ExPhys (3)

7

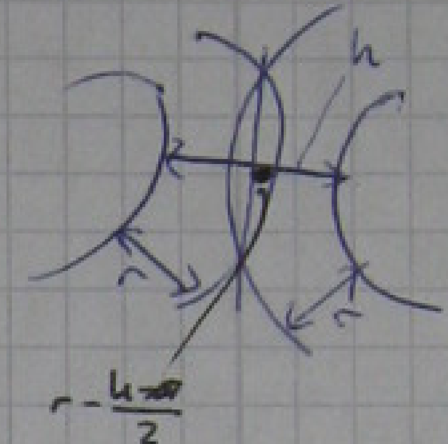
da $U=0$

(a) $F_{\text{kin}} = \cancel{\ldots}\ U - TS = -TS = -N k_B T \ln V$

$$\Delta F = -\left[N k_B T \ln(V+\Delta V) - N k_B T \ln V \right]$$

$$= -N k_B T \ln \frac{V+\Delta V}{V} \approx -N k_B T \left(\frac{\Delta V}{V} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 \right)$$

Gesucht: $\Delta V(h)$



D.h. wir haben zwei Kugelkappen

mit Höhe $r - \frac{h}{2}$. Für eine gilt:

$$V_K = \frac{1}{3} \pi \left(r - \frac{h}{2}\right)^2 \left(3(R+r) - \left(r - \frac{h}{2}\right)\right)$$

$$\Delta V(h) = V_K$$

~~(b)~~

(b) $R \to r$: $V_K \to \frac{1}{3}\pi\left(r-\frac{h}{2}\right)^2\left(6r - r + \frac{h}{2}\right)$

$$= \frac{1}{3}\pi\left(r^2 - hr + \frac{h^2}{4}\right)\left(5r + \frac{h}{2}\right)$$

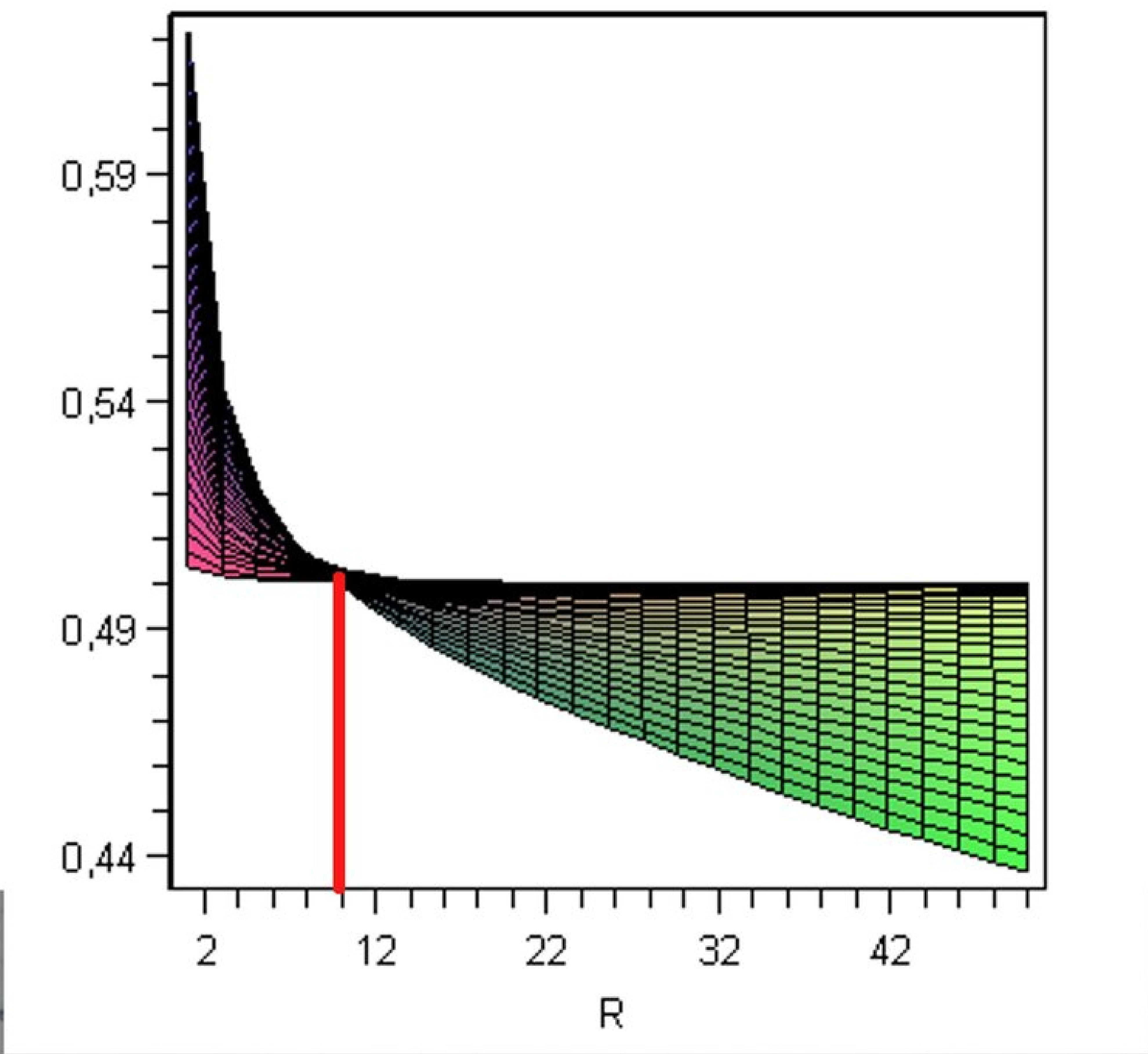
$$= \frac{1}{3}\pi\left(5r^3 + \underbrace{\frac{h}{2}r^2 - 5hr^2}_{} - \underbrace{\frac{1}{2}h^2 r + \frac{5}{4}h^2 r}_{} + \frac{1}{8}h^3\right)$$

