

Biophysikalische Chemie I

**Mikroskopische Bewegung—  
makroskopische Thermodynamik**

Wintersemester 2019/20

Peter Güntert

1

2



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

Ernst Mach, 1838–1916

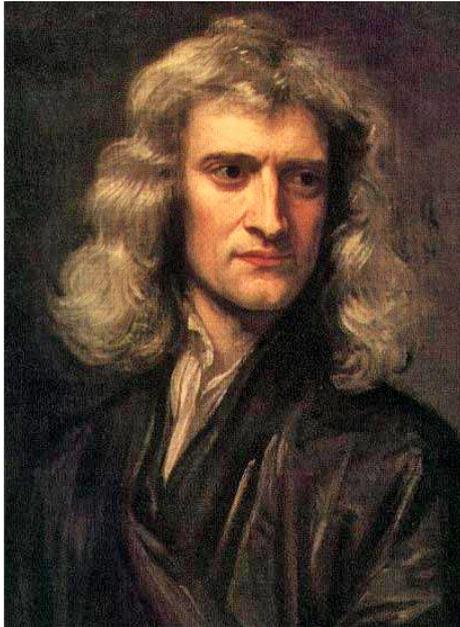
3

## Makroskopische Beschreibung von Vielteilchensystemen

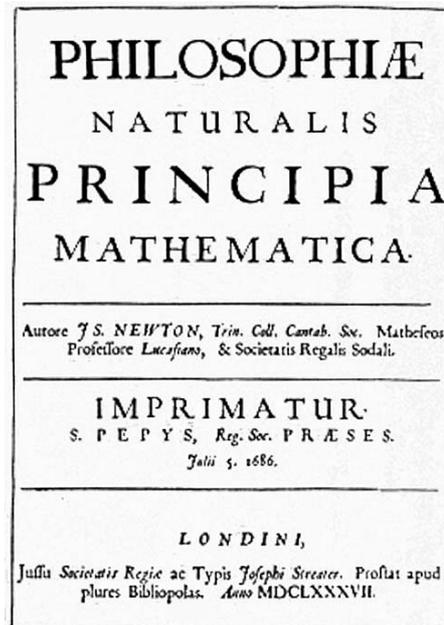
### Klassische Thermodynamik:

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

5



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



Titelblatt der *Principia*, 1687

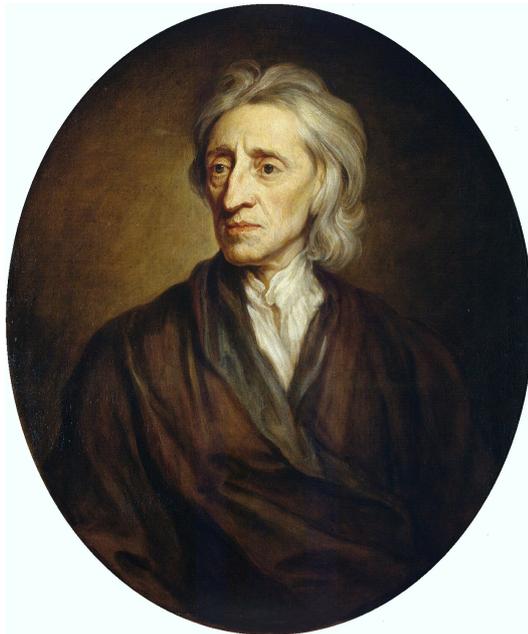
6

## 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  $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$

7



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-

*Elements of Natural Philosophy* (1720)

8

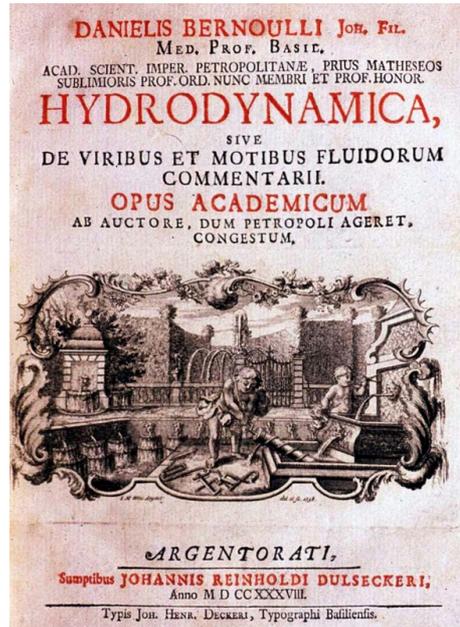
## Statistische Mechanik (Statistische Thermodynamik):

- 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.

