

Vorlesung Chemische Mastergleichungen

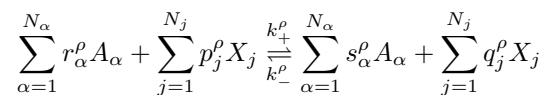
- chemische Ratengleichungen sind deterministische Evolutionsgleichungen für die Konzentrationen chemischer Spezies
- Fluktuationen der Teilchenzahlen werden vernachlässigt
- bei geringen Teilchenzahlen werden Fluktuationen wichtig
- in biologischen Systemen treten manche wichtige Enzyme nur in sehr geringen Konzentrationen auf
- biologische Systeme agieren fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht: ständig werden Rohstoffe in Form von Nahrung zugeführt, verarbeitet und Abfallprodukte abgeführt \Rightarrow ständiger Teilchenstrom durch das System
- Chemische Mastergleichungen sind geeigneter Formalismus, um zumindest die biochemischen Aspekte z. B. einer Zelle zu erfassen

1 Chemisches Reaktionsnetzwerk und Ratengleichungen

1.1 Reaktionsnetzwerk

- $\rho = 1, 2, \dots, N_\rho$ mögliche reversible Reaktionen mit¹
 - X_j , ($j = 1, \dots, N_j$) Zwischenprodukten (Systemspezies) mit Teilchenzahlen $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_{N_j})$
 - A_α , ($\alpha = 1, \dots, N_\alpha$) stetig zugeführten Reaktanten (Bad- oder Reservoirspezies) mit Konzentrationen $\mathbf{c} = (c_1, \dots, c_{N_\alpha})$ welche
 - mittels eines Chemiostaten nach einem zeitabhängigen Protokoll $c_\alpha(\tau)$ kontrolliert werden

Reaktionsnetzwerk



- mit solchen Geburts- und Todesprozessen lassen sich auch andere Netzwerke (z. B. interagierende Populationen) modellieren
- während der Reaktion ρ ändert sich die Zahl der Moleküle der

¹T. Schmiedl, U. Seifert, J. Chem. Phys. **126**, 044101 (2007)

- Systemteilchen X_j um $v_j^\rho = q_j^\rho - p_j^\rho$
- Reservoirteilchen A_α um $u_\alpha^\rho = s_\alpha^\rho - r_\alpha^\rho$
- Reaktionsnetzwerk läßt sich schreiben als Bilanz für Teilchenzahlen (Massenerhaltungssatz: Teilchen können ineinander umgewandelt werden, aber Gesamtmasse bleibt konstant)

$$0 = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} u_\alpha^\rho A_\alpha + \sum_{j=1}^{N_j} v_j^\rho X_j$$

- k_\pm^ρ : Reaktionsratenkoeffizienten oder Reaktionsgeschwindigkeiten, hängen insbesondere von der Temperatur ab, unabhängig von Konzentration
- X_j und A_α haben keine inneren Freiheitsgrade
- beide liegen verdünnt in einem Lösungsmittel (gehört weder zu Bad- noch zu Systemteilchen) vor, mit welchem sie nicht chemisch wechselwirken
- beide wechselwirken nur durch chemische Wechselwirkungen (führen z. B. keine Stöße mit Austausch kinetischer Energie durch)
- Reaktionen laufen in einem isothermen, isobaren, stetig gerührten (homogenen) Reaktionsreaktor mit Volumen Ω ab
- deterministische Ratengleichung und chemische Mastergleichung werden für Systemspezies X formuliert, Konzentrationen der Badspezies werden parametrisch berücksichtigt

1.2 Beispiel: Das Schlögl-Modell als ein Reaktionsnetzwerk

- 2 Reaktionen $\rho = 1, 2$:



- 2 Reservoirspezies A_1, A_2
- eine Systemspezies X mit Teilchenzahl $n(\tau)$
- deterministische Ratengleichung ² für Konzentration $c(\tau) = \frac{n(\tau)}{\Omega}$ von X

$$\frac{d}{d\tau} c(\tau) = k_+^1 c_1 c(\tau)^2 - k_-^1 c(\tau)^3 - k_+^2 c(\tau) + k_-^2 c_2$$

