

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>

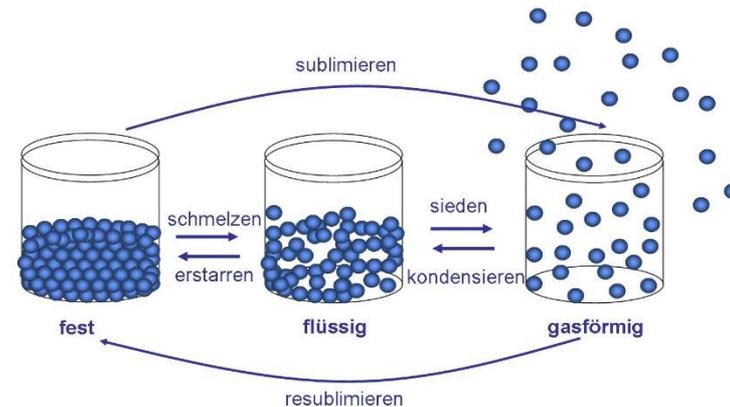


Abb.: Übergänge der Aggregatzustände: fest, flüssig, gasförmig

<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.

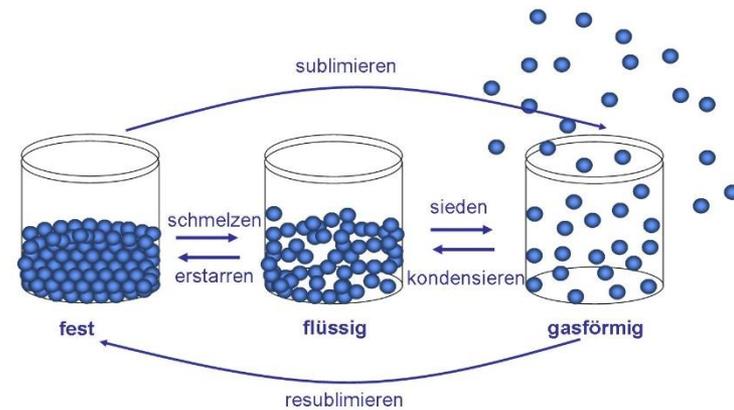


Abb.: Übergänge der Aggregatzustände: fest, flüssig, gasförmig

Was erwartet Sie?

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

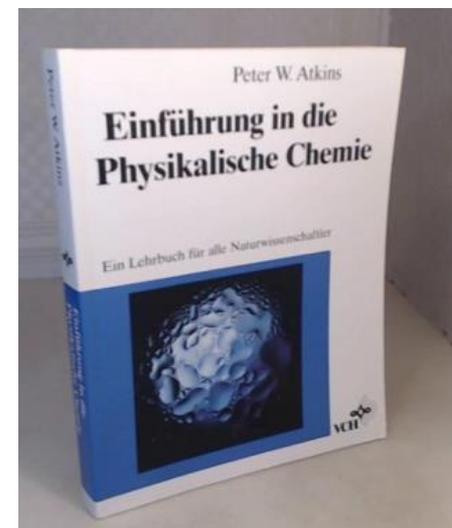
Skript am Computer erstellen. Es sollten zusätzliche Erklärungen eingefügt werden – nicht nur der Tafelanschrieb.

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)