$$= \frac{1}{3}\pi\left(5r^3 - \frac{9}{2}hr^2 + \frac{3}{4}h^2 r + \frac{1}{8}h^3\right)$$

Gleiches Ergebnis

$\Rightarrow$ Es wirken entropische, attraktive WW zwischen den

kleinen Teilchen



Der 3-D-Plot ist so gemacht, dass wir jetzt die h-Achse nicht sehen. Wo die Fläche nach oben/unten hier minimal ist, gilt der Wert für die größte Menge verschiedener h.

für $R \approx 10r$ ist das Verhältnis

von $\Delta F_{KKK} : \Delta F_{KW} \approx \frac{1}{2}$

und zwar unabhängig von h.

→ Kristallisation in der Ecke!

→ 3 Wände ⇒ Kugel hält sich hier.

Nebenan 3 Kanten in denen sich die

Kugeln halten.

Exphys ③

18

(a) $V_1 \xrightarrow{dT=0} V_2$ $\qquad dU = dQ + dW \qquad dW = -p\,dV$

$$dU = \frac{f}{2} k_B N dT = 0 \implies dQ = -dW$$

$$dQ = p\,dV \quad | \int$$

$$\Delta Q = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{1}{V} dV$$

$$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Def von ΔS: $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \underbrace{nR \ln \frac{V_2}{V_1}}_{N k_B \ln \frac{V_2}{V_1}}$

(b) $U = \frac{f}{2} RT - \frac{a}{V}$ $\qquad dU = d\frac{a}{V} = d(-aV^{-1})$

$$= \underbrace{da \cdot V^{-1}}_{0} - a \cdot d(V^{-1}) = +\frac{a}{V^2} \cdot dV$$

$$dU = +\frac{a}{V^2} \cdot dV$$

$$dU = dQ + dW \qquad dW = -p\,dV$$

$$dQ = dU - dW = +\frac{a}{V^2} dV + p\,dV$$

$$= \left(+\frac{a}{V^2} + p\right) dV$$

$$= \left(p + \frac{a}{V^2}\right) dV$$

$$nRT = \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) =$$

$n = 1$

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

$$\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = p$$

$$\int dQ = \int \left(\frac{RT}{V-b} - \cancel{\frac{2a}{V^2}}\right) dV$$

$$\Delta Q = \int \frac{RT}{V-b} dV - \cancel{\int \frac{2a}{V^2} dV}$$

$$= RT \ln(V-b)\Big|_{V_1}^{V_2} + \cancel{\frac{2a}{V}\Big|_{V_1}^{V_2}}$$

$$= RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + \cancel{\frac{2a}{V}}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + \cancel{\underbrace{\frac{2a}{T}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)}_{<0}}$$

