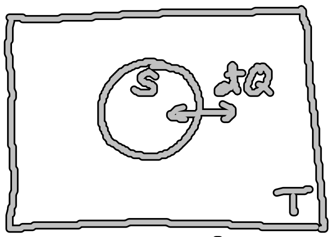
3. Thermische Bewegung

3.1. Wahrscheinlichkeitstheorie

3.2. Boltzmann-Verteilung

- 

kanonisches Ensemble

freie Energie: $F(T, \dots)$

S: viele mikroskop. Realisierungen mit $E_m(\underline{x}_1, \underline{p}_1, \underline{x}_2, \underline{p}_2, \dots, \underline{x}_N, \underline{p}_N)$

$$\Longrightarrow \boxed{P(E_m) = \frac{1}{Z}\, e^{-E_m/k_B T}} \quad (3.11)$$

... Boltzmann-verteilung

$$\boxed{Z = \sum_m e^{-E_m/k_B T}} \quad (3.12)$$

... Zustandssumme

- Bsp: ideales Gas: $E_m = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m \underline{v}_i^2$

$\Longrightarrow$ Maxwellverteilung:

$$P(\underline{v}_1, \underline{v}_2, \dots, \underline{v}_N)\, d^3v_1 \dots dv_N^3$$
$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3N/2} e^{-E_m/k_B T}\, d^3v_1 \dots d^3v_N \quad (3.13)$$

ein Teilchen: $P(\underline{v})\, d^3\underline{v} = \int (N-1)$ Teilchen

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} d^3v \qquad (3.14)$$

$$\xrightarrow{(3.7)} \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.15)$$

... Gleichverteilungssatz

mit $pV = N k_B T \xrightarrow[\rho = \frac{Nm}{V}]{} p = \rho \langle v^2 \rangle / 3 \quad (3.16)$

... kinet. Interpretation des Druckes

- Zahlen:

(i) $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ für Luftteilchen? $\quad m(N_2) = \frac{28\,g}{Mol} = 4{,}7 \cdot 10^{-26}\,kg$

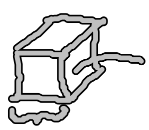
$$\Longrightarrow \boxed{\sqrt{\langle v^2 \rangle} \overset{(3.15)}{=} \left[\frac{3 k_B T}{m}\right]^{1/2} \approx 500 \frac{m}{s} \qquad \langle \underline{v} \rangle = 0}$$

... Überschall

Raum-temp.

(ii) $\Delta U = mgh \overset{!}{=} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \xrightarrow{g \approx 10 \frac{m}{s^2}} h \approx 10\,km$

$\rightarrow$ hom. Dichte der Luftteilchen

vgl: Staubteilchen:  $\rho(H_2O) = 1 \frac{kg}{l} \rightarrow m = 1{,}25 \times 10^{-10}\,kg$

50μm

$$\Delta U = mgh \underset{\text{Raumhöhe}}{\overset{h=3m}{=}} 3{,}75 \cdot 10^{-9}\,J \gg k_B T_r \rightarrow \text{Staub sinkt zum Boden}$$

(iii) <u>menschl. Gehör:</u>

Schallwelle mit: $1\,\text{atm} + \Delta p$ | $1\,\text{atm}$

(1) höchste Empfindlichkeit Trommelfell (bei 4000 Hz):

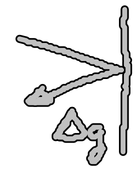
$$\Delta p = 10^{-5}\,\frac{N}{m^2} \ll p_{atm} = 10^{5}\,\frac{N}{m^2}$$

$$\frac{\Delta p}{p_{atm}} = 10^{-10}$$ … hohe Empfindlichkeit!

effektive Verstärkung nötig (Zilien in Hörschnecke)

(2) Wir hören keine Molekülstöße!

$$\Delta p = \frac{F}{\Delta A}, \quad \Delta A\,(\text{Trommelfell}) \approx 1\,cm^2,$$



$$F = \frac{\Delta q}{\Delta t} \qquad \Delta q = 2m\sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

Δt … Kontaktzeit mit Trommelfell

$\Delta s \approx 1\,mm$, konst. Beschl.

$$\longrightarrow \quad \Delta t = 2 \times \frac{2\Delta s}{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}$$

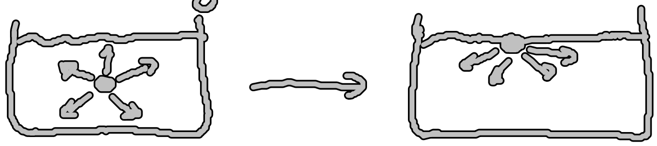
$$\Longrightarrow \quad \Delta p = 5 \cdot 10^{-15}\,\frac{N}{m^2} \ll 10^{-5}\,\frac{N}{m^2}$$ … Glück!!

