

Biophysikalische Chemie I

**Mikroskopische Bewegung—  
makroskopische Thermodynamik**

Wintersemester 2020/21

Peter Güntert





“Ich glaube nicht, dass Atome  
existieren.”  
(1897)

Ernst Mach, 1838–1916



*5. Über die von der molekularkinetischen Theorie  
der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden  
Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;  
von A. Einstein.*

---

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Annalen der Physik 322, 549–560 (1905)

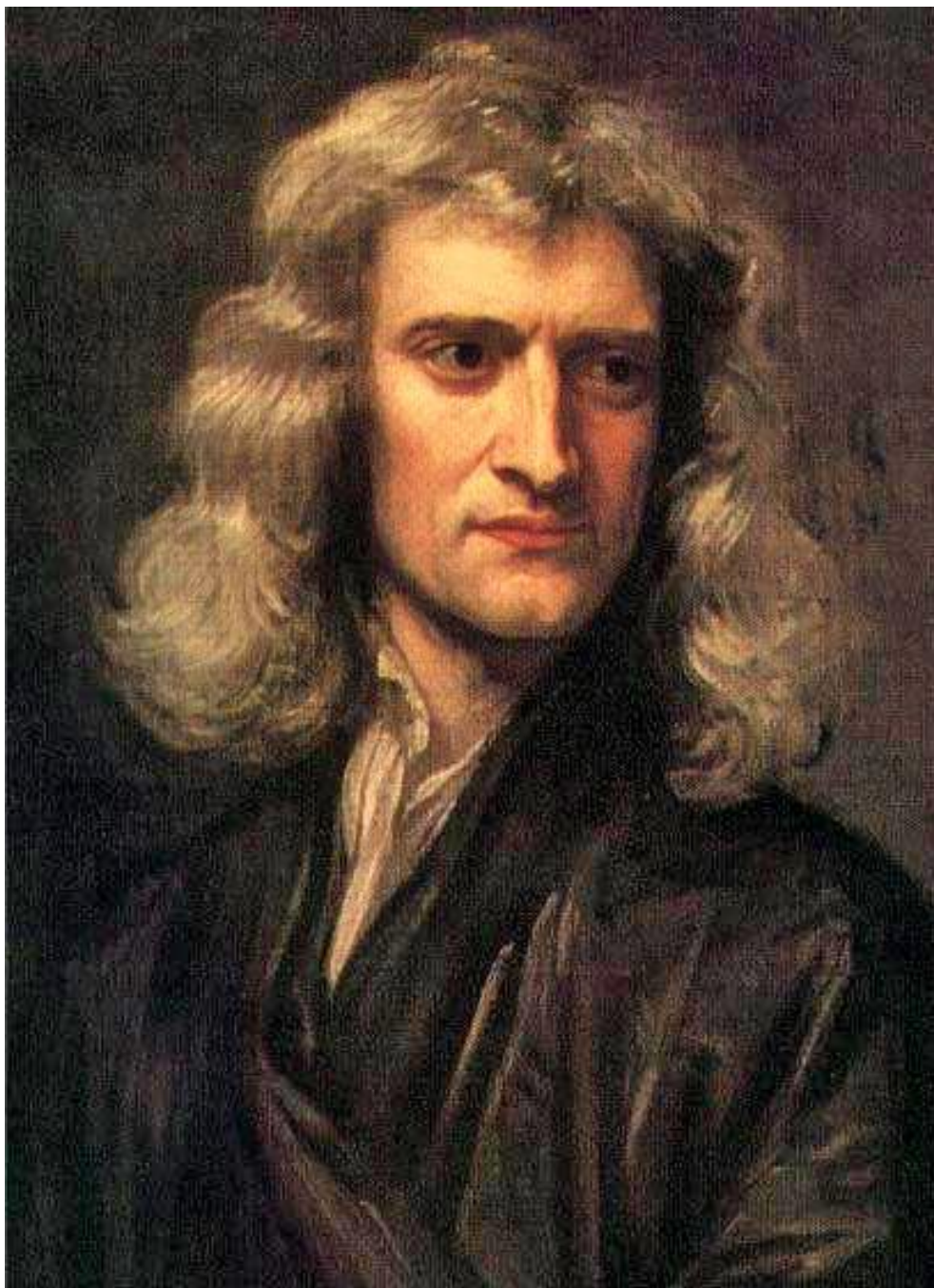
Albert Einstein, 1879–1955

# Makroskopische Beschreibung von Vielteilchensystemen

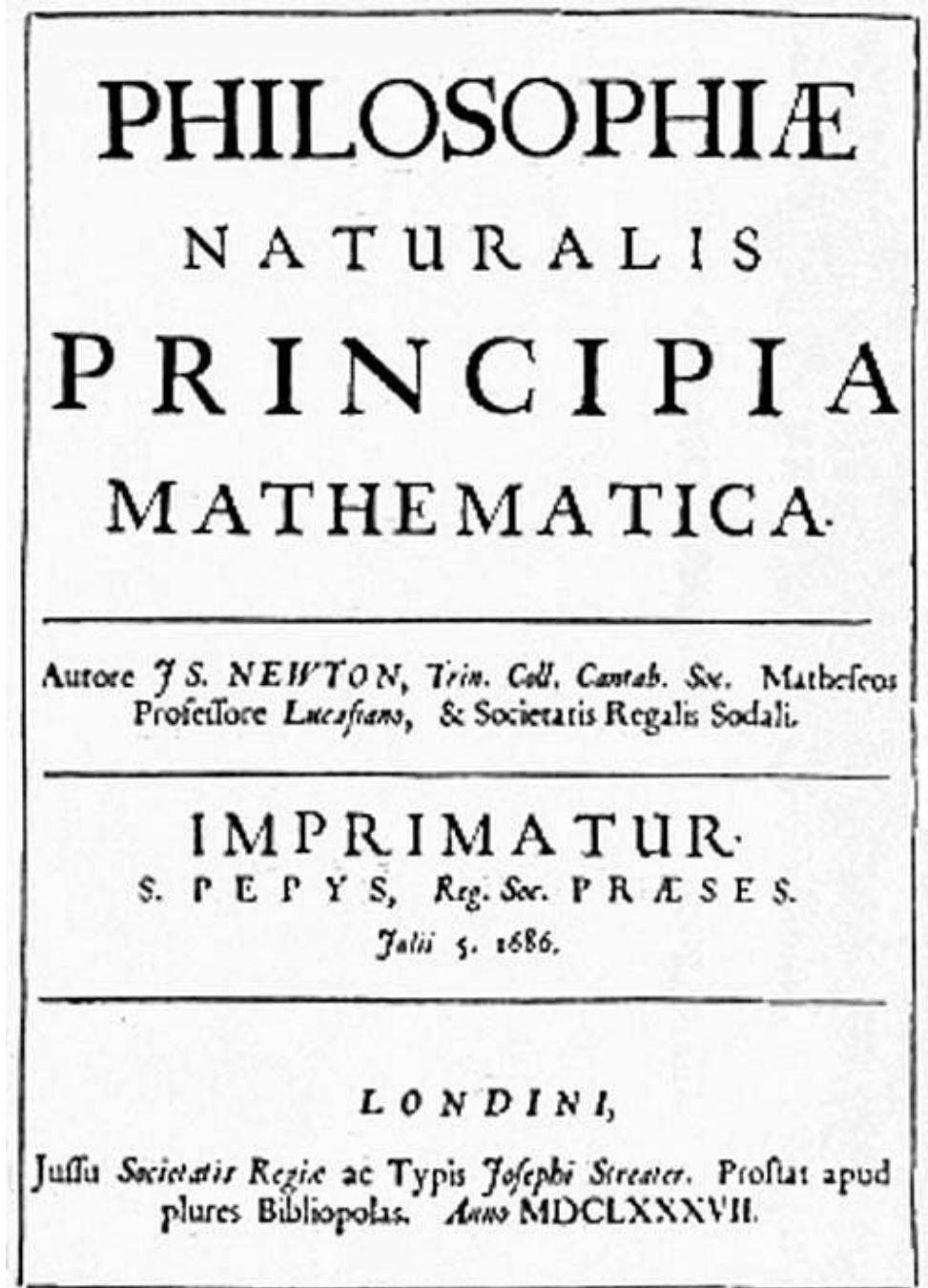
## Klassische Thermodynamik:

- Zustand des Systems wird beschrieben durch wenige, makroskopisch messbare Größen:
  - Stoffmenge
  - Volumen
  - Temperatur
  - Druck





Isaac Newton, 1643–1727  
(Gemälde von Godfrey Kneller, 1689)



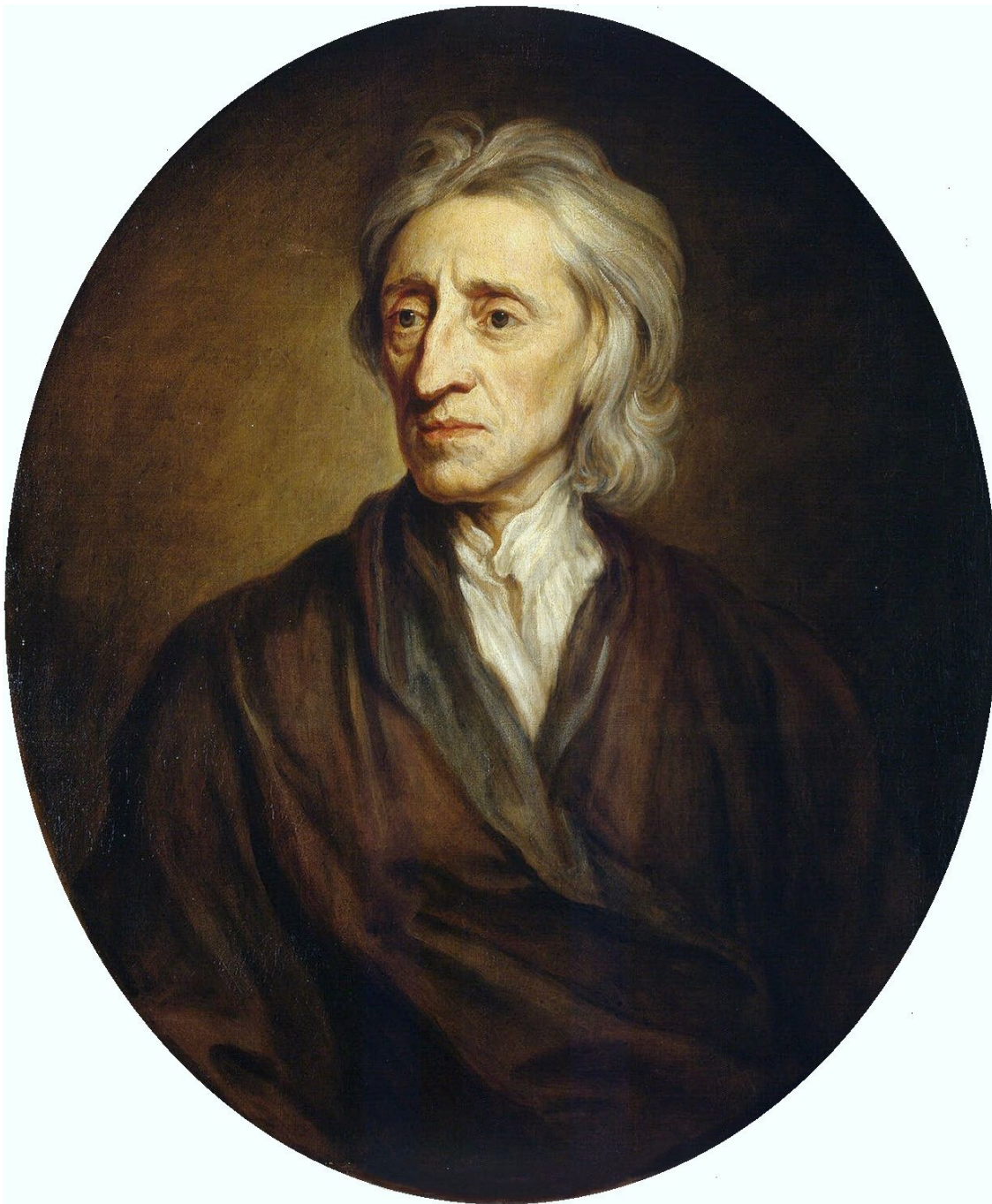
Titelblatt der *Principia*, 1687

# Mikroskopische Beschreibung von Vielteilchensystemen

**Klassische Mechanik (oder analog für Quantenmechanik):**

- $N$  Teilchen:  $i = 1, \dots, N$
- Massen  $m_i$
- Koordinaten  $\mathbf{r}_i$
- Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i = d\mathbf{r}_i/dt$
- Mikroskopischer Zustand des Systems zum Zeitpunkt  $t$  bestimmt durch Koordinaten und Geschwindigkeiten aller  $N$  Teilchen:  $3N$  Freiheitsgrade,  $6N$  Parameter
- Bewegung folgt Newtons Gesetz:  $m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i$
- Beschleunigungen  $\mathbf{a}_i = d\mathbf{v}_i/dt = d^2\mathbf{r}_i/dt^2$
- Wechselwirkung: Kräfte  $\mathbf{F}_i$ , potenzielle Energie  $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$





John Locke, 1632–1704  
(Gemälde von Godfrey Kneller, 1697)

## 224 ELEMENTS OF

whole body, tho' it be most eminently plac'd in the ends of the fingers.

