

Oppgave 1 Løsning

21/1-85

- a) h er Plancks konstant
 k er Boltzmanns konstant
 T er temperaturen
 N er partikkeltalet

$F = U - TS$ er Helmholtz fri energi
 $H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ er totalenergien til systemet

\vec{r}_i er posisjonsvektoren til part. nr. i
 \vec{p}_i er impulsen til part. nr. i .

- b) Normering av ρ , gitt:

$$1 = \int \rho \, d^3q \, d^3p = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{F - H(\vec{r}_i, \vec{p}_i)}{kT}\right) d^3r_i \, d^3p_i$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{Z}} = e^{-\frac{F}{kT}} = \underline{\underline{\frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d^3r_1 \dots d^3r_N \, d^3p_1 \dots d^3p_N}}$$

- c) For ein ideell gass er

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \int &= \left(\int_V d^3N \right)^N \cdot \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m}} dp_x \right)^{3N} \\ &= V^N \left(\sqrt{2\pi m kT} \right)^{3N} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow Z = \left[V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N / N!$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow F &= -kT \ln Z = -kT \ln \left\{ \left[V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N / N! \right\} \\ &= -kT \left\{ \ln \left[V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N - \ln N! \right\} \end{aligned}$$

Satz

$$\begin{aligned} \ln N! &\approx \ln \left[N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \right] \\ &\approx \ln \left(\frac{N}{e} \right)^N = -N \ln \left(\frac{e}{N} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \underline{\underline{F}} &\approx -kT \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e \right]^N \right\} \\ &= \underline{\underline{-NkT \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e \right]}} \end{aligned}$$

d) Dat gewer

$$\begin{aligned} \underline{\underline{U}} = \langle H \rangle &= \frac{\int d\tau dp H e^{-\beta H}}{\int d\tau dp e^{-\beta H}} \\ &= \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} Z}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ &= \underline{\underline{kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \underline{U} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-F}{kT} \right)$$

$$= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ N \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e \right] \right\}$$

$$= kT^2 N \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial T} \ln T = kT^2 N \frac{3}{2} \frac{1}{T}$$

$$= \underline{\underline{\frac{3}{2} N k T}}$$

$$\underline{C_V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \underline{\underline{\frac{3}{2} N k}}$$

e) Av $F = U - TS$, folgern

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (1)$$

Av

$$TdS = dU + pdV$$

Folgern

$$dU = TdS - pdV$$

Einsetzen in (1)

$$dF = -pdV - SdT \quad (2)$$

Av (2) följer

$$\underline{\underline{p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T}}$$

Ved hjälp av uttrycket för F , finner vi

$$p = NkT \cdot \frac{1}{V}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{pV = NkT}}$$

f) Av (2) följer

$$\underline{\underline{S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V}}$$