3.3 Aktivierungsbarrieren

• **Motivation:**

(1) Erhitze $H_2O \longrightarrow \langle v^2 \rangle \uparrow$, keine schlagartige Verdampfung bei Siede-pkt

Warum? Energiebarriere E_b:



$F_{eff} = 0$ $\qquad\qquad$ $F_{eff} \neq 0$

$$E_b = \underbrace{G}_{\substack{\text{Oberflächen-}\\ \text{spannung}\\ H_2O/\text{Luft}\\ 0{,}072\,\frac{J}{m^2}}} \; \underbrace{\Delta A}_{\substack{=\pi a^2\\ a = 0{,}135\,nm}}$$

$\longrightarrow E_b \approx 4{,}1\,pN\,nm \approx k_B T_r$

ist wichtig

besser: Nukleationstheorie

(2) $P(E > E_b)$? 2D ideales Gas:

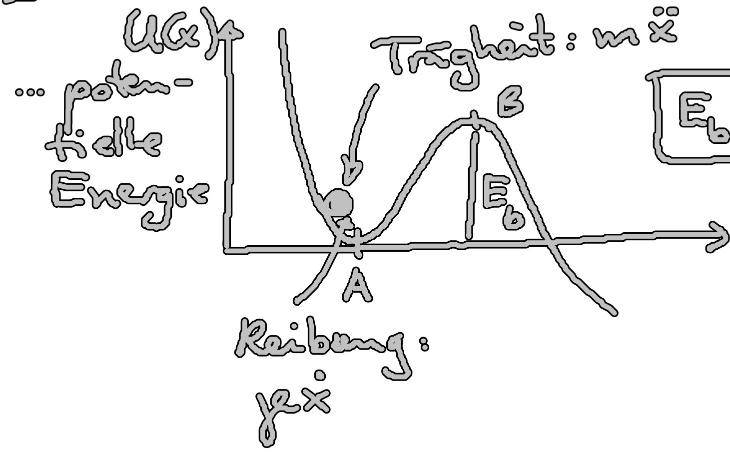
$$P(E > E_b) \overset{\text{"(3.14)"}}{=} \frac{m}{2\pi k_B T} \int_{E_b}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}\, v\, dv\, \underbrace{d\varphi}_{\to 2\pi}$$

$$= -e^{-\frac{E}{k_B T}} \Big|_{E_b}^{\infty}$$

$$\Longrightarrow \boxed{P(E > E_b) = e^{-E_b / k_B T}} \qquad (3.17)$$

... Arrhenius Faktor bei Prozessen mit E_b

• **Kramers-Rate:** [Physica 7, 284 (1940)]



$\boxed{E_b \gg k_B T}$

Ausbruchsrate : ν ? $\left[\frac{1}{s}\right]$ ($\leftrightarrow$ Fokker-Planck-Gl.)

" wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

harmonische Näherung:

A: $U(x) = \frac{1}{2}(m\omega^2)(x-x_A)^2$

Oszillatorfrequenz

B: $U(x) = -\frac{1}{2}(m\omega'^2)(x-x_B)^2 + E_b$

Grenzfälle: (1) $\gamma \ll m\omega,\ m\omega'$

$$\boxed{\nu = \underbrace{\frac{\omega}{2\pi}}_{\text{Rate der Ausbruchversuche}} e^{-E_b/k_BT}} \quad (3.18)$$

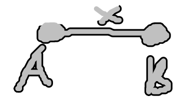
Rate der Ausbruchversuche = Anlauffrequenz

... Arrhenius-Raten-Gesetz

Anwendung: einfache chem. Reaktionen

Bsp: $AB \longrightarrow A + B$

$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$



$\frac{\omega}{2\pi} \approx 10^{13} - 10^{14} \frac{1}{s}$ Frequenz der Molekülschwingung

Zahlen: $\frac{\omega}{2\pi} = 10^{14} \frac{1}{s}$

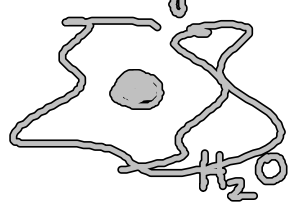
$E_b / k_B T$	10	30	60
$\nu \left[\frac{1}{s}\right]$	$4 \cdot 10^9$	1	$\frac{1}{30\,000 \text{ Jahre}}$

(2) $\gamma \gg m\omega, m\omega'$: überdampfte Bewegung

$$\boxed{\nu = \frac{m}{2\pi} \frac{\omega\omega'}{\gamma} e^{-E_b/k_B T}} \quad (3.19)$$

