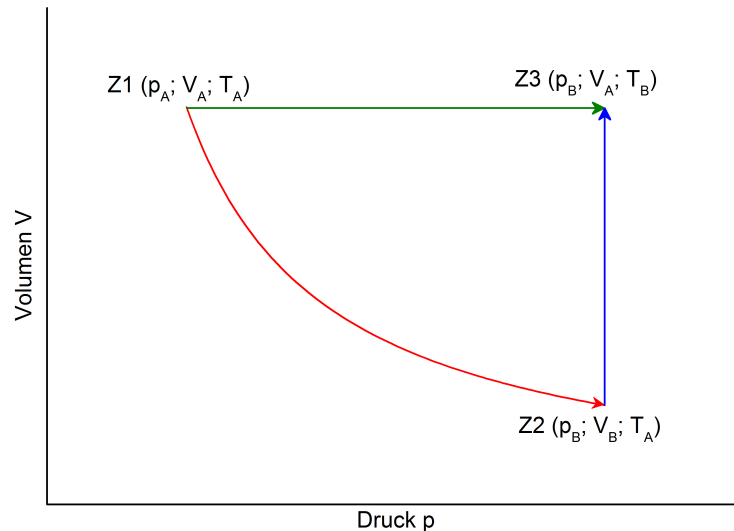


**10.Übung: Differentiale und Differentialrechnung mit mehreren Variablen**

Aufgabe 1: Differentiale in der Thermodynamik



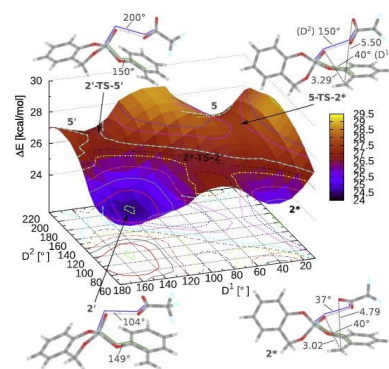
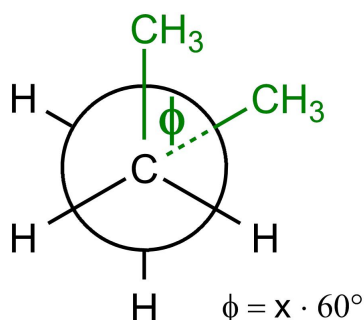
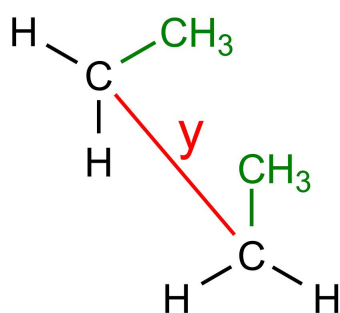
Gegeben sei ein ideales, einatomiges Gas mit der inneren Energie  $U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$ . Außerdem betrachten wir die Wege (I) (von Z1 direkt nach Z3) und (II) (von Z1 über Z2 nach Z3), die in obigem Zustandsdiagramm dargestellt sind.

- Ordnen Sie den Zustandsänderungen  $Z1 \rightarrow Z3$ ,  $Z1 \rightarrow Z2$ ,  $Z2 \rightarrow Z3$  die Begriffe isobar, isochor, isotherm zu.
- Nach dem Guggenheim-Schema ist die innere Energie  $U$  eine Zustandsfunktion, die nur von Volumen und Temperatur abhängt. Stellen Sie das totale Differential  $dU$  für die innere Energie auf.
- Berechnen Sie (durch Integration)  $\Delta U$  für alle 3 Zustandsänderungen. Zeigen Sie durch Angabe von  $\Delta U$  für die Wege (I) und (II), dass die innere Energie eine Zustandsgröße ist, d.h. deren Änderung nur vom Anfangs- und Endzustand, aber nicht vom Verlauf der Änderung ("Weg") abhängt.
- Für die Volumenarbeit gilt:  $\delta W = -p dV$ . Berechnen Sie (durch Integration)  $W$  für alle 3 Zustandsänderungen. Zeigen Sie durch Angabe von  $W$  für die Wege (I) und (II), dass die Volumenarbeit eine Prozessgröße ist, d.h. ihr Wert nicht nur vom Anfangs- und Endzustand, sondern auch vom Verlauf der Zustandsänderung abhängt.
- Berechnen Sie, unter Nutzung der Ergebnisse aus c) und d) sowie des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik ( $dU = \delta W + \delta Q$ ), die Wärmen  $Q$  für alle 3 Zustandsänderungen. Ist die Wärme eine Zustands- oder eine Prozessgröße?
- Erläutern Sie zusammenfassend die Unterschiede der Differentiale / Differenzen  $d$ ,  $\partial$ ,  $\delta$  und  $\Delta$ .

## Aufgabe 2: Bestimmung stationärer Punkte von Funktionen mit mehreren Variablen

Das Molekül n-Butan kann in unterschiedlichen Konformationen mit verschiedenen Energien vorliegen. Gegeben sei eine Funktion  $E(x; y)$  (E in kJ/mol), die in einem gewissen Intervall die Abhängigkeit der Energie vom C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Abstand ( $d_{C_2C_3} = y$  in Å) sowie vom Torsionswinkel  $\phi$  ( $\phi = x \cdot 60^\circ$ ) beschreibt (siehe Abb. links und Mitte). Ein solcher funktionaler Zusammenhang von Energie und Geometrieparametern eines Moleküls heißt Potentialenergiefläche (potential energy surface, PES). Ein Beispiel für eine PES ist in der rechten Abbildung dargestellt.

$$E(x; y) = (x^2 + 40y - 62,6)^2 + 14,8x^4 - 29,6x^2 + 14,8 \quad (1)$$



Quelle: I. Tchernook, J. Prehl, J. Friedrich, *Polymer* **2015**, 60, 241-251.

- Ermitteln Sie den Gradient und die Hesse-Matrix von  $E(x; y)$ .
- Berechnen und charakterisieren Sie alle stationären Punkte von  $E(x; y)$ .
- Wie groß sind die Parameter  $\phi$  und  $d_{C_2C_3}$  für die erhaltenen stationären Punkte? Skizzieren Sie die zugehörigen Geometrien des n-Butans!
- Welche Bedeutung haben Minima sowie Sattelpunkte erster Ordnung in der Potentialenergiefläche von Molekülen? Was bedeutet dies in Bezug auf das n-Butan?
- Wie groß ist der Energieunterschied zwischen den beiden stabilen Konformationen? Wie groß sind die Energiebarrieren für die Rotation, d.h. den Übergang zwischen diesen Konformationen?
- Es gibt eine weitere, energetisch noch günstigere Konformation des n-Butans. Skizzieren Sie diese.
- Warum ist die Bestimmung von stabilen Strukturen und Übergangszuständen in der Computerchemie nicht so einfach, wie Sie es in Aufgabe a) und b) gemacht haben?