

3.Übung: Wahrscheinlichkeitsrechnung und Verteilungen

Aufgabe 1: Kombinatorik

- a) Ein Spinorbidal ist eine 1-Elektronen-Wellenfunktion mit einem von 2 möglichen Spins und kann mit maximal einem Elektron besetzt werden. Wie viele Möglichkeiten gibt es, N Elektronen auf N Spinorbitale zu verteilen, wenn es relevant (Fall I) bzw. nicht relevant (Fall II) ist, welches Elektron welches Orbital besetzt?
- b) Wie viele Möglichkeiten gibt es, K Elektronen auf N Spinorbitale ($K < N$) zu verteilen, wenn es relevant (Fall I) bzw. nicht relevant (Fall II) ist, welches Elektron welches Orbital besetzt?
- c) Für ein ideales Gas betrachtet man die Anzahl der Möglichkeiten für die Verteilung von K Gasteilchen auf N Volumenelemente, wobei in jedem Volumenelement auch mehrere Gasteilchen 'sitzen' dürfen. Wie groß ist diese Anzahl?

Aufgabe 2: Verteilungen von Molmassen bei der Polymerisation

Wir betrachten ein einfaches Modell für die Kettenpolymerisation von Propen zur Polypropen (PP): Zum Zeitpunkt $t=0$ beginnt das Wachstum einer bestimmten Anzahl von Polypropen-Ketten. Danach stoßen pro Sekunde 4 Monomere auf jedes Kettenende, wobei die Wahrscheinlichkeit, dass ein solcher Stoß zu einer Reaktion führt, stets bei $p=0,25$ liege. Wir betrachten nun die statistische Verteilung des Polymerisationsgrades der Ketten (Anzahl der Monomereinheit in einer Kette) nach 1 Sekunde (Fall I) und nach 5 Minuten (Fall II).

- a) Sollte für Fall I eine Binomial- oder eine Normalverteilung angesetzt werden? Berechnen und zeichnen Sie Wahrscheinlichkeits- und Verteilungsfunktion für den Polymerisationsgrad einer Kette. Wie groß sind der Erwartungswert μ und die Standardabweichung σ ?
- b) Sollte für Fall II eine Binomial- oder eine Normalverteilung angesetzt werden? Wie groß sind der Erwartungswert μ und die Standardabweichung σ ?
- c) Bei einer Normalverteilung liegen etwa zwei Drittel aller Ergebnisse in der sogenannten 1σ -Umgebung, d.h. dem Intervall $[\mu-\sigma; \mu+\sigma]$. Etwa 99,7 % der Ergebnisse liegen in der 3σ -Umgebung, also dem Intervall $[\mu-3\sigma; \mu+3\sigma]$. Geben Sie für Fall II beide Intervalle an! Skizzieren Sie auch Wahrscheinlichkeitsdichte- und Verteilungsfunktion für Fall II.
- d) Berechnen Sie, wie groß der Anteil an Polymerketten in der 2σ -Umgebung ist (Hinweis: Wertetabelle!).
- e) Wie groß ist im Fall II die zu erwartende mittlere Molmasse einer Polymerkette ($M_{\text{Propen}} = 42 \text{ g/mol}$)? Welche Masse an Polymer erhält man, wenn man nach 5 Minuten die Polymerisation abbricht und die Anzahl der Ketten bei insgesamt 0,5 mmol lag?

Aufgabe 3: 1s-Orbital

a) Was ist ein Orbital?

b) Ein Orbital kann im Allgemeinen in einen radius- und einen winkelabhängigen Teil separiert werden (Gleichung (1)). Was bedeuten die Indizes an den Funktionen ψ , R und Y ? Welche Werte haben diese Indizes für ein 1s-Orbital und welche Symmetrie besitzt dieses? Ist das 1s-Orbital somit winkelabhängig und was bedeutet das für $Y_{l,m}(\theta, \phi)$?

