

Lösungsvorschlag zu Übung 3

(15. Oktober 2012)

3.1 Exemplarische Frage: Welche Vorstellung ist mit dem Begriff "Kernisomere" verbunden?

Der Begriff der Kernisomeren ist analog zu molekularen Isomeren gebildet. Es handelt sich um Atomkerne mit gleicher Zusammensetzung aus Neutronen und Protonen, die aber dennoch verschiedene Eigenschaften (z.B. verschiedene Spins) haben. Tatsächlich sind Kernisomere verschiedene Anregungszustände (Quantenzustände) eines Atomkerns, die durch Lichtabsorption und -emission ineinander übergehen können.

3.2.1 Mit einer Molmasse von $M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}$ ergibt sich für $m = 31.6 \text{ Pg} = 31.6 \cdot 10^{15} \text{ g}$ ein Weltausstoß $n_{\text{CO}_2} = 7.1818 \cdot 10^{14} \text{ mol}$. Mit $1 \text{ a} = 365.25 \text{ d} = 31\,556\,925.9747 \text{ s}$ folgt die Umsatzgeschwindigkeit dann zu:

$$v_\xi = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{CO}_2}} \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{7.1818 \cdot 10^{14} \text{ mol}}{31\,556\,925.9747 \text{ s}} = 2.2758 \cdot 10^7 \text{ mol/s} \quad (1)$$

Anmerkung: Streng genommen sind weder a noch d genau definierte Zeitangaben, so dass eigentlich alle Zeiten in s angegeben werden sollten. Bis 1967 wurde die Sekunde jedoch definiert als $1/31\,556\,925.9747$ des tropischen Jahres am 0. Januar 1900, was der sogenannten Ephemeridensekunde entspricht. Somit sollten sich alle Angaben in Jahren und Tagen auf das tropische Jahr 1900 beziehen.

3.2.2 Die Reaktionsenergie für die Methanverbrennung bei 400 K ist $\Delta_{\text{R}}U = -800 \text{ kJ/mol}$ (Siehe PC 0 Kap 0.2.6). Daraus folgt die Energieerzeugung für das Jahr 2011 zu $\Delta E = \Delta n_{\text{CO}_2} \Delta_{\text{R}}U = -5.746 \cdot 10^{20} \text{ J}$.

3.2.3 Die Reaktionsmasse $\Delta_{\text{R}}m$ für $\Delta\xi = 1 \text{ mol}$ ist :

$$\Delta_{\text{R}}m = \frac{\Delta_{\text{R}}U \cdot \Delta n}{c^2} = \frac{\Delta_{\text{R}}U \cdot (\Delta\xi \nu_{\text{CO}_2})}{c^2} = -8.9 \cdot 10^{-12} \text{ kg} \quad (2)$$

Hinweis: Manchmal wird $(-\Delta_{\text{R}}m)$ als Massendefekt Δm bezeichnet (also positiver Massendefekt für eine exotherme Reaktion).

Analog für den Jahresumsatz (mit $\Delta\xi = 7.1818 \cdot 10^{14} \text{ mol}$): $\Delta_{\text{R}}M = -6383.8 \text{ kg}$. (Massendefekt analog positiv)

3.2.4 Dieselben Rechnungen mit der Verbrennung von Kohlenstoff, $C + O_2 = CO_2$ ($\Delta_R U = -393.52 \text{ kJ/mol}$), ergeben wiederum:

$$v_\xi = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{CO_2}} \frac{dn_{CO_2}}{dt} = 2.2758 \cdot 10^7 \text{ mol/s}, \quad (3)$$

bzw.

$$\Delta E = n_{CO_2} \Delta_R U = -2.826 \cdot 10^{20} \text{ J}, \quad (4)$$

$$\Delta_R m = -4.37 \cdot 10^{-12} \text{ kg}, \text{ und } \Delta_R M = -3140.2 \text{ kg}.$$

3.3 Siehe Abbildung 1. Als Beispiel wurde $t_0 = 0, c(t_0) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ und $t_{1/2} = 1 \text{ s}$ gewählt. Die vertikalen Striche markieren jeweils Flächen (Integrale). Man beachte, dass $c(t > t_0) < c(t_0)$ ist, so dass man dem Integral der Fläche unter $1/c = f(t)$ mit wachsender Zeit einen negativen Wert zuordnen kann, was der Tatsache entspricht, dass auch die Fläche $k \cdot \Delta t$ auf der rechten Seite von Gl.(86) mit einem negativen Vorzeichen versehen ist.

