

## Übungen zur Vorlesung Fortgeschrittene Theoretische Chemie A

20. Bestimmen Sie die Zustandssumme eines harmonischen Oszillators. Bestimmen Sie die Zustandssumme der Schwingungen eines Moleküls, wobei Sie den Hamiltonoperator in harmonischer Näherung behandeln.
21. (a) Bestimmen Sie die Rotationszustandssumme eines heteronuklearen zweiatomigen Moleküls in der Hochtemperaturnäherung. Für welche Temperaturen ist diese Näherung gültig?
- (b) Berechnen Sie die Rotationszustandssumme für ortho- und para-Wasserstoff separat. Bestimmen Sie dann die Rotationszustandssumme für  $\text{H}_2$  unter Berücksichtigung des Kernspin. (Hochtemperaturnäherung)
22. Bestimmen Sie die Translationszustandssumme für ein Teilchen der Masse  $m$  in einem eindimensionalen Kasten der Länge  $l$  und einem Würfel des Volumens  $V = l^3$  (Hochtemperaturnäherung). Bestimmen Sie analog die Zustandssumme für  $N$  Teilchen in  $N$  Kästen.
23. (a) Zeigen Sie, dass für ein quantenmechanisches System mit den nichtentarteten Energieniveaus  $E_n = \epsilon \cdot n^\alpha$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ;  $\epsilon, \alpha \in \mathbb{R}$ ) die Zustandssumme  $Q$  für große Temperaturen  $T$  durch  $Q = (kT)^{1/\alpha} \cdot c(\epsilon, \alpha)$  gegeben ist.
- (b) Berechnen Sie die innere Energie  $U$  für ein solches System und diskutieren Sie die Abhängigkeit von  $\alpha$ .

$$U = kT^2 \cdot \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

- (c) Verknüpfen Sie diese Ergebnisse mit den Ergebnissen aus Aufgabe 22 und der inneren Energie für das freie Teilchen in der statistischen Thermodynamik.

Nähern Sie in den Aufgaben 21, 22 und 23 die auftretenden Summen durch Integrale. Für monoton fallendes  $f(n)$  gilt z.B.

$$\int_0^\infty dn f(n) \leq \sum_{n=0}^\infty f(n) \leq f(0) + \int_0^\infty dn f(n)$$

Für die oben betrachteten Systeme bezeichnet man die Näherung

$$f(0) + \int_0^\infty dn f(n) \approx \int_0^\infty dn f(n)$$

als Hochtemperaturnäherung.