Version 17. Mai 2017– Abgabe am Montag 22. Mai in der Vorlesung

Aufgabe 12.1. *Energie, Multiplizität und Quantenmechanik* *[†]*

Wir betrachten ein aus drei Teilchen zusammengesetztes System. Ein Mikrozustand ist beschrieben durch die Einteilchenenergien (E_1, E_2, E_3). Ein Makrozustand ist beschrieben durch die Gesamtenergie (E), mit $E = E_1 + E_2 + E_3$.

(a) Geben sie zwei Mögliche Mikrozustände des Makrozustands $E = 5\,\mathrm{J}$ an. Wie viele Mikrozustände dieses Makrozustands gibt es insgesamt?

(b) In der Vorlesung haben sie haben gelernt, dass die Energie eines Teilchens quantisiert ist. Eine realistische Bedingung wäre, dass die Energien E_1,E_2,E_3 ganzzahlige Vielfache von $1 \times 10^{-22}\,\mathrm{J}$ sind. Was ist unter dieser Bedingung die Multiplizität des Makrozustandes $E = 2 \times 10^{-22}\,\mathrm{J}$?

(c) Um wie viel ändert sich die Entropie des Systems, wenn die Gesamtenergie von $E = 0$ auf $E = 2 \times 10^{-22}\,\mathrm{J}$ erhöht wird? Geben Sie die Entropieänderung in Einheiten von k_B an.

Lösung.

(a) Zwei Mikrozustände mit $E_1 + E_2 + E_3 = 5\,\mathrm{J}$ sind

- $(1\,\mathrm{J}, 1\,\mathrm{J}, 3\,\mathrm{J})$
- $(2.234\,234\,\mathrm{J}, 1.123\,455\,\mathrm{J}, 1.642\,311\,\mathrm{J})$.

Es gibt hier unendlich viele Möglichkeiten. Die Multiplizität dieses Makrozustandes ist, im Rahmen der klassischen Mechanik, unendlich.

(b) Wir schreiben alle Mikrozustände auf, für die $E_1 + E_2 + E_3 = E = 2 \times 10^{-22}\,\mathrm{J}$:

- $(2 \times 10^{-22}\,\mathrm{J}, 0, 0)$ und alle 3 Permutationen.
- $(1 \times 10^{-22}\,\mathrm{J}, 1 \times 10^{-22}\,\mathrm{J}, 0)$ und alle 3 Permutationen.

Die Multiplizität ist also $\Omega(2 \times 10^{-22}\,\mathrm{J}) = 6$.

(c) Im Zustand $E = 0$ sind $E_1 = E_2 = E_3 = 0$, wir haben die Multiplizität $\Omega(0\,\mathrm{J}) = 1$. Die Entropieänderung ist also

$$S(2 \times 10^{-22}\,\mathrm{J}) - S(0\,\mathrm{J}) = k_\mathrm{B}\,(\ln(6) - \ln(1)) = k_\mathrm{B} \ln(6) \simeq 1.79 k_\mathrm{B} \tag{L.1}$$

Aufgabe 12.2. *Durch einen Druckunterschied beschleunigte Trennwand* *[†]*

Eine bewegliche massive Trennwand trennt zwei Kompartimente eines Behälters. In einen Kompartiment wird ein hoher Druck aufgebaut, und die Trennwand wird losgelassen. Es wirken auf die Wand nur die Kräfte, die durch Stösse mit den Gasmolekülen entstehen. Stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, in dem die Wand hin und her schwingt, oder kommt sie zur Ruhe?

Hinweis. Zählen Sie die Freiheitsgrade dieses Systems auf.

Lösung. Nach dem Gleichverteilungssatz trägt im thermodynamischem Gleichgewicht jeder Freiheitsgrad die gleiche mittlere thermische Energie. Die Geschwindigkeit der Trennwand ist ein Freiheitsgrad des Systems, wir haben aber drei weitere Freiheitsgrade für **jedes** Gasteilchen (die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors). Eventuell gibt es noch weitere. Die Geschwindigkeit der Trennwand trägt also im Gleichgewicht einen verschwindend kleinen Bruchteil der gesamten Energie des Systems, sie kommt also zur Ruhe.

Durch Stösse mit den Gasteilchen entsteht die Ihnen aus dem Anfang der Vorlesung bekannte Reibungskraft. Der Gleichverteilungssatz erklärt, warum diese Kraft nichtkonservativ ist.