9



Daniel Bernoulli (1700-1782)



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

10



1869

Ludwig Boltzmann, 1844–1906  
(Photo von 1902)

11

## Simulation eines thermodynamischen Systems

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

14

## Ideales Gas

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

15

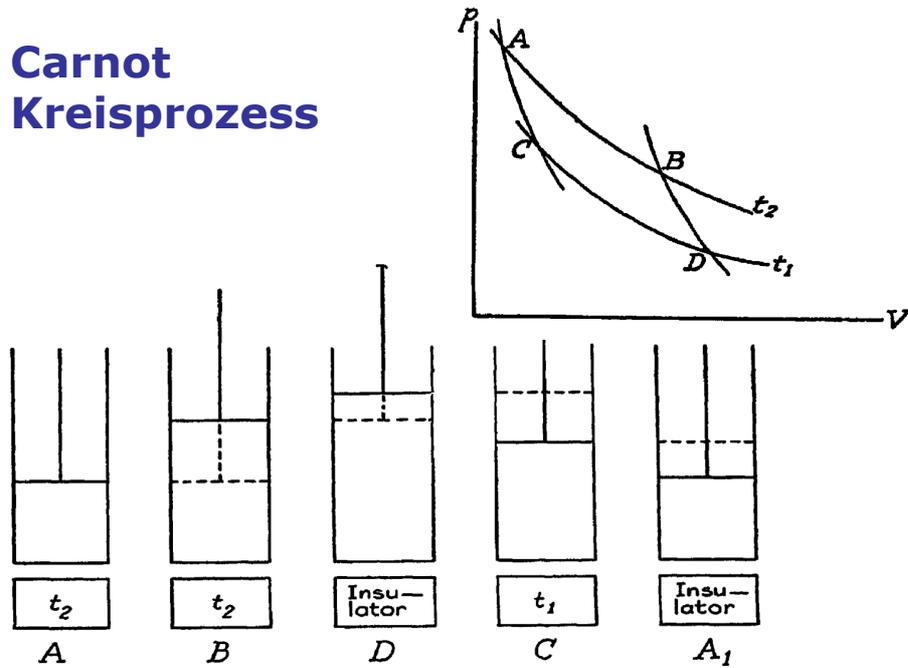


Nicolas Léonard Sadi Carnot, 1796–1832



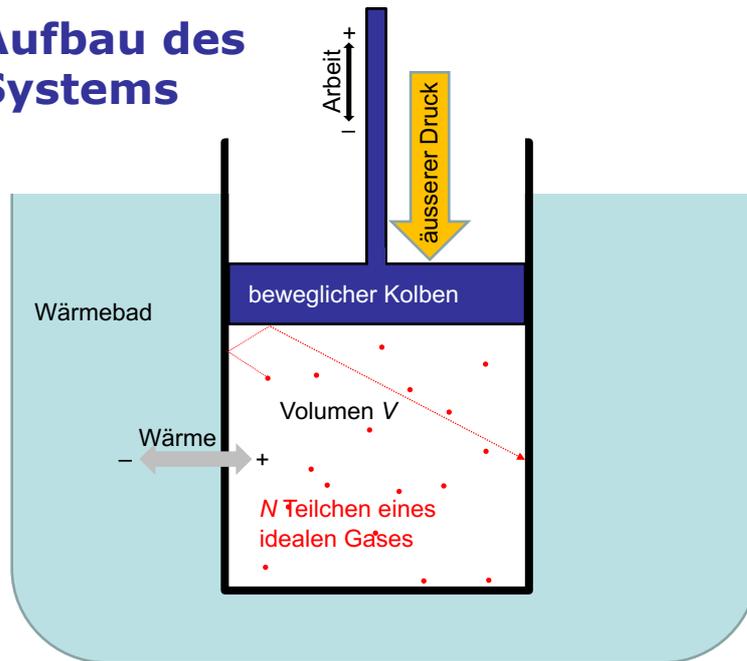
16

## Carnot Kreisprozess



17

## Aufbau des Systems



18

## Aufbau des Systems

- $N$  einatomige Teilchen zufällig in einen rechteckigen Behälter mit Kantenlängen  $\text{box}(1)$ ,  $\text{box}(2)$ ,  $\text{box}(3)$  setzen:  
 → Positionen  $x(k,i)$  ( $k = 1,2,3; i = 1,\dots,N$ )  
 $0 \leq x(k,i) \leq \text{box}(k)$
- Den Teilchen zufällige Geschwindigkeiten zuordnen, so dass die Gesamtenergie einen gegebenen Wert  $E = 3/2 Nk_B T_{\text{init}}$  hat:  
 → Geschwindigkeiten  $v(k,i)$
- 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.