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (1)$$

c) Nun betrachten wir nur den radialen Anteil des 1s-Orbitals (Gleichung (2)), aus dem sich nach Gleichung (3) auch die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\varphi(r)$ ergibt. Hierbei ist c ein konstanter Faktor und a_0 der Bohrsche Radius (Konstante).

$$R_{1,0}(r) = c \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (2)$$

$$\varphi(r) = 4\pi r^2 \cdot [R(r)]^2 \quad (3)$$

Bestimmen Sie c so, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit gleich 1 ist, d.h. Gleichung (4) erfüllt ist.

$$\int_0^{+\infty} \varphi(r) dr = 1 \quad (4)$$

d) Wie groß ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\varphi_{1,0}(r)$ für $r = 0$ und $r \rightarrow +\infty$? Was ist der wahrscheinlichste Abstand des 1s-Elektrons vom Kern und was ist der mittlere Abstand? Skizzieren Sie die radiale Wellenfunktion $R_{1,0}(r)$ sowie die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\varphi_{1,0}(r)$ für das 1s-Orbital.

e) Skizzieren Sie die Verteilungsfunktion $\Phi_{1,0}(z)$ zur Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\varphi_{1,0}(r)$.

Zusatz: Berechnen Sie $\Phi_{1,0}(z)$ durch Integration von $\varphi_{1,0}(r)$ im Intervall $[0; z]$. Für welchen Wert von z wird die für die räumliche Darstellung der Orbitale übliche kumulative Wahrscheinlichkeit von 0,9 erreicht?

Hinweise für c) und d):

$$\int_0^{+\infty} x^2 \cdot e^{-t \cdot x} = \frac{2}{t^3} \quad \int_0^{+\infty} x^3 \cdot e^{-t \cdot x} = \frac{6}{t^4} \quad (5)$$

Diskrete und kontinuierliche Verteilungen:

Verteilungen treten in der Mathematik in Form von Wahrscheinlichkeits- (Stochastik) oder statistischen Verteilungen auf und können diskret oder kontinuierlich sein.

Eine diskrete Verteilung ist die Binomialverteilung. Dieser liegt das n -malige Durchführen eines jeweils gleichen Experiment zugrunde, wobei pro "Durchgang" nur 2 Ausgänge (A und $\bar{A}$) möglich (Bernoulli-Kette) sind. Hierbei ist p die (stets konstante) Wahrscheinlichkeit von A und $(1 - p)$ die von $\bar{A}$. Die resultierende Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{n;p}(X = k)$ (s. Tabelle) beschreibt die Häufigkeit k des Auftretens von A .

Ein Beispiel für eine kontinuierliche Verteilung ist die Normalverteilung $f(x)$, deren Graph die bekannte Gaußsche Glockenkurve ist. Diese kann für statistische Beschreibungen, aber auch als gute Näherung der Binomialverteilung für ausreichend große Werte von n verwendet werden. Eine Normalverteilung ist dabei durch einen Erwartungswert μ und eine Standardabweichung σ gegeben, wobei für Berechnungen meist die auf $\mu = 0$ und $\sigma = 1$ standardisierte Form $\varphi(x)$ benutzt wird.

Für eine diskrete Verteilung haben wir folgende Funktionen und Kenngrößen:

Funktion / Kenngröße	Begriff	Binomialverteilung
$P(X = x_i)$	Wahrscheinlichkeitsfunktion	$P_{n;p}(X = k) = \binom{n}{k} \cdot p^k \cdot (1 - p)^{n-k}$
$F(z) = \sum_{x_i \leq z} P(X = x_i)$	Verteilungsfunktion	$F_{n;p}(z) = \sum_{k \leq z} \binom{n}{k} \cdot p^k \cdot (1 - p)^{n-k}$
$\langle x \rangle = \sum_i x_i \cdot P(X = x_i)$	Erwartungs- / Mittelwert	$E(x) = n \cdot p$
$\sigma = \sqrt{\sum_i (x_i - \langle x \rangle)^2 \cdot P(X = x_i)}$	Standardabweichung	$\sigma = \sqrt{n \cdot p \cdot (1 - p)}$

Kontinuierliche Verteilungen werden u.a. über folgende Funktionen und Kenngrößen beschrieben:

Funktion / Kenngröße	Begriff	Normalverteilung $f(x)$ / Standard-NV $\varphi(x)$
$f(x)$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$ $\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}x^2}$ (mit $\mu = 0, \sigma = 1$)
$F(z) = P(X \leq z) = \int_{-\infty}^z f(x) dx$	Verteilungsfunktion	$\Phi(z) = \int_{-\infty}^z \varphi(x) dx$
$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a)$	Wahrscheinlichkeit für ein Ergebnis auf dem Intervall $[a;b]$	$P(a \leq X \leq b) = \Phi\left(\frac{b-\mu}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{a-\mu}{\sigma}\right)$
$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x) dx$	Erwartungs- (auch: $E(x)$, μ) bzw. Mittelwert (auch: $\bar{x}$)	$\mu = n \cdot p$
$\sigma = \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^2 \cdot f(x) dx}$	Standardabweichung	$\sigma = \sqrt{n \cdot p \cdot (1 - p)}$

Anmerkung: Die Integration der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\varphi(x)$ zur Bildung der Verteilungsfunktion $\Phi(x)$ ist im Fall der Normalverteilung analytisch (d.h. über Integrationsregeln) nicht möglich. Funktionswerte $\Phi(x)$ werden numerisch berechnet und sind für die weitere Nutzung in entsprechenden Tabellen (siehe nächste Seite) zu finden.

