Theoretische Biophysik

-

Statistische Physik

8. Vorlesung

Pawel Romanczuk

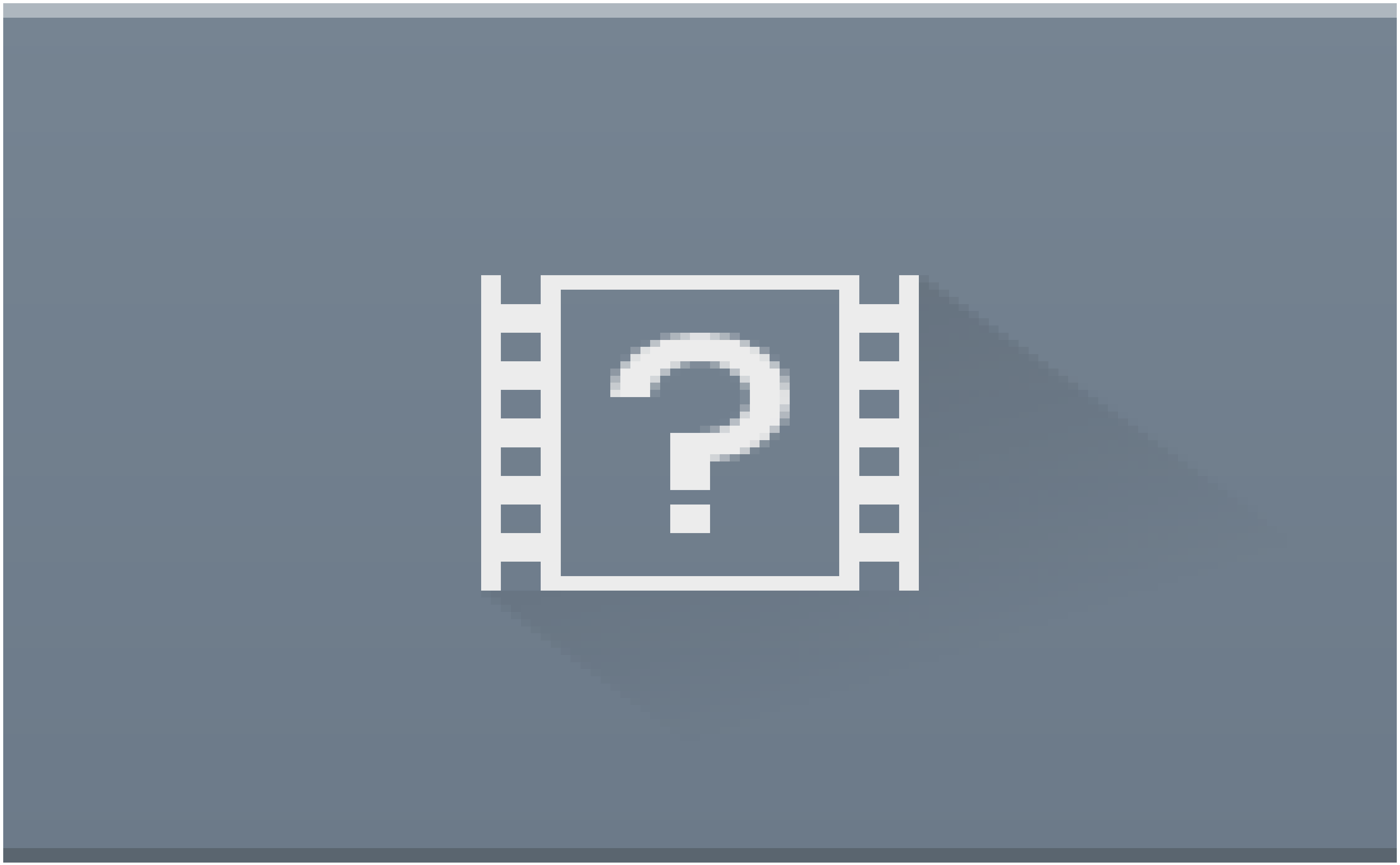
Wintersemester 2018

http://lab.romanczuk.de/teaching/

Zusammenfassung letzte VL

- Fortsetzung Boltzmannverteilung (diskret)
- Gleichverteilung als Verteilung maximaler Entropie
- Besondere Rolle der Zustandssumme
- kontinuierliche Boltzmannverteilung
- Verteilung der Energien (GG / Boltzmann)

Ideales Gas



Verteilung der Geschwindigkeiten

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür ein Teilchen mit Geschwindigkeit:

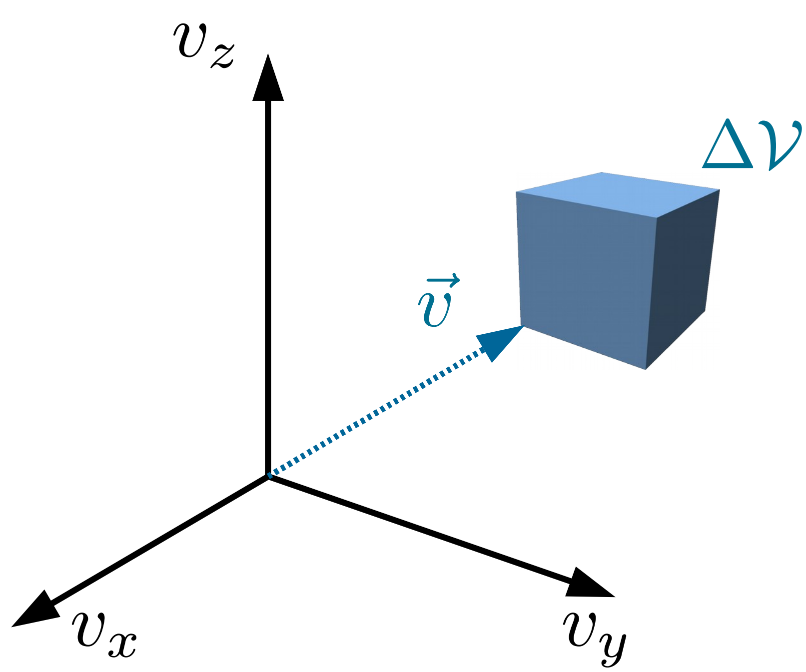
$$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$$

anzutreffen?

Klassische Mechanik: Geschwindigkeit ist eine kontinuierliche Größe, daher ist die Wahrscheinlichkeit Teilchen genau mit der Geschwindigkeit anzutreffen gleich Null.

Daher sollten wir eher folgende Frage beantworten: Was ist die Wahrscheilichkeit in einem Bestimmten Geschwindigkeitsbereich bzw. Teilvolumen $\Delta\mathcal{V}$ des Geschwindigkeitsraums um zu finden:

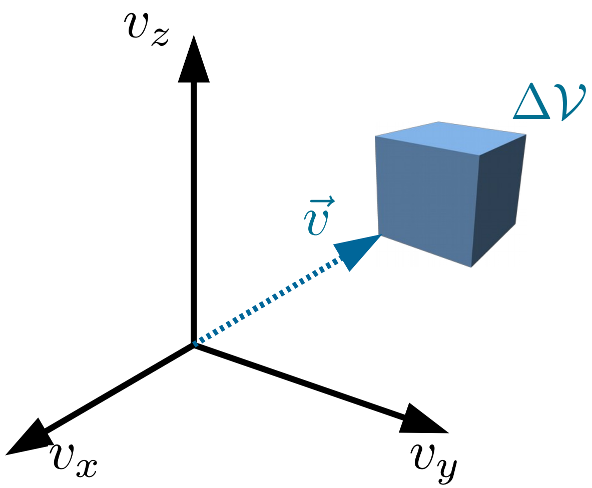
$$\vec{v} \in \Delta\mathcal{V} = \Big\{(v_x, v_x + \Delta v_x), \\ (v_y, v_y + \Delta v_y), \\ (v_z, v_z + \Delta v_z)\Big\}$$



Wahrscheinlichkeitsdichte der Geschwindigkeiten

Falls $\Delta\mathcal{V} \ll 1$: Dann sollte die Wahrscheinlichkeit, Teilchen dort anzutreffen proportional zu $\Delta\mathcal{V}$ sein:

$$p_{\Delta\mathcal{V}} = P(v_x, v_y, v_z)\underbrace{\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z}_{\Delta\mathcal{V}}$$



Grenzfall „ $\Delta\mathcal{V}$ unendlich klein“:

$$\Delta\mathcal{V} \rightarrow \mathrm{d}\mathcal{V}$$

$$(\Delta v_x, \Delta v_y, \Delta y_z) \rightarrow (\mathrm{d}v_x, \mathrm{d}v_y, \mathrm{d}v_z)$$

Somit is für die Wahrscheinlichkeit Teilchen im Geschwindigkeitsbereich B gegeben durch ein Integral im Geschwindigkeitsraum:

$$p_B = \int_B P(v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(v_x,v_y,v_z)$ kann aus einer kleinen Zahl physikalischer Annahmen hergeleitet werden.

1. Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskomponenten

Die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen mit Geschwindigkeit in x-Richtung im Intervall $(v_x, v_x + \Delta v_x)$ zu finden, ist vollkommen unabhängig von v_y und v_z:

$$w_x(v_x)\mathrm{d}x$$

Wahrscheinlichkeitsdichte für v_x
→ nur eine Funktion von v_x.

