Version 2017-05-06 – Abgabe am Montag 15. Mai in der Vorlesung

Aufgabe 11.1. *Physikalische Entropie einer Lösung* [†]

Wir betrachten eine Lösung in der die dextro-, levo- und meso-Form von Weinsäure vorkommen. Die Gesamtzahl der dextro-, levo- und meso-Weinsäuremoleküle sei N. Ein Mikrozustand dieses Systems ist beschrieben durch die Anzahl an jeder der drei Weinsäureformen, also insgesamt 3 Parameter. Wir definieren einen Makrozustand durch die Zahl k der dextro-Weinsäuremoleküle (die wir z.B durch Titration bestimmen).

(a) Erklären Sie die Bedeutung der Entropie $S(k, N)$ dieses Makrozustandes?

(b) Berechnen Sie die Entropie $S(k, N)$ des Makrozustandes.

(c) Bei welchem Wert von k ist die Entropie maximal? Bei welchem Wert von k ist sie minimal? Ist dies Sinnvoll?

Lösung.

(a) Bei bekannter Zahl k der dextro-Weinsäuremolekülen ist lediglich die Gesamtzahl $N - k$ der Moleküle der anderen zwei Formen bekannt, die relative Häufigkeit dieser anderen zwei Formen ist aber unbekannt. Die Entropie des durch die Anzahl k der dextro-Weinsäuremoleküle beschriebenen Makrozustandes ist also ein Mass für die Unsicherheit über die relative Häufigkeit der zwei anderen Formen.

(b) Wenn k Weinsäuremoleküle in der dextro-Form vorkommen gibt es insgesamt $N - k$ Moleküle der levo- oder meso- Form. Die Möglichen Zusammensetzungen dieser zwei Formen sind beschreiben durch alle Zahlentupel (l, m) dessen Summe $l + m = N - k$ ist. Konkret sind es:

$$(0, N-k), (1, N-k-1), \dots, (N-k-1, 1), (N-k, 0) \tag{L.1}$$

Insgesamt gibt es also $N - k + 1$ Möglichkeiten für die Zahlen der levo- bzw. meso-Weinsäuremolekülen. Dies ist die Multiplizität des betrachteten Makrozustandes. Wir haben also

$$\Omega(k, N) = N - k + 1 \tag{L.2}$$

und Entropie ist

$$S(k, N) = k_B \ln(\Omega(k, N)) = k_B \ln(N - k + 1) \tag{L.3}$$

(c) Die Entropie nimmt ab mit zunehmender Zahl k. Für $k = N$ ist sie minimal und gleich 0. Dies ist sinnvoll: falls alle Weinsäuremoleküle in der dextro-Form vorkommen, wissen wir mit absoluter Sicherheit wie viele levo- und meso-Moleküle sich in der Lösung befinden, nämlich gar keine. Für $k = 0$ ist die Entropie maximal. Dies ist auch sinnvoll: bei der höchstmöglichen Gesamtzahl an levo- und meso-Molekülen ist es am unwahrscheinlichsten die genaue Zusammensetzung richtig zu raten, unsere Unsicherheit über die Zusammensetzung der Lösung ist maximal.

Aufgabe 11.2. *Entropie im chemischen Gleichgewicht* [†††]

Der Begriff der Entropie ermöglicht uns, das chemische Gleichgewicht zu verstehen. Wir können sogar qualitativ richtige Ergebnisse erhalten, ohne die kinetische Energie, die in chemischen Reaktionen von zentraler Bedeutung ist berücksichtigen zu müssen.

Wir betrachten N_A Atome der Sorte A und N_B Atome der Sorte B. Diese können zu einem Molekül AB reagieren. Die Zahl der AB-Produktmoleküle nennen wir n. Die Teilchen befinden sich in einem Volumen, das aus Z Zellen besteht. In jeder Zelle kann maximal ein Teilchen sein. Je grösser Z, desto grösser das Volumen.

Ein Mikrozustand dieses Systems ist beschrieben durch Angabe der Zahlen N_A,N_B, n, und der Information darüber, in welcher Zelle sich jedes Teilchen befindet.

