Übung 1. *Henry Gesetz*

In der Vorlesung wurde das Henry Gesetz hergeleitet. Es besagt, dass bei fester Temperatur T die Konzentration eines in einem Lösungsmittel gelösten Gases c_s direkt proportional zum Gasdruck p ist

$$c_s(T,p) = f(T)p.$$

Nun löst sich Wasserstoff H_2 in gewissen Metallen nur in atomarer Form. Das heisst $-H_2 + 2H = 0$. Zeige, dass für diesen Prozess das Henry Gesetz folgendermassen modifiziert werden muss:

$$c_H(T,p) = f(T)\sqrt{p}.$$

Lösung. Das chemische Potential des im Metall gelösten atomaren Wasserstoffs lautet gemäss Skript

$$\mu^0_{\mathrm{H}}(T,p) + RT \log c_{\mathrm{H}},$$

da wir es hier, nach Voraussetzung, mit einer verdünnten Lösung zu tun haben. Zwischen dem molekularen und dem im Metall gelösten atomaren Wasserstoff läuft nun zusätzlich die folgende chemische Reaktion ab

$$-\mathrm{H}_2 + 2\mathrm{H} = 0,$$

sodass die stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{\mathrm{H}_2} = -1$, $\nu_{\mathrm{H}} = +2$ sind. Die Gleichgewichtsbedingung für $c_{\mathrm{H}} = c_{\mathrm{H}}(T,p)$ lautet

$$\nu_{\mathrm{H}_2}\mu_{\mathrm{H}_2} + \nu_{\mathrm{H}}\mu_{\mathrm{H}} = 0,$$

woraus nach Ableiten nach p bei fester Temperatur T wird

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{H}_2}}{\partial p}\right)_T - 2\left(\left(\frac{\partial \mu^0_{\mathrm{H}}}{\partial p}\right)_T + RT\left(\frac{\partial \log c_{\mathrm{H}}}{\partial p}\right)_T\right) \\ &= v_{\mathrm{H}_2} - 2v^0_{\mathrm{H}} - 2RT\left(\frac{\partial \log c_{\mathrm{H}}}{\partial p}\right)_T, \end{aligned}$$

wobei v_{H_2} das Molvolumen von H_2 bezeichnet und v^0_{H} steht für die Änderung des Lösungsvolumens bei Lösung eines Mols atomaren Wasserstoffs. Da nun $v^0_{\mathrm{H}} \ll v_{\mathrm{H}_2}$, erhalten wir mit $v_{\mathrm{H}_2} = RT/p$

$$\frac{1}{p} - 2\left(\frac{\partial \log c_{\mathrm{H}}}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Integration liefert

$$c_{\mathrm{H}}(T,p) = f(T)\sqrt{p}$$

für eine Funktion f (Sievert Gesetz).

Übung 2. *Optimierung einer chemischen Reaktion*

Betrachte eine chemische Reaktion

$$\sum_{i \in E \cup P} \nu_i \mathrm{A}_i = 0$$

bei festen T, p mit stöchiometrischer Geraden

$$N_i = N_i^0 + \lambda \nu_i \quad \forall i,j \in E.$$

Am Anfang seien

(i) die Produkte ($i \in P$ und $\{\nu_i\}_{i\in P} > 0$) abwesend: $N_i^0 = 0\ \forall\, i \in P$, und

(ii) die Molzahlen $\{N_i^0\}_{i\in E}$ der Edukte ($i \in E$ und $\{\nu_i\}_{i\in E} < 0$) frei wählbar bis auf die Nebenbedingung
$$\sum_{i\in E} N_i^0 = \text{const.}$$

Ziel ist es die Molzahlen der Edukte so zu wählen, dass der im Gleichgewicht erreichte Umsatz λ maximal ist. Zeige, dass das Maximum erreicht wird wenn sie proportional zu den stöchiometrischen Koeffizienten sind, i.e.,
$$\frac{N_i^0}{N_j^0} = \frac{\nu_i}{\nu_j} \qquad \forall\, i, j \in E$$
erfüllen.

Hinweis: Suche den Punkt, wo der Gleichgewichtsumsatz λ stationär ist bzgl. den zulässigen Variationen der $\{N_i^0\}_{i\in E}$. Dies kann mit Hilfe eines Lagrangeschen Multiplikators geschehen. Verifiziere einfachheitshalber *nicht*, dass dieser stationäre Punkt ein Maximum ist.