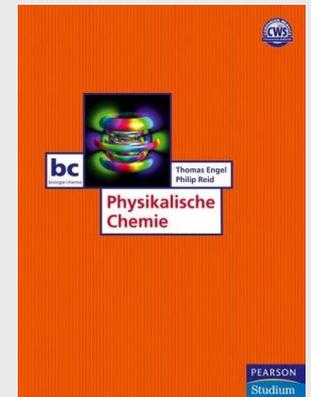
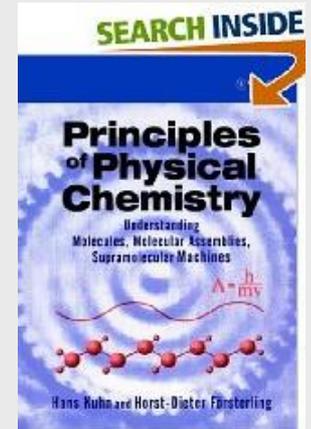
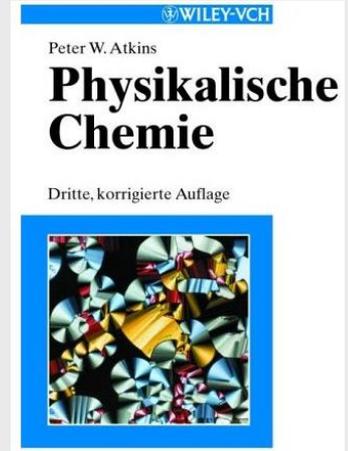
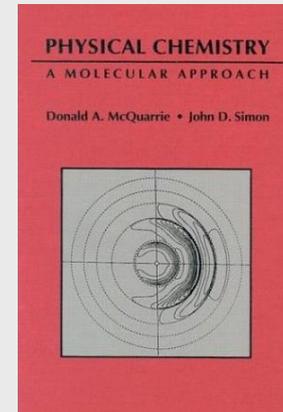
P.W. Atkins - SEMESTERAUSLEIHE (150 Exemplare)
Physikalische Chemie
(ca. 1100 S.) ca. € 76.00
Wiley-VCH, 5. Auflage 2013

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

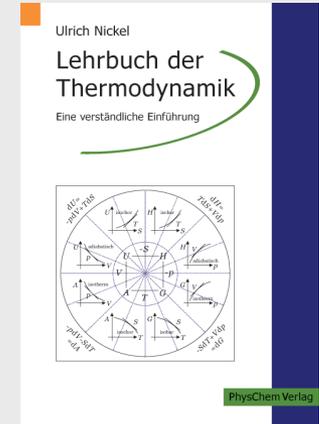


Literatur zur PC I Vorlesung (spezielle Bücher zur Thermodynamik und Elektrochemie)

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

....



