Tent. Fys.3ch mei 2009

1) a priori:

alle mogelijke microtoestanden zijn precies even ~~mogelijk~~ waarschijnlijk. Dat wil zeggen dat: Als je een grootheid wil ~~kx~~ uitrekenen ~~x~~ dit voor ieder vd microtoestanden kan ~~kan~~ uitrekenen en vervolgens het gemiddelde ~~bepalen~~ bepaald door aan te nemen dat iedere microtoestand dezelfde waarschijnlijkheid heeft om voor te komen.

2) a q = dimensieloos $\quad g_0 \le q \le \infty$

b q geeft globaal aan hoeveel niveau's bezet zijn.

3) $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi = E\psi$$

probeer $\psi = A\cos kx + B\sin kx$

randvoorwaarden $\psi(x=0)=0 \quad A=0$

$\psi(x=L)=0 \quad B\sin kx = 0 \quad$ met $k = \frac{n\pi}{L}$ $n=1,2,3\ldots$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2)B\sin kx = E\psi$$

eigenwaarden: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$

golffunctie kans (waarsch.) $\quad 1 = \int_0^L \psi^*\psi \quad 1 = B^2\int_0^L \sin^2 kx = \frac{B^2}{k}\int_0^{n\pi} \sin y\, dy = \frac{B^2}{k}\left[\frac{1}{2}y - \frac{1}{4}\sin 2y\right]_0^{n\pi}$

$= \frac{B^2 L}{2} = 1$

$B = \sqrt{\frac{2}{L}}$

4) $g_0 = 2$ — 80% ; $\varepsilon = 475\ cm^{-1}$; $g_1 = 3$ — 20% ~~30 Kelvin~~

$$P_1 = \frac{3e^{-\varepsilon/kT}}{q}$$

$$P_0 = \frac{2e^{0/kT}}{q} = \frac{2}{q}$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{0{,}2}{0{,}8} = \frac{3e^{-\varepsilon/kT}}{q}\cdot\frac{q}{2} = \frac{3}{2}e^{-\varepsilon/kT}$$

$-\ln\left(\frac{1}{6}\right) = \varepsilon/kT \quad T = 265{,}1\ cm^{-1} = 381{,}65\ K$

dus het systeem is elektronisch warmer, en niet in thermisch evenwicht dan translationeel

5) $3n - 6 = 3\cdot 8 - 6 = 18$

vibratie $18R$
rotatie $3/2\,R$
~~vibratie~~ $3/2\,R$ +

$C^m_V = 21R$

$\varepsilon_3 = BJ(J+1) = 12B$
$\varepsilon_6 = BJ(J+1) = 42B$
$\Delta\varepsilon = -30B$

6) $J = 3, 6$

$I = 1, 0.2$

$g_i = 2(J+1)$

$$\frac{I(J=3)}{I(J=6)} = \frac{n(J=3)}{n(J=3)} = \frac{g_3 e^{-\beta\varepsilon}}{q}\cdot\frac{q}{g_6 e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{g_3}{g_6}e^{-\beta(\varepsilon_3-\varepsilon_6)} = \frac{8}{14}\cdot e^{-\beta(\Delta\varepsilon)} = 5$$

$T = \frac{x\cdot B}{207}\cdot 298 \quad kT = xB \longleftarrow kT = 13{,}83B \quad 2.169 = -\beta(\Delta\varepsilon)$

~~T = 2 ... K~~ $= 765\ K$

7) $E = (n + \tfrac{1}{2})\omega$

$q^v = g \frac{1}{1 - e^{-\beta E}}$ met $\beta = \frac{1}{kT}$ dus in feite de vibratie energie

$\frac{hc\nu}{k} = \theta$

$T \gg \theta$ dan
dan $q \to \infty$

8) $\mathcal{E} = 520\ cm^{-1}$
$T = 520\ K = 361{,}2\ cm^{-1}$

$g_1 = 3$
$g_0 = \cancel{2}\ 1$

$\langle E \rangle = \frac{1.0 + 3e^{-\beta E} \cdot \mathcal{E}}{1{,}0 + 3e^{-\beta E}} = 216{,}09\ J$

$\times$ Avogadro $6{,}022$ $\times 2$ $/1000 = 2{,}60\ kJ/mol$

9) $q = g_0 \frac{1}{1 - e^{-\beta E}}$

$q = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc}\right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2} = \underbrace{\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}} \underbrace{\left(\frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{8}}\right)^{3/2}}_{2975.66} \underbrace{\left(\frac{\pi}{27.878 \cdot 14{,}509 \cdot 9{,}287}\right)^{1/2}}_{0{,}02892} = 43{,}03$

10) $K = \frac{(q_B/N_A)^2}{(q_A/N_A)} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} = \frac{k \cdot T \cdot g^2 \cdot \Lambda^3 (Cl_2)}{P \cdot g\, q^R \cdot q^V \cdot \Lambda^6 (2Cl)} \cdot e^{-\frac{D_0}{R}}$

$q/N = \frac{kT}{P\Lambda^3}$ dus $\rightarrow \frac{\left(\frac{kT}{P\Lambda^3}\right)^2}{\left(\frac{kT}{P\Lambda^3}\right)} e^{-\Delta E_0/RT}$

$\frac{k^2 T^2 P \Lambda^3}{P^2 \Lambda^6 k \cdot T}$

$\frac{kT\Lambda^3}{P\Lambda}$ $\times 4$
$\times q^V \cdot q^R$

$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{g_2 e^{\Delta E \beta}}{q} \cdot \frac{q}{g_2 e^{\Delta E \beta}}$