²L. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*

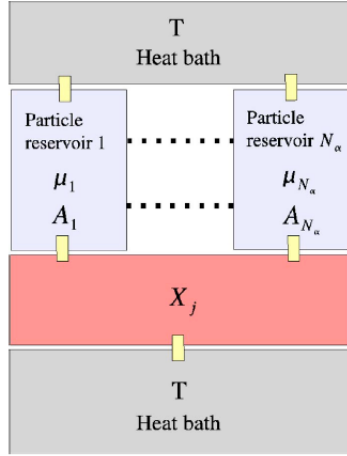


Figure 1: Schematischer Aufbau des Reaktionsreaktors

1.3 Deterministische Ratengleichung

- Wahrscheinlichkeit, alle für Reaktionsschritt ρ in Richtung $\xrightarrow{k_+^\rho}$ notwendigen Moleküle in einem Raumvolumen anzutreffen (Moleküle sind homogen im Raum verteilt):

$$\prod_{\alpha=1}^{N_\alpha} (c_\alpha)^{r_\alpha^\rho} \prod_{j=1}^{N_j} \left(\frac{n_j}{\Omega} \right)^{p_j^\rho}$$

- Reaktionsrate für i -te Systemspezies für Reaktion ρ ($\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_{N_j})$)

Reaktionsrate für deterministische Ratengleichungen

$$W_i^{(\rho,+)}(\mathbf{n}) = k_+^\rho (q_i^\rho - p_i^\rho) \prod_{\alpha=1}^{N_\alpha} (c_\alpha)^{r_\alpha^\rho} \prod_{j=1}^{N_j} \left(\frac{n_j}{\Omega} \right)^{p_j^\rho},$$

$$W_i^{(\rho,-)}(\mathbf{n}) = k_-^\rho (p_i^\rho - q_i^\rho) \prod_{\alpha=1}^{N_\alpha} (c_\alpha)^{s_\alpha^\rho} \prod_{j=1}^{N_j} \left(\frac{n_j}{\Omega} \right)^{q_j^\rho}, \quad i = 1, \dots, N_j$$

- Zeitenwicklung der Teilchenzahl der Systemspezies n_i ist gegeben durch die Summe über alle möglichen Reaktionen:

deterministische Ratengleichung für Teilchenzahlen der Systemspezies $\mathbf{n}(\tau)$

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{n_i(\tau)}{\Omega} \right) = \sum_{\rho=1}^{N_\rho} \sum_{r=\pm 1} W_i^{(\rho,r)}(\mathbf{n}(\tau)), \quad i = 1, \dots, N_j$$

- r bezeichnet die Richtung der Reaktion
- $n_j \in \mathbb{R}, n_j \geq 0$: "kontinuierliche" Teilchenzahlen
- für kleine Teilchenzahlen ist Wahrscheinlichkeit $\prod_{j=1}^{N_j} \left(\frac{n_j}{\Omega}\right)^{p_j^\rho}$, Teilchen in einem Raumvolumen anzutreffen nicht mehr korrekt und muss ersetzt werden mit³

$$\prod_{j=1}^{N_j} \left(\frac{n_j}{\Omega}\right)^{p_j^\rho} \rightarrow \prod_{j=1}^{N_j} \frac{n_j!}{(n_j - p_j^\rho)!} \left(\frac{1}{\Omega}\right)^{p_j^\rho}$$

- Reaktionsraten für kleine Konzentrationen der Systemspezies:

Reaktionsraten für chemische Mastergleichung ($\omega_{\alpha,j}$: Normierungsvolumen)

$$w_+^\rho(\mathbf{n}; \mathbf{c}) = \Omega k_+^\rho \prod_{\alpha=1}^{N_\alpha} (c_\alpha \omega_\alpha)^{r_\alpha} \prod_{j=1}^{N_j} \frac{n_j!}{(n_j - p_j^\rho)!} \left(\frac{\omega_j}{\Omega}\right)^{p_j^\rho}$$

$$w_-^\rho(\mathbf{n}; \mathbf{c}) = \Omega k_-^\rho \prod_{\alpha=1}^{N_\alpha} (c_\alpha \omega_\alpha)^{s_\alpha} \prod_{j=1}^{N_j} \frac{n_j!}{(n_j - q_j^\rho)!} \left(\frac{\omega_j}{\Omega}\right)^{q_j^\rho}$$

- $w_r^\rho(\mathbf{n}; \mathbf{c})$ ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom Zustand \mathbf{n} zum Zustand $\mathbf{n} + r\mathbf{v}^\rho$ mit $\mathbf{v}^\rho = (v_1^\rho, \dots, v_{N_j}^\rho)$, wobei $v_j^\rho = q_j^\rho - p_j^\rho$ die Änderung der Teilchenzahl der Systemspezies X_j bei der Reaktion ρ ist
- Übergangswahrscheinlichkeit hängt parametrisch von den Konzentrationen der Reservoirspezies \mathbf{c} ab, deren Teilchenzahlen werden als genügend groß angenommen
- Normierungsvolumen $\omega_{\alpha,j}$ wird später durch Vergleich der Gleichgewichtsverteilung mit dem großkanonischen Ensemble bestimmt

2 Chemische Mastergleichung

- chemische Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeit $p(\mathbf{n}, \tau)$, $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_{N_j})$ Moleküle der Systemspezies $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_{N_j})$ im Reaktionsreaktor zu finden

Chemische Mastergleichung

$$\partial_\tau p(\mathbf{n}, \tau) = \sum_{\rho=1}^{N_\rho} \sum_{r=\pm 1} (w_r^\rho(\mathbf{n} - r\mathbf{v}^\rho; \mathbf{c}) p(\mathbf{n} - r\mathbf{v}^\rho, \tau) - w_r^\rho(\mathbf{n}; \mathbf{c}) p(\mathbf{n}, \tau))$$

³N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*

- $n_j \in \mathbb{N}$, $n_j \geq 0$: Teilchenzahlen sind diskret
- manche Teilchenzahlen können durch Reaktionen nicht erreicht werden,
Beispiel: $A_1 + 2X \xrightleftharpoons[k_-^1]{k_+^1} A_2$, es werden bei jedem Reaktionsschritt 2 Teilchen der Sorte X produziert oder vernichtet, je nach Anfangsbedingung sind dann für X nur gerade oder ungerade Teilchenzahlen möglich

Mastergleichung allgemein

$$\partial_\tau p_n(\tau) = \sum_{n'} (w_{nn'} p_{n'}(\tau) - w_{n'n} p_n(\tau))$$

- jede stationäre Lösung p_n der Mastergleichung erfüllt $\sum_{n'} (w_{nn'} p_{n'} - w_{n'n} p_n) = 0$

detailliertes Gleichgewicht für allgemeine Mastergleichung

$$w_{nn'} p_{n'} = w_{n'n} p_n$$

- in der chemischen Mastergleichung sind die Übergangsraten $w_{n'n}$ gegeben durch die Beiträge der Übergangsraten für verschiedene Reaktionen in Hin- und Rückrichtung, $w_{nn'} = \sum_{\rho=1}^{N_\rho} \sum_{r=\pm 1} w_{n'n}^{(\rho,r)}$
- eine notwendige Bedingung für einen stationären Gleichgewichtszustand $p(\mathbf{n}, \tau) = p^{\text{eq}}(\mathbf{n}; \mathbf{c})$ der chemischen Mastergleichung ist

detailliertes Gleichgewicht für chemische Reaktionen

$$p^{\text{eq}}(\mathbf{n}; \mathbf{c}) w_+^\rho(\mathbf{n}; \mathbf{c}) = p^{\text{eq}}(\mathbf{n} + \mathbf{v}^\rho; \mathbf{c}) w_-^\rho(\mathbf{n} + \mathbf{v}^\rho; \mathbf{c})$$

