

# Physikalische Chemie I:

Thermodynamik  
Elektrochemie

SS 2019

## Vorlesungstermine :

Mi 13:15-15:00 OSZ H3

Do 11:15-12:00 OSZ H2

Nina Morgner

Morgner@chemie.uni-frankfurt.de

<http://www.lilbid.de/teaching.html>

## Übungsgruppen (ab 18.04.):

Gruppe	Termin	Hörsaal	Dozent	eMail
1	Mi., 15:00-16:00	chemische Institute H2	Dr. Chavdar Slavov	chslavov@theochem. uni-frankfurt.de
2	Mi., 15:00-16:00	OSZ H3	Khanh Vu Huu	VuHuu@em.uni- frankfurt.de
3	Mi., 12:00-13:00	OSZ H4	Kudratullah Karimi	Karimi@chemie.uni- frankfurt.de

vorläufiger Klausurtermin : Fr 03.08.2018 9:00-13:00

## Übungsablauf

- Übungsblätter zum Stoff der Vorlesung oder zum Umfeld der in der Vorlesung behandelten Themenbereiche

Übungsblätter online am Mittwoch, <http://www.lilbid.de/teaching.html>  
Abgabe am darauffolgenden Montag bis 12 Uhr  
Besprechung Mittwoch danach in den Übungsgruppen

- Übungen:
  - Diskussion und Vertiefung des Stoffes
  - Diskussionen zur allgemeinen Bedeutung der Aufgabe oder des Stoffgebietes
  - Behandlung der zugrunde liegenden Problematik (Veranschaulichen physikalisch-chemischer Fakten und Gesetze)
  - Hinweise zur Lösung (Zugang zu statistischen/thermodynamischen Problemen und mathematischen Lösungsansätzen soll erleichtert werden)
  - Angeben alternativer Lösungsansätze
- Die Bearbeitung von Übungsaufgaben und die aktive Teilnahme an den Übungen sind somit eine **extrem gute Vorbereitung auf die Klausur** bzw. Abschlussprüfungen.

### Eintragen in Übungsgruppen-Listen:

Bitte angeben:            **Name, Vorname, Matrikel Nr., Studienfach**



## Was ist Thermodynamik?

-> Relevanz in vielen anderen Bereichen.

Thermodynamik erklärt,

wie sich Materie auf *makroskopischer*  
Skala benimmt

und wie sich dieses Verhalten auf  
*molekularer* Ebene erklären lässt



<http://www.cocojana.de>

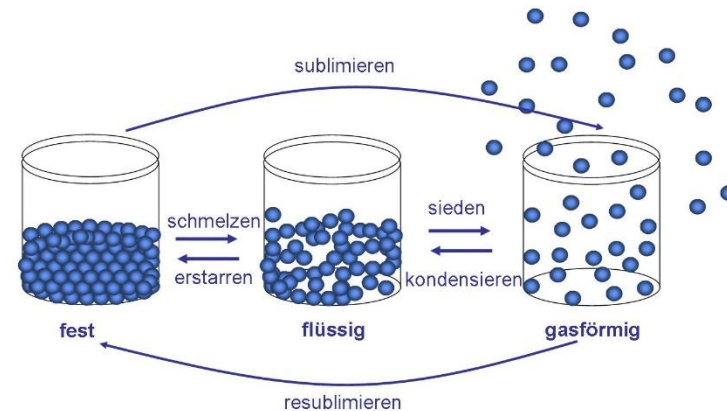


Abb.: Übergänge der Aggregatzustände: fest, flüssig, gasförmig

<http://www.chempage.de/theorie/aggregat.htm>

## Was ist Thermodynamik?

**Formalistische** Beschreibung der Phänomene im Teilgebiet der Physik, das sich mit der **Wirkung von Wärme** beschäftigt.

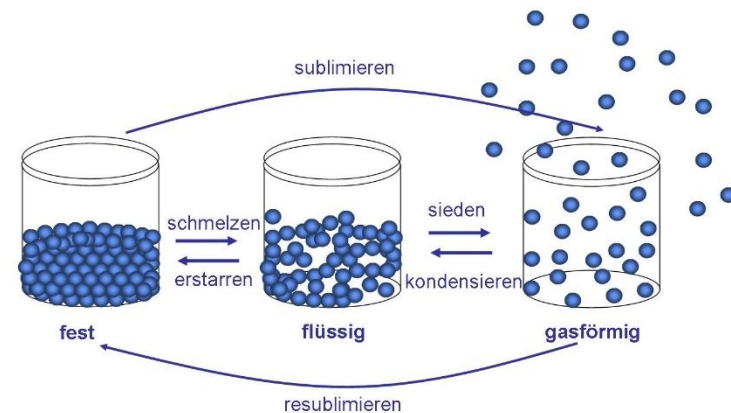


Abb.: Übergänge der Aggregatzustände: fest, flüssig, gasförmig

## Was erwartet Sie?

Skript entweder am PC entwerfen oder handschriftliche Notizen leserlich schreiben und hochladen. (Bisher grauenhaft)

