

WdH

• ZS für HO

→ WK für Festkörper

$$H = \sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f V_i = \sum_{i=1}^f \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \omega_i^2 \tilde{q}_i^2 \right)$$

$$C_V = \sum_{i=1}^f C_V^{(i)}(\beta, \omega_i) = k \cdot C_V^{mol}$$

$\beta \cdot \omega_i \gg 1$ (tiefe T) → iter. Qz. trägt nicht bei

$\beta \cdot \omega_i \ll 1$ (hohe T) → Qz. trägt bei

$T \rightarrow \infty \rightarrow 3N \cdot k_B = \frac{3f}{2} k_B T$

• WK mehratomiger idealer Gase

→ Freiheitsgrade zählen Translation der Moleküle

Rotation
Vibration

2-atomiges Gas

$$C_V^{mol} \rightarrow \frac{3}{2} R \xrightarrow{\text{(nur Translation)}} \frac{5}{2} R \xrightarrow{\text{(Translation + Rotation)}} \frac{7}{2} R \xrightarrow{\text{(Transl., Rot., Vibr.)}}$$

$$\frac{1}{\beta} \ln Z$$

• reale Gase

$$Z_C = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta(u_{int} + u_{ext})} \prod_{i=1}^N \frac{f_i}{h^3} dq_i dp_i = Z_{int}(\beta) \cdot Z_{ext}(\beta, V)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \ln Z_C$$

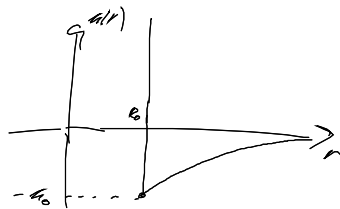
$$\beta \cdot P = \frac{N}{V} + C_2(\beta) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \text{ virial Gleichung}$$

$$C_2(\beta) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty 4\pi r^2 (e^{-\beta u(r)} - 1) dr$$



2.3.7. Van-der-Waals Gleichung

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < R_0 \\ -\epsilon_0 \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 & r > R_0 \end{cases}$$



=> Werte $C_2(B)$ aus

$$C_2(B) = \frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi}{3} R_0^3 - \frac{1}{2} \int_R^{\infty} \underbrace{(e^{-\beta \cdot 4\pi \cdot l_0}) - 1}_{\approx -\beta \cdot 4\pi \cdot l_0 \text{ (hohe Temp.)}} \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{2\pi}{3} R_0^3 [1 - \beta \cdot l_0]$$

→ in die ZGL einsetz. $N \cdot R_0^3 \ll V$ $\frac{1}{1-x} \approx 1+x$

$$\beta \left(P + \frac{2\pi}{3} R_0^3 \cdot l_0 \cdot \frac{N^2}{V^2} \right) = \frac{N}{V} \left[1 + \frac{2\pi}{3} R_0^3 \left(\frac{N}{V} \right) \right] \approx \frac{N/V}{1 - \frac{2\pi}{3} R_0^3 \frac{N}{V}}$$

$$\left(P + \frac{2\pi}{3} R_0^3 \cdot l_0 \cdot \frac{N^2}{V^2} \right) \left(V - N \cdot \frac{2\pi}{3} R_0^3 \right) = N \cdot k_B T$$

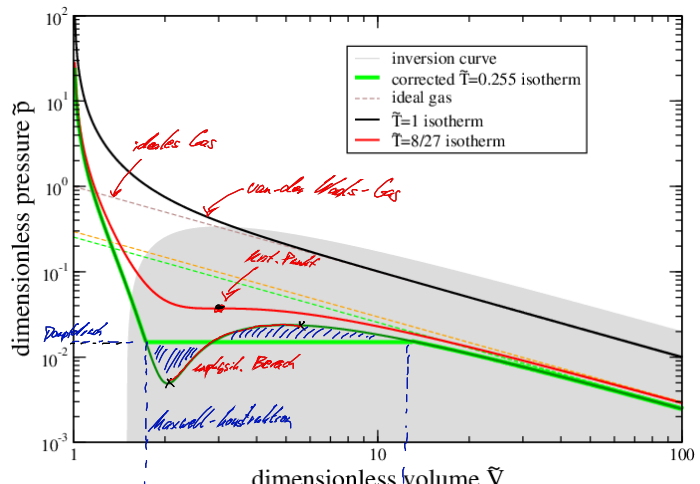
Brunddruck $\frac{2\pi}{3} R_0^3 \cdot l_0 \cdot \frac{N^2}{V^2}$ $\frac{a}{b}$ $\frac{N^2}{V^2}$ $\frac{N}{V}$ $\frac{N}{V}$
 Kohäsionsdruck $\frac{2\pi}{3} R_0^3$ $\frac{N}{V}$
 Van-der-Waals - Gleichung $\frac{N \cdot k_B T}{b}$

