



9. Boltzmann-Verteilung

(6 Punkte)

Ein Kristall mit N Gitterplätzen hat n_A Fehlstellen mit der Aktivierungsenergie ϵ_A und n_B Fehlstellen mit ϵ_B .

- (a) Bestimmen Sie den Entartungsfaktor $g(N, n_A, n_B)$ für die Anordnung der Fehlstellen.
- (b) Bestimmen Sie das Maximum der Entropie σ bezüglich der Variablen n_A und n_B unter der Nebenbedingung, dass die Gesamtenergie U konstant ist. Wie ist das Verhältnis von n_A zu n_B in Abhängigkeit von der Temperatur τ ? Führen Sie dazu die Temperatur in Analogie zur Vorlesung ein und stellen Sie dieses Verhältnis als Funktion von $\tau, \epsilon_A, \epsilon_B$ dar.
- (c) Berechnen Sie außerdem die Fehlstellendichten n_A/N und n_B/N .

Hinweis: Es soll gelten: $1 \ll n_A, n_B \ll N$. Verwenden Sie dementsprechend geeignete Näherungen. Den Kristall kann man sich als Kette, zwei- oder dreidimensionales Gitter vorstellen, dass mit Molekülen AB besetzt ist. Die Fehlstellen können nun so interpretiert werden, dass sich an einigen Stellen A aus dem Kristall gelöst hat, an anderen B , jedoch niemals das ganze Molekül. Die dazu notwendigen Energien sind dann ϵ_A und ϵ_B .

10. Paramagnetismus

(6 Punkte)

Betrachten Sie die Spinkette aus N Spins mit magnetischem Moment μ bei der Temperatur T . Zeigen Sie, dass nach Anlegen eines äußeren Magnetfelds B die Spinkette ein magnetisches Gesamtmoment

$$M = N\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{\tau}\right)$$

besitzt. Gehen Sie dabei von der aus der Vorlesung bekannten Entartungsfunktion

$$g(N, m) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + m\right)! \left(\frac{N}{2} - m\right)!}$$

aus. Skizzieren Sie den Verlauf von $M(T)$.

Hinweise: Benutzen Sie für die Fakultät die Näherungsformel aus Aufgabe 2 und ersetzen Sie m und M durch die Energie U .

Bitte wenden $\longrightarrow$

11. Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen: Massenwirkungsgesetz (8 Punkte)

Gegeben sei eine chemische Reaktionsgleichung

$$\sum_{i=1}^N \nu_i X_i \rightleftharpoons 0 \quad . \quad (1)$$

Die X_i stehen für die chemischen Namen der einzelnen Verbindungen; die ν_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten und werden für die Reaktionsprodukte negativ gerechnet. Ein einfaches Beispiel ist die Knallgasreaktion $2H_2 + O_2 - 2H_2O \rightleftharpoons 0$.

- (a) Zeigen Sie allgemein, dass im thermodynamischen Gleichgewicht (maximale Entropie) die chemischen Potentiale der Bedingung

$$\sum_{\alpha=1}^N \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 + \dots + \nu_N \mu_N = 0 \quad (2)$$

genügen.

- (b) Bestimmen Sie die Entropie aus der Abzählung der möglichen Anordnungen der Moleküle auf einem Gitter (Gittergas-Modell). Zeigen sie, dass dann für die Konzentrationen der einzelnen Molekülsorten $c_i = n_i / \sum_{k=1}^N n_k$ das Massenwirkungsgesetz

$$\prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i} = c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot c_N^{\nu_N} = 1 \quad (3)$$

gilt.

- (c) Im allgemeinen Fall ist das chemische Potential jedoch eine Funktion von Druck und Temperatur, $\mu = \mu(T, P)$. Nehmen Sie an, dass μ durch

$$\mu_{\alpha} = -\tau(\ln c_{\alpha} + d_{\alpha}(\tau)) \quad (4)$$

gegeben ist und zeigen Sie, dass das Massenwirkungsgesetz dann die Form

$$\prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i} = c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot c_N^{\nu_N} = K(\tau)$$

mit der Gleichgewichtskonstanten $K(T)$ annimmt. Die genaue Form von $d_{\alpha}(\tau)$ soll hierbei nicht betrachtet werden.

- (d) Betrachten Sie nun als konkretes Beispiel die Autoprotolyse des Wassers



Bei Raumtemperatur hat Wasser einen pH-Wert von 7. Berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante $K(\tau)$ der Reaktion.