Theoretische Physik IV: Statistische Mechanik und Thermodynamik

7. Übungsblatt

Abgabedatum: Freitag, 13.6.08 in den Übungen

Aufgabe 7.1 *(Van-der-Waals'sche Gleichung)* **(10 Punkte)**

In dieser Aufgabe wollen wir anhand eines Modellsystems wechselwirkender Teilchen nochmals die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung herleiten. Die Paarwechselwirkung bestehe aus einem attraktiven und einem repulsiven Teil. Für die repulsive Wechselwirkung werden die Teilchen als harte Kugeln modelliert. Die attraktive Wechselwirkung ist ein einfaches Kastenpotential. Insgesamt haben wir

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & \text{für } 0 \leq r \leq \delta_1 \\ -\epsilon & \text{für } \delta_1 < r \leq \delta_2 \\ 0 & \text{für } r > \delta_2 \end{cases}$$

Zeige mit Hilfe der Virialentwicklung, dass für dieses System im Fall $\beta\epsilon \ll 1$ (schwache attraktive Wechselwirkung) die van-der-Waals'sche Zustandsgleichung folgt. Was ist a und b in diesem Fall?

Aufgabe 7.2 *(Fluktuationen)* **(10 Punkte)**

Die Fluktuationen der Energie bzw. der Teilchenzahl im kanonischen bzw. großkanonischen Ensemble sind eng verknüpft mit den thermodynamischen Größen C_V bzw. κ_T.

(a) Wir betrachten den Zusammenhang im kanonischen Ensemble zwischen Energiefluktuationen und C_V:

(i) Zeige dass im kanonischen Ensemble gilt (beide Gleichungen sollen bewiesen werden!):

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_{kan} = kT^2 C_V$$

(4 Punkte)

(ii) Zeige, dass die relativen Energiefluktuationen sich verhalten wie

$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

(2 Punkte)

Im thermodynamischen Limes verschwinden also die Fluktuationen (Äquivalenz zwischen mikrokanonischem und kanonischem Ensemble im thermodynamischen Limes)!

(b) Wir betrachten nun den Zusammenhang zwischen Teilchenzahlfluktuationen und κ_T im großkanonischen Ensemble. Zeige, dass gilt:

$$(\Delta N)^2 = \frac{\partial^2}{\partial (\beta\mu)^2} \ln Z_{gk} = kT \frac{N^2}{V} \kappa_T$$

Hinweis: Benutze folgende Darstellung der isothermen Kompressibilität (ohne Beweis): $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{T,N} = \frac{V}{N^2} \left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{T,V}$. (4 Punkte)

Aufgabe 7.3 *(Paarverteilungsfunktion und Fluktuationen)* **(10 Punkte)**

Die Teilchenzahlfluktuationen sind eng verbunden mit der Paarverteilungsfunktion $g(\mathbf{r})$ eines homogenen fluiden Systems. Betrachte ein solches System mit N wechselwirkenden Teilchen. Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Verteilung der Teilchen ist gegeben durch $F_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist normiert: $\int F_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) d^3r_1 \ldots d^3r_N = 1$. Wir definieren die Einteilchen-Verteilungsfunktion

$$F_1(\mathbf{r}_1) = N \int_V F_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) d^3r_2 \ldots d^3r_N = \rho$$

welche die Teilchendichte am Ort $\mathbf{r}_1$ angibt. In einem homogenen System ist sie konstant. Die Paarverteilungsfunktion $g(\mathbf{r})$ ist nun definiert durch

$$F_2(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}) = N(N-1) \int_V F_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) d^3r_3 \ldots d^3r_N = \rho^2 g(\mathbf{r})$$

ρ ist die Teilchenzahldichte des Systems. $g(\mathbf{r})$ definiert die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Teilchen am Ort $\mathbf{r}$ zu finden unter der Bedingung, dass ein Teilchen am Ort $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ ist.
Wir betrachten nun ein makroskopisches Teilsystem unseres Gesamtsystems, bestehend aus N_A Teilchen und dem Volumen V_A und berechnen die Fluktuationen der Teilchenzahl in diesem Teilsystem.

(a) Drücke N_A durch die Funktion $\mu(\mathbf{r})$ aus, für welche gilt

$$\mu(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \in V_A \\ 0 & \mathbf{r} \notin V_A \end{cases}$$

(2 Punkte)

(b) Zeige dann mit Hilfe des Ergebnisses von Aufgabe (a), dass

$$\frac{\langle N_A^2 \rangle - \langle N_A \rangle^2}{\langle N_A \rangle} = 1 + \rho \int_{V_A} (g(\mathbf{r}) - 1) d^3r$$

(8 Punkte)