- chemisches Gleichgewicht bedeutet nicht, daß keine chemischen Reaktionen mehr stattfinden!
- im chemischen Gleichgewicht läuft jede Hinreaktion $(\rho, +)$ mit derselben Geschwindigkeit ab wie ihre Rückreaktion $(\rho, -)$: detailliertes Gleichgewicht gilt für jede einzelne Reaktion ρ
- stationäre Gleichgewichtsverteilung der chemischen Mastergleichung ist die multivariate Poissonverteilung mit unbekanntem Erwartungswert $\bar{\mathbf{n}}$ für die Teilchenzahl

$$\bar{\mathbf{n}} = \langle \mathbf{n} \rangle = (\bar{n}_1, \dots, \bar{n}_{N_j})$$

multivariate Poissonverteilung

$$p^{\text{eq}}(\mathbf{n}; \mathbf{c}) = \prod_{j=1}^{N_j} \frac{1}{n_j!} (\bar{n}_j)^{n_j} e^{-\bar{n}_j} \quad (1)$$

- aus detailliertem Gleichgewicht für die Gleichgewichtsverteilung $p^{\text{eq}}(\mathbf{n}; \mathbf{c})$ folgt das (mit Konzentration $c_j = \frac{\bar{n}_j}{\Omega}$ der Systemspezies j)

Massenwirkungsgesetz für die Reaktion ρ

$$\frac{k_+^\rho}{k_-^\rho} = \frac{\prod_{\alpha=1}^{N_\alpha} (c_\alpha \omega_\alpha)^{s_\alpha^\rho} \prod_{j=1}^{N_j} (c_j \omega_j)^{q_j^\rho}}{\prod_{\alpha=1}^{N_\alpha} (c_\alpha \omega_\alpha)^{r_\alpha^\rho} \prod_{j=1}^{N_j} (c_j \omega_j)^{p_j^\rho}}$$

- linke Seite ist unabhängig von den Konzentrationen!
- läßt sich schreiben als N_ρ gekoppelte lineare Gleichungen für die unbekannteren mittleren Teilchenzahlen \bar{n}_j

$$\sum_{j=1}^{N_j} v_j^\rho \epsilon_j = \log \left(\frac{k_-^\rho}{k_+^\rho} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} u_\alpha^\rho \log (c_\alpha \omega_\alpha)$$

$$\epsilon_j = -\log \left(\bar{n}_j \frac{\omega_j}{\Omega} \right)$$

- anhand dieses linearen Gleichungssystem läßt sich entscheiden, ob der Gleichgewichtszustand $p^{\text{eq}}(\mathbf{n}; \mathbf{c})$ bei gegebener Konzentration c_α der Badspezies existieren kann:
 1. eindeutige Lösung: dazu muss $N_\rho = N_j$ sein und die Lösung ist gegeben durch Gl. (1)
 2. mehr als eine Lösung: dazu ist gewöhnlich $N_\rho < N_j$ und es können zusätzliche Bedingungen auftreten wie z. B. Teilchenzahlerhaltung für eine Teilmenge der Systemspezies, der Zustandsraum zerfällt in unendlich viele Teilräume und die Lösung ist gegeben durch Gl. (1) eingeschränkt auf einen dieser Unterräume
 3. keine Lösung: dazu ist gewöhnlich $N_\rho > N_j$ und ein echter stationärer Nichtgleichgewichtszustand (*nonequilibrium stationary state*, *NESS*), welcher das detaillierte Gleichgewicht verletzt, ist möglich, Lösung ist nicht gegeben durch (1)
 - auch im letzten Fall lassen sich Werte c_α^{eq} für die Konzentrationen der Badspezies finden, für die ein Gleichgewichtszustand gegeben durch Gl. (1) existiert (System von allen Bädern abkoppeln führt nach 2. Hauptsatz der Thermodynamik zu Relaxation in einen Gleichgewichtszustand)