Gleiches gilt analog für die anderen Geschwindigkeitskomponenten daher erhalten wir:

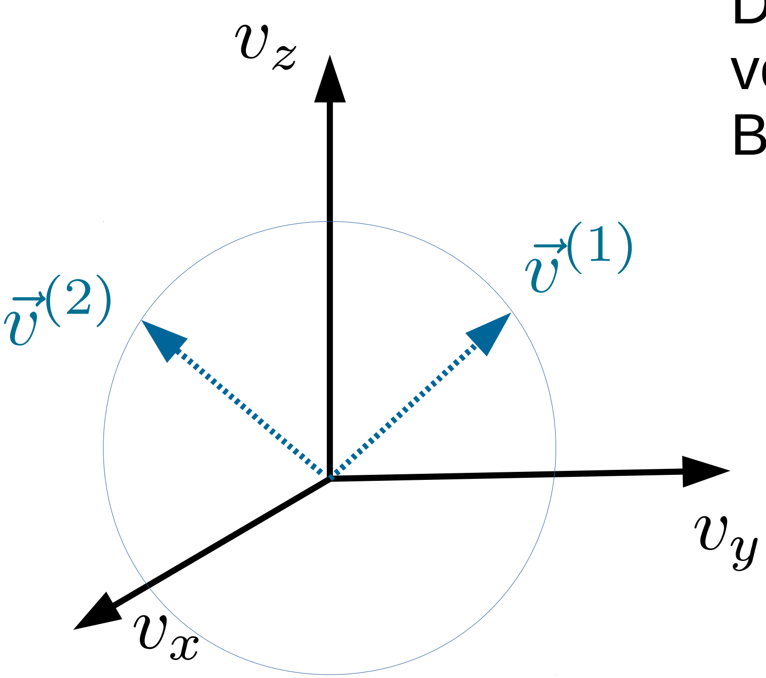
$$\begin{aligned} p_{\mathrm{d}\mathcal{V}} &= \big(w_x(v_x)\mathrm{d}v_x\big) \cdot \big(w_y(v_y)\mathrm{d}v_y\big) \cdot \big(w_z(v_z)\mathrm{d}v_z\big) \\ &= w_x(v_x)w_y(v_y)w_z(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z = P(v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \end{aligned}$$

$$\boxed{P(v_x, v_y, v_z) = w_x(v_x)w_y(v_y)w_z(v_z)}$$

2. Isotropie des Raumes

Es gibt keine ausgezeichnete Geschwindigkeitsrichtung:

$$P(v_x^{(1)}, v_y^{(1)}, v_z^{(1)}) = P(v_x^{(2)}, v_y^{(2)}, v_z^{(2)})$$



Daher darf die Wahrscheinlichkeitsdichte nicht von der Richtung abhängen, sondern nur vom Betrag des Geschwindigkeitsvektors:

$$P(v_x, v_y, v_z) = P\left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}\right)$$

$$\boxed{P(v_x, v_y, v_z) = P(v)}$$

Folgerung aus Raumisotropie

Es gilt aus Überlegung 1.: $P(v) = w_x(v_x) w_y(v_y) w_z(v_z)$

bzw. : $\ln P = \ln w_x + \ln w_y + \ln w_z$

Wir leiten lnP nach v_x ab (linke Seite):

$$\frac{d}{dv_x}(\ln P(v)) = \frac{1}{P}\frac{dP(v)}{dv}\frac{dv}{dv_x} = \frac{1}{P}\frac{dP(v)}{dv}\frac{d}{dv_x}\left(\sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}\right)$$

$$= \frac{1}{P}\frac{dP(v)}{dv}\frac{1}{2}\frac{2v_x}{\sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}} = \frac{1}{P}\frac{dP(v)}{dv}\frac{v_x}{v}$$

Ableitung der rechten Seite liefert:

$$\frac{d}{dv_x}(\ln w_x + \ln w_y + \ln w_z) = \frac{1}{w_x}\frac{dw_x}{dv_x}$$

Folgerung aus Raumisotropie

Es folgt

$$\frac{1}{P}\frac{dP(v)}{dv}\frac{v_x}{v} = \frac{1}{w_x}\frac{dw_x}{dv_x}$$

bzw. :

$$\frac{1}{P}\frac{1}{v}\frac{dP(v)}{dv} = \boxed{\frac{1}{w_x}\frac{1}{v_x}\frac{dw_x}{dv_x}}$$

unabhängig von v_y und v_z

Analoge Ableitungen nach v_y, v_z liefern

$$\frac{1}{P}\frac{1}{v}\frac{dP(v)}{dv} = \frac{1}{w_x}\frac{1}{v_x}\frac{dw_x}{dv_x} = \frac{1}{w_y}\frac{1}{v_y}\frac{dw_y}{dv_y} = \frac{1}{w_z}\frac{1}{v_z}\frac{dw_z}{dv_z} \overset{!}{=} konstant$$

