Gleichgewichtsspiel

Wir betrachten folgende Reaktion (z.B. eine Isomerisierung).

$$S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} W \qquad (1)$$

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_1[S] - k_{-1}[W] \qquad (2)$$

1) Anfangsreaktion: [W] = 0

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_1[S] \qquad \text{Reaktion 1. Ordnung} \qquad (3)$$

2) Gleichgewicht:

$$-\frac{d[S]}{dt} = 0 \rightarrow \qquad k_1[S] = k_{-1}[W] \qquad (4)$$

$$K = \frac{[W]}{[S]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad (5)$$

Mit Hilfe des Spiels soll gezeigt werden, dass die Gleichgewichtseinstellung ein statistischer Vorgang ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann mit Hilfe verschiedener Wahrscheinlichkeiten beschrieben werden:

$$-\frac{d[S]}{dt} = W(S \rightarrow W) \cdot W(S) - W(W \rightarrow S) \cdot W(W) \qquad (6)$$

$W(S \rightarrow W)$ Wahrscheinlichkeit, dass ein "aktiviertes" S-Teilchen zu W reagiert

$W(W \rightarrow S)$ Wahrscheinlichkeit, dass ein "aktiviertes" W-Teilchen zu S reagiert

W(S) Wahrscheinlichkeit für Aktivierung von S

W(W) Wahrscheinlichkeit für Aktivierung von W

Wir realisieren das Spiel durch folgende Regeln:
(Im Prinzip ist das das sog. Ehrenfest'sche Urnenmodell)

1. Wir nehmen einen Topf, der 140 schwarze Kugeln S enthält.
2. Wir ziehen blind.
3. Wenn eine schwarze Kugel gezogen wird, geben wir eine weiße Kugel zurück, d.h. die Reaktionswahrscheinlichkeit ist $W(S \rightarrow W) = 1$ (7)

4. Wenn eine weiße Kugel gezogen wird, werfen wir eine Münze. Wenn das Wappen oben ist, dann wird die schwarze Kugel in den Topf zurückgeben, wenn die Zahl oben ist, wird die weiße Kugel zurückgegeben, d.h. die Reaktionswahrscheinlichkeit ist

$$W(W \to S) = \frac{1}{2} \tag{8}$$

5. Wir tragen die Zahl der schwarzen und der weißen Kugeln im Topf als Funktion der Zahl der Ziehungen auf. Eine Ziehung entspricht einer Zeiteinheit.

Wir müssen jetzt noch die Wahrscheinlichkeit für die Aktivierung berechnen. Wir nehmen an, dass die herausgezogene Kugel ein aktiviertes Teilchen darstellt. Die Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Kugel (z.B. Nr. 34) aus insgesamt N_{ges} Kugeln zu ziehen ist:

$$W(\text{Nr.}34) = \frac{1}{N_{ges}} \tag{9}$$

Sind insgesamt N_s schwarze Kugeln vorhanden (z.B. die Kugeln Nr. 1, 10, 34, usw.), so ist die Wahrscheinlichkeit, eine schwarze Kugel zu ziehen:

$$\begin{aligned} W(S) &= W(\text{Nr.}1) + W(\text{Nr.}10) + W(\text{Nr.}34) + \ldots \\ &= \frac{1}{N_{ges}} + \frac{1}{N_{ges}} + \frac{1}{N_{ges}} + \ldots\ldots = \frac{N_S}{N_{ges}} \end{aligned} \tag{10}$$

Entsprechend gilt für Wahrscheinlichkeit eine weiße Kugel zu ziehen (bei N_W weißen Kugeln im Topf)

$$W(W) = \frac{N_W}{N_{ges}} \tag{11}$$

Wir setzen Gl. 7, 8, 10 und 11 in Gl.6 ein und erhalten:

$$-\frac{d[S]}{dt} = 1 \cdot \frac{N_S}{N_{ges}} - \frac{1}{2}\frac{N_W}{N_{ges}} \tag{12}$$

Im Gleichgewicht erhalten wir aus Gl. 12 mit $-\frac{d[S]}{dt} = 0$

$$\frac{N_S}{N_{ges}} = \frac{1}{2}\frac{N_W}{N_{ges}} \to \frac{N_W}{N_S} = 2 \tag{13}$$

d.h. die Gleichgewichtskonstante ist K = 2.