3 Verdünnte Lösungen im thermodynamischen Gleichgewicht

- gesucht ist der Zusammenhang zwischen der stationären Lösung der Mastergleichung und der großkanonischen Verteilung über der Teilchenzahl \Rightarrow

Anschluss der chemischen Mastergleichung an die Thermodynamik

- großkanonische Gleichgewichtsverteilung ρ_G über alle Freiheitsgrade (Orte und Impulse aller Teilchen und Teilchenanzahl) für eine Teilchensorte

$$\rho_G = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{Z_G}$$

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \text{Sp} (e^{-\beta H}) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(N),$$

- Sp: Summation (Spur) über alle inneren Freiheitsgrade (Orte und Impulse der Teilchen)
- Z_G : großkanonische Zustandssumme
- $Z(N)$: kanonische Zustandssumme für N Teilchen
- reduzierte Wahrscheinlichkeitsverteilung für Teilchenzahl N , hängt nicht mehr von inneren Freiheitsgraden ab

$$p_G^{\text{eq}}(N) = \text{Sp}(\rho_G) = \frac{e^{\beta\mu N} \text{Sp}(e^{-\beta H})}{Z_G} = \frac{e^{\beta\mu N} Z(N)}{Z_G} = \frac{e^{\beta\mu N} Z(N)}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(N)}$$

- für ideales (nichtwechselwirkendes) Gas $Z(N) = \frac{1}{N!} Z(1)^N$ und

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (e^{\beta\mu} Z(1))^N = \exp(e^{\beta\mu} Z(1))$$

•

$$p_G^{\text{eq}}(N) = \frac{(Z(1) e^{\beta\mu})^N}{N!} \exp(-e^{\beta\mu} Z(1)) = \frac{\kappa^N}{N!} e^{-\kappa}$$

$$\kappa = Z(1) e^{\beta\mu}$$

- Zustandssumme ideales Gas für ein Teilchen (mit λ : thermische Wellenlänge)

$$Z(1) = \frac{1}{h^3} \int_{\Omega} d^3r \int_{-\infty}^{\infty} d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{\Omega}{h^3} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}^3 = \frac{\Omega}{\lambda^3}$$

- betrachte jetzt Lösung mit N' Teilchen gelöst im Lösungsmittel mit N Teilchen (mit Strich: gelöste Teilchen, ohne Strich: Teilchen des Lösungsmittels)

- wenn Konzentration des gelösten Mittels $c = \frac{N'}{N} \ll 1$, dann verhalten sich die gelösten Moleküle wie ein ideales Gas, die an jeder Stelle das gleiche konstante effektive Potential U^{eff} der sie umgebenden Lösungsmittelatome spüren \Rightarrow wird "ideale Mischung" genannt
- Herleitung⁴
 - Hamiltonian des Gesamtsystems

$$H = H_{N'} + H_N + W_{N'N} = E_{N'}^{\text{kin}} + V_{N'} + E_N^{\text{kin}} + V_N + W_{N'N}$$

- V_N : Wechselwirkung zwischen Teilchen der Sorte N
- $W_{N'N}$: Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelösten Mittel
- betrachte kanonische Zustandssumme $Z(N', N)$ des Gesamtsystems (gelöstes und lösende Teilchen), λ' : thermische Wellenlänge

$$\begin{aligned} Z(N', N) &= \text{Sp}_N \left(e^{-\beta H_N} \frac{1}{N'! h^{3N'}} \int d\Gamma_{N'} e^{-\beta(H_{N'} + W_{N'N})} \right) \\ &= \text{Sp}_N \left(e^{-\beta H_N} \frac{1}{N'! \lambda'^{3N'}} \int d^3x_1 \dots d^3x_{N'} e^{-\beta(V_{N'} + W_{N'N})} \right) \\ &= \text{Sp}_N (e^{-\beta H_N}) \underbrace{\frac{1}{N'! \lambda'^{3N'}} \int d^3x_1 \dots d^3x_{N'} \frac{\text{Sp}_N (e^{-\beta H_N} e^{-\beta(V_{N'} + W_{N'N})})}{\text{Sp}_N (e^{-\beta H_N})}}_{Z_{\text{Konf}}} \end{aligned}$$

