

2.8 ZAHLENBEISPIELE

v_1	v_2
-------	-------

$N = 10^{23}$
 $p_1 = 0,5$

$$\Rightarrow \hat{N}_1 = 0,5 \cdot 10^{23} \quad \Delta N_1 = \sqrt{2 N p_1 (1-p_1)} \approx 2,2 \cdot 10^{11}$$

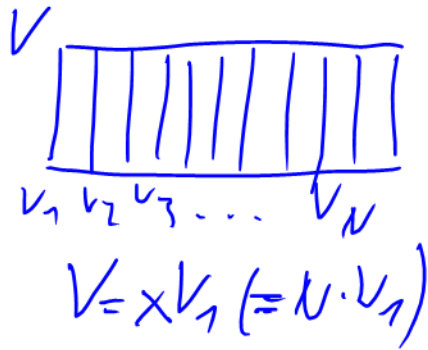
$$\Rightarrow \frac{\Delta N_1}{N} \approx 2,2 \cdot 10^{-12} \quad \Rightarrow \text{verschwindend geringe Breite!}$$

$$P(N_1=1) = \frac{N!}{1!(N-1)!} p^N = N \cdot p^N = 10^{23} \cdot (0,5)^{10^{23}} \approx 0$$

$$P\left(\frac{N_1 - N}{N} > 10^{-20}\right) \approx 10^{-4000}$$

\Rightarrow deswegen funktioniert statistische Betrachtung!

2.8 ZUSAMMENHANG STATISTIK - TD



mit $n \cdot N_A$ Teilchen \Rightarrow insgesamt

$$W = x^{n \cdot N_A} \quad \text{Möglichkeiten, die Teilchen auf die } v_i \text{ aufzuteilen.}$$

betrachte Logarithmus: $\ln W = \ln x^{n \cdot N_A} = n \cdot N_A \ln x = n \cdot N_A \cdot \ln \frac{V}{v_1} \quad \cdot k_B$

$$\Rightarrow k_B \cdot \ln W = n \cdot R \ln \frac{V}{v_1} \stackrel{\text{Gay-Lussac!}}{=} \Delta S \quad \text{Boltzmann!}$$

Wahl Nullpunkts: Anfangszustand: $n \cdot N_A$ Teilchen in $v_1 \Rightarrow W_{\text{Anfang}} = 1$

$$\Rightarrow \boxed{S = k_B \cdot \ln W}$$

$$\ln W_{\text{Anfang}} = 0$$

Irreversible Prozesse führen immer in Zustände mit mehr (mikroskopischer) Realisierungsmöglichkeiten W !

2.9 REALE GASE

Van-der-Waals - Gase

- bis jetzt: ideale Gase:
- kein Eigenvolumen!
 - keine Wechselwirkung außer elastischen Stößen!
 - $p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$

⇒ Van-der-Waals-Gleichung:

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

↳ Kovolumen!

Binnendruck
↳ anziehende WW

2.9 KOVOLUMEN UND BINNENDRUCK 1

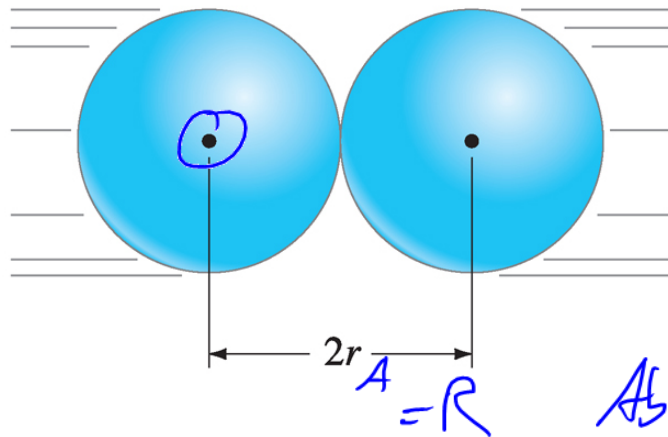
Kovolumen: Volumen, das sich in der Streuung bemerkbar macht!

Annahme: Teilchen sind harte Kugeln mit Radius r_A

Annäherung bis auf $R = 2r_A \Rightarrow$ scheinbares

Gigenvolumen: Kugel mit Radius R !

r_A : Atomradius



$$\frac{4}{3} \pi R^3 = \left(\frac{4}{3} \pi r_A^3 \right) \cdot 8 = 8 \cdot V_A$$

$= V_A$

Aber: Für Stöße ist die abgedeckte Seite egal! \Rightarrow Faktor $1/2$!