By this sense the tangible qualities of bodys are discern'd; as *hard, soft, smooth, rough, dry, wet, clammy*, and the like.

But the most considerable of the qualities, that are perceiv'd by this sense, are *heat*, and *cold*.

The due temperament of those two opposite qualities, is the great instrument of nature, that she makes use of, in most, if not all, her productions.

*Heat*, is a very brisk agitation of the insensible parts of the object, which produces in us that sensation, from whence we denominate the object *hot*: so what in our sensation is heat, in the object is nothing but motion. This appears by the

way, whereby heat is produc'd: for we see that the rubbing of a brass-nail upon a board, will make it very hot; and the axle-trees of carts and coaches are often hot, and sometimes to a degree, that it sets them on fire, by the rubbing of the nave of the wheel upon it.

On the other side, the utmost degree of *Cold*, is the cessation of that motion of the insen-



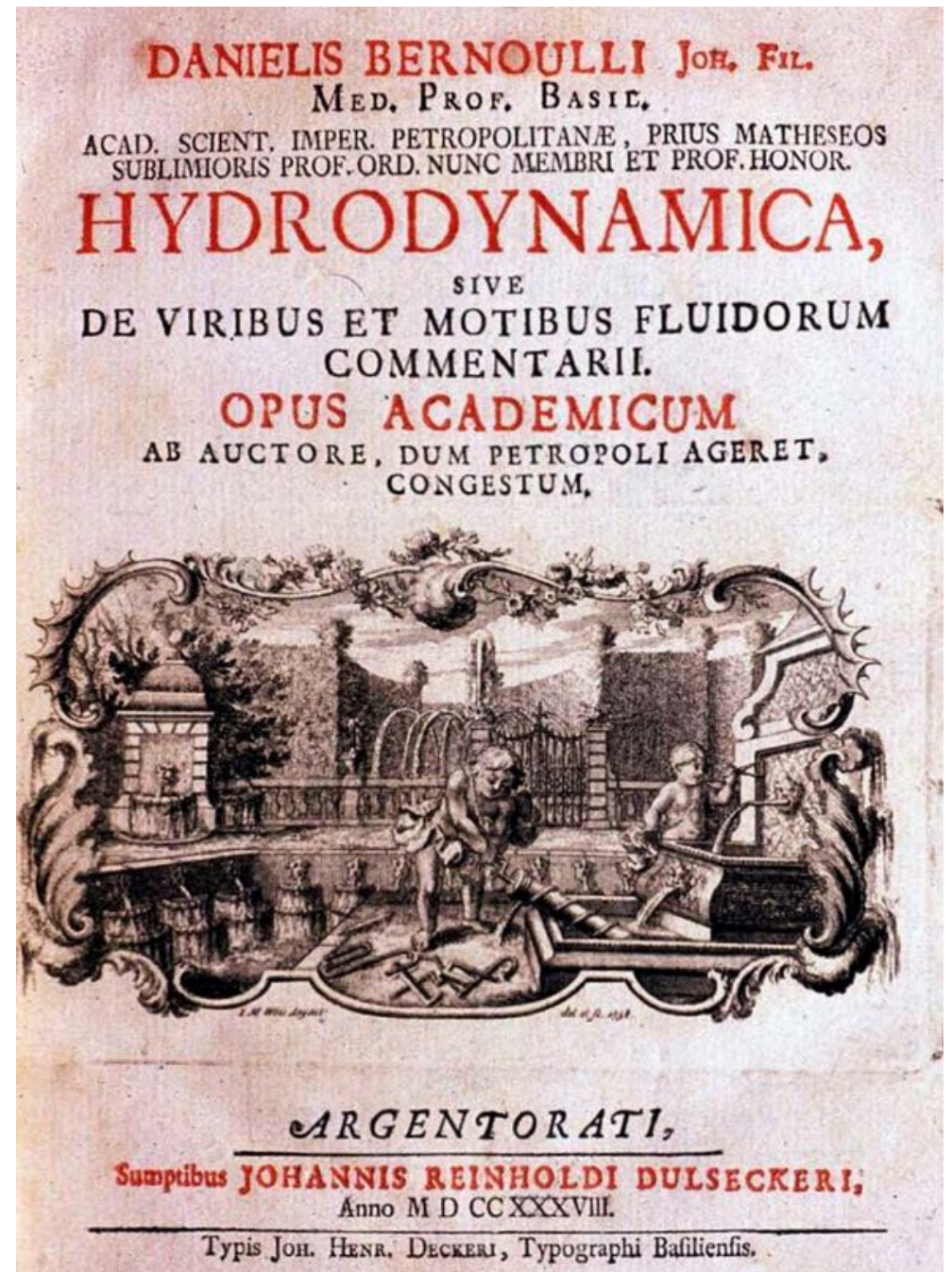
# Statistische Mechanik (Statistische Thermodynamik):

- Können Gesetze der klassischen Thermodynamik aus der Mechanik hergeleitet werden?
- Es ist nicht möglich, die Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein System mit vielen (d.h. mehr als 2!) wechselwirkenden Teilchen exakt zu lösen.
- Aber kann das Verhalten makroskopischer thermodynamischer Größen trotzdem hergeleitet werden?
- Thermodynamik hat eine ausgezeichnete Zeitrichtung: Entropie nimmt stets zu (oder bleibt gleich).
- Klassische Mechanik (und Quantenmechanik) sind dagegen zeitumkehrinvariant: Vorgänge können genau so gut vorwärts wie rückwärts ablaufen.





