# 3. Thermische Bewegung

## 3.2 Boltzmann-Verteilung

• Gleichverteilungssatz: $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ (3.15)

$\longrightarrow \quad p = \rho \langle v^2 \rangle / 3$ (3.16)

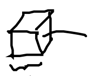
• Zahlen:

(i) Luftteilchen:

$$\boxed{\begin{array}{l} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left[\frac{3 k_B T}{m}\right]^{1/2} \approx 500\,\frac{m}{s} \text{ ... Überschall} \\ \langle v \rangle = 0 \end{array}}$$

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

$\longrightarrow$ hom. Dichte im Raum

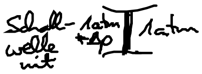
Vgl. Staubteilchen  5μm $\rho(H_2O) = 1\,\frac{kg}{l} \longrightarrow m = 1{,}25 \cdot 10^{-10}\,kg$

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

(iii) menschliches Gehör:

(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 können keine einzelnen Molekülstöße!

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

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

$\Delta t$ ... Kontakt mit Trommelfell,
$\Delta s \approx 1\,mm$, mittlere Geschw. $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$

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

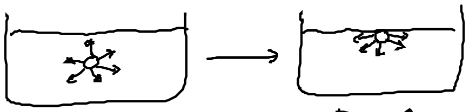
$\longrightarrow \Delta p = 5 \cdot 10^{-15}\,\frac{N}{m^2} \ll 10^{-5}\,\frac{N}{m^2}$ .... Glück!!!

## 3.3 Aktivierungsbarrieren

• Motivation

(1) Erhitze $H_2O$ $\longrightarrow$ $\langle v^2 \rangle \uparrow$, keine schlagartige Verdampfung beim Siedepunkt

Warum? Energiebarriere $E_b$:




$E_b = \sigma \, \Delta A$, $\Delta A = \pi a^2$, $a = 0{,}135\,\mathrm{nm}$

$\sigma$: Oberflächenspannung $H_2O$/Luft $0.072\,\frac{J}{m^2}$

$\longrightarrow$ $E_b = 4.1\,\mathrm{pN\,nm} \approx \underline{k_B T_r}$!
ist winzig

besser: Nukleationstheorie

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

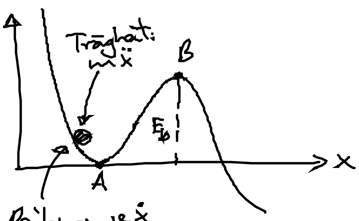
$$P(E>E_b) \overset{(3.14)}{=} \frac{m}{\cancel{2\pi} k_B T} \int_{E_b}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} \underbrace{v\,dv}_{\frac{1}{m}dE} \underbrace{d\varphi}_{2\pi} = -e^{-\frac{E}{k_BT}} \Big|_{E_b}^{\infty}$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{P(E>E_b) = e^{-E_b/k_BT}} \quad (3.17)$$

... Arrhenius Faktor bei Prozessen mit $E_b$

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

$\boxed{E_b \gg k_B T}$




Ausbruchsrate | Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $\quad \nu$? $[\frac{1}{s}]$ $\quad$ ($\longleftrightarrow$ Fokker-Planck-Gl.)

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) $\gamma \ll m\omega, m\omega'$

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

Rate der Ausbruchsversuche = Anlauffrequenz

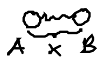
... Arrhenius-Raten-Gesetz

Anwendung: einfache chem. Reaktion

Bsp: $AB \longrightarrow A + B$ : $\frac{\omega}{2\pi} \approx 10^{13} - 10^{14} \frac{1}{s}$ ...