Die obige Gleichung kann nur erfüllt werden, wenn alle obigen Terme gleich einer Konstanten sind.

$$\frac{1}{w_x}\frac{1}{v_x}\frac{dw_x}{dv_x} = -2\gamma \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{w_x}\frac{dw_x}{dv_x} = -2\gamma v_x \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d\ln w_x}{dv_x} = -2\gamma v_x$$

Wahrscheinlichkeitsdichte der Geschwindigkeiten

Aus $$\frac{d\ln w_x}{dv_x} = -2\gamma v_x \quad \Rightarrow \quad \ln w_x = \int -2\gamma v_x dv_x$$

erhalten wir:

$$\ln w_x = -\gamma v_x^2 + \alpha \qquad w_x = A_x e^{-\gamma v_x^2}$$

bzw. durch analoge Rechnungen für y und z:

$$w_x = A_x e^{-\gamma v_x^2} \qquad w_y = A_y e^{-\gamma v_y^2} \qquad w_z = A_z e^{-\gamma v_z^2}$$

$$P(v_x, v_y, v_z) = w_x w_y w_z = A_x A_y A_z e^{-\gamma(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

$$\boxed{P(v_x, v_y, v_z) = A e^{-\gamma v^2}}$$

Normierung

Aus der Normierung muss gelten:

$$1 \stackrel{!}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A e^{-\gamma(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x \, dv_y \, dv_z$$

$$= A \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma v_x^2} dv_x \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma v_y^2} dv_y \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma v_z^2} dv_z \right)$$

$$= A \left(\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \right)^3$$

$$\boxed{P(\vec{v}) = \left(\frac{\gamma}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\gamma(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}}$$

Bestimmung von γ aus Boltzmann-Verteilung

Für jede Geschwindigkeitskoordinate haben wir eine Gaußverteilung.

Die Verteilung ist verträglich mit der Boltzmannverteilung, was nicht selbst-verständlich ist, da die zugrunde liegenden Annahmen ganz anders sind.

Der Parameter γ ergibt sich aus der Boltzmann-Verteilung: $P \sim e^{-E/kT}$

Beim idealen Gas aus Punktteilchen spielt nur die kinetische Energie der linearen Bewegung eine Rolle: $E = E_{kin} = mv^2/2$

Aus dem Vergleich: $E_{kin}/kT = \gamma v^2$ folgt $\gamma = \dfrac{m}{2kT}$

bzw:

$$\boxed{P(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\gamma \vec{v}^2}}$$

Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

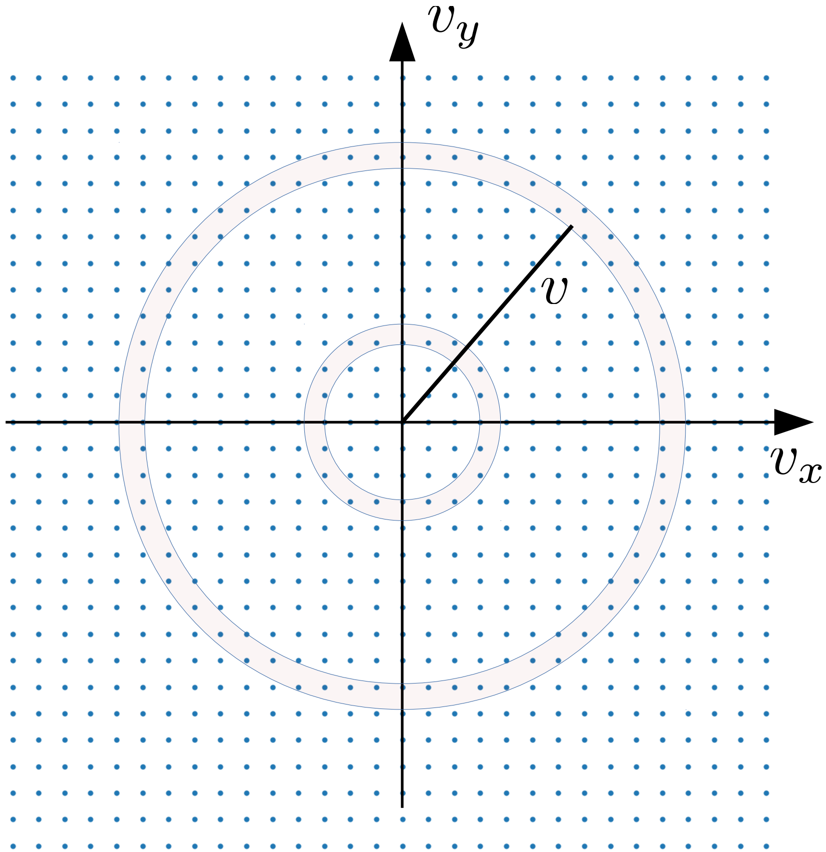
(Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung)