Kovolumen: $b^1 = \frac{1}{2} \cdot 8 \cdot V_A = 4 \cdot V_A$

für N_A Teilchen: $b = 4 \cdot N_A \cdot V_A$

\leftarrow $b(N) = 4 \cdot N \cdot V_A$

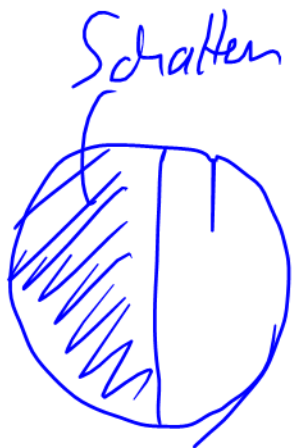
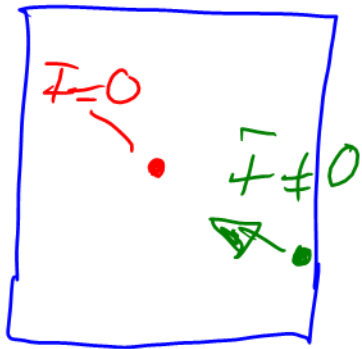


Bild: Giancoli

2.9 KOVOLUMEN UND BINNENDRUCK 2

Binnendruck: Berücksichtigung anziehender WW!



- Teilchen „am Rand“ werden in Richtung Mitte des Volumens gezogen!

$F \sim \frac{N}{V} \Rightarrow$ Außendruck wird scheinbar größer!

- Effekt stärker ausgeprägt für große Teilchen dichten $\frac{N}{V}$

\Rightarrow Effekt: $\frac{N^2}{V^2}$ oder $\frac{a}{V^2}$

$\Rightarrow \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = N k_B \cdot T$ a, b : hängen von Gas ab!

2.9 PHASEN UND PHASENDIAGRAMME

Stoffe können „3“ Aggregatzustände (Phasen) annehmen
fest - flüssig - gasförmig

verschiedene stabile/metastabile Zustände möglich:

- fester Kohlenstoff (C): Graphit, Diamant, Fullerene, ...
- flüssiges Helium: (^4He): $T < T_\lambda = 2,1712$ (p = 1 atm) suprafluid ($\eta = 0$)
 $T > T_\lambda$: normale Flüssigkeit.
- Nb₃Sn: $T < T_{\text{Sprung}} = 9\text{K}$: supraleitend ($\rho = 0$)

Phasendiagramme: Darstellung von Phasen im TD GW
• bestimmte Linien: Dampfdruckkurve ...

Phasenübergänge: latente Wärme \rightarrow i.W. Auftrennen von Molekülverbindungen / ^{von} Bindungsenergie

Bild: ~~Giancoli~~

2.9 PHASENDIAGRAMME

P-T-Diagramme

- Auf dem Liniennetz: Gleichgewicht zweier Phasen.

- Ausgefallig: Tripelpunkt, 3 Phasen im GLW

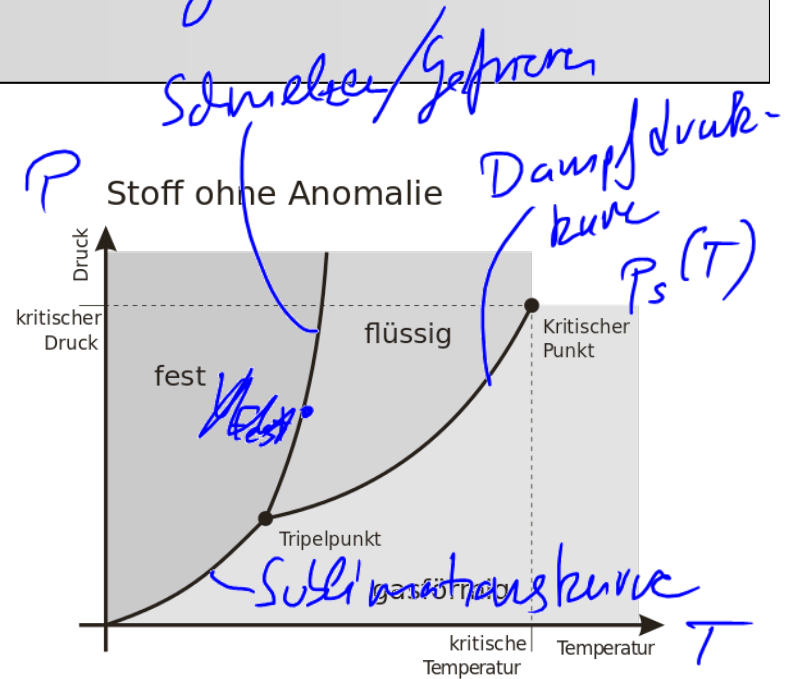
- Wasser: $T_{\text{Tripel}} = 273,16 \text{ K} = 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$

$P_{\text{Tripel}} = 611,657 \text{ Pa}$

- Anomalie des Wassers: $dp/dT < 0$!