$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

Frequenz der Molekülschwingung




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

| $\frac{E_b}{k_B T}$ | 10 | 30 | 60 |
|---|---|---|---|
| $\nu \left[\frac{1}{s}\right]$ | $4 \cdot 10^5$ | 1 | $\frac{1}{30\,000 \text{ Jahr}}$ |

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

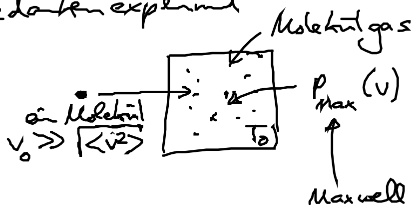
$$\boxed{\nu = \frac{m}{2\pi} \frac{\omega\omega'}{\gamma} e^{-E_b/k_B T}} \quad (3.19)$$

... Kramers-Rategleichung

Anwendung: Brownsches Teilchen im Potential


## 3.4 Molekularer Ursprung von Reibung

• Gedankenexperiment [Folie!]




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

$\boxed{\text{Reibung} \equiv \text{Umwandlung von mechanischer Energie zu thermischer Energie}}$

## 3.5 Eine historische Lektion zur Vererbung → Übungen

• Erkenntnis: Chromosomen $\longleftrightarrow$ Einzelmoleküle: DNS
↳ chem. Bindungen: therm. stabil
$E_{Bindg}(C-C) = 140\, k_B T_r$ !!!

## 4. Zufallswege, Reibung und Diffusion

• Zufallsweg als Paradigma für dissipative Prozesse:

Ordnung $\longrightarrow$ Unordnung
mech. Energie $\longrightarrow$ therm. Energie

(i) Nanowelt: Diffusion $\longleftrightarrow$ Materialtransport (4.3)

(ii) Diffusion: $\longrightarrow$ Permeabilität & elektr. Potential von Doppelschicht-Membran
$\longrightarrow$ Zellbiologie (4.4)

(iii) Zufallsweg $\longrightarrow$ Konformationen von biolog. Makromolekülen (4.2)

• Biolog. Frage: Zufällige Bewegung in der Nanowelt der Zelle! Vorhersagen?
Physikal. Idee: Mittelwerte von Zufallsereignissen sind vorhersagbar

### 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 $\gg$ Molekülgröße
(ii) ca. $10^{12}$ Stöße/s! Warum sichtbar

Einstein: Sichtbar sind seltene, lange Schritte!
$\longrightarrow$ Zufallsweg auf allen Längenskalen

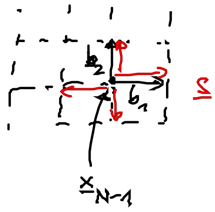
### 4.1.1. Zufallswege

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

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

$\underline{x}_{N-1}$: Ort nach $N-1$ Schritten

$\underline{s} \in \underbrace{[\pm \underline{b}_1, \pm \underline{b}_2, \dots, \pm \underline{b}_d]}_{\text{gleich wahrscheinlich}}$




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

Maß für Entf. von $\underline{x}_0$:

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

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

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

... mittleres Verschiebungsquadrat

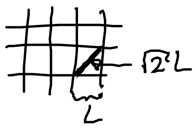
- Definiere: $\Delta t$ ... Zeit für Schritt $\rightarrow N = \frac{t}{\Delta t}$

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

.... Diffusionsgesetz

Diffusionskonstante $\boxed{D = \frac{1}{2d} \frac{L^2}{\Delta t}} \quad (4.2)$

- Umskalierung: $\underbrace{N \rightarrow \tilde{N} = \frac{N}{2}, \; L \rightarrow \tilde{L} = \sqrt{2} L}_{\text{Schritte entlang der Diagonale}}$




$$\longrightarrow \langle x_N^2 \rangle = \langle x_{\tilde{N}}^2 \rangle = \tilde{N} \tilde{L}^2$$

$$= 2d D t$$

$$D = \frac{1}{2d} \frac{\tilde{L}^2}{\widetilde{\Delta t}}, \quad \widetilde{\Delta t} = 2 \Delta t$$

$\longrightarrow$ Zufallsweg auf <u>allen</u> Skalen

- Messe $D \longrightarrow \frac{L^2}{\Delta t}$ ... molek. Größen

- $\boxed{\text{Verteilung von Zufallsschritten} \longleftrightarrow \text{Diffusionsgesetz} \Longleftrightarrow \text{universell}}$