

6. Statistische Mechanik - Thermodynamik

6.1 Entropie - Ordnung

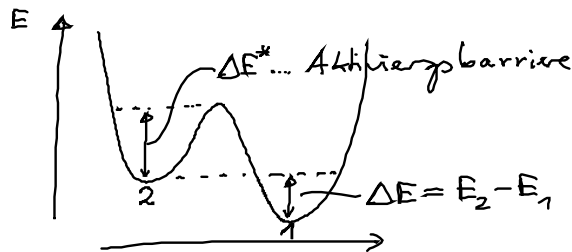
6.2 Offene Systeme: makro/mikroskopisch

6.3 Zwei-Zustands-Systeme

• zentral in der Physik

6.3.1 Mikroskopisch & Kinetik

• 2 isomere Zustände eines Moleküls:



• therm. GG: Boltzmann: $\frac{P_1}{P_2} = e^{-(E_1 - E_2)/k_B T} = e^{\Delta E/k_B T}$ & $P_1 + P_2 = 1$

$$\rightarrow P_1 = \frac{1}{1 + e^{-\Delta E/k_B T}}, P_2 = \frac{1}{1 + e^{\Delta E/k_B T}} \quad (6.15)$$

$$\Delta E/k_B T \ll 1 \rightarrow P_1 \approx P_2 \approx \frac{1}{2}; \quad \Delta E/k_B T \gg 1 \rightarrow P_1 = 1$$

• Kinetik: „Reaktionsgl.“ $2 \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} 1$

Ratenkonst. (Wahrscheinlichkeit pro Zeit):

$$\left. \begin{aligned} k_+ &= C_+ e^{-\Delta E^*/k_B T} \\ k_- &= C_- e^{-(\Delta E + \Delta E^*)/k_B T} \end{aligned} \right\} (6.16) \quad (\text{vgl. Kap. 3.3})$$

(1) therm. GG: $N_{2G} k_+ = N_{1G} k_-$ → $\frac{N_{2G}}{N_{1G}} = \frac{C_-}{C_+} e^{-\Delta E/k_B T} \stackrel{!}{=} e^{-\Delta E/k_B T}$ (Boltzmann)

$$\rightarrow \begin{cases} C_- = C_+ = C \\ \frac{k_+}{k_-} = e^{\Delta E/k_B T} \end{cases} (6.17)$$

(2) Rategl. für Populationen: $N_1(t), N_2(t)$

$$\dot{N}_{1/2}(t) = \pm k_+ N_2 \mp k_- N_1(t) \xrightarrow{N_{tot} = N_1 + N_2} \dot{N}_1 = k_+(N_{tot} - N_1) - k_- N_1 \quad (6.18)$$

$$= -(k_+ + k_-)N_1 + k_+ N_{tot}$$

Stam. GG: $\dot{N}_1 = 0 \rightarrow N_{1G} = \frac{k_+ N_{tot}}{k_+ + k_-} \quad (6.19)$

Relaxation ins GG: $N_1(t) - N_{1G} = (N_1(0) - N_{1G}) e^{-(k_+ + k_-)t}$

Zerfallskonstante: $\tau = (k_+ + k_-)^{-1}$
 $k_+ + k_- \stackrel{(6.16)}{=} C e^{-\Delta E^*/k_B T} (1 + e^{-\Delta E/k_B T})$

Biologie: ändern durch Enzyme/Katalysatoren

• Wartezeit t : Wahrscheinlichkeitsverteilung: $P_{2 \rightarrow 1}(t)$?

Wahrscheinlichkeit für Zustand 2:

$$\dot{P}_2(t) = -k_+ P_2(t) \rightarrow P_2(t) = e^{-k_+ t}, \quad P(0) = 1$$

$\Rightarrow \int_0^t P_{2 \rightarrow 1}(t) dt \dots$ Wahrscheinl. für Übergang nach Wartezeit t im Intervall dt

$$P_{2 \rightarrow 1}(t) = k_+ P_2(t) = k_+ e^{-k_+ t} \quad (6.20)$$