Grund: Kristallstruktur - mittlerer Molekül-
abstand des Eises ist größer als der
von Wasser!

⇒ Unter Druck: Eis schmilzt falls T genügend
hoch ist. ⇒ „Schlittschuhfahren“, „Regelarten d. Eises“



Stoff mit Anomalie (z.B. Wasser)

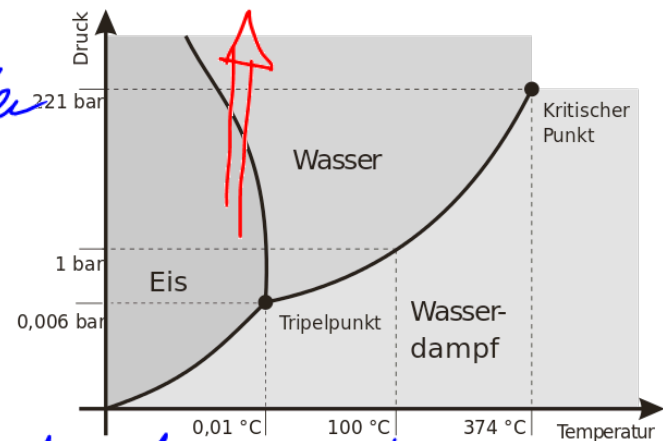
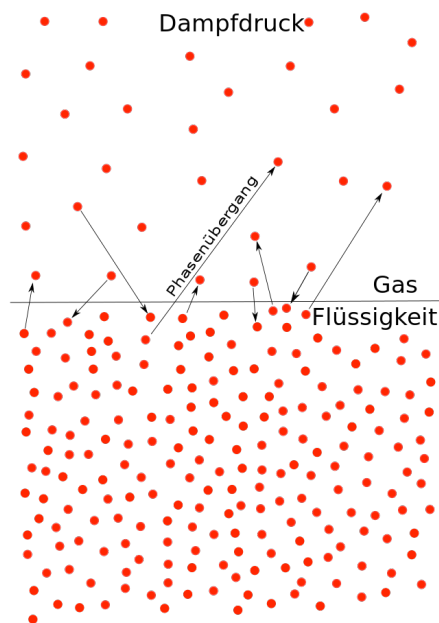


Bild: Wikipedia

2.9 DAMPFDRUCK



Flüssigkeit in abgeschlossenes Gefäß: Teil der Flüssigkeit verdunstet und bildet Gas mit Dampfdruck $p_s(T)$

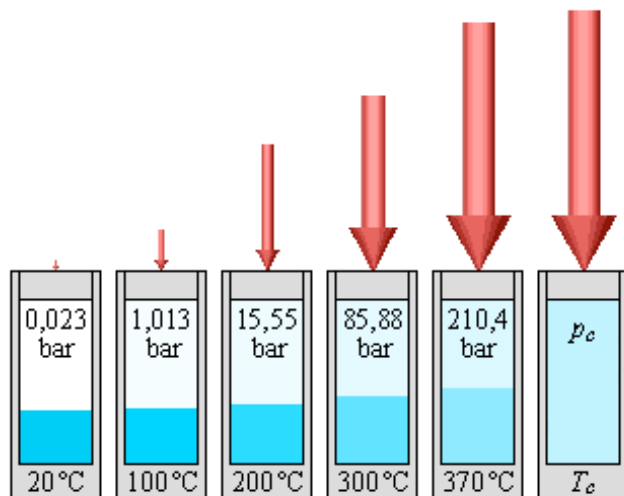
⇒ festes T: konstanter Sättigungsdampfdruck, Koexistenz von Fluid und Gas.

Erklärung: kinet. Gasphase! schnelle Moleküle können die Flüssigkeit verlassen!

Dampfdruck $p_s(T)$

Kritische Temperatur T_c : keine Unterscheidung Fluid - Gas mehr.