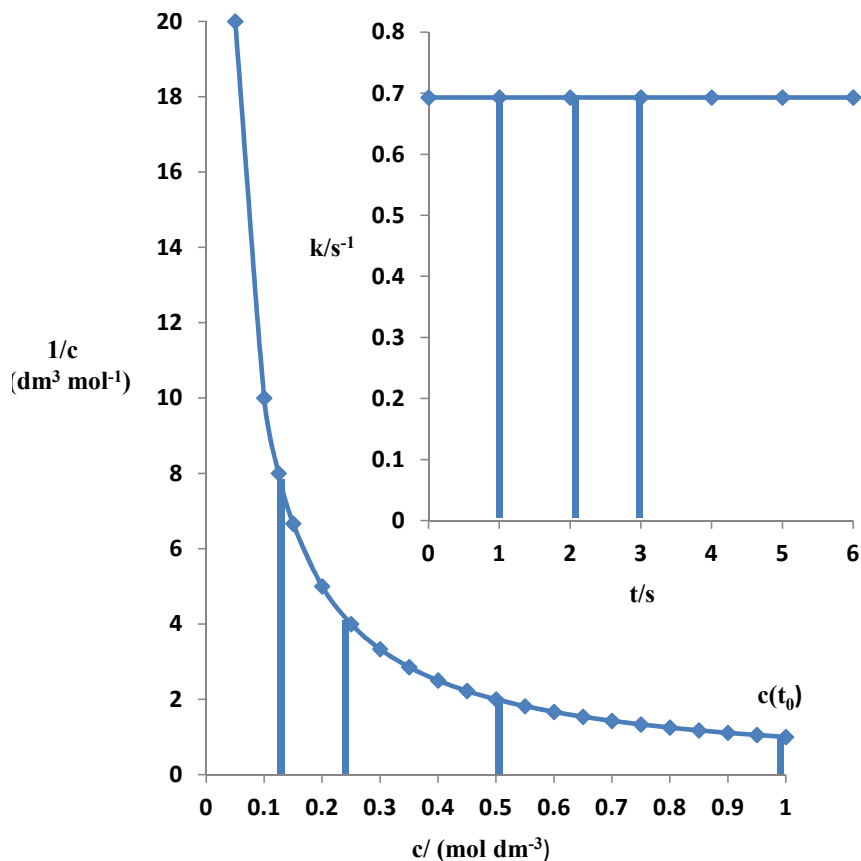


Abbildung 1: Graphik für $(1/c)$ als Funktion von c , und k als Funktion von t .

3.4 Die einfache binomiale Expansion (Jacob Bernoulli) von e:

$$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n \quad (5)$$

konvergiert nur sehr langsam, und ist auch für sehr grosse n nur auf wenige Stellen korrekt (z.B.: für $n = 10^7$ auf 7 Stellen)

Die Reihenentwicklung:

$$e = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} = 1 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{6} + \frac{1}{24} + \dots \quad (6)$$

konvergiert viel schneller und ist genauer. Mit $n = 74$ folgt $e = 2.71828\ 18284\ 59045\ 23536\ 02874\ 71352\ 66249\ 77572\ 47093\ 69995\ 95749\ 66967\ 62772\ 40766\ 30353\ 54759\ 45713\ 82178\ 52516\ 64274$, was auf auf 100 Stellen genau ist. Diese Expansion wurde auch von Euler benutzt, um e exakt auf 23 Stellen zu berechnen (*Introductio in analysin infinitorum*, S.90-92, 1748).

