

3.2 Boltzmann-Verteilung

$p = \rho \langle v^2 \rangle / 3$ (3.16) ... kinet. Impuls des Druckes


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

Zahlen

(i) $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ für Luftteilchen? $m(N_2) = \frac{28g}{\text{Mol}} = 4.7 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

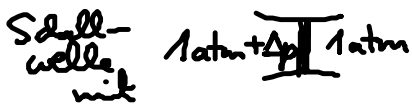
$\Rightarrow \sqrt{\langle v^2 \rangle} \stackrel{(3.15)}{=} \left[\frac{3 k_B T}{m} \right]^{1/2} \approx 500 \frac{\text{m}}{\text{s}}$... Überschall
 $\langle v \rangle = 0$

(ii) $\Delta U = mgh \stackrel{!}{=} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \xrightarrow{g = 10 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} h \approx 10 \text{ km} \text{ } \textcircled{00}$
 \rightarrow hom. Dichte im Raum

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

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

(iii) menschl. Gehör:



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

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

$\frac{\Delta p}{p_{\text{atm}}} = 10^{-10}$... hohe Empfindlichkeit $\textcircled{000}$
 effektive Verstärkung
 (Zilien in Hörschnecke)

(2) Wir hören keine einzelnen Molekülstöße!

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

$$F = \frac{\Delta g}{\Delta t}$$

$$\Delta g = 2m \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

Δt ... Kontakt mit Trommelfell, $\Delta s \approx 1 \text{ mm}$,

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

mittlere Geschw
 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$

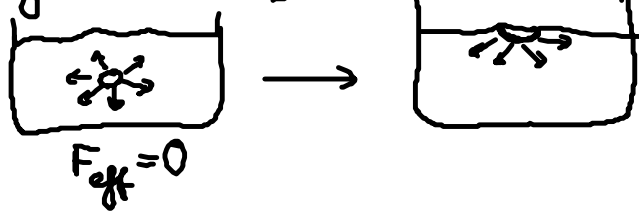
$$\Rightarrow \Delta p = 5 \cdot 10^{-15} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \ll 10^{-5} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \dots \text{Glück!}$$

3.3 Aktivierungsbarrieren

Motivation:

(1) Erliche $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \langle v^2 \rangle \uparrow$, kleine schlagartige Verdampfung beim Siedepkt.

Warum? Energiebarriere E_b :



$$E_b = G \Delta A$$

Oberflächen-spule
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Luft}$
 $0,072 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$

$$= \pi r^2$$

$r = 0,135 \text{ nm}$

$$\Rightarrow E_b = 4,1 \text{ pNm} \approx k_B T_r$$

ist wichtig

besser: Nukleationsbarriere

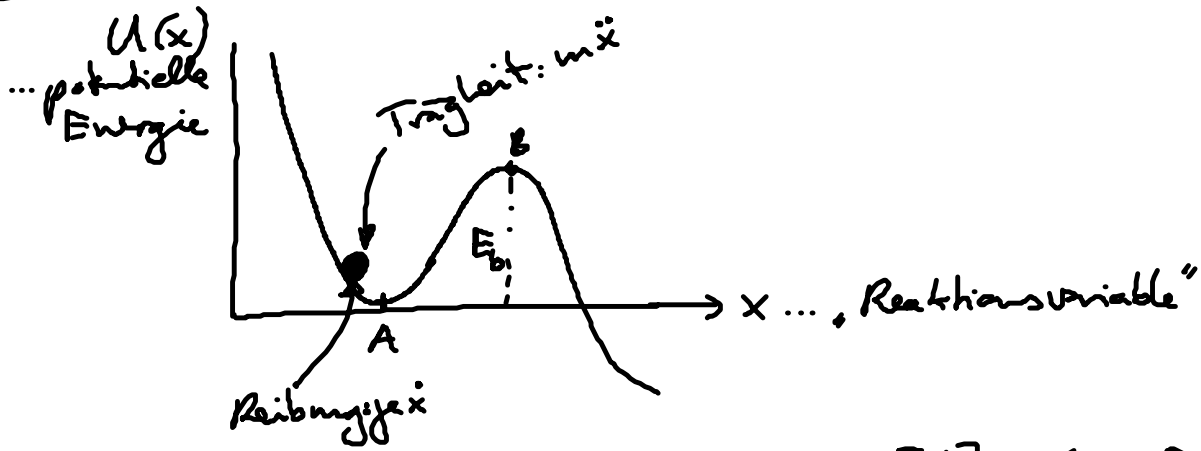
(2) $P(E > E_b)$? 2D ideales Gas: $P(E > E_b) \stackrel{(3.14)}{=} \frac{m}{2k_B T} \int_{E_b}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v dv \frac{d\varphi}{2\pi}$