Aus der Massenerhaltung ergibt sich:

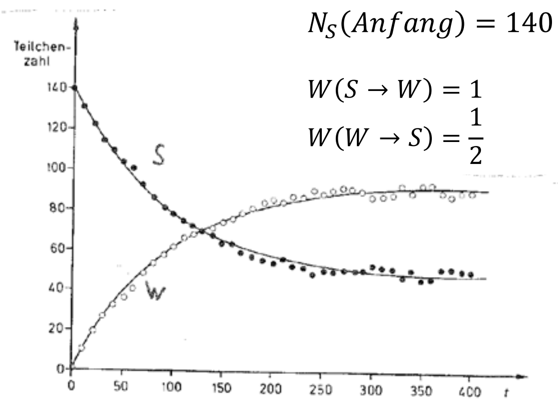
$$N_S(\text{Anfang}) = N_S + N_W = 140 \tag{14}$$

Aus Gl. 13 und 14 ergibt sich:

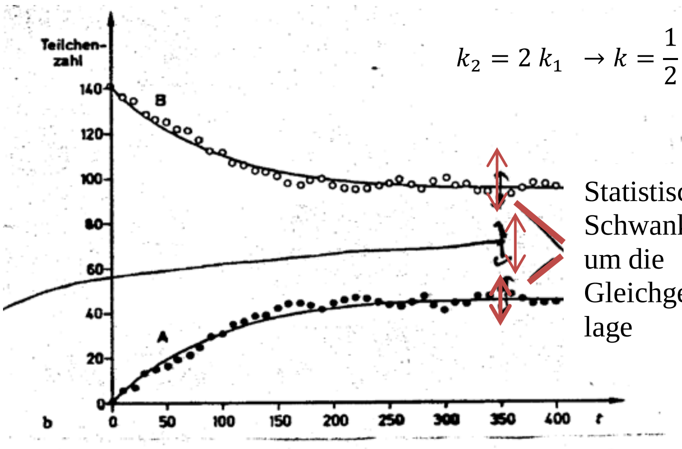
$$\frac{N_W}{N_S(\text{Anfang}) - N_W} = 2 \rightarrow N_W = \frac{2}{3} N_S(\text{Anfang}) \qquad (15)$$

Mit der Anfangszahl $\left(N_S(\text{Anfang}) = 140\right)$ und der Gleichgewichtskonstante K = 2 erhalten wir die Zahlen von S und W im Gleichgewicht:

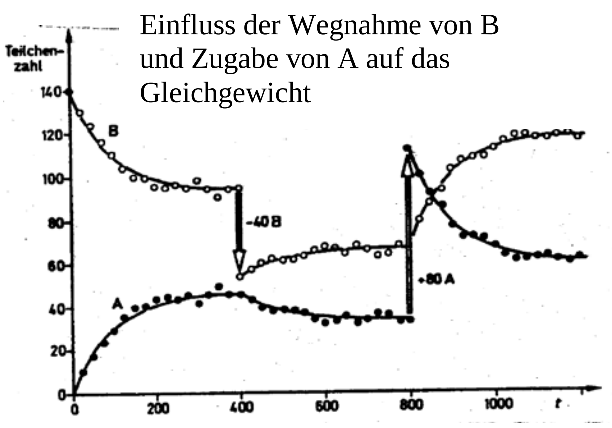
$N_W \approx 93$
$N_S \approx 47$



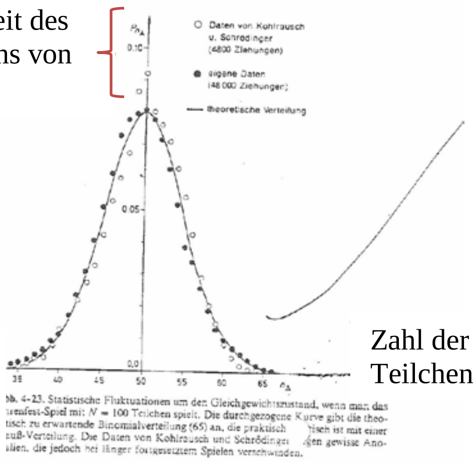
Zahl der Ziehungen



Statistische Schwankungen um die Gleichgewichts-lage



Häufigkeit des Auftretens von n_A



Gleichgewicht liegt bei → $n_A = 50$

Zahl der Teilchen A

Gleichgewichtsspiel:

Regeln

1. Topf enthält 120 schwarze Kugeln (S)
2. Wir ziehen blind
3. Wenn S (schwarz) gezogen wird, geben wir eine W (weiße) zurück
4. Wenn weiß gezogen wird, Münze werfen: Wappen → schwarz zurück

   Zahl → weiß zurück
5. Zahl S und Zahl W in Tabelle eintragen

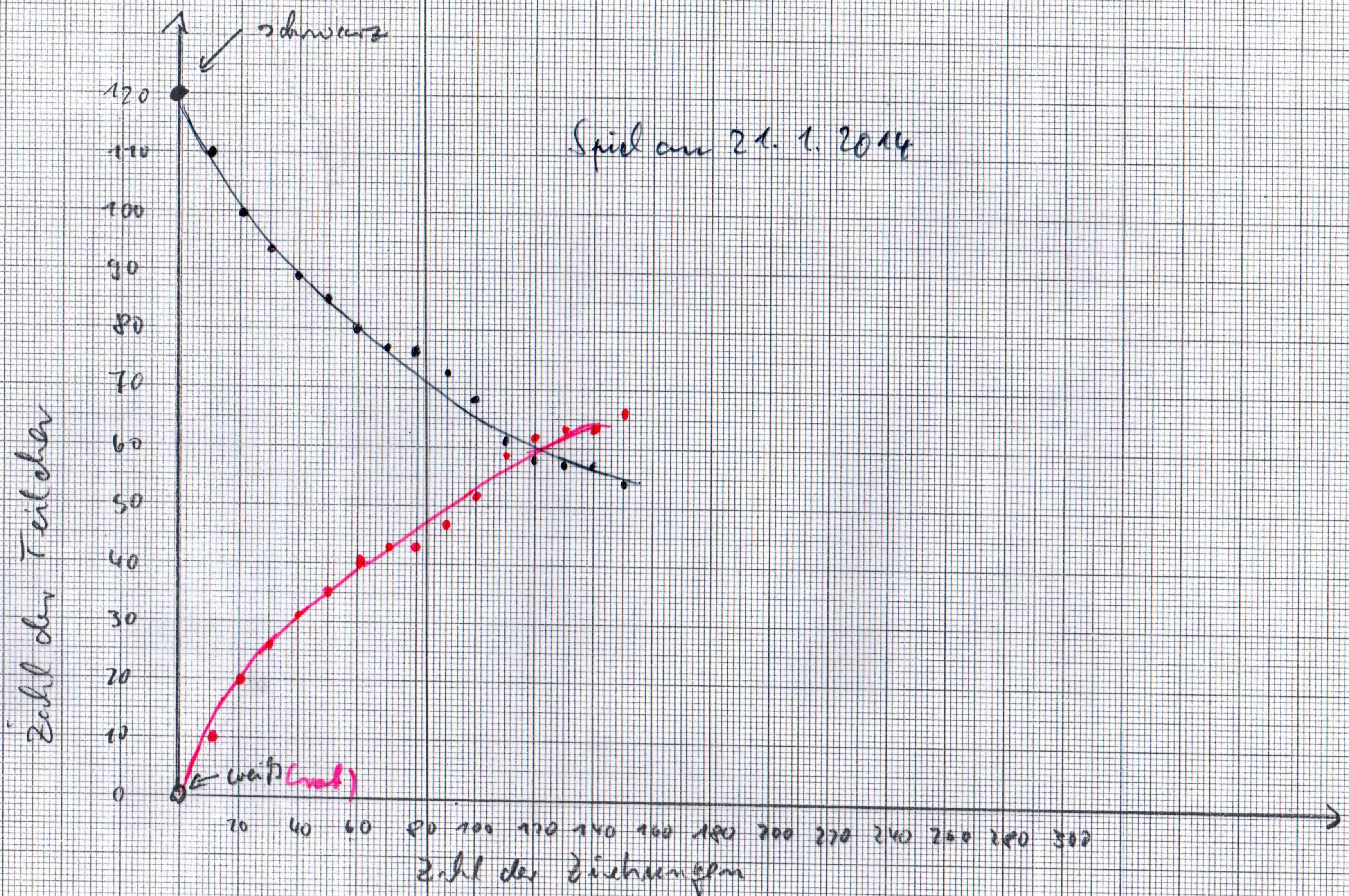
Auftragen gegen Zahl der Ziehungen.