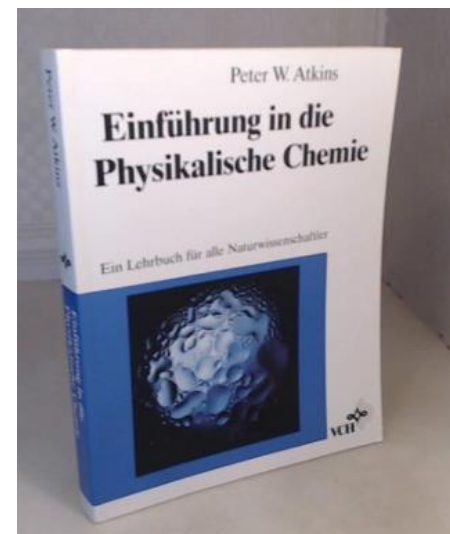
Skript am Computer erstellen. Es sollten zusätzliche Erklärungen eingefügt werden – nicht nur der Tafelanschrieb.

Tempo ist viel zu schnell

Arbeitsaufwand pro Woche zusätzlich zu Vorlesung / Übungen in Minuten: 5

Zu viele Formeln. Besser anschaulich erklären und die Formeln weglassen.

**Formalistische** Beschreibung der Phänomene im Teilgebiet der Physik, das sich mit der **Wirkung von Wärme** beschäftigt.



Physikalische Chemie I (Thermodynamik, Elektrochemie)

## I. Grundlagen / Molekulare Einführung

- Grundbegriffe der Thermodynamik  
(Temperatur, Wärme, thermodynam. Gleichgewicht)
- Kinetische Gastheorie  
(mikroskopische ↔ makroskopische Betrachtung, Geschwindigkeitsverteilung von Gasmolekülen)
- Verhalten idealer Gase  
(Zustandsgrößen, Zustandsänderungen, Idealisierungen, ideales Gasgesetz)
- Verhalten realer Gase  
(van-der-Waals Gleichung, kritische Daten, Gasverflüssigung, Phasendiagramme)

## II. Die Hauptsätze der Thermodynamik

- 1. HS: Wärme und Arbeit  
(innere Energie, Enthalpie, Zustandsfunktionen, Kreisprozesse)
- 2. und 3. HS: Reversibilität und Entropie  
(Carnot Prozess, Entropie und Wahrscheinlichkeit, absoluter Temperatur-Nullpunkt)



Physikalische Chemie I (Thermodynamik, Elektrochemie)

### III. Chemisches Gleichgewicht

- Chemisches Potential

(Freiwilligkeit von Reaktionen, freie Enthalpie, Grundgleichung der Thermodynamik, Kriterien für chem. Reaktionen)

- Phasenübergänge

(Phasengleichgewichte, Lage der Phasengrenzlinien, Gibbs Phasenregel)

- Lösungen

(binäre Mischungen, kolligative Eigenschaften: SP-Erhöhung, GP-Erniedrigung, osmotischer Druck)

### IV. Elektrochemie

(Ladungstransport, Galvanische Zelle, Dissoziation, Oberflächenpotentiale von Membranen, EMK)