$\frac{1}{m} dE \rightarrow \frac{v dv}{k_B T}$

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

... Arrhenius-Faktor bei Prozesse mit E_b

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



Ausbruchrate / Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit : ν ? [$\frac{1}{s}$] (\leftrightarrow Faktor-Planck-Gl.)

harmonische Näherung:

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

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

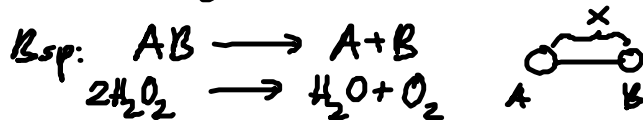
Grenzfall: (1) $\mu \ll m\omega, m\omega'$

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

Rate der Ausbruchversuche = Anbaufrequenz

... Arrhenius-Raten-Gesetz

Anwendg: einfache chem. Reaktionen



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

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

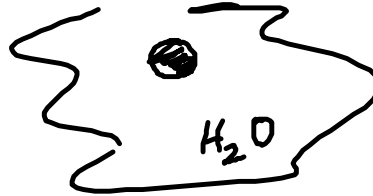
$E_b/k_B T$	10	30	60
ν [$\frac{1}{s}$]	$4 \cdot 10^3$	1	$\frac{1}{30000 \text{ Jahre}}$

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

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

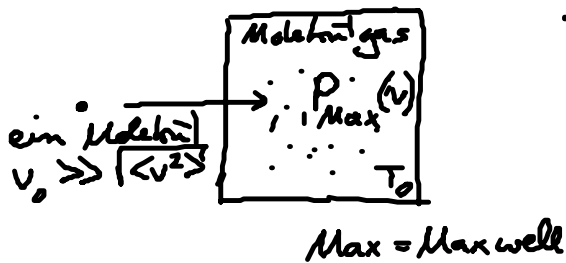
... Kramers-Ratinggleichung

Anwendg.: Brownsche Teilchen im Potential



3.4 Molekularer Ursprung von Reibung

• Gedankenexperiment:



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

3.5 Eine historische Lektion zur Überlegung \rightarrow Überlege

• Erkenntnis: Chromosomen \leftrightarrow Einzelmolekül: DNS
 \hookrightarrow chem. Bindung: therm. stabil!
 $E_{\text{Bindg}}(C-C) = 140 \text{ kJ mol}^{-1}$

4. Zufallswege, Reibung und Diffusion

- Zufallsweg als Paradigma für dissipative Prozesse:
 - (i) Nanowelt: Diffusion \leftrightarrow Materialtransport Kap. 4.3
 - Ordg. \Rightarrow Unordg. \Rightarrow Chem. Energie
 - med. Energie
 - (ii) Diffusion \rightarrow Permeabilität & elektr. Potential von Doppelschichtmembran
 - \rightarrow Zellbiologie Kap. 4.4
 - (iii) Zufallsweg \rightarrow Konformation von biolog. Makromolekülen Kap. 4.2

4.1 Brownsche Bewegung \leftrightarrow Diffusion

- Zugang zu molekul. Größen!
- Brownsche Bewegung: 1828: Botaniker Brown: Samen Körner in H_2O
 - \leftrightarrow irreguläre Töne
- bis 1860: durch Stoffe mit H_2O -Molekülen!
 - Problem: (i) Schrittlängen \gg Molekülgrößen
 - (ii) ca. 10^{12} Stoffe/s! Wann sichtbar?
- Einstein: Sichtbar sind seltene, lange Schritte!
 - \rightarrow Zufallsweg auf allen Längenskalen

4.1.1. Zufallswege

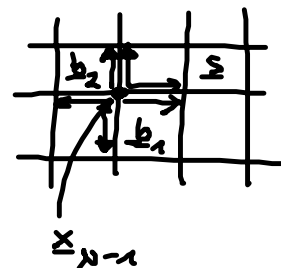
- hyperkubisches Gitter: $\underline{b}_i \cdot \underline{b}_j = \delta_{ij} L^2, i=1, \dots, d$

Zufallsgeler:

$$\overset{\text{Ort nach } N-1 \text{ Schritten}}{\underline{x}_{N-1}} + \underline{\xi} = \underline{x}_N$$

$$\underline{\xi} \in [\pm b_1, \dots, \pm b_d]$$

gleich wahrscheinlich



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

Maß für Entf. von x_0 : $\langle (x_N)^2 \rangle = \langle (x_{N-1})^2 \rangle + 2 \underbrace{\langle \xi \cdot x_{N-1} \rangle}_{\substack{0 \\ \xi = \pm b_i}}$

↑
Start pt.

$\underbrace{\langle \xi^2 \rangle}_{L^2}$

$\implies x_0 = 0 \rightarrow \dots \rightarrow \boxed{\langle (x_N)^2 \rangle = NL^2} \quad (41)$