Daniel Bernoulli (1700-1782)



*Hydrodynamica* (1738): Daniel Bernoulli versuchte als erster, eine kinetische Theorie der Gase zu formulieren.





1869

Ludwig Boltzmann, 1844–1906  
(Photo von 1902)

# Simulation eines thermodynamischen Systems

- (Computer-)Experimentelle statistische Mechanik
- Mikroskopische Bewegung simulieren
- Makroskopische Parameter messen
- Mit Ergebnissen der klassischen Thermodynamik vergleichen



# Ideales Gas

- Viele gleichartige Teilchen
- (Fast) keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen
- Zustandsgleichung:  $PV = Nk_B T = nRT$
- Boltzmann-Konstante  $k_B$  verknüpft Energieskala mit Temperaturskala:  $U = N f/2 k_B T = n f/2 RT$   
( $f$  = Freiheitsgrade eines Moleküls; z.B.  $f = 3$  für ein Atom)
- Kann Zustandsgleichung aus mikroskopischer Beschreibung (bzw. Simulation) der Teilchenbewegung erhalten werden?



**RÉFLEXIONS**  
SUR LA  
**PUISSANCE MOTRICE**

**DU FEU**

ET

**SUR LES MACHINES**

PROPRES A DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.

PAR S. CARNOT,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.



A PARIS,

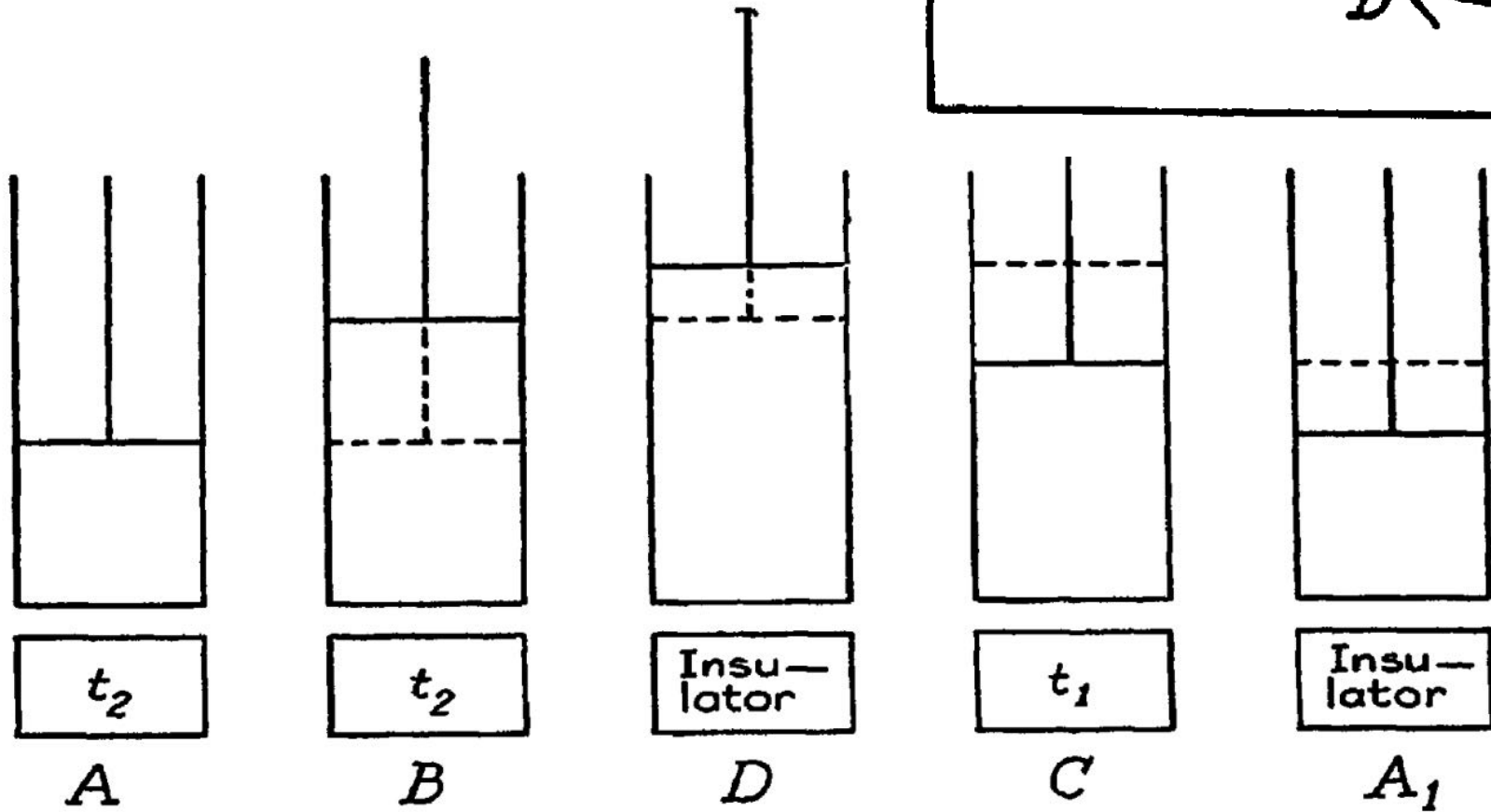
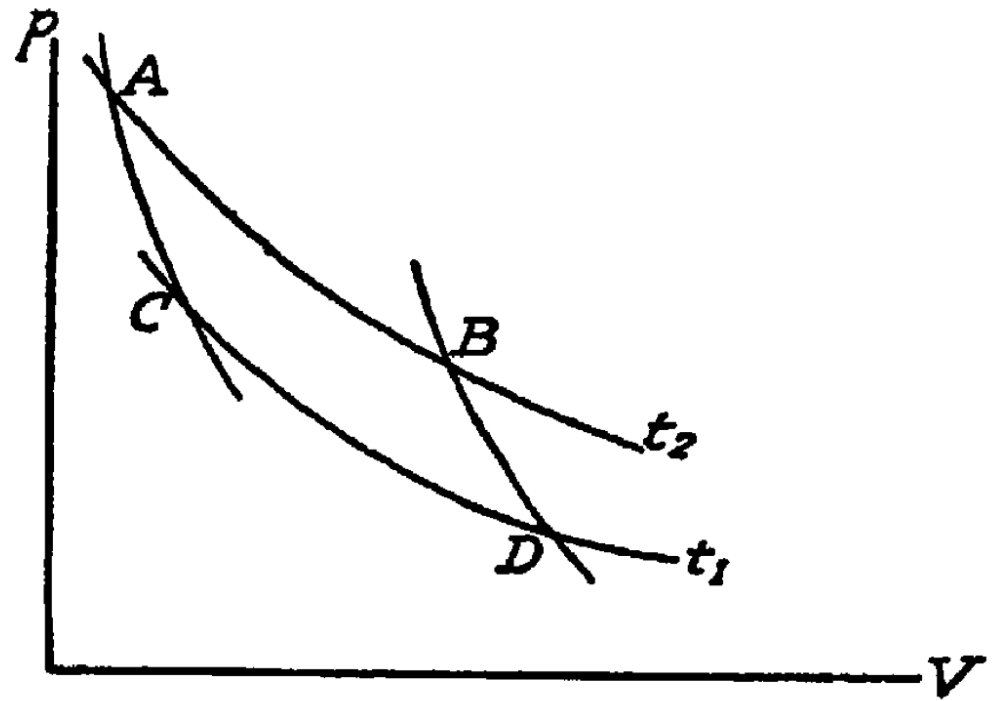
CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,