# Literatur zur PC I Vorlesung (allgem. PC Bücher)

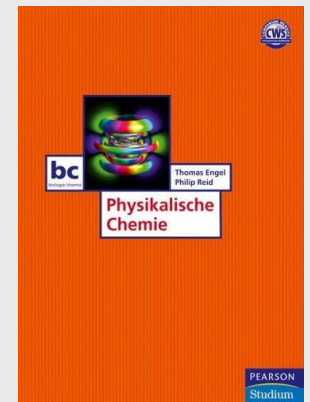
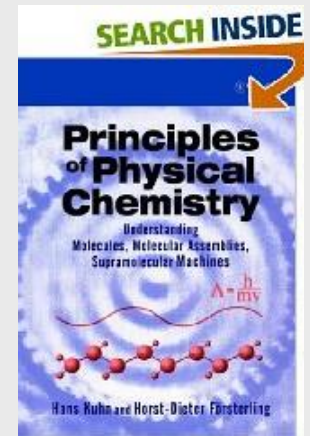
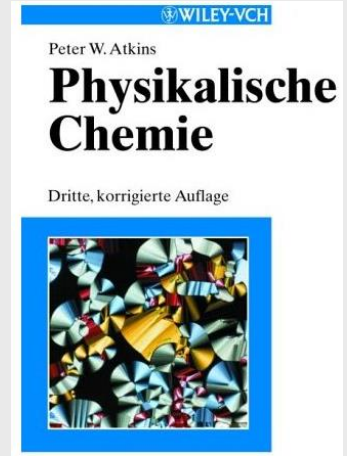
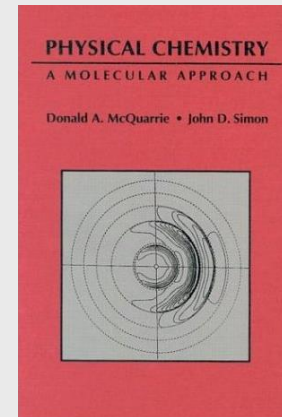
**P.W. Atkins** - SEMESTERAUSLEIHE (150 Exemplare)  
**Physikalische Chemie**  
(ca. 1100 S.) ca. € 76.00  
Wiley-VCH, 5. Auflage 2013

**G. Wedler**  
**Lehrbuch der Physikalischen Chemie**  
(ca. 1070 S.) ca. € 68.00  
Wiley-VCH, 6. Auflage 2012

**H. Kuhn, H.-D. Försterling**  
**Principles of Physical Chemistry**  
(ca. 970 S.) ca. € 50.00  
Wiley-VCH 1999

**D.A. McQuarrie, J.D. Simon**  
**Physical Chemistry – A Molecular Approach**  
(ca. 1360 S.) ca. \$ 65.00  
University Science Books 1997

**T. Engel / R. Reid**  
**Physikalische Chemie**  
(ca. 1230 S.) ca. € 89.00  
Pearson Studium, 2006

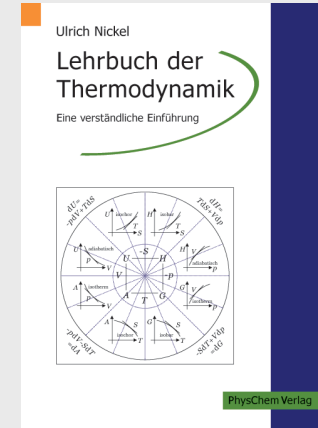


# Literatur zur PC I Vorlesung (spezielle Bücher zur Thermodynamik und Elektrochemie)

**U. Nickel**  
**Lehrbuch der Thermodynamik**  
(344 S.) ca. € 30.00  
PhysChem Verlag 2010

**W. Schickler**  
**Grundlagen der Elektrochemie**  
Taschenbuch, (214 S.) ca. € 39.00  
Vieweg Verlag 2008

....



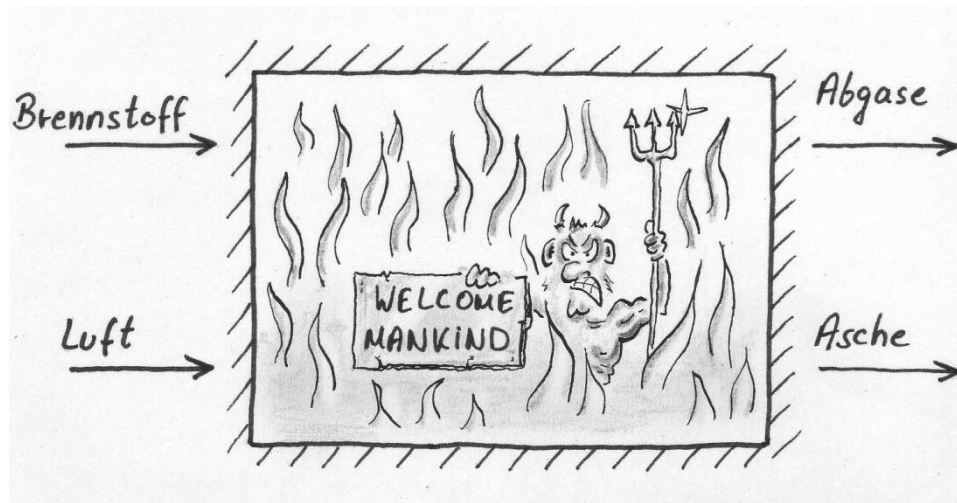
## Motivation / Einleitung

Thermodynamik = *thermos* (warm) + *dynamis* (bewegende Kraft) [gr.]  
→ Lehre von Kräften, die mit der Wärmebewegung der Moleküle zusammenhängen

