Universität Bielefeld
Prof. Dr. Thomas Dahm

Bielefeld, den 16.11.2015

Übungen zur Theoretischen Physik III (Statistische Mechanik)
WS 2015/2016 Blatt 5

Aufgabe 14: Quantenstatistischer Virialsatz (5 Punkte)

Betrachten Sie ein quantenmechanisches System N wechselwirkungsfreier Teilchen in einem äußeren Potential $V(\vec{r})$. Der Hamiltonoperator dieses Systems sei gegeben durch $\hat{H} = \hat{H}_{kin} + \hat{H}_{pot}$ mit

$$\hat{H}_{kin} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \qquad \text{und} \qquad \hat{H}_{pot} = \sum_{i=1}^{N} V(\vec{r}_i)$$

wobei $\hat{H}_{kin}$ den kinetischen und $\hat{H}_{pot}$ den potentiellen Anteil bezeichne.

a) Es sei $\hat{A}$ ein beliebiger hermitescher Operator. Zeigen Sie, dass der thermische Erwartungswert des Kommutators von $\hat{A}$ mit dem Hamiltonoperator im thermischen Gleichgewicht verschwindet, d.h. $\left\langle \left[\hat{A}, \hat{H}\right] \right\rangle = 0$. (1 P.)

b) Es sei $\hat{A} = \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i$ das sogenannte Virial. Zeigen Sie mit Hilfe von a), dass $\left\langle \hat{H}_{kin} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \left\langle \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla} V\left(\vec{r}_i\right) \right\rangle$ (2 P.)

c) Betrachten Sie als äußeres Potential einen harmonischen Oszillator der Form $V(\vec{r}) = \frac{1}{2} m\omega^2 \vec{r}^2$. Zeigen Sie mit Hilfe des Virialsatzes aus b), dass der thermische Erwartungswert der kinetischen Energie gleich dem thermischen Erwartungswert der potentiellen Energie ist, d.h. $\langle \hat{H}_{kin} \rangle = \langle \hat{H}_{pot} \rangle$. (1 P.)

d) Wählen Sie nun als äußeres Potential das Coulomb-Potential $V(\vec{r}) = -\frac{\alpha}{|\vec{r}|}$. Zeigen Sie, dass für dieses Potential die Relation $\langle \hat{H}_{kin} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \hat{H}_{pot} \rangle$ gilt. (1 P.)

Aufgabe 15: Großkanonisches Ensemble (5 Punkte)

Die großkanonische Zustandssumme Z_{GK} ist gegeben durch

$$Z_{GK} = \mathrm{Sp}\left\{ e^{-\beta\left(\hat{H} - \mu \hat{N}\right)} \right\}$$

wobei $\hat{H}$ der Hamiltonoperator und $\hat{N}$ der Teilchenzahloperator ist, sowie $\beta = \frac{1}{k_B T}$. μ ist das chemische Potential. Das thermodynamische Potential Φ ist gegeben durch

$$\Phi\left(\mu, T, V\right) = -k_B T \ln Z_{GK}$$

Zeigen Sie:

a) (1 P.)

$$\lim_{\mu \to -\infty} Z_{GK} = 1$$

b) (1 P.)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -N$$

c) (1 P.)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -P$$

d)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{\mu,V} = \frac{\Phi}{T} - \frac{E}{T} + \frac{\mu N}{T}$$

wobei $E = \langle \hat{H} \rangle_{GK}$ und $N = \langle \hat{N} \rangle_{GK}$ die großkanonischen Erwartungswerte des Hamiltonoperators bzw. des Teilchenzahloperators sind. (2 P.)

Aufgabe 16: Van-der-Waals-Gas (7 Punkte)

In einem *realen* Gas besitzen die Moleküle ein endliches Eigenvolumen und können wechselwirken. Die Zustandsgleichung eines realen Gases wird in guter Näherung durch die *Van-der-Waals* Zustandsgleichung

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = N k_B T$$

beschrieben. Dabei repräsentiert die Konstante $a > 0$ die attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen und die Konstante $b > 0$ das Eigenvolumen der Moleküle. Für $a = b = 0$ ergibt sich die Zustandsgleichung des idealen Gases.

a) Stellen Sie die Isothermen (d.h. Linien mit $T = const.$) des Van-der-Waals Gases im P-V-Diagramm graphisch dar. Welche Bereiche der Isothermen sind offensichtlich unphysikalisch ? (2 P.)

b) Berechnen Sie den kritischen Druck P_K, das kritische Volumen V_K und die kritische Temperatur T_K, bei der Minimum und Maximum der Isothermen zu einem horizontalen Wendepunkt zusammenkommen. Zeigen Sie, dass diese drei Größen die universelle Beziehung

$$\frac{N k_B T_K}{P_K V_K} = \frac{8}{3}$$

erfüllen. (2 P.)

c) Benutzen Sie die kritischen Daten P_K, T_K und V_K, um den Druck P, das Volumen V und die Temperatur T dimensionslos zu machen. Welcher universellen, d.h. materialunabhängigen Gleichung genügen (1 P.)

$$\bar{P} = \frac{P}{P_K}\ ,\ \bar{V} = \frac{V}{V_K}\ ,\ \bar{T} = \frac{T}{T_K}\ \ ?$$

d) Zeigen Sie, dass für Temperaturen $T > T_K$ die isotherme Kompressibilität κ_T des Van-der-Waals Gases positiv ist, während es für $T < T_K$ Bereiche gibt, in denen κ_T negativ ist. (2 P.)

Besprechung am 25.11.2015.