Aufgabe 12.3. *Boltzmann-Faktor* *[†]*

(a) Wir betrachten Luftteilchen über der Erdoberfläche. Wie hoch muss die Temperatur sein, damit sich mindestens die Hälfte der Teilchen über der Höhe $z = h$ befindet?

(b) Wir betrachten Moleküle mit einer Bindungsenergie von $E_B = 2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bei der Temperatur $T = 340\,\mathrm{K}$ (ca. 67°C). Mit welcher Wahrscheinlichkeit befindet sich ein solches Molekül in einem Zustand, in dem die Bindung gespaltet werden kann? Anders formuliert, mit welcher Wahrscheinlichkeit ist die Energie eines Moleküls höher als die Bindungsenergie? Wie hoch ist diese Wahrscheinlichkeit, falls die Bindungsenergie $E_B = 80\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ beträgt?

(c) Bindungsenergien der Grössenordnung $80\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ sind typisch für Peptidbindungen. Die Energieskala $2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ist für Sekundär- und Tertiärstruktur eines Proteins relevant (z.B. Wasserstoffbrücken). Erklären Sie was passiert, wenn ein Ei gekocht wird.

Lösung.

(a) Die Höhe der Erdoberfläche sei z=0. Die Höhe eines Teilchens kann Werte zwischen $z = 0$ und $z = \infty$ annehmen, und die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen bei der Höhe $z = h$ befindet ist

$$\mathrm{prob}(z) = C\, dz\, e^{-\frac{mgz}{k_B T}}, \tag{L.2}$$

mit einer Normierungskonstanten C, welche bestimmt ist durch die Bedingung

$$\begin{aligned}
\int_{z=0}^{z=\infty} \mathrm{prob}(z) &= 1 \\
\int_{z=0}^{z=\infty} C\, dz\, e^{-\frac{mgz}{k_B T}} &= 1 \\
C \left(-\frac{k_B T}{mg}\right) e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \bigg|_{z=0}^{z=\infty} &= 1 \\
C\, \frac{k_B T}{mg} &= 1 \\
C &= \frac{mg}{k_B T}.
\end{aligned} \tag{L.3}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchens mindestens in der Höhe h befindet ist das Integral über alle $z > h$:

$$\begin{aligned}
\text{prob}(z > h) &= \int_{z=h}^{z=\infty} \text{prob}(z) \\
&= \int_{z=h}^{z=\infty} \frac{mg}{k_\text{B}T} \, dz \; e^{-\frac{mgz}{k_\text{B}T}} \\
&= \frac{mg}{k_\text{B}T} \left(-\frac{k_\text{B}T}{mg} \right) e^{-\frac{mgz}{k_\text{B}T}} \Big|_{z=h}^{z=\infty} \\
&= e^{-\frac{mgh}{k_\text{B}T}}
\end{aligned} \tag{L.4}$$

Die Hälfte aller Teilchen befindet sich über der Höhe h falls

$$\begin{aligned}
\text{prob}(z > h) &= \frac{1}{2} \\
e^{-\frac{mgh}{k_\text{B}T}} &= \frac{1}{2} \\
-\frac{mgh}{k_\text{B}T} &= -\ln(2) \\
T &= \frac{mgh}{k_\text{B} \ln(2)}
\end{aligned} \tag{L.5}$$

(b) Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Molekül in einem Zustand der Energie E befindet ist

$$\text{prob}(z) = C \, dE \; e^{-\frac{E}{k_\text{B}T}} \tag{L.6}$$

Wir berechnen C ausgehend von der Bedingung

$$\begin{aligned}
\int_{E=0}^{E=\infty} \text{prob}(z) &= 1 \\
\int_{E=0}^{E=\infty} C \, dz \; e^{-\frac{E}{k_\text{B}T}} &= 1 \\
C \, (-k_\text{B}T) \, e^{-\frac{E}{k_\text{B}T}} \Big|_{E=0}^{E=\infty} &= 1 \\
C \, k_\text{B}T &= 1 \\
C &= \frac{1}{k_\text{B}T}.
\end{aligned} \tag{L.7}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich Teilchens in einem Zustand befinden, dessen Energie mindestens so hoch wie die Bindungsenergie ist ist

$$\begin{aligned}
\text{prob}(E > E_\text{B}) &= \int_{E=E_\text{B}}^{E=\infty} \text{prob}(E) \\
&= \int_{E=E_\text{B}}^{E=\infty} \frac{1}{k_\text{B}T} \, dE \; e^{-\frac{E}{k_\text{B}T}} \\
&= \frac{1}{k_\text{B}T} \, (-k_\text{B}T) \, e^{-\frac{E}{k_\text{B}T}} \Big|_{E=h}^{E=\infty} \\
&= e^{-\frac{E_\text{B}}{k_\text{B}T}}
\end{aligned} \tag{L.8}$$