QUAI DES AUGUSTINS, N<sup>o</sup>. 55.

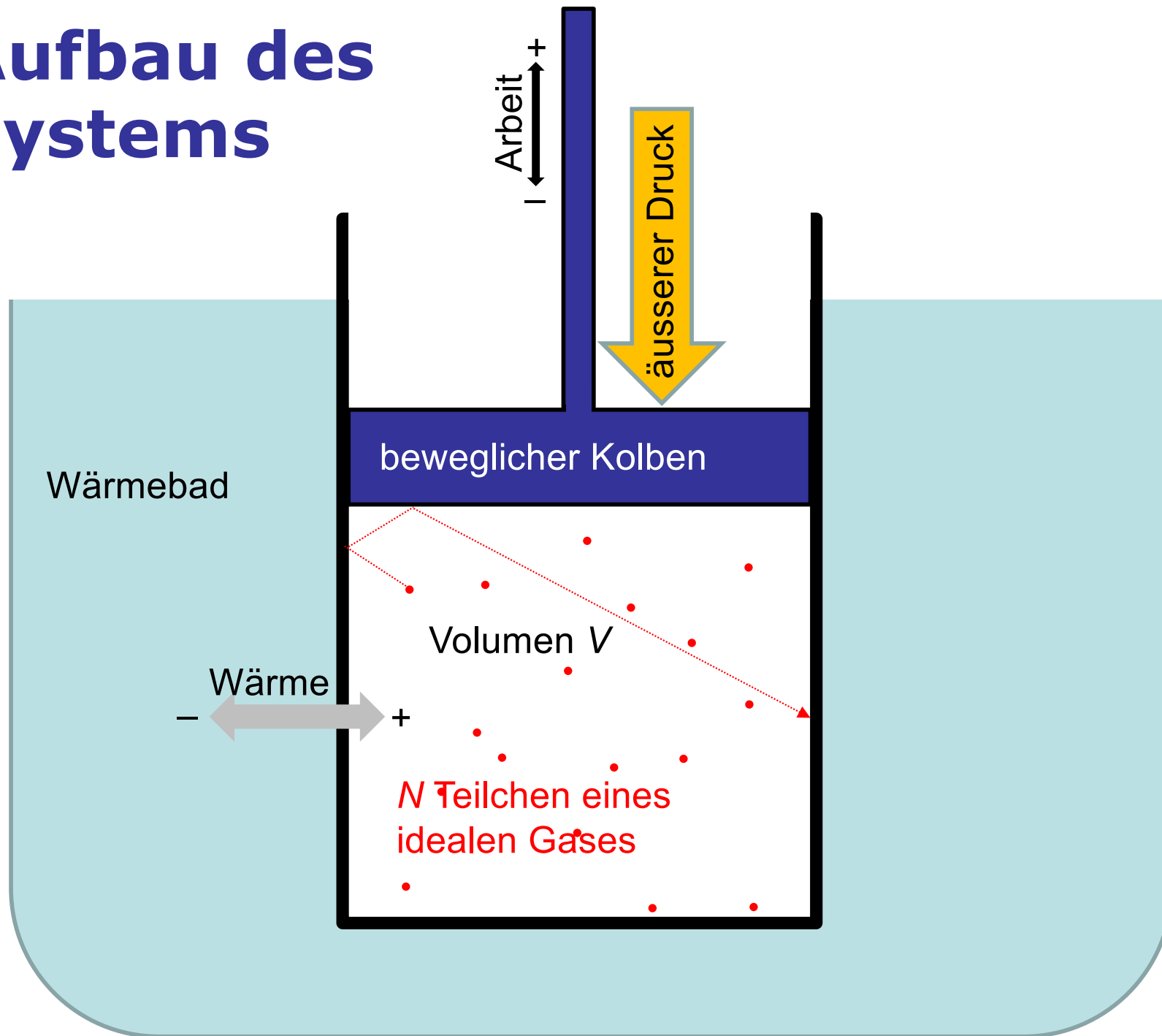
1824.