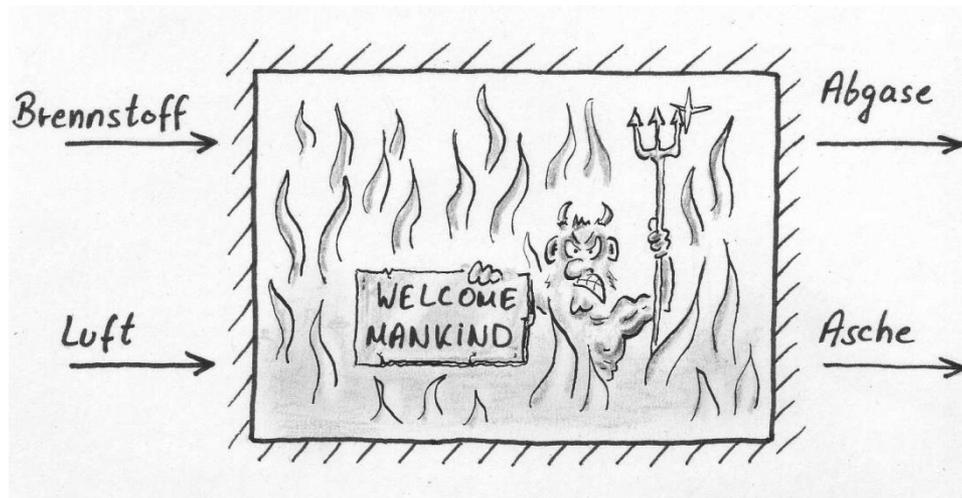
Motivation / Einleitung

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

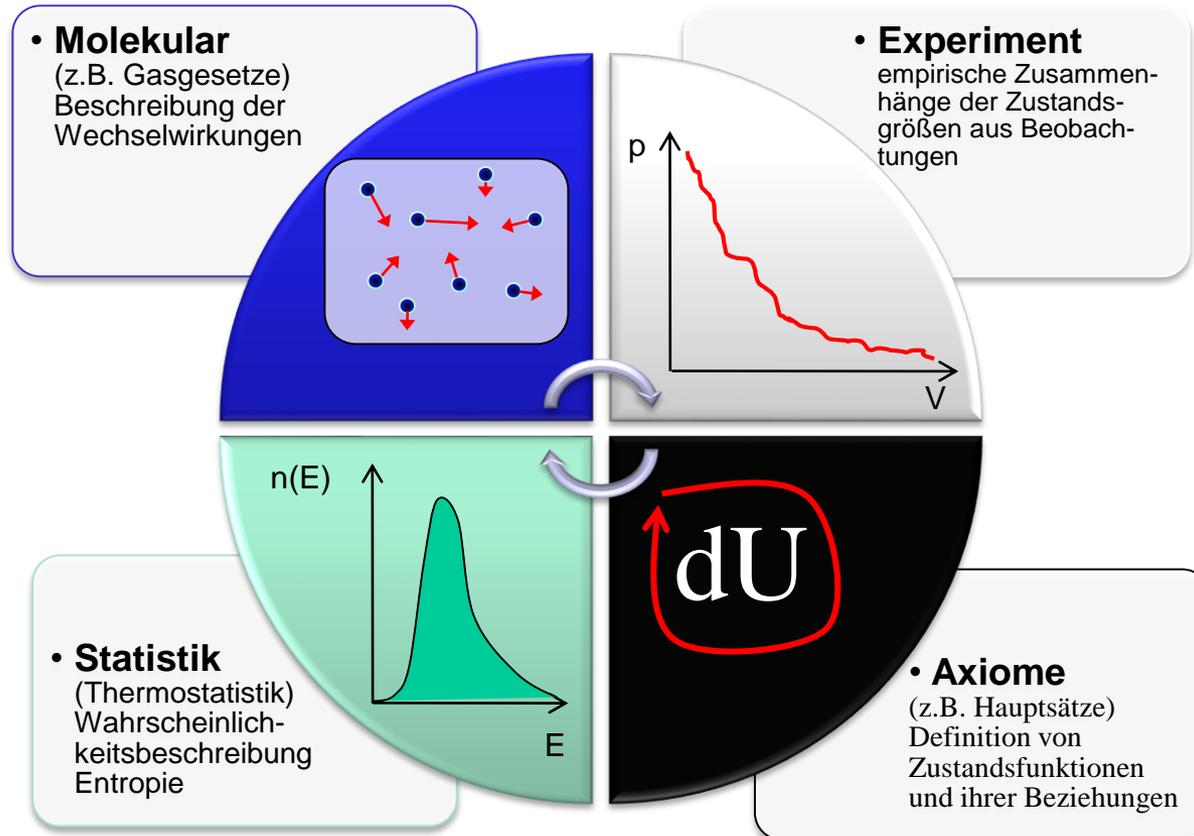
Was leistet die Thermodynamik?

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.

