

### 3. Thermische Bewegung

#### 3.2 Boltzmann-Verteilung

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

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

• Bsp: ideales Gas,  $E_m = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$

⇒ Maxwellverteilung:

$$P(v_1, \dots, v_N) d^3 v_1 d^3 v_2 \dots d^3 v_N = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3N/2} e^{-E_m/k_B T} d^3 v_1 \dots d^3 v_N$$

ein Teilchen:  $P(v) d^3 v = \int (N-1) \text{Teilchen} = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d^3 v \quad (3.14)$   
 $\underbrace{d^3 v}_{4\pi v^2 dv}$

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

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

... kinetische Interpretation des Druckes


• Zahlen!

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

⇒  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \stackrel{(3.15)}{=} \left[ \frac{3k_B T}{m} \right]^{1/2} \approx 500 \frac{\text{m}}{\text{s}} \dots \text{Überschall}$   
 $\langle v \rangle = 0$

(ii)  $\Delta U = mgh \stackrel{!}{=} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad \rho = 10 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \quad h = 10 \text{ km}!!$

→ hom. Dichte im Raum / Hörsaal

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

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

(iii) menschl. Gehör: (1) höchste Empfindlichkeit Trommelfell bei 4000 Hz:

Schall-  
welle  
mit  
1 atm +  $\Delta p$  | 1 atm

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

$\frac{\Delta p}{p_{atm}} = 10^{-10}$  ... hohe Empfindlichkeit!!!  
effektive Verstärkung nötig  
(Zilien in Hörschnecke)

(2) Wir hören keine einzelnen Molekülstöße!

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

$$F = \frac{\Delta g}{\Delta t}, \quad \Delta g = 2 \times m \sqrt{v^2}$$

$\Delta t$  ... Kontakt mit Trommelfell,  $\Delta s \approx 1 \text{ mm}$ , konst. Besch.

$$\rightarrow \Delta t = 2 \times \frac{2 \Delta s}{\sqrt{v^2}}$$

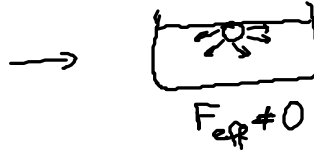
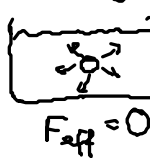
$$\Rightarrow \Delta p = 5 \cdot 10^{-15} \frac{N}{m^2} \ll 10^{-5} \frac{N}{m^2} \quad \dots \text{Glück!!}$$

### 3.3 Aktivierungsbarrieren

Motivation:

(1) Erhitze  $H_2O \rightarrow \langle v^2 \rangle \uparrow$ , keine schlagartige Verdampfung bei Siedepkt

Warum? Energiebarriere  $E_b$ :



$E_b = G$   
Oberflächen-  
spannung  
 $H_2O/Luft$   
 $0,072 \frac{J}{m^2}$

$\Delta A = \pi a^2$   
 $a = 0,135 \text{ nm}$

$$\Rightarrow E_b \approx 4,1 \text{ pN nm} = \frac{4}{8} k_B T$$

ist wichtig

besser: Nukleations Theorie

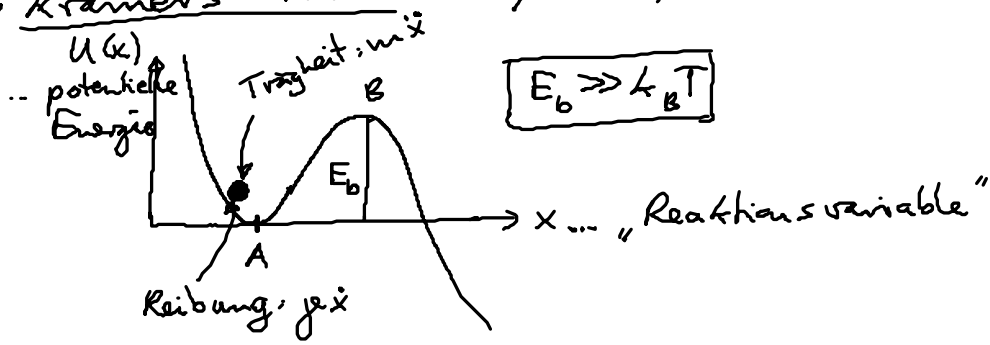
(2)  $P(E > E_b)$ ? 2D ideales Gas:

$$P(E > E_b) \stackrel{((2.14))}{=} \frac{m}{2\pi k_B T} \int_{E_b}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v dv d\varphi = e^{-\frac{E_b}{k_B T}} \Big|_{E_b}^{\infty}$$

$$\Rightarrow \boxed{P(E > E_b) = e^{-\frac{E_b}{k_B T}}} \quad (3.17)$$

... Arrhenius Faktor bei Prozessen mit  $E_b$

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



Ausbruchrate  
" " | Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit  $\nu$ ? [ $\frac{1}{s}$ ] ( $\Leftrightarrow$  Fokker-Planck-Gl.)

harmonische Näherung:

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

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

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

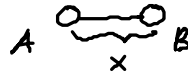
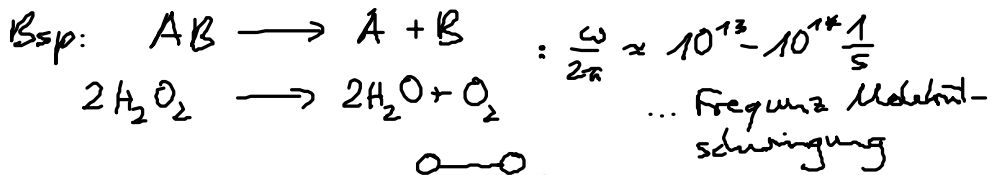
$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} e^{-E_b/k_B T} \quad (3.18)$$

Rate der Ausbruchversuche

= Anlauffrequenz  $\times$  Arrheniusfaktor

... Arrhenius-Rate-Gesetz

Anwendung: einfache chem. Reaktionen



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

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

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

$$\nu = \frac{m}{2\pi} \frac{\omega\omega'}{\gamma} e^{-E_b/k_B T} \quad (3.18)$$

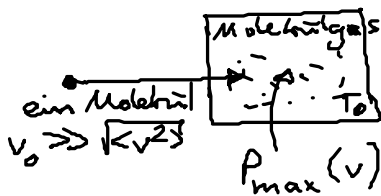
... Kramers-Gleichung

Anwendung: Brownsche Teilchen im Potential



### 3.4 Molekularer Ursprung von Reibung

• Gedankenexperiment:



Äquilibrierung zu  $P_{max}(v)$  bei  $T > T_0$   
 Reibung  $\equiv$  Umwandlung von mechanischer Energie zu thermischer Energie

### 3.5 Eine historische Lektion zur Überbung $\rightarrow$ Übungen

• Erkenntnis: Chromosomen  $\leftrightarrow$  Einzelmoleküle: DNS

$\hookrightarrow$  chem. Bindung; therm. stabil!

$$E_{\text{Bindung}}(C-C) = 140 k_B T_r !!$$

## 4. Zufallsweg, Reibung und Diffusion

• Zufallsweg als Paradigma für dissipative Prozesse:

Ordnung mechan. Energie  $\implies$  Unordnung therm. Energie

(i) Nanowelt: Diffusion  $\leftrightarrow$  Materialtransport [Kap. 4.3]

(ii) Diffusion:  $\rightarrow$  Permeabilität & elektr. Potential von Doppelschicht-Membranen  
 $\rightarrow$  Zellbiologie [Kap. 4.4]

(iii) Zufallsweg:  $\rightarrow$  Konformationen von biolog. Makromolekülen [Kap. 4.2]

- Biolog. Frage: Zufällige Bewegung in der Nanowelt der Zelle! Vorhersage?
- Physikal. Idee: Mittelwerte von Zufallsereignissen sind vorhersehbar

## 4.1 Brownsche Bewegung $\leftrightarrow$ Diffusion

• Zugang zu molekulare Größen!

$$\frac{Nk_B T}{V} = p$$

• Brownsche Bewegung: 1828: Botaniker R. Brown: Samenkörner in  $H_2O$   
 $\leftrightarrow$  irregulärer Tanz

• bis 1860: durch Stöße mit  $H_2O$  Molekülen

Probleme: (i) Schritt  $\gg$  Molekülgrößen  
(ii) ca.  $10^{12}$  Stöße/s! Wovon sichtbar!

Einstein: Sichtbar sind seltene, lange Schritte!

$\rightarrow$  Zufallsweg auf allen Längenskalen

### 4.1.1 Zufallswege

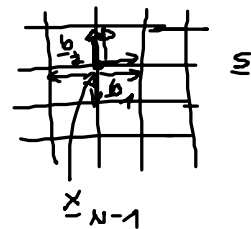
• hyperkubisches Gitter: Basisvektoren  $\underline{b}_i \cdot \underline{b}_j = \delta_{ij} L^2$ ,  $i, j = 1, \dots, d$

Zufallsgänger:

$$\underline{x}_{N-1} + \underline{\varepsilon} = \underline{x}_N$$

Ort nach  
 $N-1$  Schritten

$$\underline{\varepsilon} \in \{\pm \underline{b}_1, \pm \underline{b}_2, \dots, \pm \underline{b}_d\}$$



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

Maß für Entf. von  $x_0$ :

$$\langle x_N^2 \rangle = \langle x_{N-1}^2 \rangle + 2 \underbrace{\langle s \cdot x_{N-1} \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle s^2 \rangle}_{L^2}$$

$s = \pm b_i$

$$\implies x_0 = 0 \rightarrow \dots \rightarrow \boxed{\langle x_N^2 \rangle = NL^2} \quad (4.1)$$

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

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

$$(4.1) \rightarrow \boxed{\langle x^2 \rangle = 2dDt \text{ mit } \langle x_i^2 \rangle = 2Dt} \quad (4.3)$$

... Diffusionsgesetz