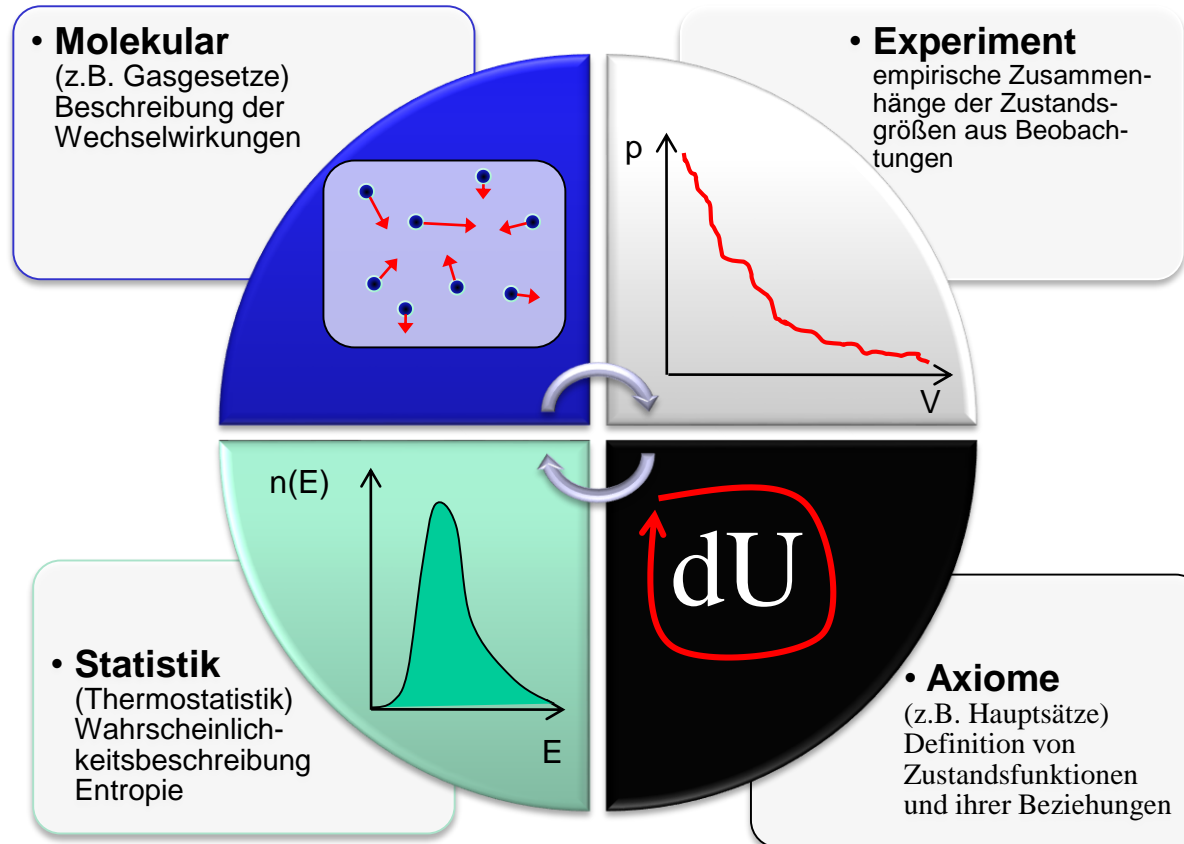
## Was leistet die Thermodynamik?

**Makroskopisch** kann TD aus einigen Grundannahmen (Hauptsätze, Entropie) als abgeschlossene und vollständige Theorie aufgebaut werden (muss nicht einmal durch Relativitäts- oder Quantentheorie (mit Einschränkungen) modifiziert werden).

**Mikroskopisch** (kinetische Gastheorie) sind die Modelle weniger grundlegend und auch nicht so allgemein anwendbar (nur Gase), dafür auf einer molekularen Basis anschaulich.

