INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK

Technische Universität Braunschweig

Prof. Dr. U. Motschmann
Dr. S. Töpfer

THERMODYNAMIK UND QUANTENSTATISTIK WS 2022/23

3. Übungsblatt Abgabe: 17.11.2022 bis 9:45 Uhr per Mail an die HiWis

Fragen zu den Aufgaben: Simon Töpfer, Raum 3.317, Tel.: 391-5187, s.toepfer@tu-bs.de

6. **Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen: Massenwirkungsgesetz** **(10 Punkte)**

Gegeben sei eine chemische Reaktionsgleichung

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

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

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \nu_\alpha \mu_\alpha = \nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 + \ldots + \nu_N\mu_N = 0 \tag{2}$$

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

$$\prod_{i=1}^{N} c_i^{\nu_i} = c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \cdot \ldots \cdot c_N^{\nu_N} = 1 \tag{3}$$

gilt. Verwenden Sie dazu die Näherung: $\ln(n!) \approx n\ln(n) - n$.

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

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

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

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

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

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

$$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^- \quad . \tag{5}$$

Bei Raumtemperatur hat Wasser einen pH-Wert von 7. Berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante $K(\tau)$ der Reaktion. Nehmen Sie dazu an, dass sich in einem Liter Wasser 1000 g H_2O mit je 18 g/mol befinden.

Bitte wenden ⟶

7. **Die n-dimensionale Kugel** **(10 Punkte)**

Durch die Menge

$$\mathcal{K}_n = \left\{ (x_1, x_2, \ldots, x_n) \in \mathbb{R}^n \;\middle|\; \sum_{i=1}^{n} x_i^2 \leq R^2 \right\}$$

wird eine n-dimensionale Kugel vom Radius R beschrieben.

(a) Da für die weitere Rechnung in dieser Aufgabe das Gauß-Integral eine wichtige Rolle spielt, soll dieses hier noch einmal explizit auf einfache Weise nachgerechnet werden. Berechnen Sie dieses, indem Sie folgenden Ansatz wählen

$$(\text{Gauß} - \text{Integral})^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} e^{-y^2} \, dx \, dy$$

und dann Polarkoordinaten nutzen.

(b) Zeigen Sie nun, dass Volumen $V_n(R)$ und Oberfläche $S_n(R)$ einer n-dimensionalen Kugel durch

$$V_n(R) = C_n R^n \quad \text{bzw.} \quad S_n(R) = n C_n R^{n-1} \quad \text{mit} \quad C_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}$$

gegeben sind. Die *Gamma-Funktion* $\Gamma(z)$ ist durch

$$\Gamma(z) \equiv \int_0^\infty t^{z-1} \exp(-t) \, \mathrm{d}t$$

definiert. Für alle $x \in \mathbb{R}$ gilt die Beziehung $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$. Für ganzzahliges $n \geq 0$ ist $\Gamma(n+1) = n! = n\Gamma(n)$ und außerdem $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$. Gehen Sie von dem Integral

$$I = \int f(x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots dx_n \tag{6}$$

aus und wie folgt vor:

i. Setzen Sie zunächst $f(x_1, \ldots, x_n) = 1$ und schreiben Sie mit Gl. (6) das Volumenintegral über $\mathcal{K}_n$ in *kartesischen* Koordianten auf. Suchen Sie nun eine geeignete Substitution, sodass sich das Volumenintegral auf eine Einheitskugel reduziert, welches Sie als C_n bezeichnen können. Nun sollten Sie eine Formel für das Volumen der n-dimensionalen Kugel haben.

ii. Setzen Sie nun $f(x_1, \ldots, x_n) = \exp\left(-(x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2)\right)$. Bestimmen Sie damit das Integral (6) über $\mathbb{R}^n$ zum einen direkt mithilfe des Ergebnisses aus Aufgabenteil (a) und zum anderen, indem Sie das Integral mithilfe des Ergebnisses aus Aufgabenteil i. auf die Integration über Kugelschalen zurückführen. Hieraus sollten Sie auch die Oberfläche der n-dimensionalen Kugel ablesen können. Durch den Vergleich der beiden Darstellungen des Integrals sollten Sie die explizite Formel für C_n erhalten.

(c) Zeigen Sie außerdem:

$$C_n = \begin{cases} \dfrac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} & , \quad \text{falls } n \text{ gerade} \\[2ex] \dfrac{2(2\pi)^{\frac{n-1}{2}}}{n!!} & , \quad \text{falls } n \text{ ungerade} \end{cases}$$

Die hier auftretende Doppelfakultät ist für ungerades n definiert durch:
$n!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \ldots \cdot n = n \cdot (n-2) \cdot (n-4) \cdot \ldots \cdot 1$.