Wir werten diese Wahrscheinlichkeiten bei $T = 340\,\mathrm{K}$ aus. Die Bindungsenergien pro Bindung erhalten wir indem wir den Wert in kJ pro mol Bindung durch die Avogadrozahl dividieren. Für $E_\mathrm{B} = 2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ erhalten wir

$$\begin{aligned}\mathrm{prob}(E > E_\mathrm{B}) &= e^{-\frac{E_\mathrm{B}}{k_\mathrm{B}T}}\\ &= \exp\left(-\frac{2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}{6.02\times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}1.38\times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}340\,\mathrm{K}}\right)\\ &= \exp\left(-\frac{20}{6.02\times 1.38\times 3.4}\right)\\ &= 0.49\end{aligned} \tag{L.9}$$

Im Fall $E_\mathrm{B} = 80\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ erhalten wir

$$\begin{aligned}\mathrm{prob}(E > E_\mathrm{B}) &= e^{-\frac{E_\mathrm{B}}{k_\mathrm{B}T}}\\ &= \exp\left(-\frac{80\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}{6.02\times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}1.38\times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}340\,\mathrm{K}}\right)\\ &= \exp\left(-\frac{800}{6.02\times 1.38\times 3.4}\right)\\ &= 5\times 10^{-13}\end{aligned} \tag{L.10}$$

(c) Eiweiss denaturiert bei etwa 70°C. Wir haben in Teilaufgabe (b) berechnet, dass die Wahrscheinlichkeit, bei dieser Temperatur eine Peptidverbindung aufzuspalten verschwindend klein ist. Wir schliessen daraus, dass die Summenformel der Proteine beim Kochen erhalten bleibt, und dass Änderungen auf höcheren strukturebenen auftreten.

Aufgabe 12.4. *Wärmekapazität eines Moleküls* [†]

(a) Zählen Sie die Freiheitsgrade eines zweiatomigen Moleküls auf. Wir nehmen zunächst an, dass die Atome starr gebunden sind (dies trifft bei Raumtemperatur zu).

(b) Wie hängt die mittlere thermische Energie dieses Moleküls von der Temperatur ab?

(c) Berechnen sie die Wärmekapazität dieses Moleküls.

(d) Bei hohen Temperaturen kann das Molekül schwingen, dh. der Abstand zwischen den Atomen ändert sich. Ändert sich dadurch die Wärmekapazität des Moleküls?

Lösung.

(a) Das Molekül hat drei Freiheitsgrade für die drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors des Schwerpunktes. Die Drehung des Moleküls um ihren Schwerpunkt liefert zwei zweitere Freiheitsgrade. Insgesamt gibt es also 5 Freiheitsgrade.

(b) Nach dem Gleichverteilungssatz ist die thermische Energie

$$E_\mathrm{therm} = 5\times\frac{1}{2}k_\mathrm{B}T \tag{L.11}$$

(c) Die Wärmekapazität ergibt sich aus der Änderung der Energie des Moleküls mit der Temperatur:

$$C = \frac{dE_{\text{therm}}}{dT} = \frac{5}{2} k_{\text{B}} \tag{L.12}$$

(d) Die Schwingung des Moleküls ist ein weiterer Freiheitsgrad. Damit erhöht sich die Wärmekapazität auf

$$C = \frac{dE_{\text{therm}}}{dT} = 3 k_{\text{B}} \tag{L.13}$$

Die Wärmekapazität eines zweiatomigen gases bei Raumtemperatur ist tatsählich nahe an $\frac{5}{2} N_A k_{\text{B}} \simeq 12.47\,\text{J}\,\text{K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$. Für He_2 misst man genau $12.47\,\text{J}\,\text{K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$, für N_2 misst man $10.4\,\text{J}\,\text{K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$.