Wir betrachten Makrozustände, die durch die Zahl n der Produktmoleküle AB beschrieben werden. Die Multiplizität dieser Makrozustände nennen wir $\Omega(Z, N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}, n)$. Für die Entropie schreiben wir $S(Z, N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}, n)$.

(a) Erklären sie die Bedeutung der Entropie $S(Z, N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}, n)$ des durch die Zahl n beschriebenen Makrozustandes?

(b) Leiten Sie $\Omega(Z, N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}, n)$ her. Sie können wie folgt vorgehen:

  (i) Wie viele A- und B-Atome bleiben ungebunden, wenn sich n Produktmoleküle AB im Reaktionsvolumen befinden?

  (ii) Wie viele Möglichkeiten gibt es, diese n Produktmoleküle auf die Z freien Zellen zu verteilen?

  (iii) Die n AB-Moleküle seien verteilt. Wie viele Möglichkeiten gibt es, die ungebundenen A-Atome auf die noch nicht besetzten Zellen zu verteilen?

  (iv) Nun seien alle AB-Moleküle und ungebundene A-Atome verteilt. Wie viele Möglichkeiten gibt es, die ungebundene B-Atome auf die noch nicht besetzten Zellen zu verteilen?

  (v) Welche Multiplizität ergibt sich insgesamt?

(c) Geben Sie $S(Z, N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}, n)$ an.

(d) In Abbildung 11.1 sehen Sie drei Graphen von $S(Z, N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}, n)$ als Funktion von n, für verschiedene Werten der Parameter N_A, N_B und Z. Bei welchem Wert von n wird das chemische Gleichgewicht erreicht, und warum? Was lernen wir aus dem Vergleich von (a) mit (b)? Was lernen wir aus dem Vergleich von (b) mit (c)? Wie hängt das Reaktionsgleichgewicht von der Konzentration der Atome A und B ab?

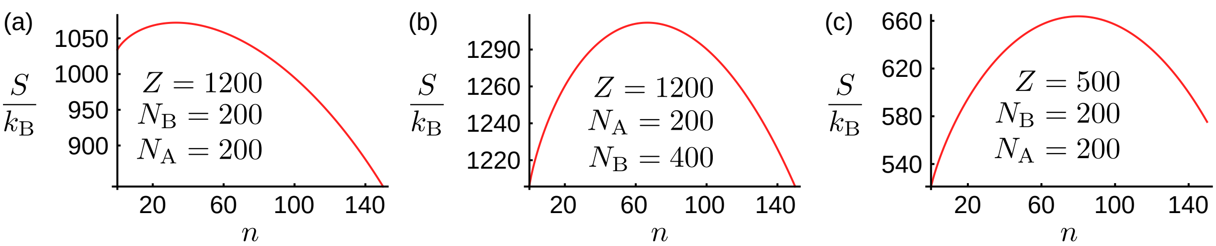

Abbildung 11.1: Entropie $S(Z, N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}, n)$ als Funktion der Zahl n der Produktmolekülen AB, für verschiedene Werte von Z, N_A und N_B.

Lösung.

(a) Mit der Angabe der Zahl n der Produktmoleküle ist auch die Zahl der freien A- und B- Moleküle festgelegt. Die Verteilung der Teilchen auf die Vorhandenen Zellen ist aber unbestimmt. Die Entropie des durch n ausgezeichneten Makrozustandes ist also ein Mass für die Unsicherheit über die Verteilung der Teilchen im Reaktionsvolumen.

(b) Wir folgen der vorgeschlagenen Strategie:

(i) Es bleiben $N_A - n$ ungebundene A-Atome und $N_B - n$ ungebundene B atome.

(ii) Wir denken uns die Moleküle eins nach dem anderen einer Zelle zugeordnet. Bei der Wahl der Zelle für das erste Molekül gibt es Z Möglichkeiten. Für das zweite $Z-1$, usw., und für das letzte $Z-n+1$. Insgesamt also $Z!/(Z-n)!$ Möglichkeiten. Da alle AB-Moleküle gleich sind kommt es nicht auf die Reihenfolge an, in der wir sie verteilt haben. Es gibt $n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \ldots \cdot 1 = n!$ Möglichkeiten, die n Moleküle in verschiedene Reihenfolgen zu legen. Damit ist die Zahl der *unterscheidbaren* Möglichkeiten, die n AB-Moleküle auf die Z Zellen zu verteilen gleich

$$\frac{Z!}{n!(Z-n)!} = \binom{Z}{n}. \tag{L.4}$$

Wir erkennen hier den Binomialkoeffizienten "n aus Z".