Ein Beispiel für eine noch schneller konvergierende Reihe ist :

$$e = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+2}{(2n+1)!}, \quad (7)$$

die schon für $n=20$ auf 50 Stellen genau ist. Folgendes fällt auf: Die relative Häufigkeit von ungeraden und geraden Ziffern entspricht 0.53 und 0.47 in den ersten Hundert Nachkommastellen und beide konvergieren anscheinend zu 0.5, wenn mehr Nachkommastellen berücksichtigt werden.

Um mit beliebiger Genauigkeit "arbitrary precision" zu rechnen, muss die sonst übliche einfache Genauigkeit ("single precision", auf 8 Stellen genau) bzw. doppelte Genauigkeit ("double precision", auf 16 Stellen genau) durch mehrfache Genauigkeit "multiple precision" Arithmetik ersetzt werden. In den heutigen mathematischen Computerprogrammen wie Mathematica oder Maple ist dies bereits implementiert. Dabei wird eine externe Bibliothek (z.B. GNU multiple precision library) aufgerufen, welche Datenstrukturen und Unterprogramme zur Speicherung von Zahlen der geforderten Genauigkeit bzw. deren Verarbeitung zur Verfügung stellt. Üblicherweise wird eine Zahl beliebiger Genauigkeit als Gleitkommazahl in verschiedenen Basen (dezimal oder binär) repräsentiert. Ein Beispiel für ein Programm in der Sprache C (exp.c), welches e auf eine beliebige Anzahl Nachkommastellen (standardmässig 10 000) berechnet, findet sich im Anhang und kann von der Webseite zur Vorlesung bezogen werden.

Anmerkungen : i) Online-Rechner (z.B. www.ttmath.org, hohe Genauigkeit bei 256 bit) sind auf 600 Stellen genau; Mathematica oder Maple liefern sogar Millionen von Nachkommastellen, abhängig von der Computerarchitektur. Der "Weltrekord" bei der Berechnung von e liegt bei 10^{12} Stellen nach dem Komma (www.numberworld.org).

ii) Um Milliarden von Stellen zu berechnen, muss auf fortgeschrittene Algorithmen zurückgegriffen werden - das einfache Aufsummieren von unzähligen zuvor durchgeführten Divisionen ist sehr ineffektiv.

3.5 Der neueste und genaueste Wert für die Halbwertszeit von Tritium ist 12.32 ± 0.02 a [L. L. Lucas and M. P. Unterwiesing, Comprehensive Review and Critical Evaluation of the Half-life of Tritium., *Journal of the National Institute of Standards and Technology*, 105, (2000) 541-549]. Der im "Handbook of Chemistry and Physics" gegebene Wert für die Halbwertszeit ist 12.31 a.

3.5.1 Das Tritium hat nur einen Zerfallskanal, nämlich einen β^- -Zerfall, mit einer freiwerdenden Gesamtenergie 18.6 keV, welche sich auf Elektron und Antineutrino verteilt. Tritium zerfällt unimolekular nach folgender Reaktionsgleichung:



Für eine unimolekulare Reaktion gilt für die Geschwindigkeitskonstante k und Lebensdauer τ

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (9)$$

$$\tau = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}. \quad (10)$$

Die Halbwertszeit dieses Zerfalls ist in der Aufgabenstellung als $t_{1/2} = 12$ a angegeben. Die Dauer eines Jahres beträgt $1 \text{ a} = 365.25 \text{ d} = 31556925.9747 \text{ s}$. Somit ergibt sich die Halbwertszeit in Sekunden zu $t_{1/2} = 12 \text{ a} = 3.787 \cdot 10^8 \text{ s}$. Damit erhält man mit den Gleichungen (9) und (10): $k = 1.830 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ und $\tau = 17.31 \text{ a} = 5.463 \cdot 10^8 \text{ s}$.