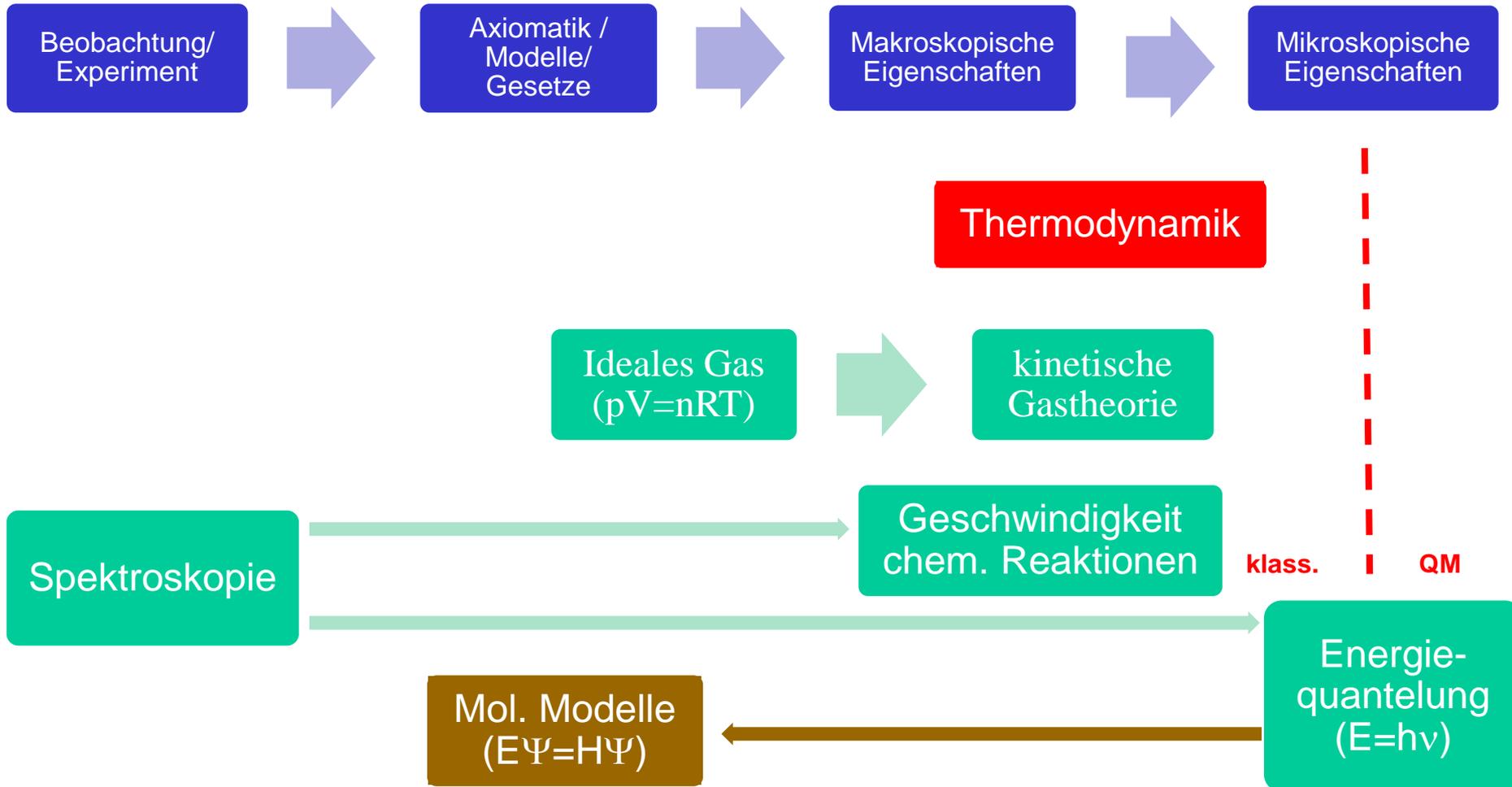


Unterschiedliche Zugänge zur Thermodynamik



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)

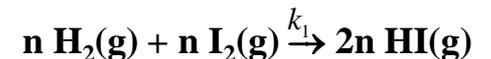
Beschreibung von Systemen im thermischen Gleichgewicht, z.B.:



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



wie sich H_2 - und 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!

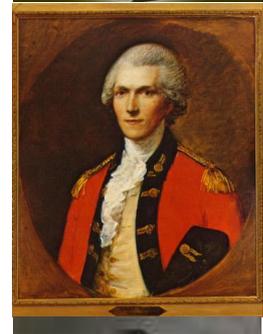
Geschichte der Thermodynamik

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