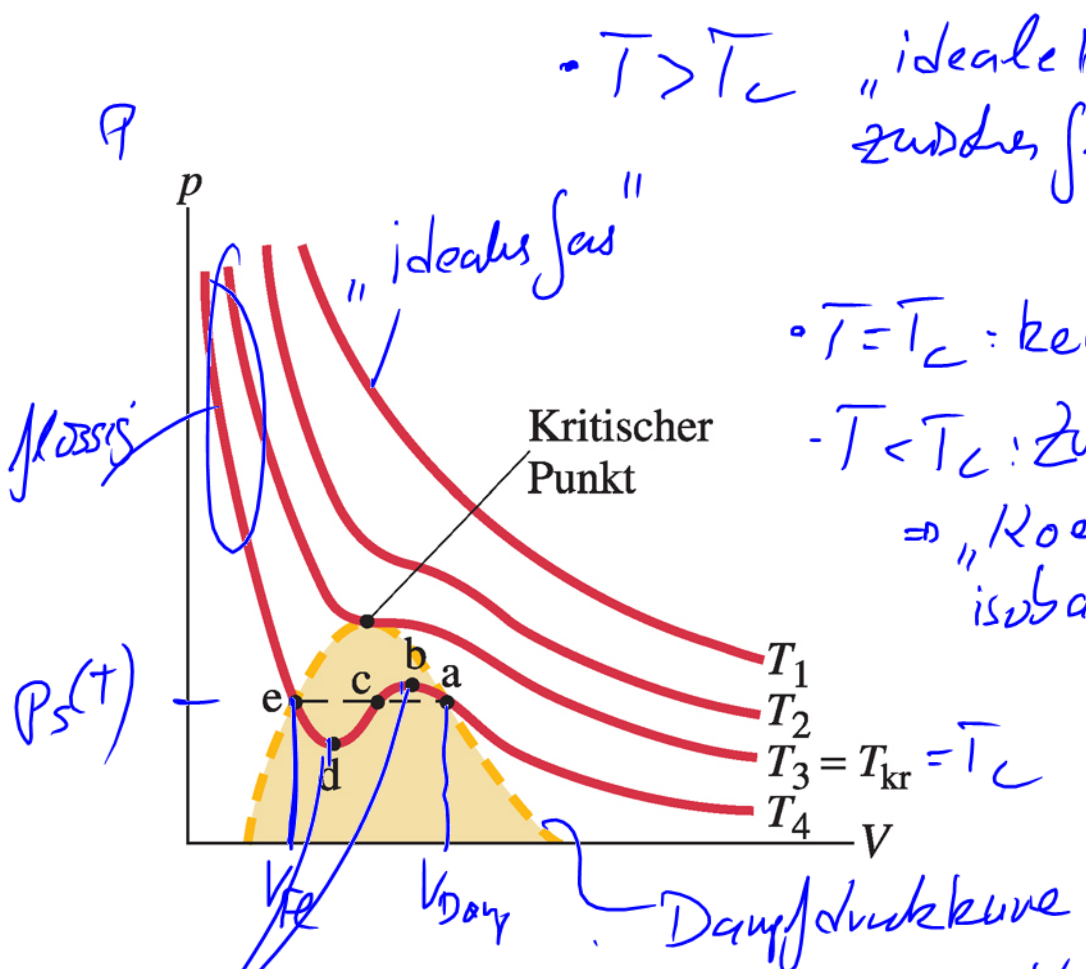
Sieden: falls $p_s(T) > p_{\text{außen}}$



Bilder: Wikipedia

2.9 PHASENDIAGRAMME

$$p(V) = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$



• $T > T_c$ "ideale Hyperbeln" - keine Unterscheidung zwischen Gas und Fluid! super/überkritische Flüssigkeit.

• $T = T_c$: keine Verdampfungswärme!

- $T < T_c$: Zusammenhang $p-V$ un-eindeutig.
 ⇒ "Koexistenzgebiet"
 isobaren Übergang $e \rightarrow a$

$a \rightarrow b$: Übergang } nicht-gleichgewicht
 $e \rightarrow d$: Siedewärme } Zustände.

$d \rightarrow b$: $\frac{dp}{dV} > 0$? unphysikalisch nicht beobachtet.

⇒ Verdampfungswärme:

$$Q = p_s(T_4) \cdot (V_{Dampf} - V_{fl})$$

Bild: Giancoli