• ideales Gas: $a=0$ & $b=0$
 • a & b werden gemessen

$$\tilde{T} = \frac{a}{b} \cdot k_B T \quad \tilde{p} = \frac{b^2}{a} P \quad \tilde{V} = \frac{V}{N \cdot b} \rightarrow \text{dimensionslos los}$$

$$\left(\tilde{p} + \frac{1}{\tilde{V}^2} \right) (\tilde{V} - 1) = \tilde{T}$$

→ nach $\tilde{p}(\tilde{V})$ auflösen
 die löse Gleichung



• löse $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$ & $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0$

$$\tilde{T}_c = \frac{8}{27}$$

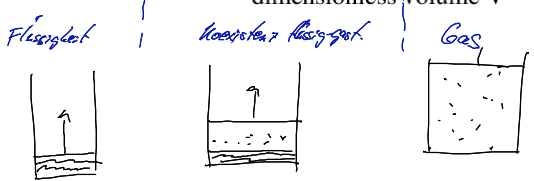
$$\tilde{V}_c = 3$$

$$\tilde{p}_c = \frac{1}{27}$$

konflikt

$$\tilde{V} \gg 1$$

$$\tilde{T} \gg 1$$



Energie & Entropie

$$\rightarrow u = - \frac{\partial F}{\partial \beta} \cdot \ln Z_c \rightarrow u = \frac{3N}{2} k_B T - \frac{N^2}{V} \cdot \frac{2\pi}{3} \cdot R_0^3 \cdot l_0 \rightarrow \text{Ableitung d. zu Energie}$$

experimentell: a & b gemessen
 $C_V(T)$ gemessen
 $S_P(T, V)$

→ $u(T, V)$ geht auch abgelesen

$$\begin{matrix} -S & u & V \\ H & & F \\ -P & G & T \end{matrix}$$

$$dF = -S \cdot dT - P \cdot dV \quad (dH=0)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

→ gewisse Ableitungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

"Maxwell-Relation"

$$dU = T dS - P dV \quad (dU=0)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \right) - P dV$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad P(T, V) \text{ ist bekannt}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = n \cdot C_V^{\text{mol}}$$

$$dU = n \cdot C_V^{\text{mol}} \cdot dT + \left[T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$$

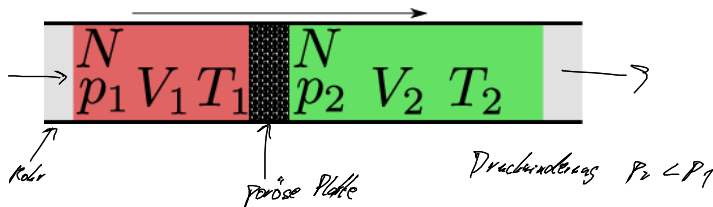
brauchen $P(T, V)$ + $C_V^{\text{mol}}(T)$ → $U(T, V)$

$$U = n \cdot C_V^{\text{mol}} (T - T_0) - \frac{a \cdot n^2}{V} + \frac{a \cdot n^2}{V_0}$$

Entropie: geht aus T und U aus

Joule-Thomson Effekt

- reales (van-der-Waals)-Gas zeigt Abkühlung bei Joule-Thomson Exp.
- Motivation: kühlen realer Gase Joule-Thomson-Prozess



Frage: ist $T_2 < T_1$?

Antwort: hängt davon ab

$$\text{Idealw.: } \Delta W = \int_{V_1}^0 P_2 \cdot dV + \int_0^{V_2} P_2 \cdot dV = P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1$$

$$\text{• ad. abgeschl. } \Delta Q = 0$$

$$0 = \Delta Q = \Delta U + \Delta W = U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1) + P_2 V_2 - P_1 V_1 = 0$$

$$\Rightarrow \text{Enthalpie ist konstant} \quad U(T_1, V_1) + P_1 V_1 = U(T_2, V_2) + P_2 V_2$$

$$\begin{array}{cc} -S & \ll V \\ \boxed{H} & F \\ -P & G T \end{array}$$

$$0 = dH = T ds + V dp \quad S(T, P)$$

$$= T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right) + V dp$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} = \dots = \mu = \frac{V}{C_p} \left(\alpha \cdot T - 1 \right)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- falls $\mu > 0$: $P_2 < P_1 \Rightarrow T_2 < T_1$
- falls $\mu < 0$: $P_2 < P_1 \Rightarrow T_2 > T_1$

Test: id. Gas: $V = \frac{n R_0 T}{P}$

$$\alpha_{id} = \frac{n R_0}{P \cdot V} \Rightarrow \alpha_{id} \cdot T = 1$$

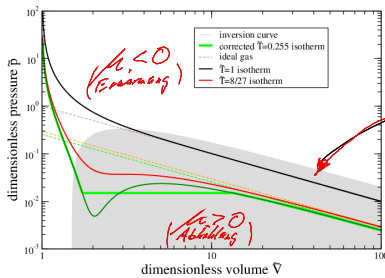
$$\Rightarrow \mu_{id} = 0$$

\Rightarrow Best. von α über Ableitung der ∂S

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$T_0 \cdot \left[P \cdot V - a \frac{V^2}{V^2} (V - 2 \cdot b) \right] = n \cdot R_0 \cdot T = (P + a \frac{V^2}{V^2}) (V - b)$$

best. Temp für welche $T \cdot \alpha = 1$



- Luft lässt sich kühlen
- He muss aufgehalten werden

Abgabe Lehr-evaluation + erhalte gleich hier
+ oder Fr. klär z