(c) ~~nicht entscheidbar~~

~~oder: Fehler bei $dU = -p\,dV$~~

$$\Delta S_B - \Delta S_A = R\left(\ln\frac{V_2-b}{V_1-b} - \ln\frac{V_2}{V_1}\right) \geq 0$$

$$\frac{V_2-b}{V_1-b}\cdot\frac{V_1}{V_2} \geq 1$$

$$\frac{V_2V_1 - bV_1}{V_1V_2 - bV_2} \geq 1 \qquad \boxed{b < V_1}$$

$$\cancel{V_2V_1} + bV_1 \ \cancel{\geq}\ \leq \ \cancel{V_1V_2} + bV_2 \qquad \checkmark$$

Physikalische Erklärung:

Für das gleiche freie Volumen hat man mehr Teilchen

$\Rightarrow$ alternativ: gleich viele Teilchen nehmen weniger Raum ein: $V' = V - nb$.

$\Rightarrow$ In die Formel eingesetzt um ΔS zu berechnen, kommt genau unsere mathematische Begründung heraus.

ExPhys (3)

[4]

(a) $\gamma \dot{x} = \xi = \gamma \frac{dx}{dt}$ $\qquad \xi\, dt = \gamma\, dx$

$$\int \xi\, dt = \int \gamma\, dx$$

$$\int_0^t \xi(\hat{t})\, d\hat{t} = \gamma x + \underset{x(0)}{\underset{\parallel}{C_0}}$$

(b) $F_r = 6\pi r \eta v$; $D = \frac{k_B T}{\gamma}$

$pV = nRT$
$= N k_B T$

$Pa \cdot m^3 = mol \cdot [k_B] \cdot K$

$k_B = \frac{Pa\, m^3}{mol\, K}$

$$\gamma \dot{x} = 6\pi r \eta \dot{x}$$

$$\cancel{x(t) = \frac{1}{\gamma} \int_0^t}$$

$$\langle |x - x_0|^2 \rangle = \left\langle \left(\frac{1}{\gamma} \int_0^t \xi(\hat{t})\, d\hat{t} \right)^2 \right\rangle$$

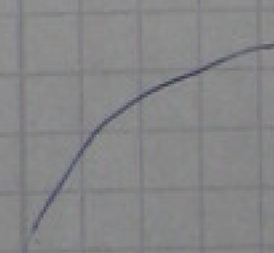
$$= \left\langle \left(\frac{1}{6\pi r \eta} \int_0^t \xi(\hat{t})\, d\hat{t} \right)^2 \right\rangle = 2 \cdot \frac{k_B T}{\gamma} t$$

$$= \frac{2 k_B T t}{\cancel{6}\,3 \pi \eta r}$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{k_B T t}{3\pi \eta r}} = \sqrt{\frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273 \cdot 1}{3\pi\, 10^{-3} \cdot 10^{-6}}} \simeq \cancel{\ldots} \simeq 6{,}32 \cdot 10^{-7}$$

$$\sqrt{\frac{\frac{Pa \cdot m^3}{mol\, K} \cdot K \cdot s}{Pa\, s \cdot m}} \quad \frac{m}{\sqrt{mol}}$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle^{1/2} \sim \sqrt{t} \mathrel{\hat{=}} \sqrt{\Delta t}$$



Teilchen bewegt sich nicht lin. mit der Zeit;
Die Steigung nimmt ab mit der Entfernung:
je weiter sich das Teilchen entfernt, desto langsamer entfernt es sich:
Je näher am Ursprung, desto einfacher kann sich das Teilchen entfernen (es entfernt sich in jeder Richtung). Ist es weiter weg, ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass es sich wieder zurück bewegt.

(c) Gleichverteilungssatz:

$$U = \frac{f}{2} k_B T N = \frac{1}{2} \bar{v}^2 m N \qquad f = 1 \text{ (nur Translation)}$$

$$\frac{1}{2} k_B T \underset{\frac{4}{3}\pi a^3}{V} = \frac{1}{2} \bar{v}^2 \rho_m$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{k_B T}{V \rho}} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{4 \pi a^3 \rho}}$$

$$x = \int_0^t \bar{v}\, dt = \bar{v} t$$

Für 1s: $x(\Delta t = 1s) \approx 9{,}48 \cdot 10^{-4}$

$$1 \frac{g}{ml} = \frac{g}{cm^3} = \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} = 1000 \frac{kg}{m^3}$$

Hier: gerichtete, gleichförmige Bewegung

Oben: Stochastische Bewegung: Das Teilchen bewegt sich in keine besondere Richtung.