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

Übungsblatt 2

Aufgabe 2.1 (Boltzmann-Verteilung)
Gegeben ist ein System, das der Boltzmann-Statistik gehorcht und das sich durch äquidistante Energiezustände mit dem Abstand $\Delta\varepsilon$ auszeichnet. Man leite einen allgemeinen Ausdruck für das Verhältnis der Besetzungszahlen zweier aufeinanderfolgender Zustände ab.

Aufgabe 2.2 (Boltzmann-Verteilung, Rotation)
Die Rotationskonstante des linearen Moleküls Kohlenstoffdisulfid (CS_2) beträgt B = 0.10910 cm^{-1}. Welches Rotationsniveau J_{max} ist bei 298 K am stärksten besetzt? Leiten Sie zur Beantwortung der Frage eine allgemeine Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von J_{max} her.

Aufgabe 2.3 (Boltzmann-Verteilung, Schwingung)
a) Berechnen Sie den Anteil der I_2-Moleküle, die sich bei 25 °C im vibronischen Grundzustand, im ersten sowie im zweiten angeregten Vibrationszustand befinden. Die Energiedifferenz zwischen zwei Schwingungsniveaus beträgt 214.6 cm^{-1}.
b) Bei welcher Temperatur würde der erste angeregte Zustand der Iodmoleküle (v = 1) gerade 50% der Population des Grundzustands ausmachen?

Aufgabe 2.4 (Zustandssumme, Schwingung)
Zeigen Sie, dass für ein System von N Teilchen mit äquidistanten, nicht entarteten Energieniveaus $\varepsilon_v = v\varepsilon$ (v=0, 1, 2, …) die Zustandssumme

$z = \sum_s e^{-\frac{\varepsilon_s}{k_B T}}$ (ε_s: Energie der Quantenzuständer, T: Temperatur, k_B: Boltzmann-Konstante) als

$z = \frac{1}{1-q}$ mit $q = e^{-\frac{\varepsilon_v}{k_B T}}$

geschrieben werden kann.
Hinweis: das Problem ist formal identisch zu einer geometrischen Reihe.

Aufgabe 2.5 (Quantenstatistik)
Man betrachte ein System aus zwei Teilchen, die beide in jedem der drei Quantenzustände mit den Energien 0, ε und 3ε sein können. Das System ist mit einem Wärmereservoir der Temperatur T gekoppelt.
a) Man gebe einen Ausdruck für die Zustandssumme z an, wenn die Teilchen der klassischen Maxwell-Boltzmann Statistik gehorchen und unterscheidbar sind.
b) Wie sieht die Zustandssumme aus, wenn die Teilchen der Bose-Einstein Statistik gehorchen?
c) Wie sieht die Zustandssumme aus, wenn die Teilchen der Fermi-Dirac Statistik gehorchen?

Aufgabe 2.6 (Innere Energie)
Zeigen Sie ausgehend von der Definition der Energie unabhängiger Teilchen $E = \Sigma N_i E_i$ und der Annahme, dass die Besetzungszahlen der Boltzmann Statistik gehorchen, folgenden Zusammenhang für die innere Energie:

$$U - U(T=0) = -N\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)$$

N bezeichnet die Gesamtzahl der Teilchen, β=1/kT und z die Zustandssumme des Systems.