Prof. Dr. Axel Groß
Institut für Theoretische Chemie

Theoretische Modellierung und Simulation

Übungsblatt Nr. 5, 16.05.2018

Die Übungsblätter können heruntergeladen werden von

`http://www.uni-ulm.de/theochem/`

Die Aufgaben werden besprochen in den Übungen im Chemie-Computer-Labor O26/198 am Donnerstag, dem 24.05.2018, und am Freitag, dem 25.05.2018, jeweils 12 bis 14 Uhr

---

Aufgabe 9: Zufallszahlen

Auf Computern werden Zufallszahlen meist als Pseudozufallszahlen durch ein deterministisches Verfahren erzeugt. Kongruenzgeneratoren sind die bekanntesten und meistverwendeten rekursiven arithmetischen Zufallszahlengeneratoren.

Notieren Sie Sich zunächst fünf “zufällige” Folgen aus Nullen und Einsen, die jeweils zehn Zeichen lang sind und die Sie Sich erdacht haben.

Schreiben Sie mit der Programmiersprache Python ein Programm, das ihnen fünf Folgen von je 10 Zufallszahlen erzeugt.

Vergleichen Sie die erdachten mit den berechneten Zufallsfolgen. Fällt Ihnen dabei etwas auf?

Aufgabe 10: Monte Carlo Verfahren
Berechnen Sie das Integral

$$I = \int_2^{12} (6x^2 - 10x + 12)\, dx \tag{1}$$

analytisch.

Berechnen Sie dieses Integral zusätzlich numerisch nach der Trapezregel mit äquidistanten Stützpunkten und mit dem Monte Carlo Verfahren. Bestimmen Sie das Integral mit unterschiedlichen Anzahlen von Stützpunkten und verschiedenen Anfangswerten `ISEED` für den Zufallszahlengenerator und vergleichen Sie die Ergebnisse mit dem exakten Resultat.

Schreiben Sie dazu entweder ein Programm selber mit Python oder laden Sie Sich das FORTRAN77 Programm `NumInt.f` von der oben angegebenen Webpage herunter. Mit diesem Programm können Sie das Integral (1) berechnen. Um ein ausführbares Programm zu erzeugen, müssen Sie einen FORTRAN77 Compiler auf `NumInt.f` anwenden. Danach können Sie das Programm ausführen.

Hinweis: Auf Linux wird das ausführbares Programm `NumInt.x` mit `gfortran NumInt.f -o NumInt.x` erzeugt und mit `./NumInt.x` gestartet.

Bitte wenden!

Aufgabe 11: Ideales Gas in statistischer Beschreibung
a) Leiten Sie aus der Zustandssumme für das ideale Gas

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \tag{2}$$

mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial lnZ}{\partial V} \right)_{T,N} \tag{3}$$

die Zustandsgleichung

$$pV = N\, k_B T \tag{4}$$

des idealen Gases ab.

b) Zeigen Sie, dass die Freie Energie des idealen Gases gegeben wird durch

$$F(T,V,N) = -N k_B T \left[1 + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) \right] . \tag{5}$$

Zeigen Sie, dass Sie mit dieser expliziten Form der Freien Energie auch die Zustandsgleichung des idealen Gases aus $p = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$ ableiten können.

Hinweis: Sie benötigen zur Ableitung der Freien Energie F die Stirling-Formel

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N = N \ln \left(\tfrac{N}{e} \right) . \tag{6}$$