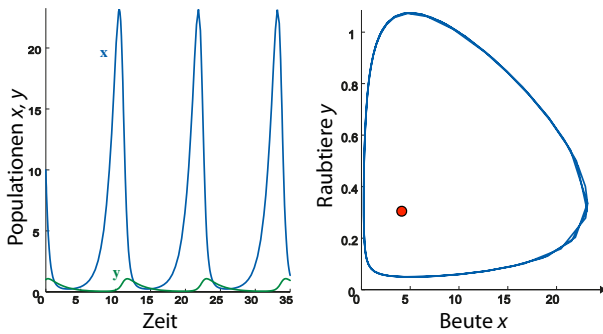


Abbildung 2.58: Oszillationen der Populationen von Raubtier und Beutetier im Lotka-Volterra Modell.

Raubtiere niedrig ist, steigt die Population der Beutetiere exponentiell an. Dies führt dann (etwas verzögert) zu einer Zunahme der Population bei den Raubtieren. Dadurch bricht die Population der Beutetiere ein, und, wiederum verzögert, die Population der Raubtiere. Danach beginnt der Zyklus von vorn.

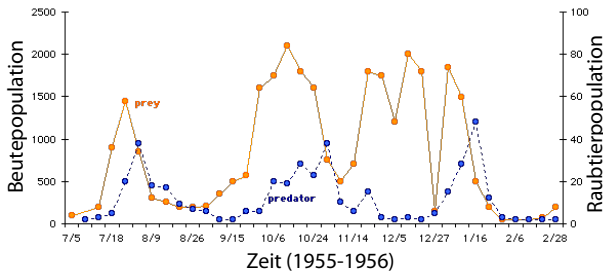


Abbildung 2.59: Oszillationen der Populationen von Raubtier und Beutetier [9].

Solche Oszillationen hat man auch tatsächlich in vielen Fällen beobachtet. Abb. 2.59 zeigt ein Beispiel.

### 2.8.6 Verzögerte Rückkopplung

Das hier betrachtete Modell ist stark vereinfacht, und einige Punkte, die bei einem realistischeren Modell zu berücksichtigen wären, führen auch zu Oszillationen. Dazu gehört z.B. eine zeitliche Verzögerung: So führt eine erhöhte Geburtenrate jetzt zu einem späteren Zeitpunkt zu geringeren Ressourcen, höherem Bedarf an Beutetieren und höheren Todesraten. Die Bewegungsgleichungen enthalten dann Terme

der Art

$$\dot{x} = x(t)(1 - x(t - \tau)),$$

wobei  $\tau$  die Verzögerungszeit darstellt. Wenn wir in diesem System eine dimensionslose Zeit  $z = at$  einführen und  $c = a\tau$  definieren, erhalten wir

$$\frac{dx}{dz} = x(z)(1 - x(z - c)).$$

Dieses System hat offenbar zwei Fixpunkte: den trivialen  $x = 0$  und außerdem  $x = 1$ . Für  $c = 0$  ist der erste instabil, der zweite stabil. Wir können um diesen linearisieren, indem wir

$$x = 1 + u$$

setzen und erhalten

$$\frac{du}{dz} = (1 + u(z))(-u(z - c)) \approx -u(z - c). \quad (2.24)$$

Ein sinnvoller Lösungsansatz ist somit eine Exponentialfunktion,

$$u(z) = u_0 e^{\lambda z}.$$

Einsetzen in (2.24) ergibt

$$\lambda u(z) = -u(z - c) = -u(z)e^{-\lambda c}$$

und somit

$$\lambda = -e^{-\lambda c}.$$

Das System hat somit stabile Lösungen ( $\lambda < 0$ ) sofern  $c$  genügend klein ist (d.h. sofern die Verzögerung genügend kurz ist). Betrachten wir auch komplexe Raten  $\lambda$ , so erhalten wir oszillatorische Lösungen mit  $\Re\{\lambda\} = 0$  für  $c = \pi/2$  und  $\lambda = i$ . In diesem Fall ist das System periodisch, mit der Periode  $T = 4\tau$ . Diese Art von Dynamik findet man in sehr unterschiedlichen Systemen, u.a. in der Elektronik, wo zeitlich verzögerte Rückkopplungen oft zu Oszillationen führen.