Nicolas Léonard Sadi Carnot, 1796–1832

# Carnot Kreisprozess



# Aufbau des Systems



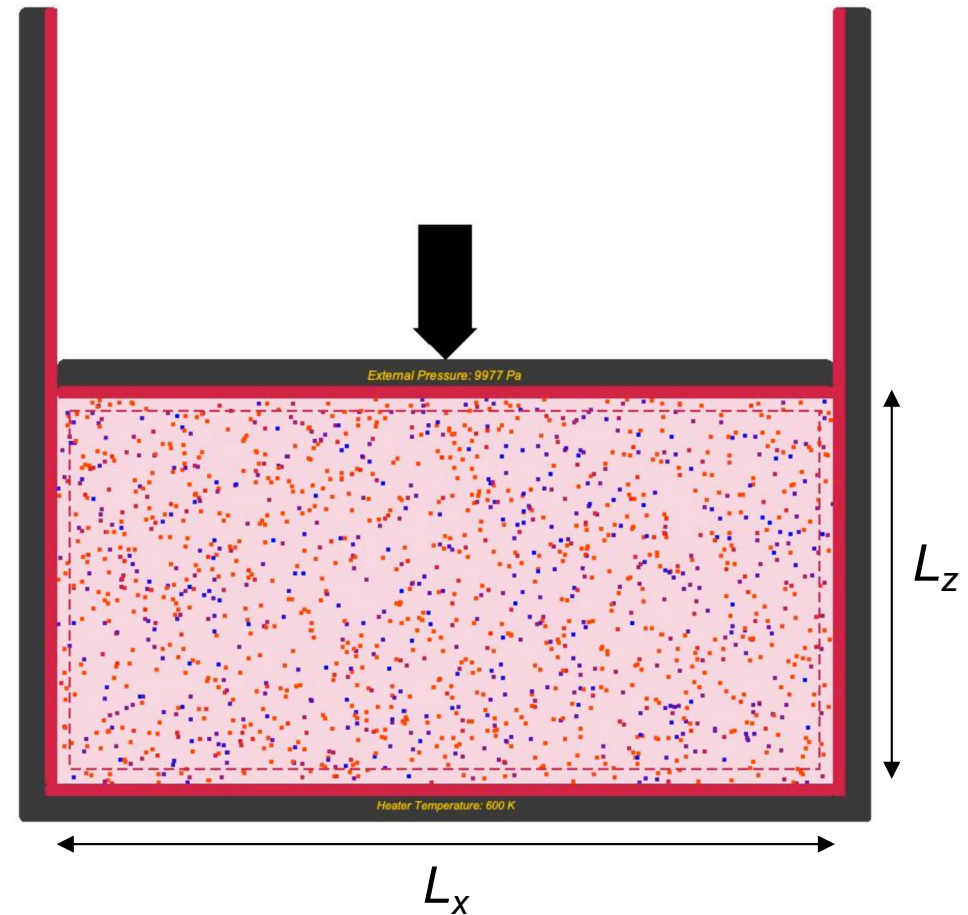


# Aufbau des Systems

- $N$  einatomige Teilchen zufällig in einen rechteckigen Behälter mit Kantenlängen  $L_1, L_2, L_3$  setzen:  
→ Positionen  $x_{ki}$  ( $k = 1, 2, 3; i = 1, \dots, N$ )  
 $0 \leq x_{ki} \leq L_k$
- Den Teilchen zufällige Geschwindigkeiten zuordnen, so dass die Gesamtenergie einen gegebenen Wert  $E = 3/2 Nk_B T_{\text{init}}$  hat:  
→ Geschwindigkeiten  $v_{ki}$
- D.h. Temperatur  $\triangleq$  mittlere (kinetische) Energie eines Teilchens. Weil wir ein ideales Gas betrachten, gibt es keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen und folglich keine potenzielle Energie im Innern des Systems.

# Simulated system

- The purpose of the CARNOT software is to estimate values of thermodynamic parameters for a macroscopic system of  $i = 1, \dots, N$  point-particles with masses  $m_i$  that are enclosed in a rectangular container  $[0, L_x] \times [0, L_y] \times [0, L_z]$  with volume  $V = L_x L_y L_z$ .
- The wall at position  $z = L_z$  is a movable piston with mass  $M_p$ , on which an external pressure  $P_{\text{ext}}$  is exerted.



# Ablauf der Simulation

- Simulation verläuft in mehreren Abschnitten (stages), in denen unterschiedliche Bedingungen herrschen, die durch Systemparameter festgelegt werden.
- In jedem Abschnitt  $s$  wird das System über eine Zeit  $t_s$  simuliert, indem kurze Zeitschritte  $\Delta t$  durchgeführt werden.
- Makroskopische thermodynamische Variablen wie Temperatur, Druck, Volumen, innere Energie, Wärmeübertrag, Arbeit usw. werden berechnet und aufgezeichnet.
- Die mikroskopische Bewegung der einzelnen Teilchen wird zwar berechnet, aber nicht aufgezeichnet.

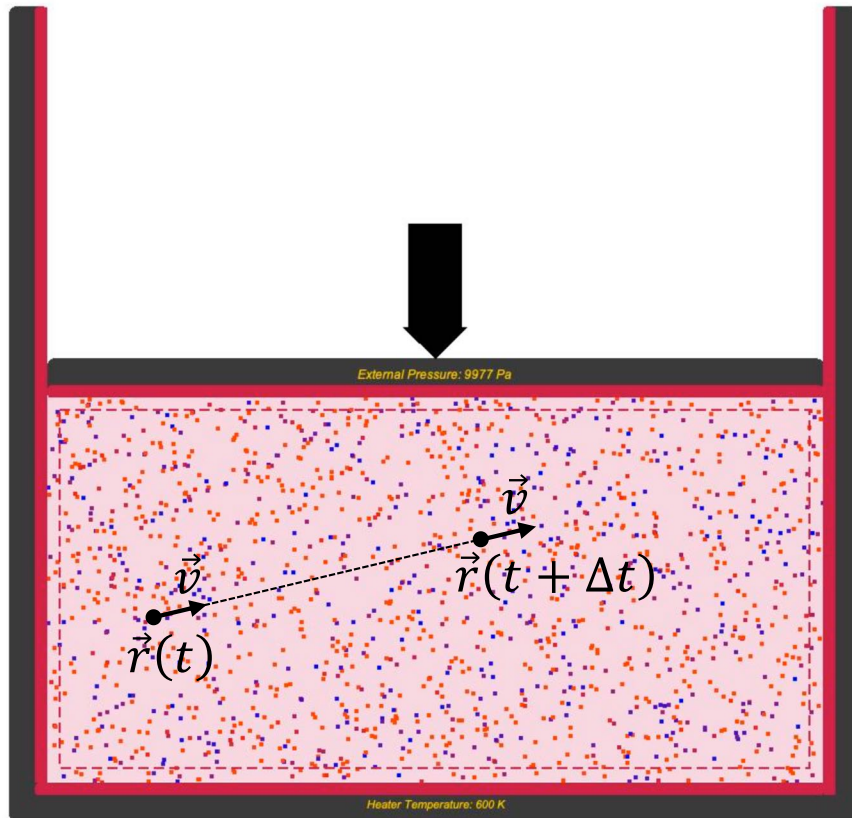
# Zeitschritt

In jedem Zeitschritt wird folgendes durchgeführt:

- Die Positionen der Teilchen werden linear fortbewegt:  
 $x_{ki} \rightarrow x_{ki} + \Delta t v_{ki}$  ( $k = 1,2,3; i = 1, \dots, N$ )
- **“Boxer”**: Teilchen, die dadurch den Behälter verlassen würden, werden durch elastischen Stoß gegen die Wand im Behälter behalten.
- **“Heater”**: Falls das System mit einem Wärmebad gekoppelt ist, übernehmen Teilchen in Wandnähe die Energieverteilung des Wärmebads.
- **“Mixer”**: Auch in einem idealen Gas ist ein geringe Wechselwirkung notwendig, um Energieaustausch zwischen Teilchen zu ermöglichen.
- **“Reporter”**: Werte von (makroskopischen) Größen notieren.

