

12 517

PC - Vorlesung

4. Wärmekapazitäten

4.1. Thermo. dyn. Beziehungen u. Messwerten

a) Def: $U = f(V, T)$ $H = f(p, T)$

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

$$dV = 0 \rightarrow dq = dU \quad dp = 0 \rightarrow dq = dH$$

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad ; \quad dq = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

Wärme kap $c_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ $c_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

mol. Wärmekap. $\tilde{c}_v = c_{v,m} = \frac{c_v}{n}$; $\tilde{c}_p = c_{p,m} = \frac{c_p}{n}$
 spez. — — — $c_v = \frac{C_v}{m}$; $c_p = \frac{C_p}{m}$

b) Differenz $c_p - c_v$

1. HS: $dU = dq - p dV$
 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + c_v dT$ } Zusammenfassen

$$\rightarrow dq = c_v dT + p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dq = c_v dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV$$

PC - Vorlesung

4. Wärmekapazitäten

4.1. Thermo. dyn. Beziehungen u. Messwerten

a) Def: $U = f(V, T)$ $H = f(p, T)$

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

$$dV = 0 \rightarrow dq = dU \quad dp = 0 \rightarrow dq = dH$$

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad ; \quad dq = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

Wärmekap $c_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ $c_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

mol. Wärmekap $\tilde{c}_v = c_{v,m} = \frac{c_v}{n}$; $\tilde{c}_p = c_{p,m} = \frac{c_p}{n}$
 spez. \rightarrow — $c_v = \frac{c_v}{m}$; $c_p = \frac{c_p}{m}$

b) Differenz $c_p - c_v$

1. HS: $dU = dq - p dV$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + c_v dT \quad \left. \vphantom{dU} \right\} \text{Zusammenfassen}$$

$$\rightarrow dq = c_v dT + p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dq = c_v dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV$$

isobare Erklärung: $dp = 0$; $dq = H$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p = c_v + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$c_p - c_v = \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \rightarrow$ Maxwell'scher Gleichungen

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = TV \frac{\alpha^2}{\kappa}$$

allgemeingültig

im Detail:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p \cdot \beta = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (3 \text{ ÜB!}) \quad \text{Dehnungskoeff.}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \cdot \alpha$$

$$\rightarrow c_p - c_v = T \cdot V \cdot \alpha \cdot \frac{\alpha}{\kappa} = TV \frac{\alpha^2}{\kappa}$$

Bsp. Id. Gase $pV = nRT$
a) Differenz $c_p - c_v$?

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{Rn}{V}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{Rn}{p}$$

$$c_p - c_v = \underbrace{T \cdot \frac{Rn}{V}}_p \cdot \frac{Rn}{p} = Rn$$

Kalorische Messung:

Erwärmung von 1 Mol (id. Gas, Luft) um 1K bei $p = \text{const.}$ u. $V = \text{const.}$

$$\tilde{c}_p - \tilde{c}_v = R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$b) T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \cdot \frac{Rn}{V} = p$$

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = p$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

\hookrightarrow keine zwischenmolek. WW

aber 1: reale Gase = $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0$
 $\pi_T = \text{Binnendruck}$

c) Messverfahren: Kalorimeter

4.2 Theorie der Wärmekap. (Gase)

Klass. Gleichverteilungssatz der Energie

„Die mittlere Energie in jedem quadratischen Freiheitsgrad bei Temp. $T = \frac{1}{2} kT$ beträgt“
 \uparrow Boltzmannkonstante
pro Mol = $\frac{1}{2} RT$
 $k = R/n_A$

Was ist ein Freiheitsgrad?

- Anzahl der Bewegungsmöglichkeiten im System
Atome - vollst. Beschreibung n Atome
 $\hookrightarrow 3n$ Koordinaten

Moleküle - " " " " n -atomige Molek.

$\hookrightarrow 3n$ Koordinaten

$3n$ FG. \rightarrow Translation, Rotation, Schwingungen

Anw.: Gleichverteilungssatz

Translation $\cdot E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \vec{v}_c^2 \rightarrow \frac{1}{2} kT$

Rotation $\cdot E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \vec{\omega}^2 \rightarrow \frac{1}{2} kT$

Schwingung $\cdot E_{\text{ext}} = \frac{1}{2} m \vec{v}_x^2 + \frac{1}{2} k x^2 \rightarrow kT$
pot kin

Bsp.: 1) Atome $\rightarrow 3 \text{ FG}$; 3 FG Transl

$$U = \frac{1}{2} m (\vec{v}_x^2 + \vec{v}_y^2 + \vec{v}_z^2) = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT$$

$$\bar{U} = \frac{3}{2} RT \rightarrow \bar{c}_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R$$

2) Moleküle (2 Atome) $\rightarrow 6 \text{ FG}$; 3 Transl.
F.G. ↓
 2 FG Rot.
 1 FG Vib.

$$U = \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT + kT = \frac{7}{2} kT$$

$$\bar{U} = \frac{7}{2} kT$$

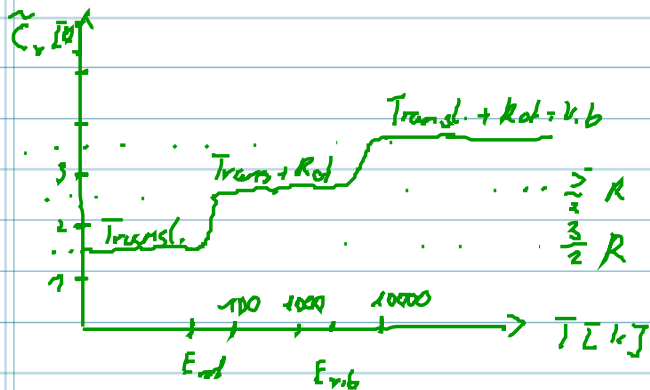
$$\bar{c}_p = \frac{7}{2} R$$

Anzahl. FG nach dem Gleichverteilungssatz (hohe Temp.)
mehreren Molek.

	Atome	2 atom. Molekül	linear	gewinkelt
Transl. FG	3	3	3	3
Rot. -"-	0	2	2	3
Vib. -"-	0	1	$3n - 5$	$3n - 6$

Temp abh. Wärmekap. ?

Bsp. 2 atom. Molekül (z.B. H_2)



Temp abh. ? Quantelung der Energie

vgl.: „Größe“ der Quanten $h\nu$ m. t. der mittl. therm. Energie kT

	$\Theta_{rot} [K]$	$\Theta_{vib} [K]$	$\tilde{\nu} [cm^{-1}]$ $\beta = \frac{\nu}{c}$
Cl_2	0,315	805	560
O_2	2,08	2274	1580
CO_2	2,78	3122	2170

Detail \rightarrow Quanten Mech. \rightarrow diskrete Energiezustände
 Statistische TD \rightarrow Besetzung — " —