

Physik I Ergänzung - 15. Vorlesung 24.02.2006

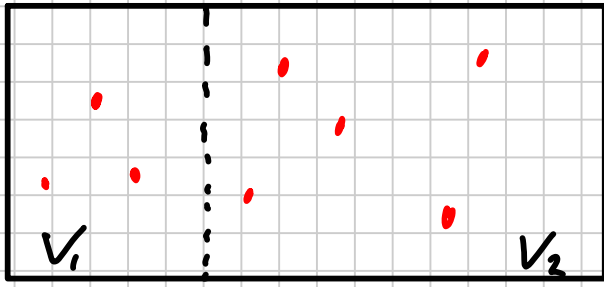
Notiztitel

20.02.2006

Inhalt:

- Exkurs: Binomial-Verteilung - Mittelwert, Standard-Abweichung
- Anwendung: Entropieänderung bei freier Expansion
- Reelle Gase: Van-der-Waals-Gleichung
- Maxwell-Konstruktion + Phasenübergänge

Mathematischer Exkurs: Binomialverteilung



N Atome/Moleküle befinden sich im Volumen $V = V_1 + V_2$
(Fall $V_1 = V_2$ entspricht Vorlesung und HR 21-7)

- Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $P_N(k)$ genau k Teilchen in V_1 zu finden?
- Wie groß ist die mittlere Teilchenzahl \bar{k} in V_1 ?
- Mit welcher Abweichung vom Mittelwert muss ich rechnen: Standardabweichung Δk ?

Grundannahme: nicht-wechselwirkende Teilchen, d.h. Wahrscheinlichkeiten für einzelne Teilchen unabh.

\Rightarrow jedes einzelne Teilchen ist mit fester W' p in V_1 und mit W' $q = 1 - p$ in V_2 . Im freien Fall:

$$p = \frac{V_1}{V_1 + V_2}; \quad q = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = 1 - p$$

a) W' für Teilchen 1 bis k in V_1 , Teilchen $k+1$ bis N in V_2 :

$$P = p^k q^{N-k}$$

Möglichkeiten, k von N Teilchen auszusuchen: $\binom{N}{k}$

$$\Rightarrow P_N(k) = \binom{N}{k} p^k q^{N-k} = \frac{N!}{k!(N-k)!} p^k (1-p)^{N-k}$$

Summenregel: $1 = 1^N = (p+q)^N = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} p^k q^{N-k} = \sum_{k=0}^N P_N(k)$

zu b) $\bar{k} = \sum_{k=0}^N k p_N(k)$

$$= \sum_{k=1}^N k \frac{N!}{k! (N-k)!} p^k q^{N-k}$$

(k-1)!

$$= \sum_{j=0}^{N-1} \frac{N(N-1)!}{j! (N-1-j)!} p p^{N-1} q^{N-1-j}$$

$$= N p \sum_{j=0}^{N-1} p_{N-1}(j) = N p$$

Das wenig überraschende Ergebnis:

$$\bar{k} = N p$$

zu c) Analog: $\overline{k(k-1)} = N(N-1)p^2$

$$\Rightarrow \bar{k}^2 = N^2 p^2 - N p^2 + N p = N^2 p^2 + N p(1-p)$$

$$(\Delta k)^2 = \overline{(k - \bar{k})^2} = \bar{k}^2 - \bar{k}^2 = N p(1-p)$$

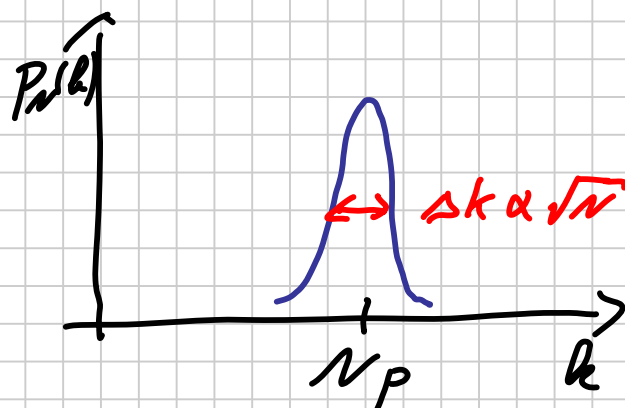
Also ist die Standardabweichung:

$$\Delta k = \sqrt{N p(1-p)}$$

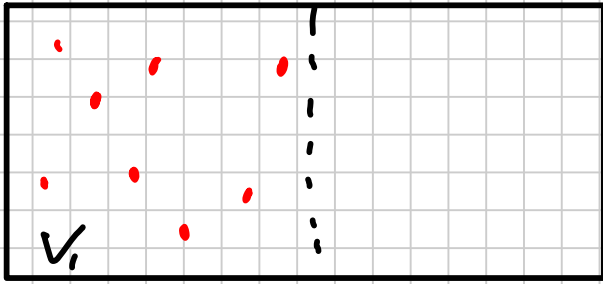
Wichtig: Die relative mittlere Abweichung nimmt

für große N ab wie: $\frac{\Delta k}{k} = \sqrt{\frac{1-p}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

(Gesetz der großen Zahl)

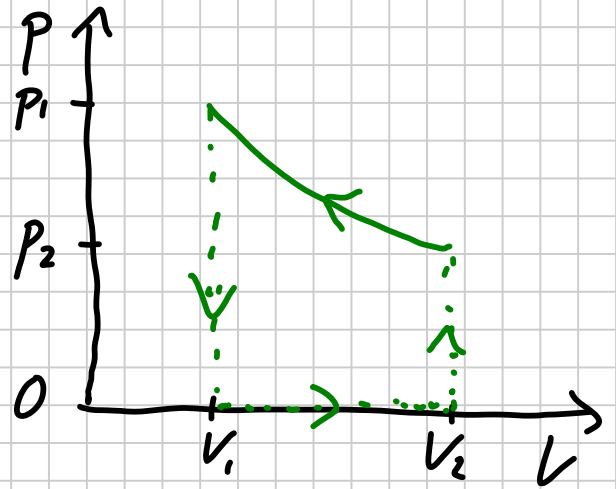


Anwendung: Entropieänderung bei freier Expansion



Freie Expansion für ideales Gas: adiabatisch + isotherm

a) Betrachte Kreisprozess aus freier Expansion und isothermer Kompression



$$0 = \Delta S = \Delta S_{FE} + \Delta S_{iso}$$
$$= \Delta S_{FE} + \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{\text{reversibel}}}{T}$$

$$W = Q = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \stackrel{\text{ideal}}{=} -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{FE} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \stackrel{V_1 = \frac{V_2}{2}}{=} nR \ln 2$$

||
 ΔS_{gesamt}

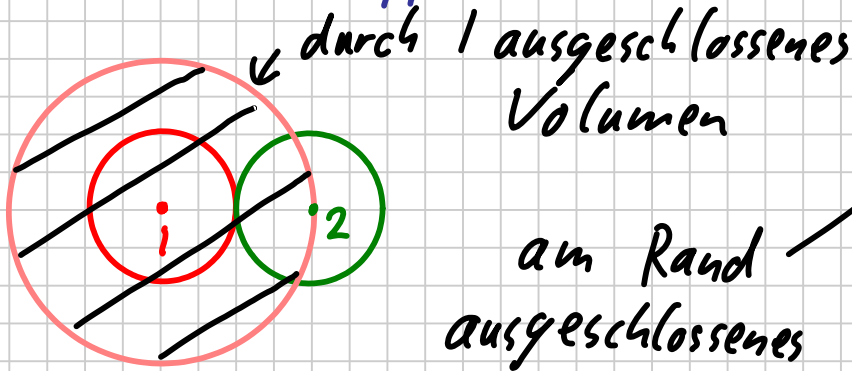
b) Betrachte gleiche Volumina. Dann gibt es zu jedem Zustand im linken Teilvolumen (bei nicht-ww. Teilchen) einen korrespondierenden Zustand im rechten Teilvolumen, d.h. bei der Expansion verdoppelt sich mit jedem Teilchen die Anzahl der Zustände:

$$\text{Multiplizität } W \rightarrow W' = W \cdot 2^N \Rightarrow S \rightarrow S' = S + k_B N \ln 2$$

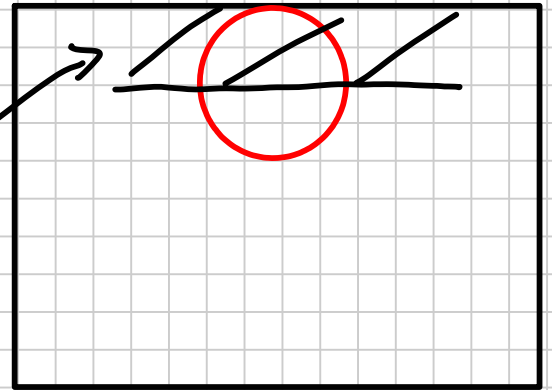
Reelle Gase: Van-der-Waals-Gleichung

Edelgasatome können in 1. Näherung als starre Kugeln (Volumen V) beschrieben werden, die nicht überlappen:

Demtröder 10.4.1



am Rand ausgeschlossenes Volumen



→ vernachlässigbar für $N \gg 1$

$$V_n = (L-2r)^3 - (n-1) 8V_a$$

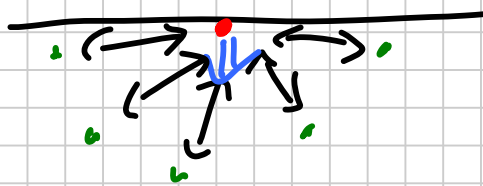
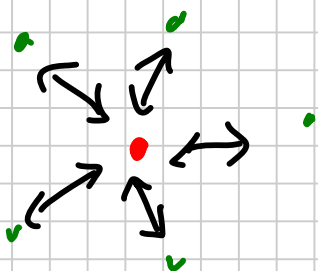
$$\bar{V}_n = \frac{1}{N} \sum V_n = (L-2r)^3 - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{N} \cdot 8V_a \approx L^3 - \frac{N(N-1)}{2N} 8V_a$$

Im thermodynamischen Limes: freies Volumen

$$V_{\text{frei}} = V - NV_b; \quad \text{Kovolumen } V_b = 4V_a$$

$$\text{Damit: } pV = Nk_B T \rightarrow p(V - NV_b) = Nk_B T$$

Zusätzlicher Effekt: Anziehung, Binnendruck



Druckänderung & Dichte²:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

Energie wird abhängig vom Volumen:

$$E_{\text{int}} = n \left(\frac{f}{2} RT - \frac{a}{V_m} \right)$$

VdW-Gleichung auch aus Virialentwicklung:

• kurze Reichweite der Paar-WW:

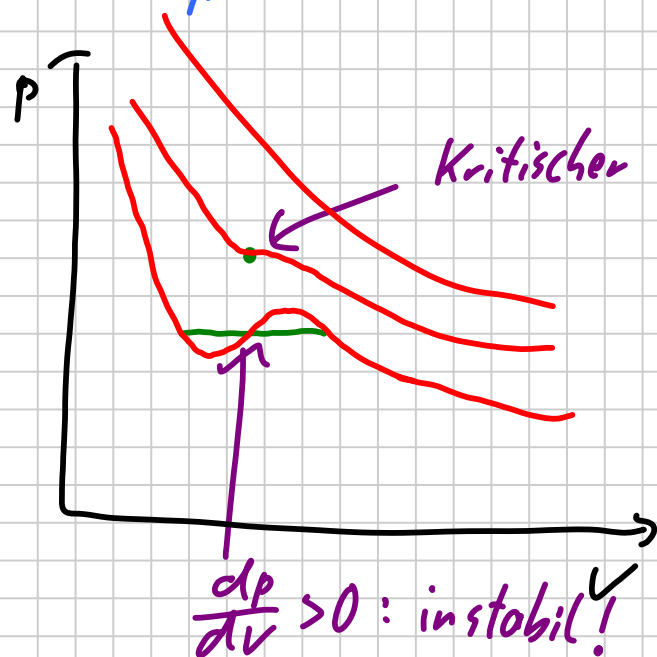
$$B(T) = -2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \left(\exp\left(-\frac{v(r)}{k_B T}\right) - 1 \right)$$

• hard-core Potential, anziehender Teil schwach, bzw. hohe Temperatur ($|v(r)| \ll k_B T$):

$$B(T) \approx b - \frac{a}{k_B T}$$

• Vernachlässige höhere Ordnungen in $\frac{b}{V_m} \rightarrow$ VdW-Gl.

Interpretation der VdW-Gleichung, Phasenübergänge



Kritischer Punkt

$$a = 3p_c V_c^2; \quad b = \frac{1}{3} V_c$$

reduzierte Variablen:

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)(3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{t}$$

$$\tilde{p} = \frac{p}{p_c}; \quad \tilde{v} = \frac{V_m}{V_{m,c}}; \quad \tilde{t} = \frac{T}{T_c}$$