19

## 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.

20

## 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 Boxgröße 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.

21

## 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.

22

## Zeitschritt

In jedem Zeitschritt wird folgendes durchgeführt:

- Die Positionen der Teilchen werden linear fortbewegt:  
 $x(k,i) \rightarrow x(k,i) + \Delta t v(k,i)$  ( $k = 1,2,3; i = 1, \dots, N$ )
- **“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.

23

## Boxer: Wechselwirkung mit Wänden

- Feststellen, ob ein Teilchen die Box verlassen hat:  
 $x(k,i) < 0$  oder  $x(k,i) > \text{box}(k)$  ( $k = 1,2,3; i = 1, \dots, N$ )
- Starre Wand: Teilchen wird reflektiert:  
 $x(k,i) \rightarrow -x(k,i)$ , falls  $x(k,i) < 0$  oder  
 $x(k,i) \rightarrow 2 \text{box}(k) - x(k,i)$ , falls  $x(k,i) > \text{box}(k)$   
 $v(k,i) \rightarrow -v(k,i)$
- Bewegliche Wand (Kolben): Elastischer Stoß mit Kolben, der eine gegebene (große) Masse hat.  
 $\rightarrow$  Kolben wird nach außen gedrückt  
 $\rightarrow$  System leistet Arbeit; Teilchen fliegt weniger schnell zurück, als wenn die Wand fest wäre.  
 Umgekehrt: falls äußere Kraft auf den Kolben drückt, komprimiert er das System; Teilchen nimmt beim Zusammenstoß kinetische Energie vom Kolben auf.

25

## Heater: Wärmebad

- Für einen gegebenen kleinen Anteil  $f_{\text{heater}}$  der Teilchen in Wandnähe werden die Geschwindigkeiten so skaliert, dass ihre Verteilung im Mittel der Temperatur  $T_{\text{heater}}$  des Wärmebads entspricht:

$$v(k,i) \rightarrow v_{\text{new}}(k,i) = v(k,i) r T_{\text{heater}}/T_i \quad (k = 1,2,3; i = 1, \dots, N)$$

Dabei ist:

$T_i = \frac{1}{2} m_i v(i)^2$  die kinetische Energie des Teilchens  $i$   
 $r$  eine exponentiell verteilte Zufallszahl mit Mittelwert 1  
 D.h. diese Teilchen erhalten Energien entsprechend einer Boltzmannverteilung mit Temperatur  $T_{\text{heater}}$ .

- Bei diesem Vorgang wird für das Teilchen  $i$  die Wärmemenge  $Q_i = \frac{1}{2} m_i v_{\text{new}}(i)^2 - \frac{1}{2} m_i v(i)^2$  vom Wärmebad auf das System übertragen.

26

## Mixer: zufälliger Energieaustausch

- Wähle  $n_{\text{mix}} \times 2$  Teilchen zufällig
- Ordne jedem so gewählten Paar von Teilchen neue zufällige Geschwindigkeiten zu, so dass die Energie für das Teilchenpaar erhalten bleibt.
- Die Gesamtenergie des Systems bleibt unverändert.

27

## Systemparameter

```

title=Isothermal expansion'

# ----- initial parameter values -----

ntotal=6.02214E23      # total number of particles (1 mol)
n=50000               # number of simulated particles
mass=4.64951E-26     # mass of particles [kg] (N2 molecule)
box=1.0,1.0,0.25     # initial box size [m]
tempinit=300.0       # initial temperature [K]
seed=3771             # random number generator seed
dt=2.0E-5             # time step [s]
wallmass=0            # boxer: mass of movable wall [kg] (0 for rigid wall)
rheat=1000.0          # heater: heating events per particle and unit time [1/s]
rmix=100.0            # mixer: mixing events per particle and unit time [1/s]
dtprint=0.001        # time interval for reporting [s]
dtave=0.001          # time interval for averaging [s]
report='Time,Step,Temperature,Volume,Pressure,ExtPressure,Energy,Work,Heat,Ideality'
                    # quantities to report
#plotfile='start*.grf' # plot file (* will be replaced by an incrementing counter)