(iii) Es sind nun nur noch $Z - n$ Zellen unbesetzt. Wir verteilen also $N_A - n$ ununterscheidbaren Atome auf $Z - n$ Zellen. Wir verwenden das Resultat aus Schritt (ii): die Anzahl der Möglichkeiten $N_A - n$ nicht unterscheidbare Atome auf $Z - n$ Zellen zu Verteilen ist

$$\binom{Z-n}{N_A-n}. \tag{L.5}$$

(iv) In diesem letzten Schritt sind $Z - n - (N_A - n) = Z - N_A$ Zellen unbesetzt und wir haben $N_B - n$ Atome zu verteilen. Die Zahl der Möglichkeiten ist

$$\binom{Z-N_A}{N_B-n}. \tag{L.6}$$

(v) Die Multiplizität ist das Produkt der drei obigen Zahlen:

$$\begin{aligned}\Omega(Z, N_A, N_B, n) &= \binom{Z}{n}\binom{Z-n}{N_A-n}\binom{Z-N_A}{N_B-n} \\ &= \frac{Z!}{n!(Z-n)!}\;\frac{(Z-n)!}{(N_A-n)!(Z-n-N_A+n)!}\;\frac{(Z-N_A)!}{(N_B-n)!(Z-N_A-N_B+n)!} \\ &= \frac{Z!}{n!(N_A-n)!(N_B-n)!(Z-N_A-N_B+n)!}\end{aligned} \tag{L.7}$$

(c) Die Entropie ist

$$\begin{aligned} S(Z, N_A, N_B, n) &= k_B \ln \left(\Omega(Z, N_A, N_B, n)\right) \\ &= k_B \ln \left(\frac{Z!}{n!(N_A - n)!(N_B - n)!(Z - N_A - N_B + n)!} \right) \end{aligned} \tag{L.8}$$

(d) Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass in einem beliebigen Prozess, in dem ein isoliertes System von einem Makrozustand in einen anderen übergeht, die Entropie zunimmt. Das Gleichgewicht stellt sich also ein, wenn der Macrozustand mit der höchstmöglichen Entropie angenommen wird, d.h. bei dem Wert von n an dem die Entropie $S(Z, N_A, N_B, n)$ ihr Maximum annimmt.

In Abbildung 11.1(a) und (b) ist das Volumen Gleich, die Anzahl der Atome B ist aber in (b) höher. Das chemische Gleichgewicht wird im Fall (b) bei einem Höheren Wert von n erreicht als in (a).

In Abbildung 11.1(a) und (b) sind die Zahlen der Atome A und B jeweils gleich, das Volumen wurde aber in (c) verringert. Das das chemische Gleichgewicht wird im Fall (c) auch bei einem höheren Wert von n als im Fall (a) erreicht.

Wir folgern, dass sich das chemische Gleichgewicht bei einer höheren Konzentration des Produktmolekül einstellt, falls die Konzentration der Reaktanten erhöht wird.

Aufgabe 11.3. *Informationsentropie einer Lösung* *[††]*

Wir betrachten eine Tocopherol-Lösung, in der alle vier Formen dieses Moleküls vorkommen (α,β,γ und δ -Tocopherol). Die Gesamtkonzentration von Tocopherol ist $C = 40\,\mu\text{mol}\,\text{l}^{-1}$.

Angenommen wir isolieren ein Molekül dieser Lösung. Die Informationsentropie (Shannon-Entropie) der Lösung ist ein Mass für unsere Unsicherheit, von welcher Form dieses zufällig ausgewählte Molekül ist.

(a) Wir kennen die genaue Zusammensetzung.