- Z_{Konf} kann geschrieben werden als Erwartungswert mit kanonischer Verteilung $\rho_{\text{kan}} = \frac{e^{-\beta H_N}}{\text{Sp}_N (e^{-\beta H_N})}$ des Lösungsmittels
- $V_{N'}$ wird vernachlässigt (kurzreichweitige Wechselwirkung), Kumulantentwicklung für $\langle e^{-\beta W_{N'N}} \rangle$ mit Entwicklungsparameter ist β

$$\begin{aligned} Z_{\text{konf}} &= \int d^3x_1 \dots d^3x_{N'} \langle e^{-\beta W_{N'N}} \rangle \\ \langle e^{-\beta W_{N'N}} \rangle &= e^{-\beta \langle W_{N'N} \rangle + \frac{1}{2} \beta^2 \langle (W_{N'N} - \langle W_{N'N} \rangle)^2 \rangle \pm \dots}, \end{aligned}$$

- Wechselwirkungsterme sind typischerweise von der Form

$$\begin{aligned} W_{N'N} &= \sum_{n'=0}^{N'} \sum_{n=0}^N W_{n'n} = \sum_{n'=0}^{N'} W_{n'N} \\ \langle W_{N'N} \rangle &= \sum_{n'=0}^{N'} \langle W_{n'N} \rangle \end{aligned}$$

⁴F. Schwabl, *Statistical Mechanics*, S. 262

- seltener Überlapp der Wechselwirkungsquerschnitte der gelösten Moleküle
- Sattelpunktsapproximation ist umso besser gerechtfertigt je geringer die Konzentrationen des gelösten Mittels vorliegt → befinden sich selten am selben Ort

$$\begin{aligned}
\langle (W_{N'N} - \langle W_{N'N} \rangle)^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_{n'=0}^{N'} (W_{n'N} - \langle W_{n'N} \rangle) \right)^2 \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_{n'=0}^{N'} \sum_{\tilde{n}'=0}^{N'} (W_{n'N} - \langle W_{n'N} \rangle) (W_{\tilde{n}'N} - \langle W_{\tilde{n}'N} \rangle) \right\rangle \\
&= \sum_{n'=0}^{N'} \sum_{\tilde{n}'=0}^{N'} \underbrace{\langle (W_{n'N} - \langle W_{n'N} \rangle) (W_{\tilde{n}'N} - \langle W_{\tilde{n}'N} \rangle) \rangle}_{\langle (W_{n'N} - \langle W_{n'N} \rangle)^2 \rangle \delta_{\tilde{n}', n'} = \text{größter Term}}
\end{aligned}$$

•

$$\langle e^{-\beta W_{N'N}} \rangle = e^{\sum_{n'=0}^{N'} (-\beta \langle W_{n'N} \rangle + \frac{1}{2} \beta^2 \langle (W_{n'N} - \langle W_{n'N} \rangle)^2 \rangle \pm \dots)}$$

- wegen Translationsinvarianz der Wechselwirkungspotentiale $W_{n'n} \sim f(|\mathbf{x}' - \mathbf{x}|)$ ist $\langle W_{n'n} \rangle \sim \int_{-\infty}^{\infty} d^3x f(|\mathbf{x}' - \mathbf{x}|)$ unabhängig von \mathbf{x} und für alle n' gleich (Ω : Volumen)

$$Z_{\text{conf}} = \Omega^{N'} e^{N'(-\beta \langle W_{n'N} \rangle + \frac{1}{2} \beta^2 \langle (W_{n'N} - \langle W_{n'N} \rangle)^2 \rangle \pm \dots)} = \Omega^{N'} e^{-\beta N' U^{\text{eff}}(T, \Omega/N)}$$

