INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK

Technische Universität Braunschweig

Prof. Dr. U. Motschmann
P. Meier, M. Sc.

4. Übungsblatt Abgabe: 19. November bis 9.40 Uhr im Kasten vor A317

9. **Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen: Massenwirkungsgesetz** **(8 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.

(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.

Bitte wenden $\longrightarrow$

10. **Die kanonische Verteilung** **(3 Punkte)**

Die Zustandssumme der kanonischen Verteilung ist gegeben durch

$$\mathcal{Z} = \sum_n \exp\left(-\beta U_n\right) \quad .$$

Zeigen Sie, dass für das mittlere Schwankungsquadrat $\left(\Delta U\right)^2 =< U^2 > - < U >^2$ die Beziehung

$$\left(\Delta U\right)^2 = -\frac{\partial < U >}{\partial \beta}$$

gilt.

11. **Harmonischer Oszillator** **(9 Punkte)**

Wir betrachten ein System, das aus N quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren mit gleicher Frequenz ω besteht.

(a) Bestimmen Sie die Zustandssumme $\mathcal{Z}_1$ für *einen* Oszillator dieses Systems.

(b) Zeigen Sie, dass die kanonische Zustandssumme für N *unterscheidbare* nicht wechselwirkende Teilchen $\mathcal{Z}_N$ und die Einteilchenzustandssumme $\mathcal{Z}_1$ über

$$\mathcal{Z}_N = \mathcal{Z}_1^N$$

zusammenhängen.

Hinweis: Betrachten Sie hierfür die Energieniveaus als m Kästen, auf die die N Oszillatoren verteilt werden, wobei m frei wählbar ist. Zur Auswertung der auftretenden Summen dürfte der Multinomialsatz hilfreich sein.

(c) Zeigen Sie, dass die innere Energie U durch

$$U = N\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}\right]$$

gegeben ist. Untersuchen Sie das Verhalten von U in den Grenzfällen $\beta \to 0$ und $\beta \to \infty$.