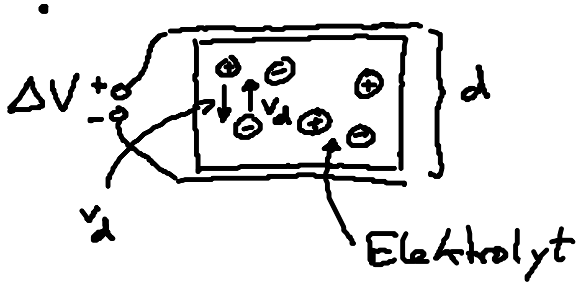
4.4.3 Nernst-Relation $\longleftrightarrow$ Membran Potentiale

- 

$|\underline{E}| = \frac{\Delta V}{d} \longrightarrow$ elektrophoretischer Fluß ($\hat{=}$ Elektrolytleitung)

Teilchenstromdichte:

$$\boxed{\underline{j}_e = c\, \underline{v}_d \overset{=}{\scriptstyle(4.13)} \frac{c q}{\gamma} \underline{E}} \quad (4.29)$$

Ladung

Ionen-konzentration

Drift-geschwindigkeit

Reibungs-koeff.

& inhomogenes c & Einstein: $D = \frac{k_B T}{\gamma}$

$$\Longrightarrow \boxed{\underline{j} = \underline{j}_D + \underline{j}_e = D\left(-\underline{\nabla} + \frac{q}{k_B T}\underline{E}\right)c} \quad (4.30)$$

... Nernst-Planck-Formel

- Gleichgewicht: $\underline{j} = \underline{0}$ ... $\underline{E}$

$$\underbrace{\frac{1}{c}\underline{\nabla} c}_{\underline{\nabla}(\ln c)} = \frac{q}{k_B T}\underline{E} \quad \Big| \underbrace{\int_1^2 \cdot\, d\underline{s}}_{\text{Linienintegral:}}$$

$$\Delta V_{eq} = -\int \underline{E} \cdot d\underline{s} = \text{.. Potentialdifferenz}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\Delta(\ln c) = \ln c_2 - \ln c_1 = -\frac{q}{k_B T}\Delta V_{eq}} \quad (4.31)$$

... Nernst-Relation

1D: $c_2 = c_{oben}$, $c_1 = c_{unten}$

Bem: (i) (4.31) gültig für kleine c ≙ WW zwischen Ionen ist vernachlässigbar

(ii) $\oplus$ näher bei neg. Elektr.

$\ominus$ " " pos. "

(iii) $e^{(4.31)} \longrightarrow \boxed{\frac{c_2}{c_1} = e^{-q\frac{\Delta V_{eq}}{k_B T}}}$ (4.32)

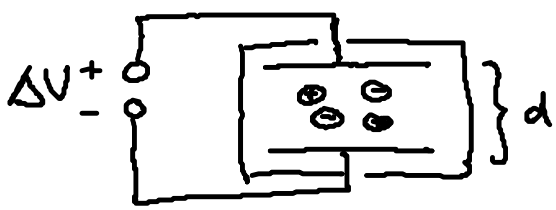
... Boltzmann-Faktor !! kontrolliert GG-Verteilung (kein D, da dynam. Größe !)

(iv) Bsp: Na^+: $q = e > 0$, $\frac{c_{oben}}{c_{unten}} = 0.1$, $\boxed{k_B T_r = \frac{1}{40}\,eV}$!!

$\longrightarrow \boxed{\Delta V_{eq} = 62\,mV}$ ≙ Membran-Potentiale (aber: im Nicht-GG)

4.4.4 Elektr. Widerstand ⟷ Dissipation

• Elektrolyt-Zelle:



$$\boxed{\begin{aligned} j_L &= q\, j_e \overset{(4.29)}{=} \sigma E \\ \sigma &= \frac{c q^2}{\gamma} = \frac{D q^2 c}{k_B T} \end{aligned}}$$ (4.33)

... Leitfähigkeit

1D: $\Delta V = E d$

Strom: $I_{ion} = j_L A$

Fläche

(4.34)