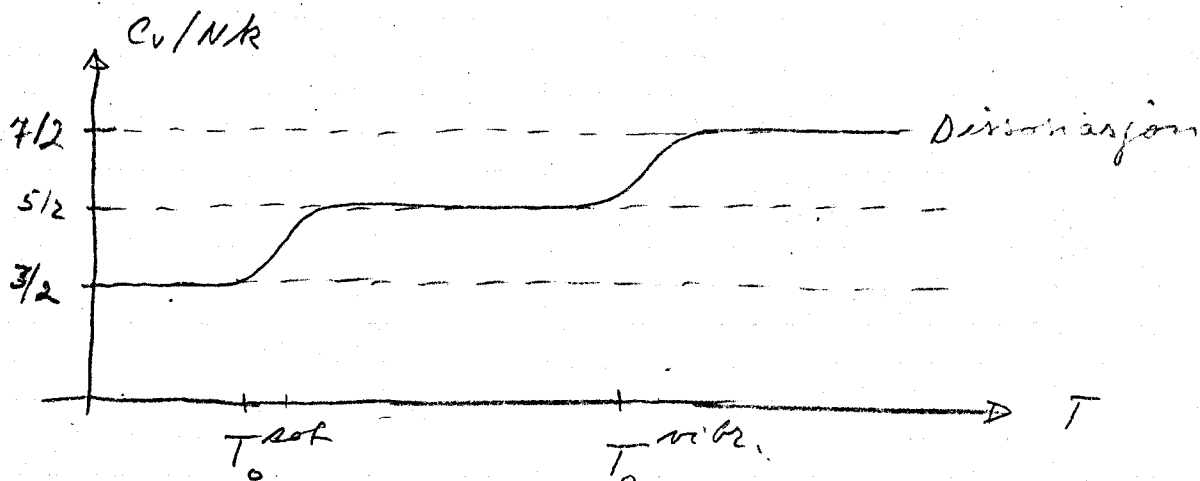
Via uttrycket för F , finner vi

$$\begin{aligned} \underline{\underline{S}} &= Nk \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} l \right] + T \cdot \frac{3}{2} \frac{1}{T} \right\} \\ &= \underline{\underline{Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} l^{5/2} \right]}} \end{aligned}$$

Oppgave 2. Løsning

5

a)



- 1) For $T < T_0^{\text{rot}}$ er det i hovedsak berre translasjonen som bidrar til C_v med $\frac{1}{2}k$ per frihetsgrad og molekyl. Dette gir $C_v^{\text{trans}} = \frac{3}{2} Nk$.
- 2) For $T > T_0^{\text{rot}}$ bidrar dessutan to frihetsgrader for rotasjonen: $C_v^{\text{rot}} \rightarrow Nk$.
- 3) For $T > T_0^{\text{vibr}}$ kjem også eit kinetisk og eit potensielt bidrag frå vibrasjonen: $C_v^{\text{vibr.}} \rightarrow Nk$.

Der karakteristiske temperaturane T_0 er definert ved

$$T_0 = \frac{E_1 - E_0}{k}$$

der E_0 er grunnleggsstanda, og E_1 er 1. eksiterte tilstand for moden.

T_0 er svært liten.

Rotasjonsenergien er $E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$, der $l = 0, 1, 2, \dots$. Altså er $T_0 = (E_1 - E_0) / k = \hbar^2 / (kI)$. For rotasjon om lengdeaksen til molekylet er I svært liten. Da er T_0 svært stor, dvs. at disse rotasjonsnivåer blir ibleie i vesentlig grad eksiterte for temperaturer under disosiasjonstemperaturen.

b)

Med omrym til ombryting av like kjerner, skal den totale bølgefunksjonen vera symmetrisk når kjernespinna er heiltalige og antisymmetrisk når kjernespinna er halvtalige. Symmetriegenskapen til den romlege bølgefunksjonen er bestemt av bølgefunksjonen for rotasjonen. Denne kan vera symmetrisk eller antisymmetrisk. Symmetriegenskapen er bestemt ved:

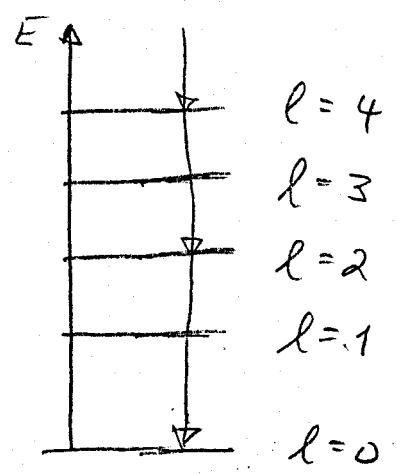
$$\psi(l, 2) = (-1)^l \psi(2, l)$$

der $l = 0, 1, 2, \dots$ er kvantetallet for dreieimpulsen. Der vil høyreinde, rotasjonsnivåer er

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

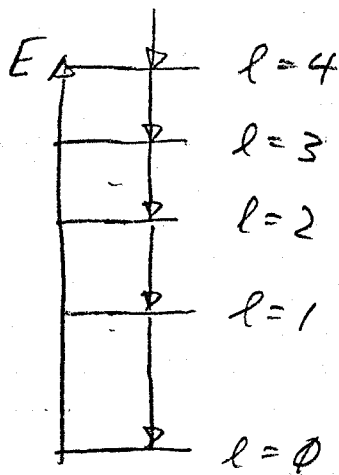
Det følger at annakvant nivå har symmetrisk og annakvant nivå har antisymmetrisk romleg bølgefunksjon

i) Her er kjernepunkt lik null. Symmetriegenskapen er bestemt av den romlege bølgefunksjonen åleine. Desine bølgefunksjone må vere symmetrisk sidan kjernane er bosonar. Vi får derfor berre overgangar mellom E_0, E_2, E_4, \dots etc.