Lösung. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist
$$\sum_{i\in E\cup P} \nu_i \log \frac{N_i}{N} = \text{const}, \tag{L.1}$$
mit $N_i = N_i^0 + \nu_i\lambda$, $N = \sum_i N_i$. Eine Änderung dN_i^0, ($i \in E$), bewirkt eine Änderung $d\lambda$, die bestimmt ist durch
$$\sum_{i\in E\cup P} \nu_i \Big(\frac{dN_i}{N_i} - \frac{dN}{N}\Big) = 0$$
mit $dN_i = dN_i^0 + \nu_i d\lambda$, ($i \in E$), $dN_i = \nu_i d\lambda$, ($i \in P$), sowie $dN = \nu d\lambda$, ($\nu = \sum_i \nu_i$), wobei zuletzt die Nebenbedingung $\sum_{i\in E} dN_i^0 = 0$ benutzt wurde. Also:
$$\sum_{i\in E} \nu_i \frac{dN_i^0}{N_i} = -d\lambda \cdot \sum_i \nu_i \Big(\frac{\nu_i}{N_i} - \frac{\nu}{N}\Big).$$
Statt nach stationären Punkten für λ unter der Nebenbedingung zu suchen, kann man die von $\lambda - \xi \sum_{i\in E} N_i^0$, ($\xi$ Lagrange'scher Multiplikator) suchen, dafür ohne Nebenbedingung. Dies führt darauf, dass
$$\xi \nabla\lambda = \nabla(\sum_{i\in E} N_i^0) \quad \Rightarrow \quad \frac{\nu_i}{N_i} \equiv C$$
unabhängig von $i \in E$ ist, also $\nu_i = C(N_i^0 + \nu_i\lambda)$, oder $CN_i^0 = (1 - C\lambda)\nu_i$, wie behauptet.

Bemerkung: Die Bedingung (L.1) erfordert, dass alle $N_i > 0$. Durch Betrachtung (i) eines $i \in P$ folgt, dass $\lambda > 0$; (ii) des Randes des erlaubten Gebiets, wo ein $N_i^0 \to 0$, ($i \in E$), dass dort $\lambda \to 0$. Deshalb ist der einzige stationäre Punkt im Gebiet $N_i^0 \geq 0$, $\sum_{i\in E} N_i^0 = \text{const}$ ein Maximum.

Übung 3. *Maxwell-Boltzmann Verteilung und Gauss'sche Integrale*

Die Maxwell-Boltzmann Verteilung ist die stationäre Lösung der Boltzmann Transportgleichung in der Abwesenheit eines äusseren Treibers ($\vec{a} = 0$):
$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T}\right)^{3/2} \exp\left(-m\frac{(\vec{v} - \vec{v}_0)^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) .$$

Das Ziel dieser Aufgabe ist es, mit der Maxwell-Boltzmann Verteilung vertraut zu werden, die in der kinetischen Gastheorie eine wichtige Rolle spielt. Ausserdem soll der Umgang mit Gauss'schen Integralen geübt werden.

(a) **Gauss'sche Integrale** (mathematische Vorbereitung):

(i) Zeige, dass die Lösung des Gauss'schen Integrals gegeben ist durch

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \mathrm{e}^{\frac{-x^2}{2}} = \sqrt{2\pi}.$$

Tipp: Vergleiche die Integration in zwei Dimensionen in kartesischen Koordinaten mit derjenigen in Polarkoordinaten:

$$\iint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\ \mathrm{e}^{-(x^2+y^2)/c^2} = \int_0^{\infty} \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta\ r\mathrm{e}^{-r^2/c^2}\ .$$

(ii) Berechne anschliessend die allgemeine Lösung für Integrale der Form

$$\int_0^{\infty} \mathrm{d}x\ x^{2n}\mathrm{e}^{-\alpha x^2} \quad \text{oder} \quad \int_0^{\infty} \mathrm{d}x\ x^{2n+1}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\ .$$

Tipp: Man leite nach α ab, bzw. substituiere $y = x^2$.

(b) **Resultierende Eigenschaften**:
Der Mittelwert einer von $\vec{v}$ abhängigen Grösse $g(\vec{v})$ ist definiert als

$$\langle g \rangle := \frac{1}{n} \int \mathrm{d}^3 v\, g(\vec{v}) f_0(\vec{v})\ . \tag{1}$$

Verifiziere die im Folgenden angegebenen mittleren Werte für vektorielle Geschwindigkeit, Energie und skalare Geschwindigkeit (setze $\vec{v}_0 = \vec{0}$ bei $\bar{E}$ und $\bar{v}$):

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{v}_0\,, \qquad \bar{E} := \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} k_\mathrm{B} T\,, \qquad \bar{v} := \langle |\vec{v}| \rangle = \sqrt{\frac{8 k_\mathrm{B} T}{\pi m}}\ .$$

Lösung.

