$$\boxed{\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma N_D} = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\sigma\, p}}$$

Wichtig bei **Transporteigenschaften**

→ Materiefluss

→ Energiefluss

Fluss (Materie) $$\boxed{J = -D\,\frac{dN}{dz}}$$

1. Fick'sches Gesetz der Diffusion

N = Konzentration → $\frac{dN}{dz}$ = Gradient von N

$$J \sim -\frac{dN}{dz}$$

D = Diffusionskoeffizient $[m^2 s^{-1}]$

↓

$$\boxed{D = \frac{1}{3}\lambda\,\bar{v}}$$ = Maß für die Beweglichkeit der Teilchen

Abhängigkeit von Druck und Temperatur

p steigt $\rightarrow$ λ sinkt
D sinkt
$\Rightarrow$ J sinkt (langsamere Diffusion)

T steigt $\rightarrow$ $\bar{v}$ steigt
D steigt
$\Rightarrow$ J steigt (schnellere Diffusion)

Molekülgröße sinkt (r sinkt): m sinkt
$\rightarrow$ $\bar{v}$ steigt
$\rightarrow$ λ steigt (weil σ sinkt)

$$\left(\begin{array}{l} \sigma = (r_1 + r_2)^2 \pi \\ \text{bzw.} \\ \sigma = (2r)^2 \pi \end{array} \right)$$

$\Rightarrow$ D steigt
(kleinere Teilchen haben größere Beweglichkeit)

V.4 Boltzmann'sches Verteilungsgesetz

Frage: Verteilung einer großen Zahl von Teilchen auf verschiedene Energiezustände?

- $\rightarrow$ System besteht aus N Teilchen
- $\rightarrow$ Teilchen sind unterscheidbar (z. B. nummeriert)
- $\rightarrow$ keine Beeinflussung der Teilchen untereinander

→ Energiezustände $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \dots \varepsilon_{r-1}$

(es existieren r Energiezustände)

→ N_i = Anzahl der Teilchen im Energiezustand ε_i

$$\sum_{i=0}^{r-1} N_i = N_0 + N_1 + N_2 + \dots + N_{r-1} = N$$

→ Gesamtenergie ist fest

$$E \text{ (Gesamtenergie)} = \sum_{i=0}^{r-1} N_i \varepsilon_i$$

Boltzmann'sches Verteilungsgesetz:

$$\boxed{N_i = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}}$$

häufig auch

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}$$

(j summiert über <u>alle</u> Zustände)

<u>Anteil</u> der Teilchen im Zustand ε_i

"<u>Zustandssumme</u>" eigentlich $\sum_j g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$

$$\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

"<u>Entartung</u>" (zwei oder mehr Zustände zur selben Energie)

Zustände zur selben Energie)

Extremfälle:

1) $\underline{T \to 0}$: $\frac{1}{kT}$ wird sehr groß

$e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$ geht gegen Null

für alle j außer $j = 0$: $\varepsilon_0 = 0$

Zustandssumme: $\underbrace{e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}_{\to 1} + \underbrace{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \ldots}_{\approx 0}$

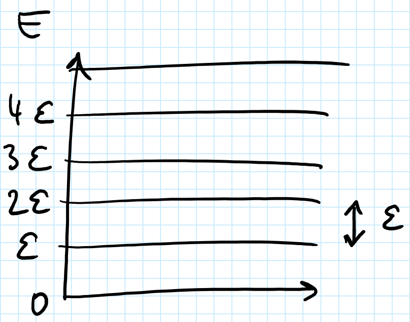
bei $T = 0$ ist die Zustandssumme = Entartung des Grundzustands

(ohne Entartung: Zustandssumme = 1)

2) $\underline{T \to \infty}$:

Zustandssumme = Zahl der Molekülzustände

Bsp:

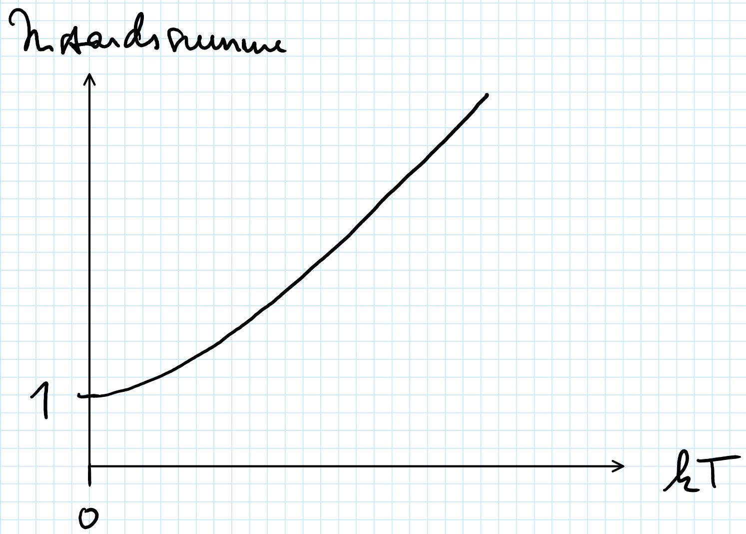


Zustandssumme: $\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$

$-\frac{\varepsilon}{kT}$ $\quad -\frac{2\varepsilon}{kT}$ $\quad -\frac{3\varepsilon}{kT}$

