UNIVERSITÄT KONSTANZ
Fachbereich Physik
Prof. Dr. Georg Maret (Experimentalphysik)
Raum P 1009, Tel. (07531)88-4151
E-mail: Georg.Maret@uni-konstanz.de
Prof. Dr. Matthias Fuchs (Theoretische Physik)
Raum P 907, Tel. (07531)88-4678
E-mail: matthias.fuchs@uni-konstanz.de

Übungen zur Physik IV: Integrierter Kurs
Sommersemester 2005

Übungsblatt 0, Ausgabe 14.04.2005, abzugeben bis 18.04. und 20.04.2005
Besprechung in den Übungen in der 2. Semesterwoche (20.-22.04.2005)

1. **Verkehrsunfall und thermodynamisches Gleichgewicht (6 Punkte)**
Der Zusammenstoß zweier Fahrzeuge soll als Prozess betrachtet werden, der ins thermodynamische Gleichgewicht führt. Zwei Fahrzeuge besitzen vor dem Zusammenstoß unterschiedliche Impulse. (Zur Vereinfachung werde eine lineare Bewegung betrachtet mit P dem Betrag des Impulses.)

   a) Welche Größe ξ ist die intensive Größe, die zur extensiven Größe Impuls gehört? (1 Punkt)

   b) Beim Zusammenstoß treten dissipative Prozesse (welche?) auf. Welche Konsequenz haben diese für Impulse oder konjugierten Variablen gemäß des 2ten Hauptsatzes? (2 Punkte)

   c) Analog zur spezifischen Wärme $C = T\frac{\partial E}{\partial T}$ eines Körpers lässt sich eine Impulskapazität $\partial P/\partial\xi$ definieren. Was ist $\partial P/\partial\xi$? (1 Punkt)

   d) Zeigen Sie, dass die Impulskapazität positiv sein muss, wenn der Impulsaustausch $\Delta P_1 + \Delta P_2 = 0$ zwischen zwei Körpern stets zu einem stabilen Gleichgewicht führen soll. (2 Punkte)

2. **Van der Waals Gas (6 Punkte)**
Die van der Waals-Gleichung $(p + a\frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$ beschreibt näherungsweise das Verhalten "realer Gase", also solcher Systeme, bei denen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auftreten. Hierbei sind a und b substanzabhängige Konstanten, und n die Stoffmenge in Mol. Die Phasenübergangslinie (Binodale), bei der Gas und Flüssigkeit koexistieren, soll nach Maxwell gefunden werden.

   a) Zeichnen Sie eine van der Waals Isotherme im P-V-Diagramm für Temperaturen T unterhalb der kritischen Temperatur T_c. (1 Punkt)

   b) Begründen Sie allgemein, dass $(F + pV)/n$ in koexistierenden Zuständen gleich ist, wobei $F = F(T, V, n)$ die freie Energie ist. (2 Punkte)

c) Drücken Sie $F_{\text{Flüssig}} - F_{\text{Gas}}$ durch ein Integral über die Volumensänderung $V_{\text{Flüssig}}$ bis V_{Gas} aus. Was ist die graphische Bedeutung Ihres Ergebnisses? Zeichnen Sie näherungsweise die koexistierenden Zustände Gas und Flüssigkeit in Ihr Diagramm von a) ein. (3 Punkte)

3. **Massenwirkungsgesetz (7 Punkte)**
Einer chemischen Reaktion, an der r chemische Stoffe beteiligt sind, wird die Gibbsche Fundamentalform der freien Enthalpie $G(T, p, \{n_i\})$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{r} \mu_i \, dn_i \tag{1}$$

zugeordnet. Die Hin- und Rückumwandlung zweier Stoffe n_1 und n_2 in die Stoffe n_3 und n_4 $x_1 n_1 + x_2 n_2 \leftrightarrow x_3 n_3 + x_4 n_4$ wird kompakt mit den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_1, \ldots, \nu_4$ (mit $\nu_1 = x_1, \nu_2 = x_2, \nu_3 = -x_3$ und $\nu_4 = -x_4$) geschrieben