Wertetabelle der Funktion $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-t^2/2} dt \quad (-\infty < x < \infty), \quad \Phi(-x) = 1 - \Phi(x)$

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0	0.500 00	503 99	507 98	511 97	515 95	519 94	523 92	527 90	531 88	535 86
0,1	539 83	543 80	547 75	551 72	555 67	559 62	563 56	567 50	571 42	575 35
0,2	579 26	583 17	587 06	590 95	594 83	598 71	602 57	606 42	610 26	614 09
0,3	617 91	621 72	625 52	629 30	633 07	636 83	640 58	644 31	648 03	651 73
0,4	655 42	659 10	662 76	666 40	670 03	673 65	677 24	680 82	684 39	687 93
0,5	691 46	694 97	698 47	701 94	705 40	708 84	712 26	715 66	719 04	722 40
0,6	725 75	729 07	732 37	735 65	738 91	742 15	745 37	748 57	751 75	754 90
0,7	758 04	761 15	764 24	767 30	770 35	773 37	776 37	779 35	782 30	785 24
0,8	788 14	791 03	793 89	796 73	799 55	802 34	805 11	807 85	810 57	813 27
0,9	815 94	818 59	821 21	823 81	826 39	828 94	831 47	833 98	836 46	838 91
1,0	841 34	843 75	846 14	848 50	850 83	853 14	855 43	857 69	859 93	862 14
1,1	864 33	866 50	868 64	870 76	872 86	874 93	876 98	879 00	881 00	882 98
1,2	884 93	886 86	888 77	890 65	892 51	894 35	896 17	897 96	899 73	901 48
1,3	903 20	904 90	906 58	908 24	909 88	911 49	913 09	914 66	916 21	917 74
1,4	919 24	920 73	922 20	923 64	925 07	926 47	927 86	929 22	930 56	931 89
1,5	933 19	934 48	935 74	936 99	938 22	939 43	940 62	941 79	942 95	944 08
1,6	945 20	946 30	947 38	948 45	949 50	950 53	951 54	952 54	953 52	954 49
1,7	955 43	956 37	957 28	958 18	959 07	959 94	960 80	961 64	962 46	963 27
1,8	964 07	964 85	965 62	966 38	967 12	967 84	968 56	969 26	969 95	970 62
1,9	971 28	971 93	972 57	973 20	973 81	974 41	975 00	975 58	976 15	976 70
2,0	977 25	977 78	978 31	978 82	979 32	979 82	980 30	980 77	981 24	981 69
2,1	982 14	982 57	983 00	983 41	983 82	984 22	984 61	985 00	985 37	985 74
2,2	986 10	986 45	986 79	987 13	987 45	987 78	988 09	988 40	988 70	988 99
2,3	989 28	989 56	989 83	990 10	990 36	990 61	990 86	991 11	991 34	991 58
2,4	991 80	992 02	992 24	992 45	992 66	992 86	993 05	993 24	993 43	993 61
2,5	993 79	993 96	994 13	994 30	994 46	994 61	994 77	994 92	995 06	995 20
2,6	995 34	995 47	995 60	995 73	995 86	995 98	996 09	996 21	996 32	996 43
2,7	996 53	996 64	996 74	996 83	996 93	997 02	997 11	997 20	997 28	997 36
2,8	997 44	997 52	997 60	997 67	997 74	997 81	997 88	997 95	998 01	998 07
2,9	998 13	998 19	998 25	998 31	998 36	998 41	998 46	998 51	998 56	998 61
3,0	0,998 65		3,1	999 03	3,2	999 31	3,3	999 52	3,4	999 66
3,5	999 77		3,6	999 84	3,7	999 89	3,8	999 93	3,9	999 95
4,0	999 968									
4,5	999 997									
5,0	999 999 97									