Wahrscheinlichkeitsdichte der Geschwindigkeitsbeträge

Die Verteilung ist komplett isotrop ist – es gibt keine ausgezeichnete Richtung, daher reicht es eigentlich die Wahrscheinlichkeitsdichte der Geschwindigkeitsbeträge $|\vec{v}| = v$ zu betrachten.

Diese entspricht der Wahrscheinlichkeitsdichte $P_r(v)$, Teilchen mit Geschwindigkeitsbetrag auf der Oberfläche einer Kugel im Geschwindigkeitsraum zu finden:

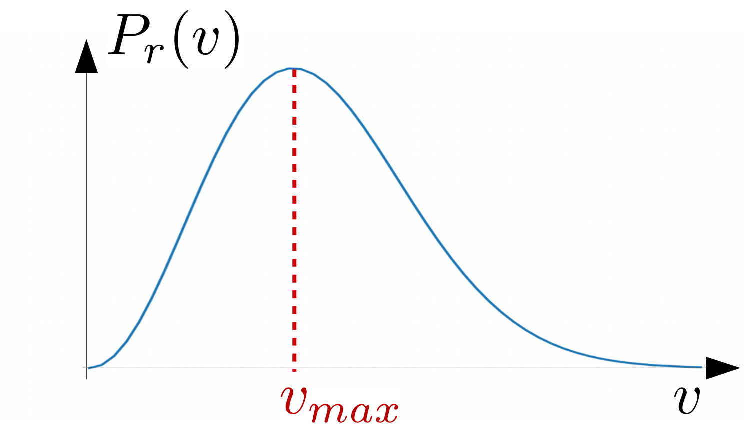
- Übergang zu Kugelkoordinaten im Geschwindigkeitsraum $$(v_x, v_y, v_z) \rightarrow (v, \varphi, \vartheta)$$
- $P_r(v)$ unabhängig vom Winkeln → konstant auf der Kugeloberfläche
- Volumen einer unendlich dünnen Kugelschale mit Radius *v*: $$dV = 4\pi v^2 dv$$
- Wahrscheinlichkeit ein Teilchen mit dem Geschwindigkeitsbetrag innerhalb der Schale zu beobachten: $$P_r(v)dv = P(\vec{v})dV$$



Wahrscheinlichkeitsdichte der Geschwindigkeitsbeträge

$$P_r(v)dv = P(\vec{v})dV = P(\vec{v})4\pi v^2 dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} 4\pi v^2 dv$$

$$\boxed{P_r(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT}}$$



Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit können wir aus dem Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte berechnen:

$$\frac{dP_r}{dv} = 2ve^{-mv^2/2kT} - \frac{m}{kT}v^3 e^{-mv^2}2kT = 0$$

$$2 - \frac{m}{kT}v^2 = 0$$

$$\boxed{v_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$

<u>Anmerkung:</u> Beachte den kleinen Unterschied in der v-Abhängigkeit von Pr zur Rayleigh-Verteilung:

$$\tilde{P}(v) \sim ve^{-mv^2/2kT}$$

Der Grund ist die Dimension des Problems in 3d haben wir Maxwellverteilung, in 2d haben wir Rayleigh-Verteilung (→ unterschiedliche Zustandsraum-Volumenelemente)

Energieverteilung auf verschiedene Freiheitsgrade

Wir betrachten nun ein „Nicht-ganz-ideales“ Gas, was jetzt nicht mehr aus Punktteilchen besteht sondern aus ausgedehnten Teilchen besteht, z.B. einfachen Molekülen die neben linearer Bewegung auch Rotationsbewegungen um eine Achse ausführen können.

Die Energiefunktion (Hamiltonfunktion) enthält also neben der kinetischen Energie auch die Rotationsenergie:

$$E = E_{kin} + E_{rot} \ = \frac{m}{2}v^2 + \frac{I}{2}\omega^2 = Mv^2 + L\omega^2$$

$$M = m/2$$

$$L = I/2$$

$(I$ - Drehmoment; ω - Winkelgeschwindkeit$)$

Anmerkung: Der Einfachheit halber betrachten wir hier nur eine Geschwindigkeits-komponente v und einen Rotationsfreiheitsgrad.