3.5.2 Die Aktivität dieser Zerfallsreaktion ist gegeben durch

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt} = k \cdot N(t) = k \cdot N_A \cdot n(t). \quad (11)$$

Des Weiteren gilt $1 \text{ Ci} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$. Damit erhalten wir mit $n(t) = 1 \text{ mol}$ bei einer bestimmten Zeit t (s. Aufgabenstellung) und $k = 1.830 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ (s. vorhergehende Aufgabe 3.5.1)

$$A = 1.102 \cdot 10^{15} \text{ Bq} = 2.979 \cdot 10^4 \text{ Ci}.$$

3.5.3 Die chemische Struktur ist in Abbildung 2 zu sehen. Die Summenformeln sind: $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (Thymin-H), $\text{C}_5\text{H}_3\text{D}_2\text{TN}_2\text{O}_2$ (Thymin-D₂T)

Die Molmassen betragen:

$M(\text{Thymin} - \text{H}) = 126.11 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(\text{Thymin} - \text{D}_2\text{T}) = 130.13 \text{ g mol}^{-1}$. Die spezifische Aktivität in Bq mol^{-1} und Ci mol^{-1} kann aus 3.5.2 übernommen werden:

$$A_{\text{mol}} = 1.102 \cdot 10^{15} \text{ Bq mol}^{-1} = 2.979 \cdot 10^4 \text{ Ci mol}^{-1}. \quad (12)$$

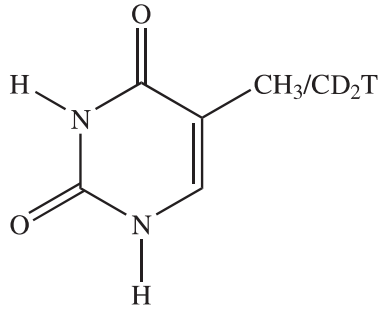


Abbildung 2: Thymin-H/D₂T

Für die spezifische Aktivität in Bq g⁻¹ und Ci g⁻¹ ergibt sich

$$A_g = A_{\text{mol}}/M(\text{Thymin} - \text{D}_2\text{T}) = 8.469 \cdot 10^{12} \text{ Bq g}^{-1} = 228.9 \cdot \text{Ci g}^{-1}.$$

3.5.4 Die in 3.5.3 gegebene spezifische Aktivität (s. Gl. (12)) bezieht sich auf vollständig markiertes Thymin. Zeigt eine typische Probe mit teilweise markiertem Thymin eine spezifische Aktivität $A_{\text{mol}}^{\text{typ}}$ von 80 GBq/mol, so beträgt der Bruchteil an markierten Molekülen:

$$\frac{A_{\text{mol}}^{\text{typ}}}{A_{\text{mol}}} = \frac{80 \cdot 10^9 \text{ Bq mol}^{-1}}{1.102 \cdot 10^{15} \text{ Bq mol}^{-1}} = 0.726 \cdot 10^{-4}.$$

3.5.5 Die Anfangsaktivität betrage

$$A(t=0) = 0.8 \text{ Ci} = A(0). \quad (13)$$

Die Aktivität zu einem späteren Zeitpunkt t_s soll $A(t_s) = 10^{-5}$ Ci betragen. Bestimmt werden soll t_s . Es gilt:

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt} = k \cdot N(t). \quad (14)$$

Integration liefert:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-kt}. \quad (15)$$

Einsetzen in die Ausgangsgleichung (14) führt auf:

$$A(t) = k \cdot N_0 \cdot e^{-kt} \quad (16)$$

mit $A(0) = k \cdot N_0$ folgt:

$$A(t) = A(0) \cdot e^{-kt}. \quad (17)$$

Auflösen nach t ergibt:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \left(\frac{A(0)}{A(t)} \right) \quad (18)$$

$$t_s = \frac{1}{k} \cdot \ln \left(\frac{A(0)}{A(t_s)} \right) = \frac{1}{1.830 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}} \cdot \ln \left(\frac{0.8}{10^{-5}} \right) = 6.1693 \cdot 10^9 \text{ s} \Rightarrow 195.5 \text{ a.} \quad (19)$$

Also ist erst nach etwa 196 Jahren die Aktivität auf 10^{-5} Ci abgeklungen. Solche Überlegungen sind für die Endlagerung von radioaktiven Abfällen wichtig.