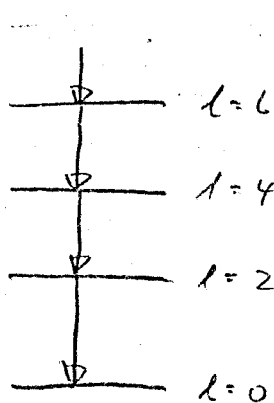
Haloparten av nivåa manglar i rotasjonspektret.

ii) Her er kjernane ulike, det er ikkje nokon restriksjon på symmetriegenskapen til den romlege bølgefunksjonen. Vi får derfor overgangar mellom alle rotasjonsnivåa.

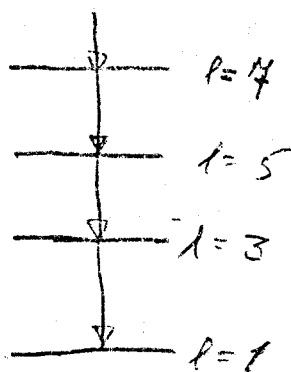


Det bli övergångar till alla energinivåer.

iii) Kärnan är ber Fermion. Den totala bølgyfunktionsjeren må derfor vera antisymmetrisk. Spinnbølgyfunktionsjeren kan vera symmetrisk eller antisymmetrisk, avhengig om totalspinn er $S=1$ eller $S=0$. Spinnovergang er lite sannsynlig (forbudt til 1. orden). Vi får derfor to typer overgangar: ein mellom nivå $E_0, E_2, E_4, E_6, \dots$ og ein mellom nivå $E_1, E_3, E_5, E_7, \dots$



Paramolekyl $S=0$



Orthomolekyl $S=1$

Det bli to sett spektrallinjer. Det er tre gonger så mange orthomolekyl som paramolekyl. Derfor er spektrallinjene fire orthomolekylde tre gonger så sterke som frå paramolekyl.

Oppgave 3. Løsning

a)

Antall energinivåer i intervall ϵ til $\epsilon + d\epsilon$, er

$$dn = \frac{l}{h} \sqrt{\frac{2m}{\epsilon}} \cdot d\epsilon$$

Det middels antall partikler er

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \int \frac{2 dn}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = 2 \frac{l}{h} \int \frac{\sqrt{\frac{2m}{\epsilon}} \cdot d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \\ &= \frac{2l\sqrt{2m}}{h} \beta^{-1/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{-1/2} dx}{e^{x - \beta\mu} + 1} \end{aligned}$$

Der $x = \beta\epsilon = \epsilon/kT$. Når $T \rightarrow 0$ har vi:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{-1/2} dx}{e^{x - \beta\mu} + 1} \approx \frac{(\beta\mu(0))^{1/2}}{1/2}$$

Dette gir

$$\langle N \rangle = \frac{2l\sqrt{2m}}{h} 2 (\mu(0))^{1/2}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\epsilon_F = \mu(0) = \frac{h^2 \langle N \rangle^2}{32 m l^2}}}$$

b.)

Den indre energi i systemet er

$$\begin{aligned}
 U &= \int_0^{\infty} \frac{2 \varepsilon d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = \frac{2l\sqrt{2m}}{h} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \\
 &= \frac{2l\sqrt{2m}}{h} \beta^{-3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{x - \beta\mu} + 1} \\
 &\rightarrow \frac{2l\sqrt{2m}}{h} \beta^{-3/2} \frac{(\beta\mu(0))^{3/2}}{\frac{1}{2} + 1} \\
 &= \frac{4l\sqrt{2m}}{3h} \mu(0)^{3/2} \tag{1}
 \end{aligned}$$

Fra opgave a) har vi:

$$\langle N \rangle = \frac{4l\sqrt{2m}}{h} \mu(0)^{1/2}$$

Vha. (1) finder vi:

$$\underline{\underline{\varepsilon_m}} = \frac{U}{\langle N \rangle} = \frac{\mu(0)}{3} = \underline{\underline{\frac{\varepsilon_F}{3}}}$$