Aus der Boltzmann-Verteilung erhalten wir:

$$P(v,\omega) = Ce^{-\frac{Mv^2+L\omega^2}{kT}}$$

mit der Normierung:

$$\frac{1}{C} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Mv^2+L\omega^2}{kT}} d\omega dv = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Mv^2}{kT}} dv\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{L\omega^2}{kT}} d\omega\right)$$

Energieverteilung auf verschiedene Freiheitsgrade

$$P(v,\omega) = Ce^{-\frac{Mv^2+L\omega^2}{kT}}$$ → Verteilung der Werte dieser zwei Freiheitsgrade.

Die mittlere Energie (Erwartungswert der Energie) erhalten wir aus:

$$\begin{aligned}
\bar{E} = \langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} E(v,\omega)P(v,\omega)dvd\omega \\
= C\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}(Mv^2+L\omega^2)e^{-\frac{Mv^2+L\omega^2}{kT}}d\omega dv \\
= C\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left(Mv^2e^{-\frac{Mv^2}{kT}}e^{-\frac{L\omega^2}{kT}} + L\omega^2e^{-\frac{Mv^2}{kT}}e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\right)dvd\omega \\
= C\Big[\left(\int_{-\infty}^{\infty}Mv^2e^{-\frac{Mv^2}{kT}}dv\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\right) + \\
+\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{Mv^2}{kT}}dv\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty}L\omega^2e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}d\omega\right)\Big]
\end{aligned}$$

Energieverteilung auf verschiedene Freiheitsgrade

$$\bar{E} = C\Big[\left(\int_{-\infty}^{\infty} Mv^2 e^{-\frac{Mv^2}{kT}} dv\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{L\omega^2}{kT}} d\omega\right) + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Mv^2}{kT}} dv\Big)\left(\int_{-\infty}^{\infty} L\omega^2 e^{-\frac{L\omega^2}{kT}} d\omega\right)\Big]$$

Einsetzen von C aus der Normierung:

$$= \frac{\left[\left(\int_{-\infty}^{\infty} Mv^2 e^{-\frac{Mv^2}{kT}} dv\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{L\omega^2}{kT}} d\omega\right) + \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Mv^2}{kT}} dv\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty} L\omega^2 e^{-\frac{L\omega^2}{kT}} d\omega\right)\right]}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Mv^2}{kT}} dv\right)}$$

$$\bar{E} = \frac{\left(\int_{-\infty}^{\infty} Mv^2 e^{-\frac{Mv^2}{kT}} dv\right)}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Mv^2}{kT}} dv\right)} + \frac{\left(\int_{-\infty}^{\infty} L\omega^2 e^{-\frac{L\omega^2}{kT}} d\omega\right)}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\right)}$$

→ Die beiden Terme sind völlig äquivalent, die Variablennamen spielen keine Rolle, d.h. sie unterscheiden sich nur wegen der Konstanten L und M!

Energieverteilung auf verschiedene Freiheitsgrade

Um zu Bestimmen wie sich die Energie auf die beiden Freiheitsgerade verteilt nutzen wir die spezielle Form der Hamiltonfunktion.

Speziell die Tatsache, dass man beim folgendem Integral „x^2 gegen ½ tauschen“ kann:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Ax^2 e^{-Ax^2}\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} -A\frac{d}{dA}\left(e^{-Ax^2}\right)dx = -A\frac{d}{dA}\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2}\,dx}_{=\sqrt{\frac{\pi}{A}}}$$

$$= -A\frac{d}{dA}\sqrt{\frac{\pi}{A}} = -A\left(-\frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{\pi}{A^3}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{A}} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2}\,dx$$

Durch analoge Rechnung mit einer weiteren Konstante kT kann man zeigen, dass:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Ax^2 e^{-\frac{Ax^2}{kT}}\,dx = \frac{kT}{2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Ax^2}{kT}}\,dx$$

Verteilung der Energie auf Freiheitsgrade

Wenn wir nun $$\int_{-\infty}^{\infty} Ax^2 e^{-\frac{Ax^2}{kT}}\,dx = \frac{kT}{2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Ax^2}{kT}}\,dx$$

in

$$\bar{E} = \frac{\left(\int_{-\infty}^{\infty} Mv^2 e^{-\frac{Mv^2}{kT}}\,dv\right)}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Mv^2}{kT}}\,dv\right)} + \frac{\left(\int_{-\infty}^{\infty} L\omega^2 e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\,d\omega\right)}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\right)}$$

einsetzen, erhalten wir:

$$\bar{E} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = \mathbf{2}\,\frac{kT}{2}$$

Das Ergebnis ist unabhängig von M (Teilchenmasse) und L (Drehmoment)!