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i \, n_i = 0 \tag{2}$$

(Bsp: für die Eigendissoziation von Wasser in Hydroxidionen OH^- und Hydroniumionen H_3O^+, also $H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2H_2O$, wären dies $n_1 \equiv H_3O^+$,$n_2 \equiv OH^-$ und $n_3 \equiv H_2O$ mit $\nu_1, \nu_2 = 1$ und $\nu_3 = -2$).
Das Massenwirkungsgesetz gibt an, in welchem Verhältnis die Reaktionskomponenten n_i im Gleichgewicht vorliegen.

a) Die chemische Reaktion läuft nach dem 2^{ten} Hauptsatz so ab, dass die freie Enthalpie G minimal wird. Leiten sie daraus und aus Gl.(2) ab, dass

$$0 = \sum_{i=1}^{r} \nu_i \, \mu_i \tag{3}$$

(2 Punkte)

Hinweis: Beachten Sie die Stöchiometrie bei der Variation der δn_i um G zu minimieren.

b) Diese allgemeine Form des Massenwirkungsgesetzes wird wesentlich nützlicher, wenn für verdünnte Gase die Näherung für ideale Gasgemische

$$\mu_i(T, \{Pi\}) = \mu_i^\circ(T, \{p_i^\circ\}) + RT \, \ln \frac{p_i}{p_i^\circ} \tag{4}$$

eingesetzt wird, wobei $p_i = p\frac{n_i}{n}$, mit $n = \sum_{i=1}^{r} n_i$, der Partialdruck der i-ten Komponente ist; p_i° ist ein konstanter Referenzwert. Leiten Sie Gl. (4) ab, für (zur Vereinfachung) ein einkomponentiges ideales Gas, in dem also gilt $pV = nRT$. Stellen Sie mit Gl. (4) die spezielle Form des Massenwirkungsgesetzes für chemische Reaktionen in idealen Gasgemischen auf

$$K(T) = \prod_{i=1}^{r} (p_i)^{\nu_i} \tag{5}$$

(2 Punkte)

c) Bei der Ammoniaksynthese gemäß

$$2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3H_2 \tag{6}$$

misst man für die Massenwirkungskonstante K bei 500°C im Gleichgewicht den Wert $K = 1,5 \cdot 10^{-5}$ bar^{-2}.
Ein stöchiometrisches Gemisch aus N_2 und H_2 (d.h. $n_{H_2} : n_{N_2} = 3$) werde in einem Behälter auf (i) $T = 500°\mathrm{C}$, $p = 1$ bar und (ii) $T = 500°\mathrm{C}$, $p = 500$ bar gehalten, bis sich Gleichgewicht eingestellt hat. Wie groß ist jeweils der Partialdruck des Ammoniaks?

(2 Punkte)

d) Bei $p = 500$ bar können die Gase nicht mehr als ideal angesehen werden. Ist die Ausbeute an NH_3 daher tatsächlich größer oder kleiner als in (c) berechnet? Kritische Temperaturen: $T_{k,NH_3} = 405\mathrm{K}$; $T_{k,N_2} = 126\mathrm{K}$; $T_{k,H_2} = 33\mathrm{K}$. (1 Punkt)

4. **Parseval Gleichung (6 Punkte)**
Betrachten Sie zwei Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ mit Periode L.

a) Drücken Sie $f(x)$ und $g(x)$ als komplexe Fourierreihen mit den Koeffizienten α_n und β_n aus. Nutzen Sie diese Darstellung, um die Gleichung

$$\frac{1}{L}\int_c^{c+L} dx f(x) g^*(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \alpha_n \beta_n^*$$

nachzuweisen. Leiten Sie daraus die *Parseval Gleichung* für komplexe und reele Funktionen ab: (2 Punkte)

$$\begin{aligned}\frac{1}{L}\int_c^{c+L} dx\, |f(x)|^2 &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} |\alpha_n|^2 , \\ &= \left(\frac{1}{2}a_0\right)^2 + \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}\left(a_n^2 + b_n^2\right).\end{aligned}$$

b) Finden Sie die Koeffizienten der Fourierreihe für die Funktion $f(x) = x^2$ in der Region $-2 < x \leq 2$:

$$a_0 = \frac{8}{3}, \quad a_n = 16\frac{(-1)^n}{\pi^2 n^2}.$$

Hinweis: Beachten Sie die Symmetrie der Funktion $f(x)$. (2 Punkte)

c) Zeigen Sie mit Hilfe der Parseval Gleichung und dem Ergebnis aus Teilaufgabe b), dass (2 Punkte)

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^{-4} = \frac{\pi^4}{90}.$$