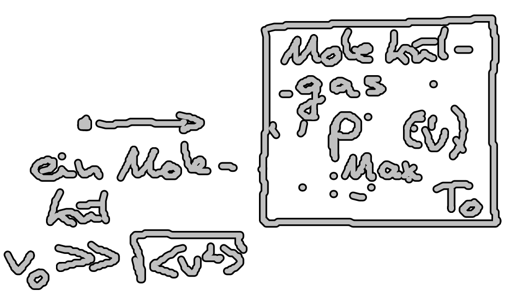
... Kramers-Ratengleichung

Anwendung: Brownsches Teilchen im Potential



3.4 Molekularer Ursprung von Reibung

- Gedankenexperiment:



$\Longrightarrow$

$\boxed{\text{Äquilibrierung zu } P_{Max}(v) \text{ bei } T > T_0}$

Reibung ≡ Umwandlung von mechanischer Energie zu thermischer Energie

3.5. Eine historische Lektion zur Verarbeitung

- Erkenntnis: Chromosomen $\longleftrightarrow$ Einzelmolekül: DNS
  ↳ chem. Bindung: therm stabil!
  $E_{\text{Bindung}}(C-C) = 140 k_B T_r$

4. Zufallswege, Reibung und Diffusion

- Zufallsweg als Paradigma für dissipative Prozesse:
  $$\begin{matrix}\text{Ordnung} \\ \text{mechan. Energie}\end{matrix} \Longrightarrow \begin{matrix}\text{Unordnung} \\ \text{therm Energie}\end{matrix}$$
  (i) Nanowelt: Diffusion $\longleftrightarrow$ Materialtransport [4.3]
  (ii) Diffusion $\longrightarrow$ Permeabilität & elektr. Potential von Doppelschicht-Membran
  $\longrightarrow$ Zellbiologie [4.4]
  (iii) Zufallsweg $\longrightarrow$ Konformation von biolog. Makromolekülen [4.2]

4.1 Brownsche Bewegung $\longleftrightarrow$ Diffusion

- Zugang zu molek. Größen! ~~$N k_B T = pV$~~
- Brownsche Bewegung: 1828 Botaniker R. Brown: Samenkörner in H_2O
  $\longleftrightarrow$ irregulärer Tanz
- bis 1860: durch Stöße mit H_2O-Molekülen
  Problem: (i) Schrittlängen $\gg$ Molekülgrößen
  (ii) ca. 10^{12} Stöße/s! Warum sichtbar

Einstein: Sichtbar sind seltene, lange Schritte!

→ Zufallsweg auf allen Längenskalen

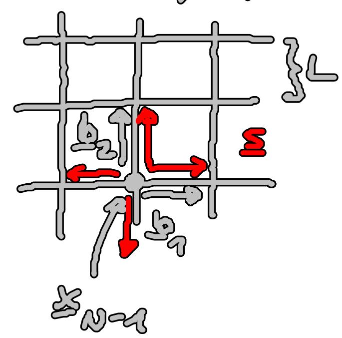
4.1.1. Zufallsweg

- hyperkubisches Gitter: Basisvektoren $\underline{b}_i \cdot \underline{b}_j = \delta_{ij} L^2$, $i = 1, \dots, d$

Zufallsgehen: $\underline{x}_{N-1} + \underline{s} = \underline{x}_N$

Ort nach $N-1$ Schritten

$$\underline{s} \in \underbrace{[\pm \underline{b}_1, \dots, \pm \underline{b}_d]}_{\text{gleich wahrscheinlich}}$$



$$\Longrightarrow \quad \langle \underline{x}_N \rangle = \langle \underline{x}_{N-1} \rangle = \dots \langle \underline{x}_0 \rangle = 0 \quad !!$$

Maß für Entfernung von $\underline{x}_0$:

$$\langle \underline{x}_N^2 \rangle = \langle (\underline{x}_{N-1})^2 \rangle + \underbrace{2 \langle \underline{s} \cdot \underline{x}_{N-1} \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \underline{s}^2 \rangle}_{L^2}$$

$\underline{s} = \pm \underline{b}_i$

$$\underline{x}_0 = \underline{0} \to \dots \to \boxed{\langle (\underline{x}_N)^2 \rangle = N L^2} \quad (4.1)$$

- Definiere: Δt ... Zeit für Schritt $\to N = \frac{t}{\Delta t}$

Diffusionskonst.: $D = \frac{1}{2d} \frac{L^2}{\Delta t}$ (4.2)

$$(4.1) \quad \boxed{\langle \underline{x}^2 \rangle = 2d\,D t \quad \text{mit} \quad \langle x_i^2 \rangle = 2Dt} \quad (4.3)$$

... Diffusions-Gesetz