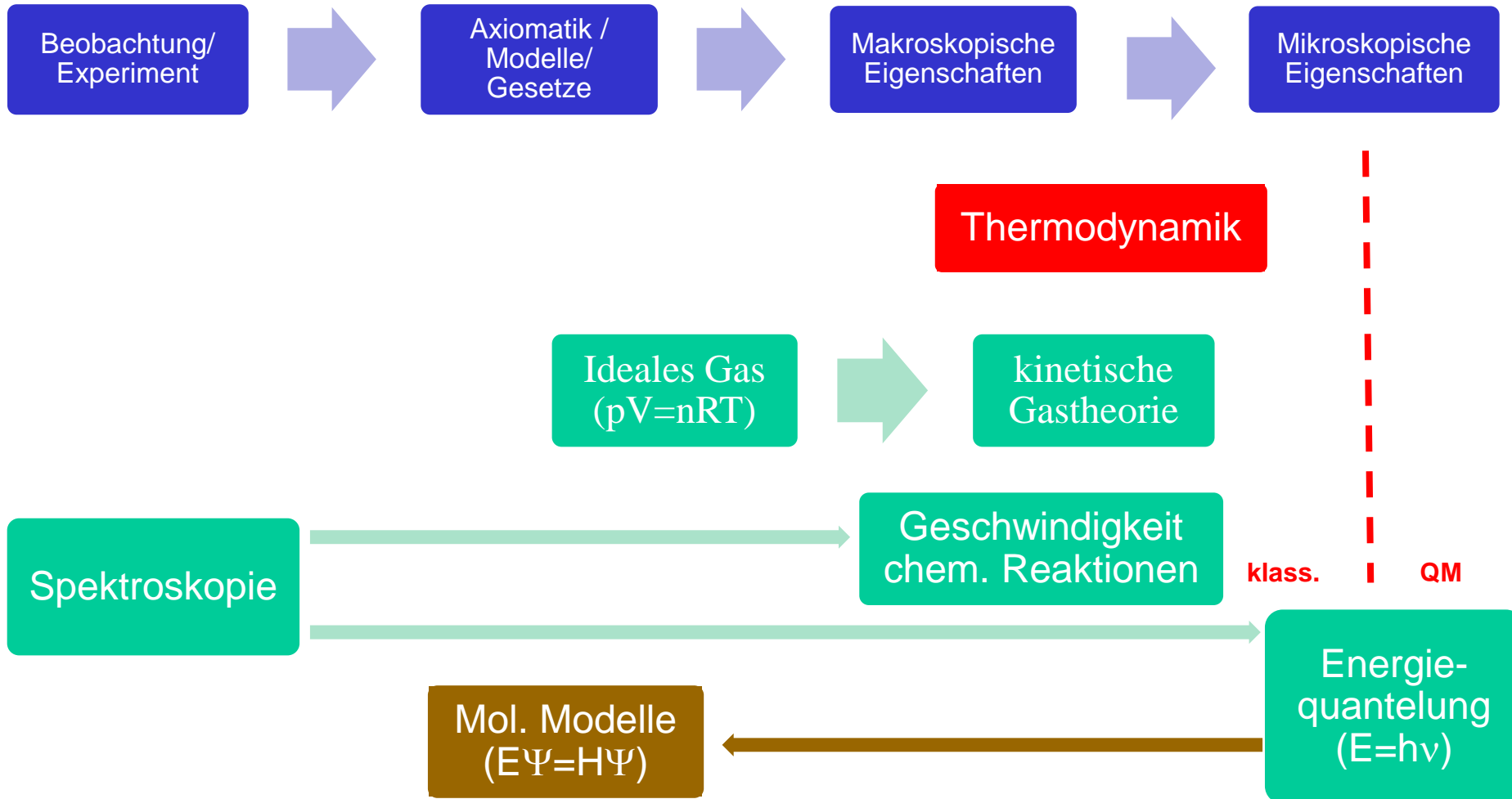


## Unterschiedliche Zugänge zur Thermodynamik



Die theoretische Thermodynamik benötigt (anders als Elektro-, Hydrodynamik, Mechanik und Quantentheorie) nur wenige Axiome und Formeln aus anderen Bereichen. Sie ist weitgehend **autark**.

## Grundkonzepte der physikalischen Chemie



## Thermodynamische Grundbegriffe

- Stoffmengen (mikroskopisch ↔ makroskopisch)
- Energie (und daraus:)
- Temperatur
- Wärme Q (Wärmekapazität)
- thermisches Gleichgewicht (dynamisch, 0. Hauptsatz)
- Richtung einer chemischen Reaktion (Entropie, 2. Hauptsatz), Reversibilität .....