3.5.6 Tritonen, welche an Stickstoff gebunden sind, können nicht als Marker eingesetzt werden, weil sie schnell durch Protonen (zum Beispiel aus dem Lösungsmittel) substituiert werden.

3.6 Im Folgenden werden die beiden Grenzfälle der Gl. (1.29) vom Skript diskutiert

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \left(1 + k_b \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]} \right)^{-1}. \quad (20)$$

a) Für $[\text{Br}_2] \gg k_b[\text{HBr}]$ folgt:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} \approx k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \quad (21)$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz ist von der Form $k \prod_i c_i^{m_i}$ weshalb in diesem Grenzfall eine Reaktionsordnung definiert werden kann. Diese Ordnung bezüglich der an der Reaktion teilnehmenden Spezies lautet: $m_{\text{H}_2} = 1$, $m_{\text{Br}_2} = 1/2$, $m_{\text{HBr}} = 0$ und $m_{\text{tot}} = 3/2$. Die Geschwindigkeitskonstante ist dann k_a .

b) Für $k_b[\text{HBr}] \gg [\text{Br}_2]$ folgt:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} \approx \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{k_b[\text{HBr}]} = k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}[\text{HBr}]^{-1} \quad (22)$$

Auch dieses Geschwindigkeitsgesetz ist von der Form $k \prod_i c_i^{m_i}$ (mit $k' = k_a/k_b$), wobei hier die Reaktionsordnungen folgendermassen definiert sind: $m_{\text{H}_2} = 1$, $m_{\text{Br}_2} = 3/2$, $m_{\text{HBr}} = -1$ und $m_{\text{tot}} = 3/2$. Die effektive Geschwindigkeitskonstante ist dann $k' = k_a/k_b$.

Es ist wichtig zu erkennen, dass es sich bei dieser Reaktion in keinem Fall um eine Elementarreaktion handelt, sondern dass sich die Geschwindigkeitsausdrücke aus einem komplizierten Mechanismus ergeben (Kap. 5).

3.7 Berechnung von Mittelwerten

3.7.1 Allgemein gilt für eine kontinuierliche Verteilung von Messwerten der Grösse A für den Mittelwert $\langle A \rangle$

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P(A) \cdot A dA \quad (23)$$

wobei $P(A)$ die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für die Grösse A ist, mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(A) dA = 1. \quad (24)$$

Die Wahrscheinlichkeit, die Grösse A im Intervall $[A, A+dA]$ zu finden, ist $P(A)dA$. Hier wird der exponentielle Zerfall (Kinetik 1. Ordnung) betrachtet. Dieser verläuft nach

$$C(t) = C_0 e^{-t/\tau} \quad (25)$$

wobei C_0 die Anfangskonzentration ist. Die Aktivität pro Volumeneinheit ist:

$$A_V(t) = -\frac{dC(t)}{dt} = C_0 \tau^{-1} e^{-t/\tau}. \quad (26)$$

$A_V(t)dt$ beschreibt, wieviele Teilchen pro Volumeneinheit im Intervall $[t, t+dt]$ zerfallen. Gesucht ist nun $P(t)dt$, die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom oder Molekül, das zur Zeit $t = 0$ existiert, im Intervall $[t, t+dt]$ zerfällt, also $A_V(t)dt/C_0$. Wir erhalten folglich mit $k = 1/\tau$:

$$\frac{A_V(t)}{C_0} = P(t) = \tau^{-1} e^{-t/\tau} = k e^{-kt}. \quad (27)$$

Es gilt offenbar $\int_0^{\infty} P(t) dt = 1$, wie es sein muss. Damit erhalten wir gemäss Gl.(23) für die mittlere Lebensdauer (auf Zerfallsereignisse für $t < 0$ gehen wir nicht ein, da sie in der vorkommenden Probe nicht stattfinden, $P(t < 0) = 0$):

$$\langle t \rangle = k \int_0^{\infty} t e^{-kt} dt. \quad (28)$$

Dies entspricht mit $X = k$ der in der Aufgabenstellung gegebenen Gleichung für die mittlere Lebensdauer.

