3. Thermische Bewegung

3.2 Boltzmann-Verteilung

$$\boxed{p(E_m) = \frac{1}{Z} e^{-E_m/k_BT}} \quad (3.11)$$

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

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

⟹ Maxwellverteilung:

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

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

$\overset{(3.7)}{\Longrightarrow}$ Gleichverteilungssatz: $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_BT$ (3.15)

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

... kinetische Interpretation des Druckes

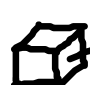
- Zahlen:

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

⟹ $\boxed{\sqrt{\langle v^2 \rangle} \overset{(3.15)}{=} \left[\frac{3k_BT}{m}\right]^{1/2} \approx 500 \frac{m}{s} \ \text{... Überschall} \qquad \langle \underline{v} \rangle = 0}$

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

⟶ hom. Dichte im Raum/Hörsaal

vgl. Staubteilchen:  50μm $\rho(H_2O) = 1 \frac{kg}{l}$ ⟶ $m = 1{,}25 \cdot 10^{-10} kg$

$\Delta U = mgh \xrightarrow[\text{Raumhöhe}]{h = 3m} 3{,}75 \cdot 10^{-9} J \gg k_BT_r$ ⟶ Staub sinkt zum Boden

(iii) <u>menschl. Gehör:</u> (1) höchste Empfindlichkeit Trommelfell bei 4000 Hz:

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

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

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

(2) Wir hören keine einzelnen Molekülstöße!

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

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

Δt ... Kontakt mit Trommelfell, $\Delta s = 1\,mm$, 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

- <u>Motivation:</u>

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

Warum? Energiebarriere E_b:

$F_{aff} = 0$ $\longrightarrow$ $F_{aff} \neq 0$

$$E_b = \sigma \quad \Delta A$$

σ: Oberflächenspannung H_2O/Luft $0{,}072\,\frac{J}{m^2}$

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

$$\Longrightarrow \quad E_b \approx 4{,}1\,pN\,nm = \underline{k_B T_r}$$

ist wichtig

besser: Nukleationstheorie

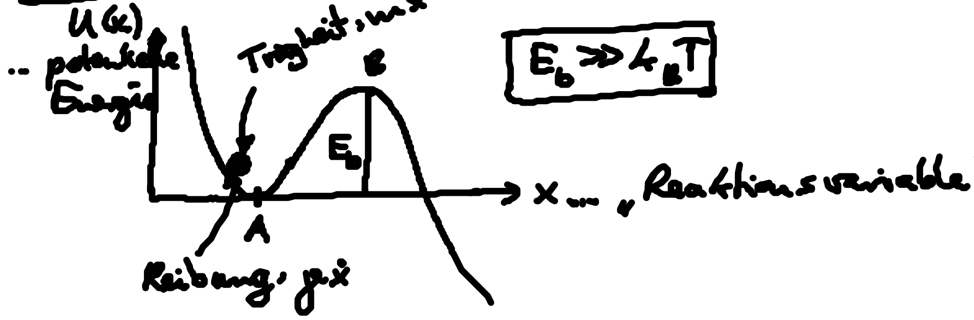
(2) $P(E > E_b)$? 2D ideales Gas:

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

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

... Arrhenius Faktor bei Prozessen mit E_b

• <u>**Kramers-Rate:**</u> [Physica 7, 284 (1940)]



$\boxed{E_b \gg k_B T}$

Ausbruch | rate
" | wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ν ? $[\frac{1}{s}]$ ($\Leftrightarrow$ Fokker-Planck-Gl.)

harmonische Näherung:

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

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

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

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

Rate der Ausbruchversuche

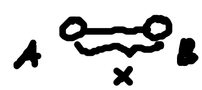
= Anlauffrequenz × Arrheniusfaktor

... <u>Arrhenius-Raten-Gesetz</u>

Anwendung: einfache chem. Reaktionen

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 Molekülschwingung



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

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

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

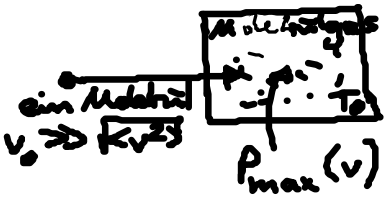
$$\boxed{\nu = \frac{m}{2\pi}\,\frac{\omega\omega'}{\gamma}\, e^{-E_b/k_BT}} \qquad (3.18)$$

... <u>Kramers-Rategleichung</u>

Anwendung: Brownsche Teilchen im Potential

3.4 Molekularer Ursprung von Reibung

• Gedankenexperiment:



$\longrightarrow$

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

3.5 Eine historische Lektion zur Vererbung → Übungen

• Erkenntnis: Chromosomen ⟷ Einzelmoleküle: DNS

↳ chem. Bindung: therm. stabil!

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

4. Zufallswege, Reibung und Diffusion

• Zufallsweg als Paradigma für dissipative Prozesse:

Ordnung, mechan. Energie $\Longrightarrow$ Unordnung, therm. Energie

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

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

$\longrightarrow$ Zellbiologie [Kap. 4.4]

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

- Biolog. Frage: Zufällige Bewegung in der Nanowelt der Zelle! Vorhersage?

  Physikal. Idee: Mittelwerte von Zufallsereignissen sind vorhersagbar

4.1 Brownsche Bewegung $\longleftrightarrow$ Diffusion

- Zugang zu molekulare Größen! $\underbrace{N k_B}_{nR} T = PV$
- 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!

$\longrightarrow$ Zufallsweg auf allen Längenskalen

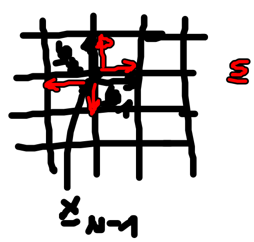
4.1.1 Zufallswege

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

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

Ort nach N-1 Schritten

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



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

Maß für Entf. von x_0:

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

$\Longrightarrow$ $x_0 = 0 \longrightarrow \ldots \longrightarrow$ $\boxed{\langle x_N^2 \rangle = N L^2}$ (4.1)

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

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

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

... Diffusionsgesetz