```

28

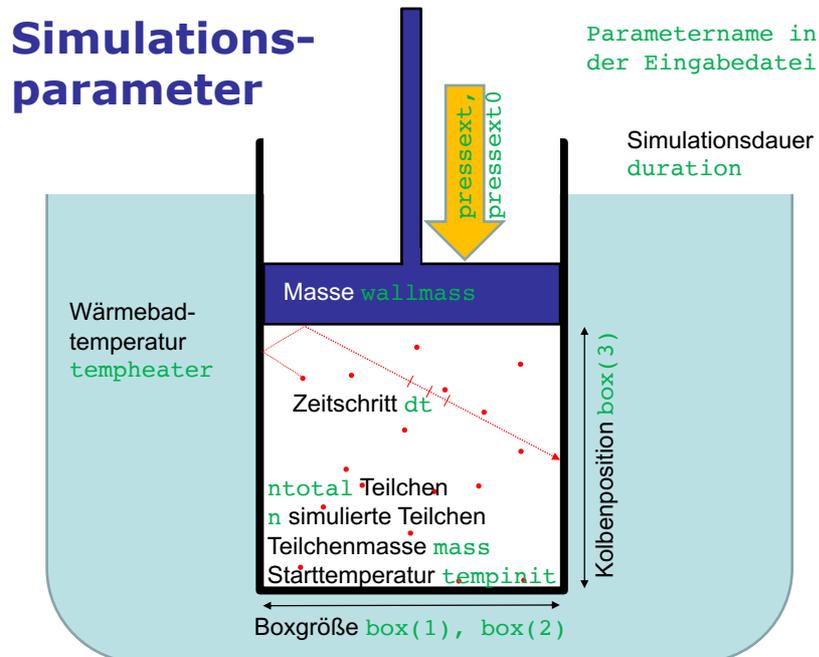
## Parameter für Simulationsabschnitte

```
# ----- stage-specific parameter values -----

stage='Equilibrium'
duration=0.1          # duration [s]

stage='Isothermal expansion'
duration=0.5          # duration [s]
tempheater=300.0      # heat bath temperature [K]
wallmass=0.02        # mass of movable wall [kg] (0 for rigid wall)
presext=4988.7       # external pressure at end of stage [Pa]
```

29



30

## Allgemeine Systemparameter

- **ntotal**: Totale (skalierte) Anzahl Teilchen  
(z.B. `ntotal=6.022E23` für 1 Mol)
- **n**: Anzahl Teilchen, die simuliert werden  
(z.B. `n=100000`)
- **mass**: Masse der Teilchen  
(z.B. `mass=4.64951E-26` kg für  $N_2$ )
- **box(1:3)**: Größe der rechteckigen Simulationsbox  
(z.B. `box=1.0, 1.0, 0.25` m)
- **tempinit**: Starttemperatur, zum Setzen der Anfangsgeschwindigkeiten (z.B. `tempinit=300` K)
- **iseed**: Startwert für Zufallszahlengenerator  
(z.B. `iseed=3771`)

31

## Parameter für die Simulation

- **duration**: Dauer eines Simulationsabschnitts  
(z.B. `duration=0.2` s)
- **dt**: Zeitschritt  
(z.B. `dt=2.0E-5` s)

32

## Parameter für beweglichen Kolben

- Die obere Wand in z-Richtung wird als beweglich angenommen. Alle anderen Wände sind fest. D.h. der Wert von `box(3)` kann sich während der Simulation ändern.
- **pressex**: Externer Druck (z.B. `pressex=9977.4 Pa`)
- **pressex0**: Externer Druck am Anfang des Simulationsabschnitts (z.B. `pressex0=9977.4 Pa`)  
Der externe Druck zur Zeit  $0 \leq t \leq 0.75 \times \text{duration}$  ist  $p(t) = \text{pressex0} + (\text{pressex} - \text{pressex0}) t / (0.75 \times \text{duration})$ .  
Während der restlichen Zeit  $0.75 \times \text{duration} < t \leq \text{duration}$  ist  $p(t) = \text{pressex}$
- **wallmass**: Masse des Kolbens (z.B. `wallmass=0.2 kg`)  
Falls `wallmass`  $\leq 0$ , ist die Wand fest: konstantes Volumen

33

## Parameter für das Wärmebad

- **tempheater**: Temperatur des Wärmebads (z.B. `tempheater=600 K`)  
Falls `tempheater`  $\leq 0$ , kein Wärmebad: adiabatisch
- **rheat**: Bruchteil aller Teilchen, die pro Zeiteinheit in Kontakt mit dem Wärmebad kommen (z.B. `rheat=1000 s-1`)  
In einem Zeitschritt `dt` erhalten die  $n \times \text{rheat} \times \text{dt}$  Teilchen, die am nächsten an einer Wand sind, der Energieverteilung des Wärmebads entsprechende, neue Geschwindigkeiten.

