

PC III

9.7.13

## Zustandsgleichungen

### Ideale Gase

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N$$

$$q = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \text{ gel. } \dots$$

$$p = kT \frac{N}{V} = nR \frac{T}{V} = \frac{RT}{V_m} \quad \text{Zustandsgleichung eines idealen Gases}$$

### Reale Gase

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \dots \quad \text{Virialgleichung}$$

B = 2. Virialkoeffizient

C = 3. " "

$$Q = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} Z$$

↑  
Konfigurationsintegral  
= f (intermolekulare WW)

z.B. 1-atomiges ideales Gas  $Z = \frac{V^N}{N!}$   
" " reales " "

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-E_{\text{pot}}/kT} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

$E_{\text{pot}}$  = WW-Energie aller Teilchen

Keine WW:  $E_{\text{pot}} = 0$

$$e^{-E_{\text{pot}}/kT} = 1$$

$$Z = \frac{1}{N!} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{V^N}{N!}$$

mit  $\int d\mathbf{r} = V$

## Zustandsfunktionen

$$G = H - TS$$

$$H = U + pV = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} V$$

$$\begin{aligned} G = H - TS &= kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} V - T kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} - T k \ln Q \\ &= kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} V - kT \ln Q \end{aligned}$$

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N$$

$$G = kTN \frac{1}{V} V - kT(N \ln q - N \ln N + N) = NkT - NkT(\ln q - \ln N + 1)$$

$$G = -NkT \ln \frac{q}{N} = -NRT \ln \frac{q}{N}$$

freie Enthalpie in Abhängigkeit  
von der Zustandssumme

$$U, H, S, p, G, V$$

$$A = -kT \ln Q$$

## Wiederholung: Zustandssumme

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad \text{ununterscheidbare Teilchen (Gas)}$$

$$Q = q^N \quad \text{unterscheidbare Teilchen (perfekter Kristall)}$$

## Interpretation der Zustandssumme

$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT}$$

für tiefe T: ~~sehr groß~~  $\beta = \frac{1}{kT}$  sehr groß

$$\lim_{T \rightarrow 0} q = g_0^*$$

bei  $T=0K$ : Zustandssumme gleich Entartung Grundzustand

für hohe  $T$ :  $\frac{\epsilon_j}{kT} \approx 0$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} q = g \dots = \infty^*$$

b  $T = \infty$ : Zustandssumme gleich Anzahl Atom/Molekülzustände

\* einfache Modellsysteme können endliche Anzahl von Zuständen besitzen

z. B. Kernspinzustände in B-Feld: max. 2

### Beiträge zur Zustandssumme

$$q = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elektr.}}$$

$$\text{Translation: } q_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$$

Rotation:

$$\text{lineare Moleküle: } q_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma h c B} = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}} \quad \text{z. B. } H_2, O_2, CO$$

$$\text{nichtlineare Moleküle: } q_{\text{rot}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{T^3}{\theta_{\text{rotA}} \theta_{\text{rotB}} \theta_{\text{rotC}}} \right) \quad \text{z. B. } H_2O$$

$$\text{Schwingung: } q_{\text{vib}} = \frac{e^{-\theta_{\text{vib}}/2T}}{1 - e^{-\theta_{\text{vib}}/T}}$$

$$n \text{ Normalschwingungen: } q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^n \left( \frac{e^{-\theta_{\text{vib}i}/2T}}{1 - e^{-\theta_{\text{vib}i}/T}} \right)$$

$$\text{lineare Moleküle: } 3N - 5 \quad \text{z. B. } CO_2$$

$$\text{nichtlineare Moleküle: } 3N - 6 \quad \text{z. B. } H_2O$$

$$\text{elektronischer Beitrag: } q_{\text{elektr.}} = g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/kT} + g_{e2} e^{-\epsilon_{e2}/kT} + \dots$$

$$\text{1-atomig: } q_{\text{elektr.}} = g_{e1} + g_{e2} e^{-\epsilon_{e2}/kT} + \dots \quad \text{z. B. } F$$

$$\text{2-atomig: } q_{\text{elektr.}} = g_{e1} e^{\theta_e/kT} + g_{e2} e^{-\epsilon_{e2}/kT} + \dots \quad \text{z. B. } H_2, O_2, CO$$