Physikalische Chemie III (Statistik und Grundlagen der Spektroskopie)
WS 08/09 (Libuda/Gottfried)

Übungsblatt 1

Aufgabe 1.1 (Wahrscheinlichkeitsrechnung)
(a) … für „Spieler“:
Wie groß ist im Zahlenlotto 6 aus 49 die Chance auf (i) 6 Richtige, (ii) 3 Richtige?

(b) … für Fussballer:
Wie viele Möglichkeiten gibt es (theoretisch) für die Startaufstellungen einer Fußballmannschaft, wenn der Kader aus 23 Spielern besteht und jeder Spieler auf allen 11 Positionen spielen kann?

(c) …für Chemiker: An einem linearen Kohlenwasserstoff aus 11 Kohlenstoffatomen befinden sich an den beiden Enden zwei unterschiedliche Atome oder Gruppen A bzw. B. In der Kohlenstoffkette liegen 4 Einfach- und 6 Doppelbindungen vor. Wie viele unterschiedliche Isomere gibt es hinsichtlich der Anordnungen der Doppelbindungen, ohne Berücksichtigung der chemischen Stabilität?

Aufgabe 1.2 (Postulate der Statistischen Thermodynamik, Verteilungen)
Eine Probe, die aus fünf Molekülen besteht, hat eine Gesamtenergie von 5ε. Jedes Molekül kann Zustände der Energie $j\varepsilon$ besetzten mit j = 0, 1, 2,...

a) Berechnen Sie das Gewicht der Konfiguration, in der die Energie von allen Molekülen gleich geteilt wird.

b) Zeichnen Sie eine Tabelle mit Spalten, die mit der Energie der Zustände überschrieben sind, und schreiben Sie darunter alle Konfigurationen auf, die konsistent mit der Gesamtenergie sind. Berechnen Sie die Gewichte jeder Konfiguration, und ermitteln Sie die wahrscheinlichste Konfiguration.

Aufgabe 1.3 (Stirlingsche Näherung)
Bei der mathematischen Beschreibung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen spielt der Term „Fakultät von n“ (n! = 1*2*3*…*n-1*n) eine wichtige Rolle.

a) Zeigen Sie, daß sich der Ausdruck n! einer großen Zahl n durch die folgende Näherung beschreiben läßt::
$\ln(n!) = n \ln(n) - n$ (Stirling’sche Näherung)
Hinweis: Aufgrund der geringen Variation von ln(n) mit n kann man für große n die Reihe ln(n!) durch ein Integral ersetzen

b) Geben Sie den relativen Fehler dieser Näherung für n = 10, 50, 100, 200 an.

Aufgabe 1.4 (Lagrangesche Multiplikatoren)
(a) Machen Sie sich mit den Grundlagen der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren vertraut
(b) Bestimmen mit Hilfe der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren das Maximum der Funktion $z = f(x,y) = \exp(-x^2-y^2)$ unter der Nebenbedingung $y = x-1$. Geben Sie Koordinaten (x,y,z) des Maximums an und veranschaulichen Sie das Ergebnis anhand einer Skizze der Funktion.

Aufgabe 1.5 (Eigenschaften von Exponentialfunktionen)
In der statistischen Thermodynamik spielen, wie Sie im Laufe der Vorlesung sehen werden, Exponentialfunktionen der Form $e^{-\varepsilon/kT}$ (ε = Energie; T = Temperatur) eine wichtige Rolle. Zum Verständnis der kommenden Ableitungen ist es hilfreich sich nochmals mit einigen grundlegenden Eigenschaften der Exponentialfunktion vertraut zu machen:

a) Skizzieren Sie die Funktion $y = e^{-\varepsilon/kT}$ als Funktion der Temperatur T zwischen $T \to 0$ und $T \to \infty$.

b) Entwickeln Sie für hohe Temperaturen ($\varepsilon/kT \ll 1$) y in eine Taylorreihe um x = 0 mit $x=-\varepsilon/kT$.

c) Berechnen Sie die Differentiale $\frac{dy}{dT}$, $\frac{dy}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$, $\frac{d(1-y)^{-1}}{dT}$