- es folgt für die kanonische Zustandssumme und damit für die großkanonische Zustandssumme

$$Z(N', N) = \text{Sp}_N (e^{-\beta H_N}) \frac{1}{N'!} \left(\frac{\Omega}{\lambda^3} \right)^{N'} e^{-N' \beta U^{\text{eff}}(T, \Omega/N)}$$

$$Z_G(N) = \sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta \mu N'} Z(N', N) = \text{Sp}_N (e^{-\beta H_N}) \exp \left(\frac{\Omega}{\lambda^3} e^{-\beta U^{\text{eff}}(T, \Omega/N)} \right)$$

- gesucht: Gleichgewichtsverteilung für $p_G^{\text{eq}}(N'; N)$ für die Teilchenzahl N' des gelösten Stoffes, Teilchenzahl $N = \text{const.}$ des Lösungsmittels geht nur parametrisch ein (mit Ω : Systemvolumen, U^{eff} : effektive Wechselwirkung von Teilchen des gelösten Stoffes mit Lösungsmittel, λ' : thermische Wellenlänge des gelösten Stoffes)

$$\begin{aligned}
p_G^{\text{eq}}(N'; N) &= \frac{e^{\beta \mu N'} Z(N', N)}{Z_G(N)} = \frac{e^{\beta \mu' N'} Z(N', N)}{\sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta \mu N'} Z(N', N)} \\
&= \frac{1}{N'!} \left(\frac{\Omega}{\lambda'^3} \right)^{N'} e^{-\beta (U^{\text{eff}} - \mu') N'} \exp \left(-\frac{\Omega}{\lambda'^3} e^{-\beta U^{\text{eff}}} \right)
\end{aligned}$$

- reduzierte großkanonische Verteilung für die Teilchenzahlen $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_{N_j})$ der Systemspezies, die verdünnt in einem Lösungsmittel vorliegen, setzt sich multiplikativ zusammen, denn die Systemspezies wechselwirken untereinander nur chemisch:

reduzierte großkanonische Verteilung für die Teilchenzahlen $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_{N_j})$ einer verdünnten Lösung

$$p_G^{\text{eq}}(\mathbf{n}) = \prod_{j=1}^{N_j} \exp\left(-\frac{\Omega e^{-\beta(U_j^{\text{eff}} - \mu_j)}}{\lambda_j^3}\right) \frac{1}{n_j!} \left(\frac{\Omega}{\lambda_j^3}\right)^{n_j} e^{-\beta(U_j^{\text{eff}} - \mu_j)n_j}$$

- Zusammenhang von chemischer Mastergleichung mit der Thermodynamik erfolgt über Gleichsetzen der Gleichgewichtsverteilungen und Identifikation der mittleren Teilchenzahl \bar{n}

$$p_G^{\text{eq}}(\mathbf{n}) \stackrel{!}{=} p^{\text{eq}}(\mathbf{n})$$

$$\prod_{j=1}^{N_j} \exp\left(-\frac{\Omega e^{-\beta(U_j^{\text{eff}} - \mu_j)}}{\lambda_j^3}\right) \frac{1}{n_j!} \left(\frac{\Omega}{\lambda_j^3} e^{-\beta(U_j^{\text{eff}} - \mu_j)}\right)^{n_j} \stackrel{!}{=} \prod_{j=1}^{N_j} \frac{1}{n_j!} (\bar{n}_j)^{n_j} e^{-\bar{n}_j}$$

also muss gelten

$$\bar{n}_j = \frac{\Omega}{\lambda_j^3} e^{-\beta(U_j^{\text{eff}} - \mu_j)}$$

- Zusammenhang zwischen chemischen Potential μ_j und Konzentration $\bar{c}_j = \frac{\bar{n}_j}{\Omega}$ einer verdünnten Lösung