Mit dem Tabellenwert des Integrals

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}} = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (29)$$

berechnen wir die mittlere Lebensdauer $\langle t \rangle$ für den exponentiellen Zerfall Gl.(25) zu

$$\langle t \rangle = k \int_0^{\infty} t e^{-kt} dt = \frac{1}{k} = \tau. \quad (30)$$

Diese entspricht folglich der "Lebensdauer" τ des exponentiellen Zerfalls. Für unimolekulare Zerfälle ist also die 1/e-Zeit gleich der mittleren Lebensdauer.

3.7.2 $C(t)$ ist die zeitabhängige Konzentration der bimolekularen Reaktion ($t_0 = 0$) und C_0 ist die hierzu gehörende Anfangskonzentration:

$$C(t) = \frac{1}{C_0^{-1} + 2kt}. \quad (31)$$

Wie in der Aufgabe 3.7.1, ist die Aktivität pro Volumeneinheit:

$$A_V(t) = -\frac{dC(t)}{dt} = \frac{1}{(C_0^{-1} + 2kt)^2} 2k = 2kC_0^2 \frac{1}{(1 + 2kC_0t)^2}. \quad (32)$$

$A_V(t) dt$ beschreibt, wieviele Teilchen pro Volumeneinheit im Intervall $[t, t+dt]$ reagieren. Gesucht ist nun $P(t)dt$, die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom oder Molekül, das zur Zeit $t = 0$ existiert, im Intervall $[t, t + dt]$ zerfällt, also $A_V(t)dt/C_0$:

$$\frac{A_V(t)}{C_0} = P(t) = 2kC_0 \frac{1}{(1 + 2kC_0t)^2}. \quad (33)$$

Damit kann man den Erwartungswert von t , die mittlere Lebensdauer, berechnen:

$$\langle t \rangle = \int_{t=0}^{\infty} P(t)t dt = 2kC_0 \int_{t=0}^{\infty} \frac{t}{(1 + 2kC_0t)^2} dt. \quad (34)$$

Wir machen eine Variablentransformation: $x = 1 + 2kC_0t$, und damit ist $dt = dx/2kC_0$

$$\langle t \rangle = \int_{x=1}^{\infty} \frac{x-1}{x^2} \frac{1}{2kC_0} dx = \frac{1}{2kC_0} \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) dx = \infty. \quad (35)$$

Wir erhalten eine unendlich lange mittlere Lebensdauer, denn das Integral $\int_1^{\infty} (dx/x)$ divergiert. Dieses mathematische Ergebnis erscheint auf den ersten Blick vielleicht verwunderlich, ist aber auch physikalisch interpretierbar: Je weniger Teilchen übrigbleiben, umso weniger wahrscheinlich wird ein Zusammentreffen zweier Teilchen zur bimolekularen Reaktion. Solange man die Konzentrationen als kontinuierliche Größen behandelt, gelten die obigen Gleichungen. Bei einer diskreten Behandlung von Teilchenzahlen hat man zwei Möglichkeiten: 1. Die noch verbleibenden Teilchen können am Ende der Reaktion nach endlicher Zeit abreagieren, oder 2. es bleibt ein Teilchen übrig. Das letzte Teilchen findet keinen Partner zur Reaktion, lebt also ewig.