Das ist eine Konsequenz der speziellen Form der Hamiltonfunktion. Man kann das Ergebnis leicht verallgemeinern für f Freiheitsgrade mit Koordinaten q_i $(i=1,\ldots,f)$ und der Hamiltonfunktion $E = \sum_i A_i q_i^2$ (mit beliebigen A_i):

$$\bar{E} = f\,\frac{kT}{2}$$

Gleichverteilungssatz

Allgemein gilt der **Gleichverteilungssatz der statistischen Mechanik** (engl.: equipartition theorem):

Jeder (näherungsweise) kontinuierlich anregbare Freiheitsgrad, dessen Variable quadratisch in die Gesamtenergie (Hamilton-funktion) eingeht, trägt im thermischen Gleichgewicht $kT/2$ *zur mittleren Energie eines Teilchens bei.*

Quadratische Terme in der Energiefunktion haben auch eine besondere Bedeutung da in vielen Fällen entsprechende Energiebeiträge durch quadratische Funktionen genähert werden (lineare Approximation von Kräften → quadratisches Potential).

Für andere Formen der Hamiltonfunktion kann man aber auch analoge Aussagen treffen.

Gesamtenergie und spezifische Wärmekapazität

Die Gesamtenergie eines Systems von N Teilchen mit f Freiheitsgraden ist dann folglich:

$$\bar{E} = N f \frac{kT}{2}$$

Damit kann man die spezifische Wärmekapazität bei konstanten Volumen berechnen (→ keine Zusätzliche Arbeit für die Volumenänderung):

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = N f \frac{k}{2}$$

- Ideales Gas → Energieverteilung auf 3 Freiheitsgrade (vx,vy,vz):

$$C_v = \frac{3}{2} N k$$

- Zweiatomiges Gas → zusätzlich zwei Rotationsfreiheitsgrade:

$$C_v = \frac{5}{2} N k$$

- Gilt auch für Schwingungsfreiheitsgerade in Festkörpern, wo im im Kristall die entsprechenden Wechselwirkungspotentiale quadratisch angenähert werden.

Numerisches Experiment

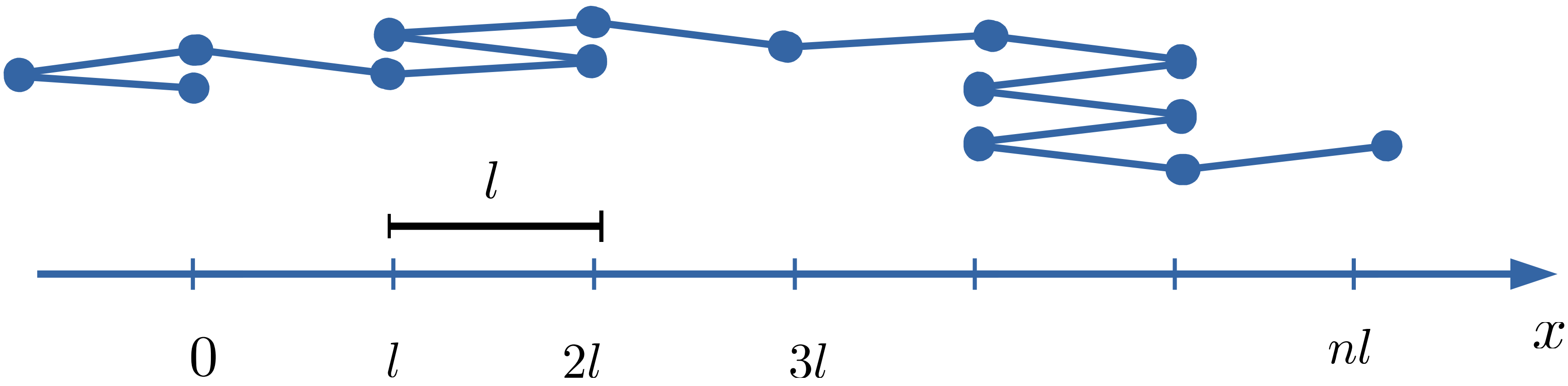
Wir führen mit Hilfe von Netlogo ein kleines Simulationsexperiment durch, bei dem wir ein ideales Gas aus dem Gleichgewicht bringen, in dem wir das Volumen plötzlich ändern (vergrößern).

Beobachtungen:

- Ausserhalb des Gleichgewichts Abweichung von der Boltzmannverteilung / Rayleighverteilung
- Nach einer Relaxationszeit kehrt das System ins Gleichgewicht zurück
- Außerhalb des Gleichgewichts ist die Gleichverteilung nicht gewährleistet.
- Die Ausdehnung des Gases könnte interpretiert werden, als verursacht durch eine externe Kraft → **„entropische Kraft“**

Minimales Model eines langen Polymers

Wir betrachten eine ideale Kette als einfaches Modell einer Polymerkette in 1-dimension mit der Gesamtlänge $L=Nl$:



Diese idealisierte Beschreibung der Polymerkette ist äquivalent zu einer diskreten 1-dimensionalen Zufallsbewegung (1d „random walk“) mit gleicher Wahrscheinlichkeit eines Schritts nach rechts oder links.

