6. Statistische Mechanik – Thermodynamik

6.1 Entropie-Unordnung

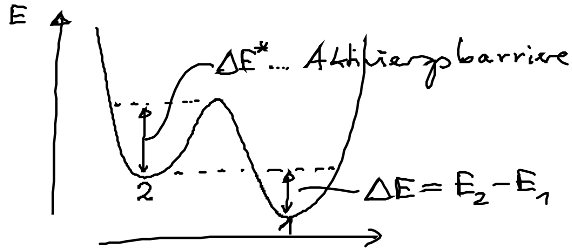
6.2 Offene Systeme: makro-/mikroskopisch

6.3 Zwei-Zustands-Systeme

• zentral in der Physik

6.3.1 Mikroskopisch & Kinetik

• 2 isomere Zustände eines Moleküls:



• Therm. GG: Boltzmann: $\frac{p_1}{p_2} = e^{-(E_1-E_2)/k_BT} = e^{\Delta E/k_BT}$ & $p_1 + p_2 = 1$

$$\longrightarrow \quad p_1 = \frac{1}{1+e^{-\Delta E/k_BT}}, \quad p_2 = \frac{1}{1+e^{\Delta E/k_BT}} \qquad (6.15)$$

$$\Delta E/k_BT \ll 1 \longrightarrow p_1 \approx p_2 \approx \frac{1}{2} \; ; \quad \frac{\Delta E}{k_BT} \gg 1 \longrightarrow p_1 = 1$$

• Kinetik: „Reaktionsgl." $2 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} 1$

Ratenkonst.: (Wahrscheinl. pro Zeit)

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

(1) therm. GG: $\underbrace{N_{2G}\, k_+ = N_{1G}\, k_-}_{\text{„detailed balance"}} \longrightarrow \frac{N_{2G}}{N_{1G}} = \frac{C_-}{C_+}\, e^{-\Delta E/k_BT} \overset{!}{=} \underbrace{e^{-\Delta E/k_BT}}_{\text{Boltzmann}}$

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} C_- &= C_+ = C \\ \frac{k_+}{k_-} &= e^{\Delta E/k_BT} \end{aligned}} \qquad (6.17)$$

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

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

therm. GG: $\dot N_1 = 0 \longrightarrow N_{1G} = \frac{k_+ N_{tot}}{k_+ + k_-}$

(6.19)

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

Zerfallskonstante: $\tau = (k_+ + k_-)^{-1}$

$$k_+ + k_- \overset{(6.16)}{=} C e^{-\Delta E^*/k_BT} \underbrace{(1 + e^{-\Delta E/k_BT})}$$

Biologie: ändere durch Enzyme/Katalysatoren

• Wartezeit t: Wahrscheinlichkeitsverteilung: $P_{2\to1}(t)$?

Wahrscheinlichkeit für Zustand 2:

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

$\Longrightarrow$ $P_{2\to1}(t)\,dt$... Wahrscheinl. für Übergang nach Wartezeit t im Intervall dt

$$\boxed{P_{2\to1}(t) = k_+ P_2(t) = k_+ e^{-k_+t}} \quad (6.20)$$