3.7.3 Die Differentialgleichung für die n -te Ordnung lautet:

$$-\frac{1}{n} \frac{dC(t)}{dt} = k [C(t)]^n. \quad (36)$$

Wenn $n = 1$, machen wir die Rechnung aus Aufgabe 3.7.1

Für $n \geq 2$ erhalten wir:

$$\frac{1}{C(t)^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1) n k t \quad (37)$$

$$\frac{C(t)^{n-1}}{C_0^{n-1}} = \frac{1}{1 + (n-1) n C_0^{n-1} k t} \quad (38)$$

$$C(t) = C_0 (1 + (n-1)nC_0^{n-1}kt)^{-1/(n-1)} \quad (39)$$

(allgemeines Gesetz für Reaktionen n -ter Ordnung)

$$A_V(t) = -\frac{dC(t)}{dt} = C_0 \frac{1}{n-1} (1 + (n-1)nC_0^{n-1}kt)^{-n/(n-1)} (n-1)nC_0^{n-1}k \quad (40)$$

$$P(t) = \frac{A_V(t)}{C_0} = nC_0^{n-1}k (1 + (n-1)nC_0^{n-1}kt)^{-n/(n-1)}. \quad (41)$$

In der folgenden Tabelle ist der Exponent $-n/(n-1)$ als Funktion von n angesehen. Ist n zwischen 2 und ∞ , so liegt $-n/(n-1)$ zwischen -2 und -1.

n	$-n/(n-1)$
2	-2
3	-3/2
4	-4/3
5	-5/4
\vdots	\vdots
∞	-1

Wir müssen nun das Integral $\langle t \rangle = \int_0^\infty P(t)t dt$ berechnen. Da für $P(t)t$ die kleinste Potenz von t zwischen -1 und 0 ist, divergiert $\int_0^\infty P(t)t dt$ bei der Integration über t im Intervall $[0, \infty]$. Das bedeutet, die durchschnittliche Lebensdauer ist unendlich gross für $n \geq 2$, und nimmt einen endlichen Wert an für $n < 2$. Dies gilt auch für Ordnungen mit reellen Zahlen, zum Beispiel gibt es eine endliche durchschnittliche Lebensdauer für $n = 1.5$, $\langle t \rangle = \frac{4}{3}(\sqrt{C_0}k)^{-1}$.

3.7.4 Vom Law of averages spricht man, wenn die Einzelwerte um den Mittelwert verteilt sind. Zum Beispiel: Durchschnittliche Lebensdauer τ , durchschnittliche Dichte der Erde, Molekülmasse, etc. Oder aus dem täglichen Leben: Lebenserwartung, durchschnittliches Einkommen. Hier muss man jedoch eine homogene Bevölkerung voraussetzen, sonst gilt der **Flaw of averages** (flaw=Fehler, Mangel). Er tritt auf, wenn man über Gruppen mittelt, die grundsätzlich verschiedene Eigenschaften haben oder auch bei einer Mittelung über verschiedene Richtungen. Das ist dann oft nicht sinnvoll. So könnte ein Land mit einigen sehr Reichen und vielen sehr Armen immer noch ein Durchschnittseinkommen wie z.B. in der Schweiz haben. Auch ist der "durchschnittliche Mensch" ein "Raucher", mit vielleicht 7 Zigaretten pro Woche, obwohl die meisten Nichtraucher sind, andere aber dafür sehr starke Raucher. Die durchschnittliche Geschwindigkeit von Gasmolekülen ist vektoriell betrachtet Null. Ebenso ist die Durchschnittsgeschwindigkeit aller Fahrzeuge auf einer Autobahn Null, wenn man beide Spuren zusammen betrachtet und sie gleichmässig befahren werden.

3.7.5 Für die Ziffern N ($N=0,1,2,..9$) in den ersten hundert Nachkommastellen der Zahl e aus dem Ergebnis in Aufgabe 3.4 findet man die folgenden Häufigkeiten $p_N = \{0.05, 0.06, 0.12, 0.08, 0.1, 0.13, 0.12, 0.16, 0.08, 0.10\}$, sowie den Mittelwert des "Ziffernwertes"

$$W_e = \sum_{N=0}^9 p_N N = 4.93. \quad (42)$$

Man kann vermuten, dass mit mehr Nachkommastellen alle Häufigkeiten p_N gleich sind und der Mittelwert des "Ziffernwertes" gegen 4.5 konvergiert. In der Tat sind die entsprechende Mittelwerte des "Ziffernwertes" für 10^3 , 10^4 , 10^5 und 10^6 Nachkommastellen 4.557000, 4.510800, 4.491250 und 4.500467.