Minimales Model eines langen Polymers

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des End-zu-End-Abstandes n (in diskreten Schritten der Segmentlänge l) für ein Polymer mit N Kettengliedern ist:

$$P(n,N) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\left(\frac{1}{2}\right)^N$$

Für eine lange Kette können wir den Grenzwertsatz anwenden und erhalten für den Abstand x (in Einheiten von l) der beiden Enden:

$$P(N,x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} e^{-x^2/2N}$$ bzw. $$\sigma_N^2 = \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(N,x)dx = N$$

$$\boxed{P(N,x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_N^2}} e^{-x^2/2\sigma_N^2}}$$

Verallgemeinerung zu 3d

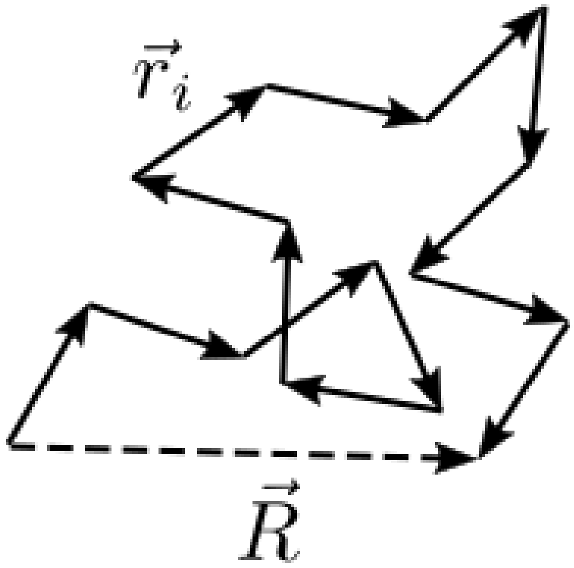
Nun können wir es verallgemeinern zu 3d und daraus die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den End-zu-End-Abstand R formulieren:

$$P(R,N) = P(x,N)P(y,N)P(z,N)dxdydz$$

Eventuell erhalten wir für die Wahrscheinlichkeitsdichte einen bestimmten Abstand R zu beobachten:

$$\boxed{P(N,R) = \left(\frac{3}{2\pi\sigma_R^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-3R^2/2\sigma_R^2}}$$

mit $\sigma_R^2 = Nl^2$

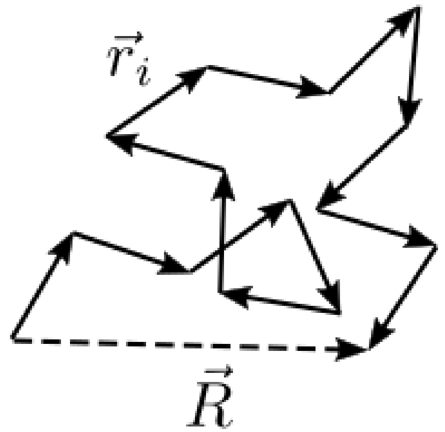


Mittlerer Abstandsbetrag der beiden Enden: $\sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{N}l$

Entropische Kraft

Wir können nun für dieses Modell die Entropie und freie Energie berechnen (Vergleich voherige Vorlesung):

$$S(N,R) = -\frac{3}{2}k\frac{R^2}{Nl^2} + S_0 \qquad F(N,R) = \frac{3}{2}kT\frac{R^2}{Nl^2} + F_0$$



Die freie Energie liefert uns eine Beziehung zwischen dem End-zu-End Abstand R und dem Erwartungswert des End-zu-End-Abstandes im Gleichgewicht Nl^2.

Wenn wir den End-zu-End Abstand ändern wollen dann müssen wir folgende (mittlere) Kraft aufwenden:

$$f = \frac{\partial F}{\partial R} = \frac{3kT}{Nl^2}R$$

→ Elastische „Feder“-Kraft (linear in R) proportional zur Temperatur, die alleine aus dem „Zwang“ der Maximierung der Entropie entsteht.

Entropische Kraft

Visualisierung der thermischen Bewegung einer Polymerkette im Wärmebad (thermisches Gleichgewicht).

https://www.youtube.com/watch?v=ZX8stfIN6ZY

Visualisierung der entropischen Elastizität – Eine lange Polymerkette im Wärmebad wird in geraden Anfangszustand versetzt (z.B. durch externe Kraft) und dann los gelassen.

https://www.youtube.com/watch?v=4I5A9CYTTdc