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Avogadro-Konstante  
 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## Was lernt man (noch) in dieser Vorlesung?

### Gleichgewichtsthermodynamik (klassische TD)

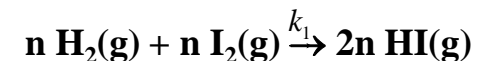
Beschreibung von Systemen im thermischen Gleichgewicht, z.B.:



Dynamisches (kein statisches!) Gleichgewicht, d.h. pro Zeiteinheit werden genau soviele HI Moleküle dissoziiert



wie sich  $\text{H}_2$ - und  $\text{I}_2$ -Moleküle zu HI-Molekülen assoziieren



Dies bedeutet nicht, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion  $k_1$  und  $k_2$  gleich sind, da auch im Gleichgewicht i.a.  $[\text{Edukte}] \neq [\text{Produkte}]$ .

## Gleichgewichtsthermodynamik („stationäre“ Bedingungen bei geg. T, p, V)

Die Anzahl von dissoziierten Molekülen pro Zeiteinheit

$$\dot{\xi}_{diss} = \frac{d\xi_{diss}}{dt}$$

ist gegeben durch  $\frac{\text{Reaktionen}}{\text{Zeit} \cdot \text{Volumen}} = \frac{N_{H_2}}{\text{Volumen}} \cdot \frac{N_{I_2}}{\text{Volumen}} \cdot \text{const.}$

$$\frac{\dot{\xi}_{diss}}{V} = c_{H_2} \cdot c_{I_2} \cdot k_1$$

Im dynamischen Gleichgewicht gilt also:

$$k_2 \cdot c_{HI}^2 \cdot V = k_1 \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2} \cdot V$$

Daraus leitet sich direkt das Massenwirkungsgesetz ab:

$$\frac{c_{H_2} \cdot c_{I_2}}{c_{HI}^2} = \frac{k_2}{k_1} = K_c$$

## Was lernt man nicht in dieser Vorlesung?

### Nichtgleichgewichtsthermodynamik

Viele Systeme befinden sich weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht (Leben, Universum,...)  
 Dies ist für **nicht abgeschlossene Systeme** mit laufender Zufuhr von Wärme, Energie oder Materie möglich

- ⇒ Kompliziertere Differentialgleichungen beschreiben das Verhalten und nicht die Hauptsätze der Thermodynamik
- ⇒ Verhalten abweichend von den Hauptsätzen ist möglich!



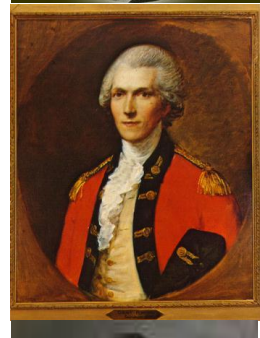
## Geschichte der Thermodynamik

Caloricum Theorie (Joseph Black 1728-1799)  
*Wärme als Substanz*

Kinetische Theorie (Daniel Bernoulli 1700-1782  
Benjamin Thompson 1753-1814  
John Waterston 1811-1883)  
*Wärme als Bewegung*

Carnot Prozess (Sadi Carnot 1796-1832)  
*Wärmekraftmaschinen*

(Caloricum wird noch vorausgesetzt, falsche Annahmen bei Ableitung des



	Wärme- leitung	Wärme- strahlung	Latente Wärme	Reibungs- wärme	Quantitative Aussagen ?
Wärmesub- stanztheorie	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja
Kinetische Theorie	Ja	Nein	Nein	Ja	Nein

## Geschichte der Thermodynamik II

Energieerhaltungssatz (Robert Mayer 1814-1878  
James Joule 1818-1889  
Hermann von Helmholtz 1821-1894)

### 1. Hauptsatz

Kinetische Gastheorie (James Maxwell 1831-1879  
Rudolf Clausius 1822-1888  
William Thomson 1824-1907)

### Mikroskopische Theorie

Entropie (Rudolf Clausius 1822-1888  
Ludwig Boltzmann 1844-1906)

### 2. Hauptsatz, Wahrscheinlichkeitsinterpretation

Statistik (Josiah Gibbs 1839-1903)

### 3. Hauptsatz, heterogene Systeme

Nichtgleichgewichtssysteme (Ilya Prigogine 1917-2003)  
*Chaos, Dynamik* NP Chemie, 1977