Anmerkung: Normale (oder "absolut normale") Zahlen zeigen eine Gleichverteilung der Ziffern. Solche Zahlen sind in der Menge der reellen Zahlen so dominierend, dass die Wahrscheinlichkeit, dass eine zufällig herausgegriffene reelle Zahl "normal" ist, $p_{normal} = 1$ ist. Trotzdem gibt es unendlich viele Ausnahmen. Es ist noch nicht bewiesen, dass e normal ist.

Zur Ziffernstatistik: M. Quack, Chapter "Fundamental Symmetries and Symmetry Violations from High Resolution Spectroscopy" in Handbook of High Resolution Spectroscopy, M. Quack and F. Merkt eds., vol. 1, Pages 659-722, Wiley, Chichester, 2011 und dort zitierte Literatur.

Literatur

C.L. Perrin, *Mathematics for Chemists*, John Wiley & Sons, New York 1970. (Kapitel 6)

W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics, New York 1971. (Band 1, Kap. 1-10 insbesondere)

H. Margenau, G. Murphy, *Die Mathematik für Physik und Chemie*, Verlag Harri Deutsch, Zürich 1965. (Band 1, Kapitel 12 und 13)

E. Meister, *Grundpraktikum Physikalische Chemie*, VDF Verlag. (ETH Zürich), Zürich 2000 (Kapitel A im Anhang)

```

/** A program to compute e with many digits
** using a computation in multiple precision.
** Formula:
**  $e = 1 + 1/1! + 1/2! + \dots + 1/k! + \dots$ 
** Data:
** A big real (or multiple precision real) is defined in base B as:
**  $X = x(0) + x(1)/B^1 + \dots + x(n-1)/B^{(n-1)}$ 
** where  $0 \leq x(i) < B$  */

```

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
long B=10000; /* Working base */
long LB=4; /* Log10(base) */
/** Set the big real x to the small integer Integer */
void SetToInteger (long n, long *x, long Integer) {
long i;
for (i=1; i<n; i++) x[i] = 0;
x[0] = Integer;
}
/** Is the big real x equal to zero ? */
long IsZero (long n, long *x) {
long i;
for (i=0; i<n; i++)
if (x[i]) return 0;
return 1;
}
/** Addition of big reals : x += y
** Like a school addition with carry management**/
void Add (long n, long *x, long *y) { long carry=0, i;
for (i=n-1; i>=0; i-) {
x[i] += y[i]+carry;
if (x[i]<B) carry = 0;
else {
carry = 1;
x[i] -= B;
}
}
}
/** Division of the big real x by the integer d **
** Like a school division with carry management **/

```

```

void Div (long n, long *x, long d) {
long carry=0, xi, q, i;
for (i=0; i<n; i++) {
xi = x[i]+carry*B;
q = xi/d;
carry = xi-q*d;
x[i] = q;
}
}
/** Print the big real x */
void Print (long n, long *x) {
long i;
printf ("%d.", x[0]);
for (i=1; i<n; i++) {
printf ("%4d", x[i]);
if (i%25==0) printf ("%8d\n", i*4);
}
printf ("\n");
}
/** Computation of the constant e */
int main ( void ) {
long NbDigits=10000, size= 1+NbDigits/LB;
long *e = (long *)malloc(size*sizeof(long));
long *uk = (long *)malloc(size*sizeof(long));
long k=1;
/** Formula used : e = 1+1/1!+1/2!+...+1/k!+.. */
SetToInteger (size, e, 1); /* e = 1 */
SetToInteger (size, uk, 1); /* uk = 1 */
while (!IsZero(size, uk)) {
Div (size, uk, k); /* uk = u(k-1)/k */
Add (size, e, uk); /* e = e + uk */
k++;
}
Print (size, e); /* Print out of e */
free (e);
free (uk);
}

```