Prof. Dr. Axel Groß
Institut für Theoretische Chemie

Theoretische Modellierung und Simulation

Übungsblatt Nr. 4, 23.05.2020

Die Übungsblätter können heruntergeladen werden von

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

Abgabe der Lösungen des Übungsblattes bis zum 03.06.2020 auf der Moodle-Platform

---

Aufgabe 7: 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.

Erzeugen Sie nun fünf Zufallsfolgen der Länge 10 von Nullen und Einsen, was man z.B. sehr einfach auf der Webpage https://rechneronline.de/zufallszahlen/ machen kann, die auch auf der Moodle-Platform verlinkt ist.

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

Hinweis: Anstelle des Online-Zufallsgenerators können Sie Sich allerdings auch das FORTRAN 77 Programm `Zufallsdigits2020.f` von der Moodle-Platform herunterladen und sich damit die Zufallszahlen erzeugen. In dem Programm finden Sie auch das Unterprogramm RAN, das über drei gekoppelte lineare Kongruenzoperatoren Zufallszahlen erzeugt. Um das Programm ausführen zu können, brauchen Sie allerdings einen FORTRAN Compiler. Auf Linux ist der meistens bereits vorhanden. Dort erzeugen Sie das ausführbares Programm `Zufallsdigits2020.x` mit `gfortran Zufallsdigits2020.f -o Zufallsdigits2020.x` und starten es mit `./Zufallsdigits2020.x`. Wie man den FORTRAN Compiler auf Windows installieren kann, beschreiben wir in einem Erklärvideo und einer Anleitung auf der Moodle-Platform.

Aufgabe 8: 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. Laden Sie dazu eine Datei auf die Moodle Platform hoch mit dem exakten Ergebnis, zeigen Sie, für welche Anzahl von Stützpunkten die Trapezregel beim Integral I auf ± 0.01 konvergiert ist, und listen Sie die Monte Carlo Ergebnisse für mindenstens drei verschiedene Stützpunktzahlen und mindestens drei verschiedene Werte für `ISEED` auf.

Schreiben Sie dazu entweder ein Programm selber, z.B. mit Python, oder laden Sie Sich das FORTRAN77 Programm `NumInt2020.f` von der Moodle-Platform herunter. Mit diesem Programm können Sie das Integral (1) berechnen. Um ein ausführbares Programm zu erzeugen, müssen Sie einen FORTRAN77 Compiler auf `NumInt2020.f` anwenden. Danach können Sie das Programm ausführen.

Hinweis: Auf Linux wird das ausführbares Programm `NumInt2020.x` mit `gfortran NumInt2020.f -o NumInt2020.x` erzeugt und mit `./NumInt2020.x` gestartet.

Bitte wenden!

Aufgabe 9: 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. Skizzieren Sie die Lösung und laden Sie die Skizze auf der Moodle-Platform in geeigneter Form (abfotografierte oder gescannte handschriftliche Bearbeitung, Word- oder LaTex-Datei, etc.) hoch.

b) **Zusatzaufgabe, Bearbeitung freiwillig:** 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

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