

- a)
- h er Plancks konstant
 - k er Boltzmanns konstant
 - T er temperaturen
 - N er partikkelstallet
 - $F = U - TS$ 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:

$$1 = \int \rho d^3q d^3p = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(\frac{F - H(\vec{r}_i, \vec{p}_i)}{kT}\right) d^3r_1 \dots d^3r_N d^3p_1 \dots d^3p_N$$

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

- c) For ein ideell gass er

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

$$\Rightarrow \int = \left(\int_V d^3r \right)^N \cdot \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m}} dp_x \right)^{3N}$$

$$= V^N \left(\sqrt{2\pi m kT} \right)^{3N}$$

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

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

Set

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

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

d) Dat gegeben

$$\underline{\underline{U}} = \langle H \rangle = \frac{\int d\tau dp H e^{-\beta H}}{\int d\tau dp e^{-\beta H}}$$

$$= \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} Z}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$= \underline{\underline{kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z}}$$

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

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

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

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

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

e) Av. $F = U - TS$, folge

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

Av.

$$TdS = dU + p dV$$

Folge

$$dU = TdS - p dV$$

Einsetzen in (1):

$$dF = - p dV - S dT \quad (2)$$

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 :

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

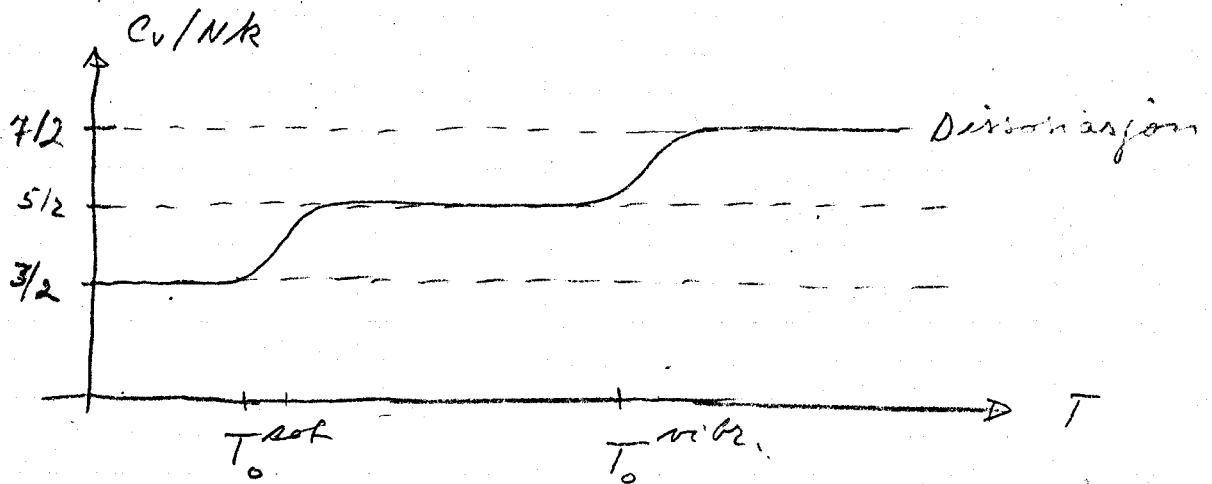
Vha. uttrycket för F , finner vi

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

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 kanal 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. Så er T_0 svært stor, dvs. at disse rotasjonsnivåa blir ikke i vesentlig grad eksiterte for temperaturer under dissosiasjonstemperaturen.

b)

Med omsyn til ombyting av like kjerner, skal den totale bølgefunksjonen vera symmetrisk når kjernespinna er hultallige og antisymmetrisk når kjernespinna er halvtallige. Symmetrieegenskapen til den romlege bølgefunksjonen er bestemt av bølgefunksjonen for rotasjonen. Denne kan vera symmetrisk eller antisymmetrisk. Symmetrieegenskapen er bestemt ved:

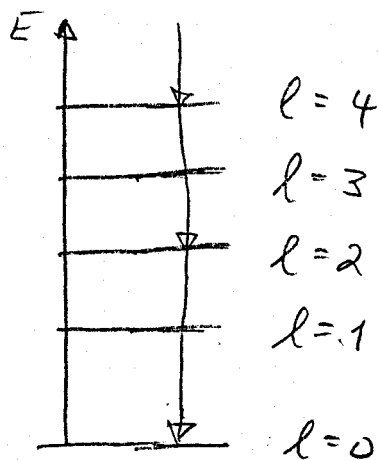
$$\psi(l, 2) = (-1)^l \psi(2, l)$$

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

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

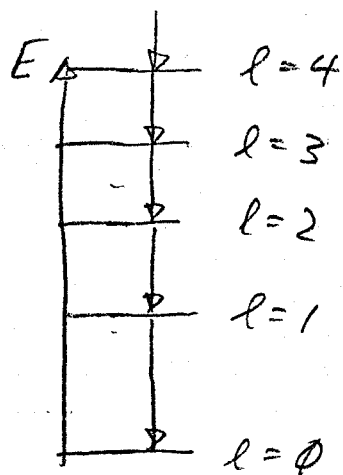
Det følger at annakvant nivå har symmetrisk og annakvant nivå har antisymmetrisk romleg bølgefunksjon

- i) Her er kjernepunktet lik null. Symmetriegenskapen er bestemt av den romlege bølgefunksjonen alene. Desine bølgefunksjoner må vere symmetrisk sidan kjernane er bosoner. Vi får derfor berre overgangar mellom $E_0, E_2, E_4, \dots$ etc.



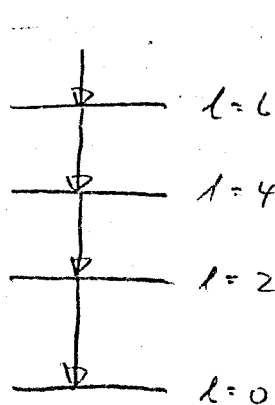
Gløpanten av nivåa manglar i rotasjonspektret.

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

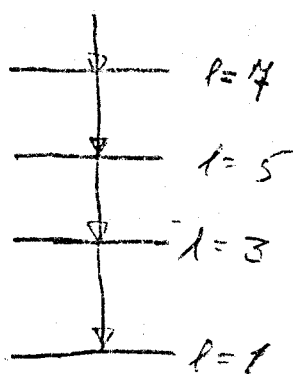


Det blir overgangen til alle energinivåer.

iii) Kjerne er her Fermion. Den totale bølgefunksjonen må derfor være antisymmetrisk. Spinnbølgefunksjonen kan være symmetrisk eller antisymmetrisk, avhengig om totalspinn er $S=1$ eller $S=0$. Spinovergang er lite sannsynlig (forbudt til 1. orden). Vi får derfor to typer overganger: en mellom nivå $E_0, E_2, E_4, E_6, \dots$ og en mellom nivå $E_1, E_3, E_5, E_7, \dots$.



Paramolekyl
 $S=0$



Orthomolekyl
 $S=1$

Det blir to sett spektrallinjer. Det er tre ganger så mange Orthomolekyl som Paramolekyl. Derfor er spektrallinjene fire Orthomolekylde tre ganger så sterke som fra Paramolekyl.

Oppgave 3. Løsning

a)

Antall energimåte i intervallet 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:

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

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 energien i systemet er

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

Fra opgave a) har vi:

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

Kha. (1) giver vi:

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