Spiel am 21.1.2014

(1)

Ziehung Nr	Zahl der S-Kugeln	Zahl der W-Kugeln	
0	120	0	Anfang
1	119	1	
2	118	2	
3	117	3	
4	116	4	
5	115	5	
6	114	6	
7	113	7	
8	112	8	
9	111	9	
10	110	10	
11	109	11	
12	108	12	
13	107	13	
14	106	14	
15	105	15	
16	104	16	
17	103	17	
18	102	18	
19	101	19	
20	100	20	
21	101	19	
22	100	20	
23	99	21	
24	98	22	
25	97	23	
26	96	24	
27	95	25	
28	96	24	
29	95	25	
30	94	26	
31	93	27	
32	94	26	
33	93	27	
34	94	26	
35	93	27	
36	92	28	
37	92	28	
38	91	29	
39	90	30	
40	89	31	
41	88	32	
42	87	33	
43	86	34	
44	87	33	
45	86	34	
46	87	33	
47	86	34	
48	85	35	
49	86	34	
50	85	35	

Ziehung	Zahl der S-Kugeln ?	Zahl der W-Kugeln	Ziehung	Zahl der S-Kugeln	Zahl der W-Kugeln ?
51	84	36	101	67	53
52	83	37	102	66	54
53	83	37	103	65	55
54	83	37	104	64	56
55	82	38	105	63	57
56	81	39	106	62	58
57	80	40	107	62	58
58	81	39	108	61	59
59	80	40	109	61	59
60	80	40	110	61	59
61	81	39	111	62	58
62	80	40	112	63	57
63	81	39	113	64	56
64	80	40	114	63	57
65	79	41	115	62	58
66	78	42	116	61	59
67	79	41	117	61	59
68	79	41	118	60	60
69	78	42	119	59	61
70	77	43	120	58	62
71	78	42	121	58	62
72	79	41	122	58	62
73	78	42	123	59	61
74	77	43	124	59	61
75	76	44	125	60	60
76	77	43	126	59	61
77	76	42	127	58	62
78	77	43	128	59	61
79	78	42	129	58	62
80	77	43	130	57	63
81	77	43	131	56	64
82	76	44	132	56	64
83	75	45	133	56	64
84	75	45	134	56	64
85	74	46	135	57	63
86	73	47	136	58	62
87	72	48	137	57	63
88	72	48	138	57	63
89	72	48	139	57	63
90	73	47	140		
91	72	48	141	56	64
92	73	47	142	56	64
93	72	48	143	56	64
94	71	49	144	57	63
95	70	50	145	56	64
96	69	51	146	57	63
97	70	50	147	57	63
98	69	51	148	56	64
99	69	51	149	55	65
100	68	52	150	54	66



Regeln:
(1) Jede Ziehung eine Zeiteinheit
(2) Ziehung S-Kugel → W-Kugel zurück
(3) Ziehung W-Kugel → Münze werfen → Wappen S-Kugel zurück
→ Zahl W-Kugel zurück