34

## Parameter für Mixing

- **rmix:** Bruchteil aller Teilchen, deren Geschwindigkeiten pro Zeiteinheit mit einen anderen Teilchen “gemixt” werden (z.B.  $\text{rmix}=100 \text{ s}^{-1}$ ).

35

## Parameter für Output

- **dtprint:** Zeitintervall für Output (z.B.  $\text{dtprint}=0.001 \text{ s}$ )
- **dtave:** Zeitintervall für Mittelung (z.B.  $\text{dtave}=0.001 \text{ s}$ )  
Es werden über die Zeitdauer dtave gemittelte Größen ausgegeben
- **report:** Größen, die tabelliert werden (z.B.  $\text{report}='Time,Temp,Pressure,Volume,Heat,Work'$ )
- **plotfile:** Name des Plotfiles (z.B.  $\text{plotfile}='plot.grf'$ )  
Die mit dem Parameter report gewählten Größen werden gegen die Zeit aufgetragen. Der Plotfilename muss die Endung .grf haben. Falls der Plotfilename ein \* enthält, wird dieses durch einen Zähler, der in jedem Lauf des Programms erhöht wird, ersetzt.

36

## Wichtige Ausgabegrößen

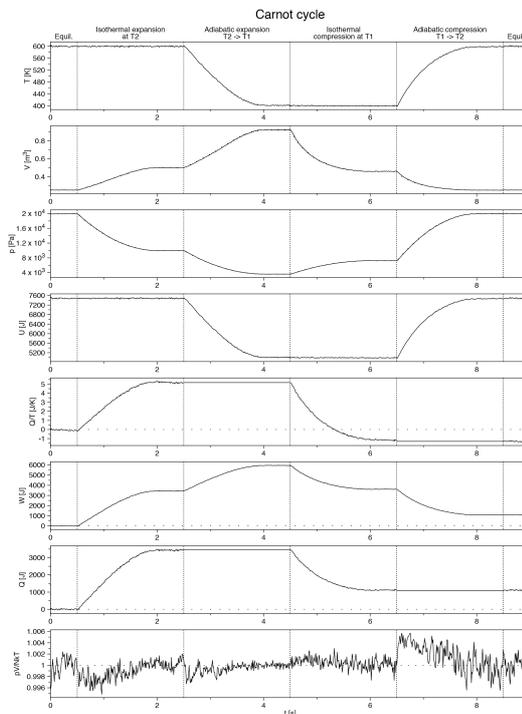
Größen können mit dem Parameter **report** ausgewählt werden:

- **Time**: Simulationszeit
- **Step**: Nummer des Zeitschritts
- **Temp**: Temperatur  $\triangleq$  mittlere kin. Energie pro Teilchen
- **Energy**: Innere Energie ( $= 3/2 Nk_B T$ )
- **Pressure**: (interner) Druck ( $\rightarrow$  Boxer)
- **ExtPressure**: äußerer Druck ( $\rightarrow$  Boxer)
- **Volume**: Volumen des Systems ( $= \text{box}(1) \times \text{box}(2) \times \text{box}(3)$ )
- **Heat**: Wärme, die ins System übertragen wurde ( $\rightarrow$  Heater)
- **Work**: Arbeit, die das System geleistet hat ( $\rightarrow$  Boxer)
- **dHeat**: ins System übertragen Wärme ( $\rightarrow$  Heater)
- **dWork**: vom System geleistete Arbeit ( $\rightarrow$  Boxer)
- **Ideality**:  $PVI/(Nk_B T)$  ( $= 1$  für ideales Gas im Gleichgewicht)

37

## Plot

Abschnitte der Simulation werden durch senkrechte Linien abgegrenzt.



39

# Plot

Zustandsdiagramme,  
Kopie der  
Parameterdatei