$$\mu_j = U_j^{\text{eff}} + \frac{1}{\beta} \log(\bar{c}_j \lambda_j^3)$$

- durch Vergleich mit dem aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten linearen Gleichungssystem für die Teilchenzahlen im Gleichgewicht

$$\sum_{j=1}^{N_j} v_j^\rho \epsilon_j = \log\left(\frac{k_-^\rho}{k_+^\rho}\right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} u_\alpha^\rho \log(c_\alpha \omega_\alpha),$$

$$\epsilon_j = -\log\left(\bar{n}_j \frac{\omega_j}{\Omega}\right)$$

folgt

$$\omega_j = \lambda_j^3,$$

$$\epsilon_j = \beta(U_j^{\text{eff}} - \mu_j)$$

- wir sind interessiert an dem Fall 3, in dem ein echter stationärer Nichtgleichgewichtszustand möglich ist

- wie bereits erwähnt läßt sich auch dann ein Gleichgewichtszustand finden, allerdings nur für bestimmte Reservoirkonzentrationen c_α^{eq} , diese liegen ebenfalls verdünnt in der Lösung vor \Rightarrow Relation für chemisches Potential μ_α der Reservoirspezies $\mu_\alpha = U_\alpha^{\text{eff}} + \frac{1}{\beta} \log(c_\alpha^{\text{eq}} \lambda_\alpha^3)$,

$$\sum_{j=1}^{N_j} v_j^\rho \epsilon_j = \log\left(\frac{k_-^\rho}{k_+^\rho}\right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} u_\alpha^\rho \log(c_\alpha^{\text{eq}} \omega_\alpha)$$

$$\sum_{j=1}^{N_j} v_j^\rho \beta (U_j^{\text{eff}} - \mu_j) = \log\left(\frac{k_-^\rho}{k_+^\rho}\right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} u_\alpha^\rho \beta (\mu_\alpha - U_\alpha^{\text{eff}})$$

$$\frac{k_-^\rho}{k_+^\rho} = \exp\left(\beta \left(\sum_{j=1}^{N_j} v_j^\rho (U_j^{\text{eff}} - \mu_j) - \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} u_\alpha^\rho (\mu_\alpha - U_\alpha^{\text{eff}}) \right)\right)$$

- aus der Maximierung der Gibbsschen freien Energie im chemischen Gleichgewicht und isobaren und isothermen Bedingungen folgt

$$\sum_{j=1}^{N_j} v_j^\rho \mu_j + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} u_\alpha^\rho \mu_\alpha = 0,$$

also

$$\frac{k_-^\rho}{k_+^\rho} = \exp\left(\beta \left(\sum_{j=1}^{N_j} v_j^\rho U_j^{\text{eff}} + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} u_\alpha^\rho U_\alpha^{\text{eff}} \right)\right)$$

- diese letzte Relation folgt aus der Bedingung, dass es ein thermodynamisches Gleichgewicht gibt \Rightarrow thermodynamische Konsistenzbedingung an die k_\pm^ρ , diese können nicht beliebig gewählt werden
- gilt für jede einzelne Reaktion ρ
- in komplexen (bio-)chemischen Netzwerken kann so geprüft werden, ob das Netzwerk thermodynamisch konsistent ist
- k_\pm^ρ hängen nicht von Konzentrationen, sondern nur von mikroskopischen Eigenschaften des Hamiltonians ($U_{j,\alpha}^{\text{eff}}$) und den stöchiometrischen Koeffizienten $u_\alpha^\rho, v_j^\rho \Rightarrow$ diese Relation ist auch im Nichtgleichgewicht gültig
- ähnliche Relationen für die k_\pm^ρ lassen sich auch allgemeiner beweisen, ohne die Näherung der idealen Mischung zu bemühen⁵

⁵J. Schnakenberg, "Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems", Rev. Mod. Phys. **48**, 4 (1976)