- $C_\alpha = 30\,\mu\text{mol}\,\text{l}^{-1}$ α-Tocopherol.
- $C_\beta = 5\,\mu\text{mol}\,\text{l}^{-1}$ β-Tocopherol.
- $C_\gamma = 4\,\mu\text{mol}\,\text{l}^{-1}$ γ-Tocopherol.
- $C_\delta = 1\,\mu\text{mol}\,\text{l}^{-1}$ δ-Tocopherol.

Berechnen sie die Informationsentropie dieser Lösung.

Hinweis. Falls ihr Taschenrechner $\log_2$ *nicht unterstützt verwenden Sie die Formel* $\log_2(x) = \ln(x)/\ln(2)$.

(b) Bei welcher Zusammensetzung ist die Informationsentropie **maximal**? Welchen Wert nimmt sie dann an?

(c) Bei welcher Zusammensetzung ist die Informationsentropie **minimal**? Welchen Wert nimmt sie dann an?

Lösung.

(a) Die Shannon-Entropie ist

$$S(M) = -\sum_{\mu \in M} \text{prob}(\mu) \log_2(\text{prob}(\mu)) \tag{L.9}$$

wobei M die Liste der vier Tocopherol-Formen ist, und prob(μ) die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zufällig ausgewähltes Molekül der Lösung der Form μ ist ($\mu = \alpha, \beta, \gamma$ oder δ).

Diese Wahrscheinlichkeiten ergeben sich aus den relativen Häufigkeiten, mit den die Moleküle in der Lösung vorkommen, d.h. aus dem Quotienten der Konzentration einer Tocopherol-Form mir der Gesamtkonzentration an Tocopherol:

- $\text{prob}(\alpha) = C_\alpha / C = 30/40 = 3/4$
- $\text{prob}(\beta) = C_\beta / C = 5/40 = 1/8$
- $\text{prob}(\gamma) = C_\gamma / C = 4/40 = 1/10$
- $\text{prob}(\delta) = C_\delta / C = 1/40$

Die Shannon-Entropie dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung ist

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{3}{4} \cdot \log_2\left(\frac{3}{4}\right) + \frac{1}{8} \cdot \log_2\left(\frac{1}{8}\right) + \frac{1}{10} \cdot \log_2\left(\frac{1}{10}\right) + \frac{1}{40} \cdot \log_2\left(\frac{1}{40}\right)\right) \\ &= \frac{3}{4}\left(\log_2(4) - \log_2(3)\right) + \frac{1}{8}\log_2(8) + \frac{1}{10}\log_2(10) + \frac{1}{40}\log_2(40) \\ &\approx \frac{3}{4}(2 - 1.585) + \frac{1}{8} \times 3 + \frac{1}{10} \times 3.322 + \frac{1}{40} \times 5.322 \\ &\approx 1.152 \text{ bit} \end{aligned} \tag{L.10}$$

(b) Bei gleicher relativer Häufigkeit aller Tocopherolformen ist die Unsicherheit über die Form eines zufällig gezogenen Moleküls maximal. Dieser Fall entspricht den Konzentrationen $C_\alpha = C_\beta = C_\gamma = C_\delta = 10\,\mu\text{mol}\,\text{l}^{-1}$. Damit sind die vier Wahrscheinlichkeiten gleich: $\text{prob}(\alpha) = \text{prob}(\beta) = \text{prob}(\gamma) = \text{prob}(\delta) = 1/4$. Die Entropie ist also

$$S(M) = 4 \times \frac{1}{4}\log_2(4) = \log_2(4) = 2 \text{ bits} \tag{L.11}$$

(c) Wenn nur eine Form in der Lösung vorkommt, gibt es keine Unsicherheit über die Form eines aus der Lösung isolierten Moleküls. Die Entropie ist in diesem Fall minimal. Für z.B. $C_\alpha = 40\,\mu\text{mol}\,\text{l}^{-1}$ und $C_\beta = C_\gamma = C_\delta = 0$ ist $\text{prob}(\alpha) = 1$ und $\text{prob}(\beta) = \text{prob}(\gamma) = \text{prob}(\delta) = 0$.

Die Entropie ist $S = 0$ weil in jedem Term der Summe entweder $\text{prob}(\mu) = 0$ oder $\log_2(\text{prob}(\mu)) = \log_2(1) = 0$ ist.