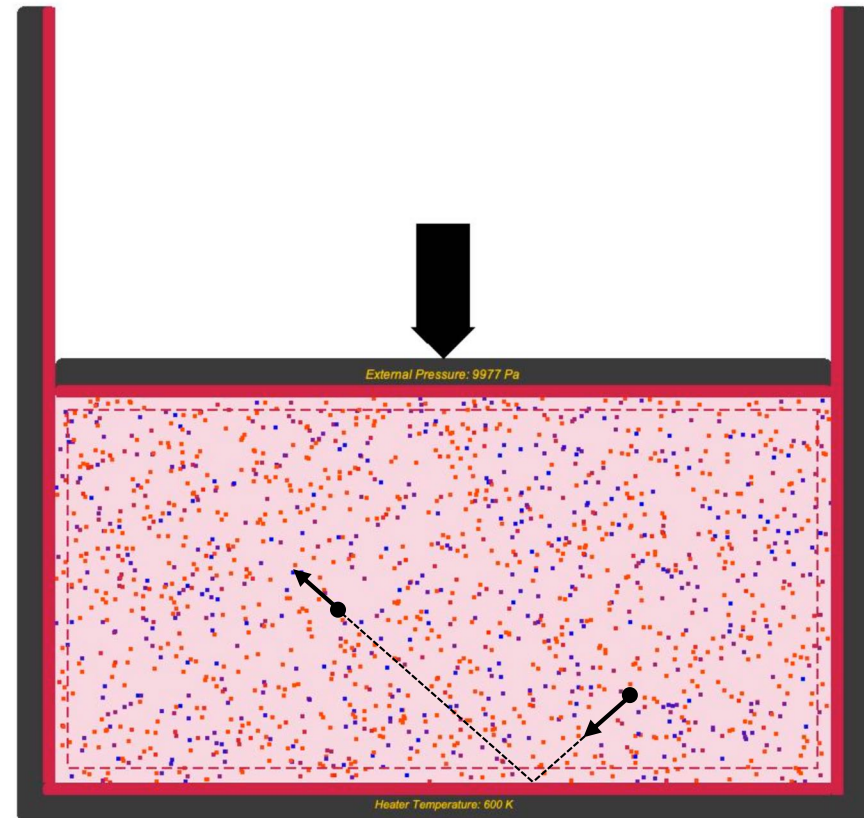


# Free motion



$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t \\ \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t)\end{aligned}$$

# Collision with wall



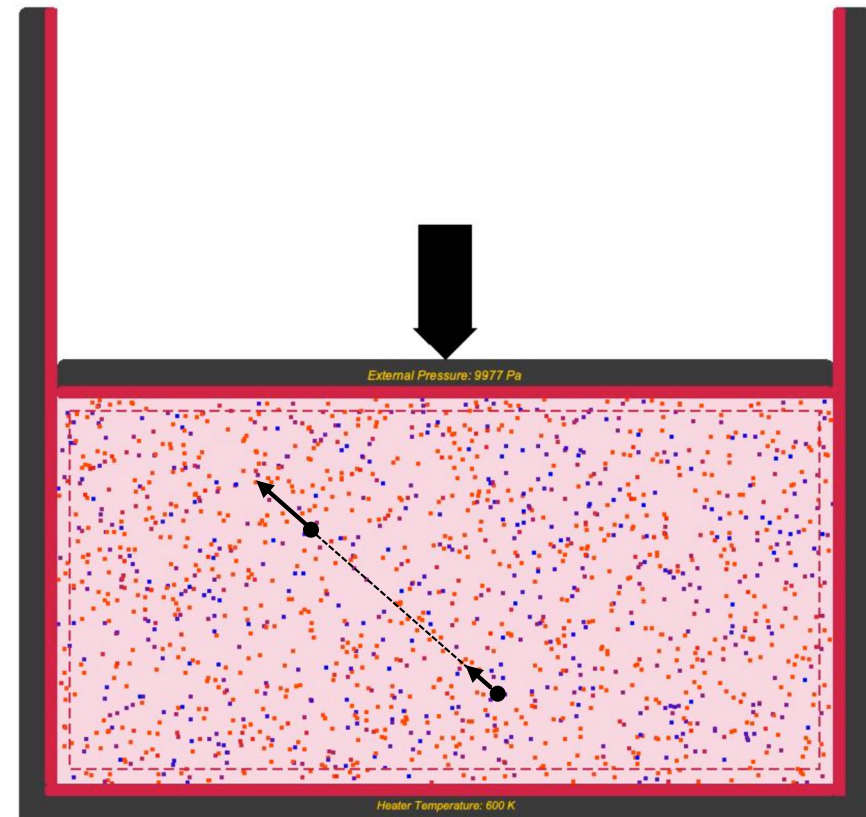
$$\begin{aligned}v_z(t + \Delta t) &= -v_z(t) \\ v_{x,y}(t + \Delta t) &= v_{x,y}(t)\end{aligned}$$

# Heat exchange with a surrounding reservoir

- Coupling to a thermal bath is implemented by adapting the kinetic energy of particles in the vicinity of the container walls (including the piston) to a Boltzmann distribution corresponding to the temperature  $T_{\text{ext}}$  of the thermal bath.
- The strength of coupling with the thermal bath is controlled by the parameter  $r_{\text{heat}}$  (with unit  $\text{s}^{-1}$ ) that specifies how often, on average per unit time, a particle undergoes an energy exchange with the thermal bath.
- The heat transferred into the system in a time step is