(a) **Gauss'sche Integrale**: In kartesischen Koordinaten finden wir

$$\begin{aligned}\iint \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{e}^{-(x^2+y^2)/c^2} &= \left(\int \mathrm{d}x\mathrm{e}^{-x^2/c^2}\right)\left(\int \mathrm{d}y\mathrm{e}^{-y^2/c^2}\right)\\ &= \left(\int \mathrm{d}x\mathrm{e}^{-x^2/c^2}\right)^2,\end{aligned}$$

während bei Integration in Polarkoordinaten

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty} \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta r\mathrm{e}^{-r^2/c^2} &= 2\pi \int_0^{\infty} r\mathrm{e}^{-r^2/c^2} r\mathrm{d}r\\ &\overset{\text{sub.}}{=} 2c^2\pi \int_{-\infty}^{0} \mathrm{d}s \frac{1}{2}\mathrm{e}^{s} = c^2\pi\,.\end{aligned} \tag{L.2}$$

Somit finden wir das gesuchte Resultat mit $\int_{\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \exp(-x^2/c^2) = c\sqrt{\pi}$ und $c = \sqrt{2}$.
Des weiteren ist

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty} \mathrm{d}x\, x^{2n}\mathrm{e}^{-\alpha x^2} &= -\int \mathrm{d}x\, x^{2(n-1)}(-x^2)\mathrm{e}^{-\alpha x^2} = -\int \mathrm{d}x\, x^{2(n-1)} \frac{\partial}{\partial\alpha}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\\ &= -\frac{\partial}{\partial\alpha}\int \mathrm{d}x\, x^{2(n-1)}\mathrm{e}^{-\alpha x^2} = \left(-\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^n \int \mathrm{d}x\,\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\\ &= \frac{1}{2}(-1)^n \frac{\partial^n}{\partial\alpha^n}\alpha^{-1/2}\sqrt{\pi} = \frac{(2n)!}{2^{2n+1}n!}\alpha^{-(2n+1)/2}\sqrt{\pi}\,,\end{aligned} \tag{L.3}$$

und für ungerade Vorfaktoren finden wir

$$\int_0^{\infty} \mathrm{d}x\, x^{2n+1}\mathrm{e}^{-\alpha x^2} = \left(-\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^n \int_0^{\infty} \mathrm{d}x\, x\mathrm{e}^{-\alpha x^2} \overset{(L.2)}{=} \left(-\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^n \frac{1}{2\alpha} = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}\,. \tag{L.4}$$

(b) **Resultierende Eigenschaften**: Wir verwenden die in a) berechneten Integrale, und schreiben die Gleichgewichtsverteilfunktion f_0 einfacher als

$$f_0 = n\left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\exp\left(-m\frac{(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) = a\exp\left(-\frac{(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}{c^2}\right) \ ,$$

wobei wir $a = n\left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}$ und $c = \sqrt{\frac{2k_\mathrm{B}T}{m}}$ definiert haben. Wir verwenden ausserdem $n = \int \mathrm{d}^3v f_0(\vec{v})$. Für einen nicht verschwindenden Parameter $\vec{v}_0$ ist die mittlere Geschwindigkeit gegeben durch:

$$\langle\vec{v}\rangle = \frac{\int \mathrm{d}^3v\ \vec{v}f_0(\vec{v})}{\int \mathrm{d}^3v\ f_0(\vec{v})} \overset{\text{(L.3)}}{=} \frac{\vec{v}_0\, ac^3\pi^{3/2}}{ac^3\pi^{3/2}} = \vec{v}_0\,.$$

Die mittlere Energie $\langle\varepsilon\rangle$ für $\vec{v}_0 = \vec{0}$ berechnet sich zu:

$$\left\langle\frac{mv^2}{2}\right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}^3v\ \frac{mv^2}{2}f_0(\vec{v})}{\int \mathrm{d}^3v\ f_0(\vec{v})} \overset{\text{(L.3)}}{=} \frac{\frac{3}{2}ac^5\pi^{3/2}}{ac^3\pi^{3/2}} = \frac{3c^2}{4m} = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}T\,.$$

Die mittlere Geschwindigkeit bei Maxwell-Boltzmann Verteilung ist:

$$\langle|\vec{v}|\rangle = \frac{\int \mathrm{d}^3v\ |\vec{v}|f_0(\vec{v})}{\int \mathrm{d}^3v\ f_0(\vec{v})} = \frac{(4\pi a/m)\int_0^\infty \mathrm{d}v\ v^3\mathrm{e}^{-v^2/c^2}}{ac^3\pi^{3/2}} \overset{\text{(L.4)}}{=} \frac{2\pi ac^4/m}{ac^3\pi^{3/2}} = \frac{2c}{\sqrt{\pi}m} = \sqrt{\frac{8k_\mathrm{B}T}{\pi m}}.$$