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta V &= R\, I_{ion} \\ R &= \frac{1}{\sigma}\frac{d}{A} \end{aligned}}$$

... Ohmsches Gesetz für jede Ionensorte

... elektr. Widerstand

• Merke: Erhaltungsgröße & Diffusion $\longrightarrow$ dissipatives Transport-gesetz

$$\boxed{\begin{array}{ll} \text{Teilchendiffusion:} & \underline{j} = -D\,\underline{\nabla}c \\ (\text{Ladungstransport:} & \underline{j}_e = -\sigma\,\underline{\nabla}V = \sigma\,\underline{E}\,) \\ \text{Wärmetransport:} & \underline{j}_Q = -\varkappa\,\underline{\nabla}T \end{array}} \quad (4.35)$$

$\varkappa$: Wärmeleitfähigkeit

5. Hydrodynamik in der Nanowelt

• Bio-Frage: Warum bewegen sich Bakterien anders fort als Fische?

Physikal. Idee: Reibung dominiert in der Nanowelt

5.1 Die Navier-Stokes-Gleichung

• zentrale Grundgleichung für Geschw.feld $\underline{v}(\underline{x},t)$ einer viskosen Newtonschen isotropen Flüssigkeit

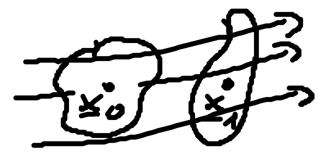
5.1.1. Grundgleichung

• Beschränkung: inkompressible Flüssigkeit: $\operatorname{div}\underline{v} = 0$ (5.1)

Herleitung: Massenerhaltung differentiell: für Flüssigkeitsdichte $\rho(\underline{x},t)$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\underbrace{\rho\underline{v}}_{\text{Massenstromdichte}}) = 0 \qquad (5.2)$$

mit $$\underbrace{\frac{d\varrho(\underline{x},t)}{dt}}_{\substack{\text{totale,}\\ \text{materielle}\\ \text{Zeitableitung}}} = \frac{\partial\varrho(\underline{x},t)}{\partial t} + \underbrace{\underline{v}\cdot\underline{\nabla}\varrho(\underline{x},t)}_{\substack{\text{konvektive}\\ \text{Zeitableitung}}} \qquad (5.3)$$



$$(5.2) \xrightarrow[\substack{\operatorname{div}(\varrho\underline{v}) =\\ \varrho\operatorname{div}\underline{v} + \underline{v}\cdot\underline{\nabla}\varrho}]{} \frac{d\varrho}{dt} + \varrho\operatorname{div}\underline{v} = 0 \qquad (5.3)$$

inkompressibel: $\frac{d\varrho}{dt} = 0 \longrightarrow (5.1)$

- Navier-Stokes-Gl.:

$$\underbrace{\varrho\Big(\underbrace{\frac{\partial\underline{v}}{\partial t} + \underline{v}\cdot\underline{\nabla}\,\underline{v}}_{\frac{d\underline{v}}{dt}}\Big)}_{\text{Trägheit}} = -\underline{\nabla}\,p + \underbrace{\eta\,\underline{\nabla}^2\underline{v}}_{\text{Reibung!}} + \underbrace{\varrho\,\underline{b}}_{\substack{\text{Volumen-}\\ \text{kraftdichte}}} \qquad (5.4)$$

p: Druck

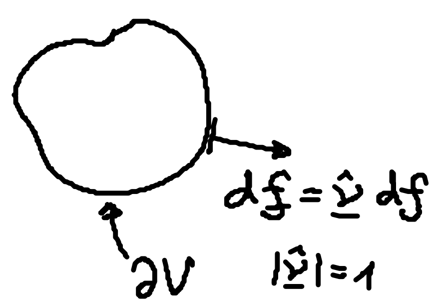
η ... Scherviskosität

Bsp: $\underline{b} = \underline{g}$ ... Gravitation, elektr./magn. Ww

- Umschreibung: Spannungstensor $\underline{\underline{T}}$, in Komp. T_{ij}

$\longrightarrow$ Oberflächenkraft auf Flüssigkeitsvolumen:

$$\boxed{F_{O_i} = \int_{\partial V} T_{ij}\, df_j \overset{\text{Gauß}}{=} \int_V (\nabla_j T_{ij})\, d^3x = \int_V (\operatorname{div}\underline{\underline{T}})_i\, d^3x} \qquad (5.5)$$



z.B. $$\boxed{T_{ij} = \underbrace{-p\,\delta_{ij}}_{(1)} + \underbrace{2\eta\, A_{ij}}_{(2)}} \qquad (5.6)$$

(1) $\underline{F}_0 = -\int p\, d\underline{f}$, $p\, d\underline{f} \parallel d\underline{f}$! ... keine Schubspannungen ($\perp d\underline{f}$)

$$= -\int \underline{\nabla} p\, d^3x$$

$\nabla_j (p\,\delta_{ij})$
$= \nabla_i p$

(2) <u>Newtonsche Flüssigkeit</u>:

dissipativer Anteil von $T_{ij} \sim A_{ij} = \frac{1}{2}(\nabla_i v_j + \nabla_j v_i)$ (5.7)

... Scherrate

$= A_{ji}$!

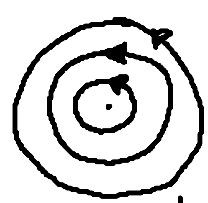
(i) $2\eta A_{ij}$ ... für istotrope Flüssigkeiten

(mehr Terme für komplexe, anisotrope Flüssigk.)

(ii) $W_{ij} = \frac{1}{2}(\nabla_i v_j - \nabla_j v_i)$ $\qquad [\nabla_i v_j = A_{ij} + W_{ij}]$

$\longrightarrow \quad \omega_i = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk} W_{jk}$ (5.8)

$\longrightarrow \quad \underline{\omega} = \frac{1}{2} \operatorname{rot} \underline{v}$



Vortex!
kein Beitrag zur Dissipation!!

mit $$\nabla_j (T_{ij}) \overset{(5.7)}{\underset{(5.6)}{=}} \eta \nabla_j(\nabla_i v_j + \nabla_j v_i) \underset{\nabla_j v_j}{=} \eta\, \underline{\nabla}^2 v_i$$

$= \operatorname{div} v = 0$

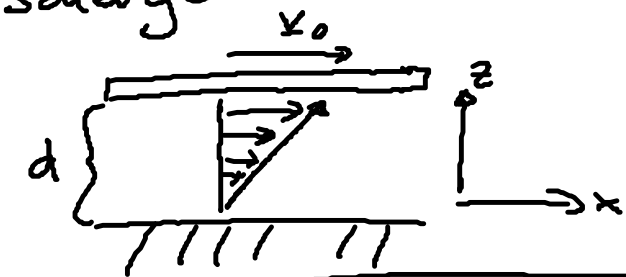
$$\Longrightarrow \boxed{\rho \frac{d\underline{v}}{dt} = \operatorname{div} \underline{\underline{T}} + \rho \underline{b}} \qquad (5.9)$$

... Navier-Stokes-Gl.

- $\underline{v} \cdot \underline{\nabla} \underline{v}$ ... Nichtlinearität! $\longrightarrow$ Chaos, Turbulenz

5.1.2. Stationäre Lösungen

- Schergeometrie:



$$\left.\begin{array}{l} \underline{b} = 0 \\ p = p_0 \end{array}\right\} \xrightarrow[\frac{\partial v}{\partial t} = 0]{(5.4)} \boxed{\begin{aligned} \underline{v} &= v(z)\, \underline{e}_x \\ &= v_0 \frac{z}{d}\, \underline{e}_x \end{aligned}} \qquad (5.10)$$

$$\longrightarrow \boxed{T_{xz} = \eta \frac{\partial v(z)}{\partial z} = \eta \frac{v_0}{d}} \qquad (5.11)$$

$\longrightarrow$ Messe η