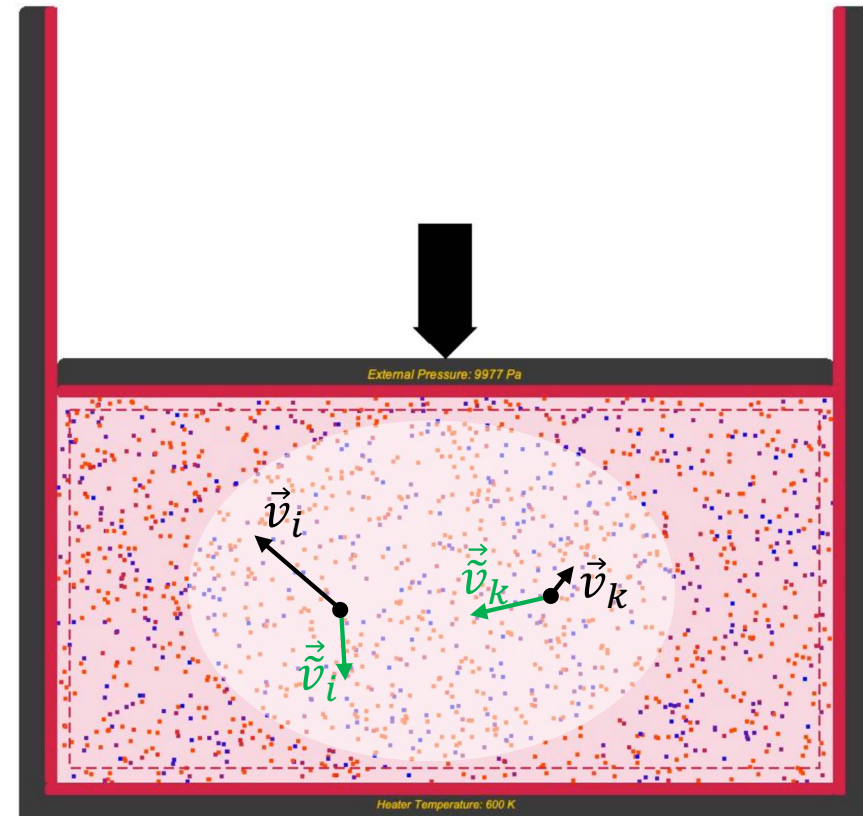
$$\Delta Q = \frac{N}{n} \sum_i E_{\text{kin},i}^{(\text{new})} - E_{\text{kin},i}$$

where the sum runs over all particles  $i$  that have exchanged energy with the thermal bath.



# Energy exchange between particles

- Even in an ideal gas, a (weak) mechanism that allows energy to be exchanged between particles is necessary to establish thermodynamic equilibrium.
- In the CARNOT program, energy exchange between particles is implemented by selecting random pairs of particles whose velocities are reset randomly but such that the total kinetic energy of each particle pair is preserved. This approach is unphysical but requires far less computation time than, for instance, a pair potential.
- The rate of energy exchange between particles is controlled by the parameter  $r_{\text{mix}}$  (with unit  $\text{s}^{-1}$ ) that specifies how often, on average per unit time, a particle undergoes an energy exchange with another particle. In one time step,  $r_{\text{mix}}\Delta t/2$  random particle pairs are selected.



$$\frac{1}{2}m_i v_i^2 + \frac{1}{2}m_k v_k^2 = \frac{1}{2}m_i \tilde{v}_i^2 + \frac{1}{2}m_k \tilde{v}_k^2$$

# Skalierung und Einheiten

- Der Rechner ist nicht in der Lage, die Bewegung für eine wirklich makroskopische Anzahl ( $\approx 10^{23}$ ) Teilchen zu verfolgen.
- Statt dessen wird “nur” eine große ( $10^4$ – $10^6$ ) aber nicht makroskopische Anzahl  $n$  von Teilchen explizit berechnet.
- Die Ergebnisse werden anschließend auf die gewünschte makroskopische Teilchenzahl  $N$  skaliert, indem die extensiven Variablen (z.B. Energien) mit  $N/n$  multipliziert werden. Ausgenommen sind die Systemgröße bzw. das Volumen, die immer den makroskopischen Wert haben.
- Das bedeutet, dass die explizite Simulation mit einem sehr stark verdünnten Gas durchgeführt wird, man aber annimmt, dass es für jedes explizit simulierte Teilchen  $N/n$  Teilchen gibt, die sich gleich wie dieses verhalten.

# Fluktuationen

- Da Fluktuationen etwa proportional zu  $1/\sqrt{N}$  sind, wird deren Größe in der Simulation um einen Faktor  $\sqrt{N/n}$  überschätzt. Sie sind also weit größer als in einem echten makroskopischen System.

# Einheiten

- Alle Größen werden in SI Basiseinheiten (K, m, s, kg,  $J = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ ,  $\text{Pa} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2} = \text{J m}^{-3}$ ) ein- und ausgegeben.



# Carnot main window

**Simulation time: 0.550 s**  
**Current stage: Isothermal Expansion**

**Stages:**

- Stage 1: Equilibrium (time 0.00-0.10 s)
- Stage 2: Isothermal Expansion (time 0.10-0.60 s)  
Temperature: 600.00 K  
Pressure -> 9977.35 Pa
- Stage 3: Adiabatic Expansion (time 0.60-1.10 s)  
Pressure -> 3620.65 Pa
- Stage 4: Isothermal Compression (time 1.10-1.60 s)  
Temperature: 400.00 K  
Pressure -> 7241.31 Pa
- Stage 5: Adiabatic Compression (time 1.60-2.10 s)  
Pressure -> 19954.70 Pa
- Stage 6: Equilibrium (time 2.10-2.20 s)  
Temperature: 600.00 K

**External Pressure: 9977 Pa**

**Heater Temperature: 600 K**

**Temperature [K]**

Heater 600 Particles

0.133 m

**Computation statistics:**  
Calculated time steps: 43204/44000  
Rendered frames: 43/44  
Computation time elapsed [s]: 164  
ETA [s]: 3  
# particles: 15000

**Experimental quantities:**  
Current Time [s]: 0.505  
Avg Temperature Particles [K]: 588.927  
Volume [m<sup>3</sup>]: 0.502  
Internal pressure [Pa]: 9802.458  
External pressure [Pa]: 9977.350  
Total Energy [J]: 7345.179  
Total Work (by System) [J]: 3360.884  
Total recorded work [J]: 3367.732  
Work during current stage [J]: 3367.732  
Total Heat (into System) [J]: 3223.306  
Total recorded heat [J]: 3223.306  
Heat during current stage [J]: 3223.306  
pV/nRT: 1.004