$$= 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{\quad}{kT}} + e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}} + \dots$$

je größer T, umso mehr Terme werden relevant (> 0)



Zustandssumme: Maß für die Anzahl der Zustände, die bei einer bestimmten Temperatur für ein Molekül erreichbar sind

Beispiele:

1) 2 Zustände ε_0 und ε_1

$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}$$

$$\frac{N_1}{N_0 + N_1} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \dots}$$

$$N_0 + N_1 \qquad e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}$$

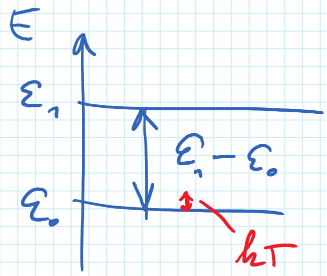
$$\frac{N_0 + N_1}{N_1} = \left(e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \right) \cdot e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}}$$

$$\frac{N_0}{N_1} + \frac{N_1}{N_1} = \frac{N_0}{N_1} + 1 = e^{\frac{-\varepsilon_0 + \varepsilon_1}{kT}} + \underbrace{e^{\frac{-\varepsilon_1 + \varepsilon_1}{kT}}}_{= e^0}$$

$$\frac{N_0}{N_1} + 1 = e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{kT}} + 1$$

$$\frac{N_0}{N_1} = e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{kT}}$$

$$\boxed{\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{kT}}}$$



$\frac{N_1}{N_0}$ verläuft exponentiell mit $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \gg kT \implies N_1 \ll N_0$$

$$\frac{N_1}{N_0} \to 0$$

wichtig ist das

Verhältnis $\underline{\underline{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{kT}}}$!

2) 11 Zustände (1 Grundzustand und 10 angeregte Zustände)

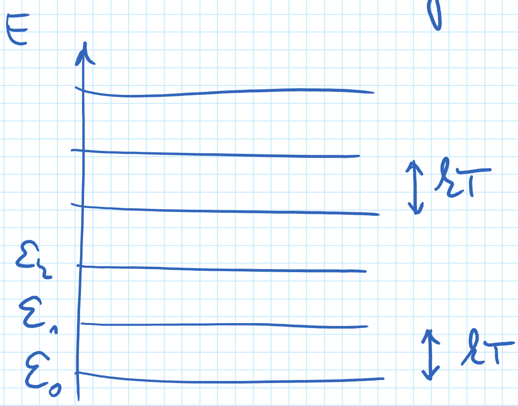
ε_0 $\qquad\qquad$ $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \ldots \varepsilon_{10}$

$N = 1000$

Äquidistante Energieniveaus (Abstand ε)

$$\varepsilon = \varepsilon_j - \varepsilon_{j-1} = kT$$

Zusammenhang zwischen ε_i und T



Zustand	ε_i [kT]	$e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$	N_i
0	0	1	632 *)
1	1	$e^{-1} = 0{,}368$	233
2	2	$e^{-2} = 0{,}135$	85
3	3	0,050	32
4	4	0,018	11
5	5	0,007	4
6	6	0,002	1
7	7	0,0009	1
8	8	0,0003	0
9	9	0,0001	0
10	10	0,0000	0

exponentieller Abfall

$$\text{Summe} = \text{Zustandssumme}$$

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = \ldots$$

$$= \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = 1{,}5813$$

*) $632 = 1000 \cdot \frac{1}{1{,}5813}$

ε steigt gegenüber kT $\longrightarrow$ $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ wird immer schneller kleiner

$\Longrightarrow$ Besetzung verläuft steiler

Beispiele für die Boltzmann Verteilung

1) Teilchen im Gravitationspotential

$$E_{pot} = mgh$$

$$\longrightarrow E_i = mgh_i$$

$$\frac{N_0}{N} = \frac{e^{-\frac{E_0}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}} \; ; \quad \frac{N_1}{N} = \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{(E_1 - E_0)}{kT}}$$

$E_0 = 0$ (Def.) $\longrightarrow \frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{E_1}{kT}}$

$E_1 = mgh_1$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{N_1}{N_0} \sim e^{-h_1 \cdot \text{const}}}$$