



Physikalische Chemie II (PCII) – Thermodynamik

Vorlesung und Übung (LSF#105129 & LSF#101277) - SWS: 4 + 2
SoSe 2013

Prof. Dr. Petra Tegeder

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg; Fachbereich Chemie, Physikalisch-Chemisches Institut

tegeder@uni-heidelberg.de

Vorlesung:

Di 9-11:00 Uhr

Do 9-11:00 Uhr

Übung:

wöchentlich nach Vereinbarung

Klausurtermin: Donnerstag, der **18. Juli 2013**; 9-11:00 Uhr

Material zur Vorlesung (Folien, Übungsblätter)

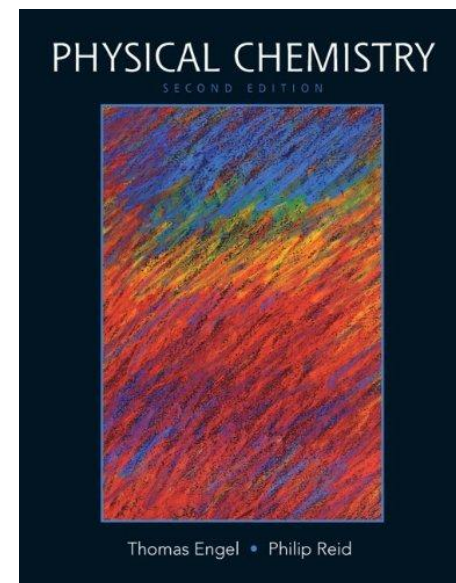
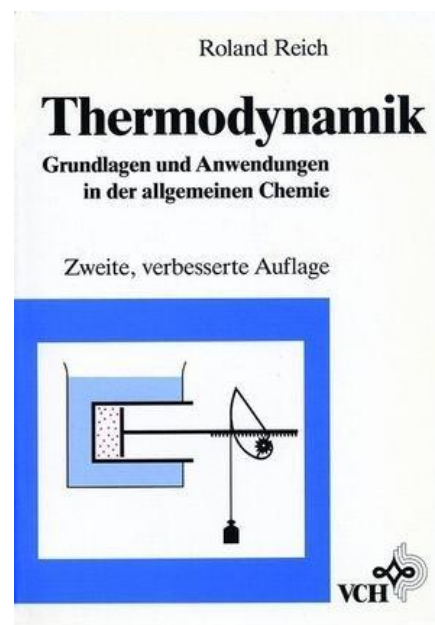
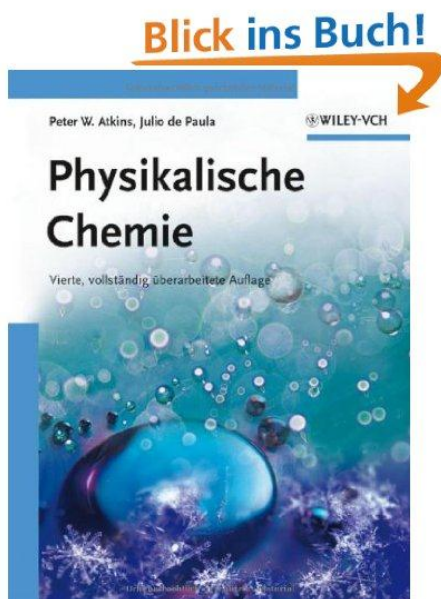
<http://www.uni-heidelberg.de/fakultaeten/chemgeo/pci/Forschung.html>

<http://www.physik.fu-berlin.de/en/einrichtungen/ag/ag-tegeder/teaching/PCII/index.html>

- 1) Überblick und Einführung in das Thema, Größenordnungen, Dezimalvorsätze, SI-Einheiten und abgeleitete Größen (Kraft, Energie, Druck, Leistung).
- 2) Gasförmige und kondensierte Materie, Zustandsgrößen Druck (p), Volumen (V), Temperatur (T), Temperaturbegriff und *Nullter Hauptsatz der Thermodynamik*, Definition ideales Gas.
- 3) Gesetze von Boyle und Gay-Lussac, Hypothese von Dalton/Avogadro, Zustandsgleichung idealer Gase (ideales Gasgesetz), Zustandsgrößen und Zustandsfunktionen, totales Differential einer Funktion mit mehreren Variablen.
- 4) Totales Differential und partielle Ableitungen. Zustandsgrößen, Zustandsfunktionen, Schwarzscher Satz, Gasmischungen und Partialdrücke.
- 5) Abweichung vom idealen Verhalten (reales Gas), Darstellung von Wechselwirkungen (intra- und intermolekular) durch Potentialkurven; Charakterisierung Gas, Flüssigkeit, Festkörper, mittlere freie Weglänge in Gasen, Phasendiagramme und kritische Temperatur, Isothermen realer Gase, Koexistenzbereich von Gas und Flüssigkeit; Kritische Größen bzw. Materie im überkritischen Bereich; Van der Waals Zustandsgleichung
- 6) Mikroskopische Beschreibung von Druck; Zusammenhang zwischen (mittlerer) kinetischer Energie der Gasteilchen und Temperatur; Freiheitsgrade der Energie/Bewegung in Molekülen, Äquipartitionsprinzip.
- 7) Verteilungsfunktionen, wahrscheinlichster Wert und Mittelwert. Verteilungsfunktion nach Boltzmann (*Boltzmannscher e-Satz*), und eindimensionale Maxwell-Boltzmann (MB) Geschwindigkeitsverteilung, Geschwindigkeitskugel, Übergang eindimensionale zu dreidimensionale MB Geschwindigkeitsverteilung. Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung, Normierungskonstante, wahrscheinlichste Geschwindigkeit, mittlere Geschwindigkeit.
- 8) Stoßquerschnitt, mittlere freie Weglänge, mittlere Zeit zwischen 2 Kollisionen, Stoßfrequenz; Wärme und Arbeit als zwei Erscheinungsformen von Energie.

- 9) Energieformen Wärme und Arbeit, mechanischer Energiesatz, mechanisches Wärmeäquivalent, reversible Prozesse, reversible und irreversible Expansion von Gasen, Arbeitsverrichtung bei der reversiblen, isothermen Expansion bzw. Kompression eines Gases, speziell eines idealen Gases, Innere Energie (U) eines Systems, U als Zustandsfunktion, 1. Hauptsatz der Thermodynamik, Anwendung 1. Hauptsatz der Thermodynamik
- 10) Darstellung der Zustandsänderungen im p - V Diagramm, Molare Wärmekapazität, adiabatische Vorgänge, Adiabaten Gleichungen (Poisson Gleichungen), Molwärme von Gasen und molekulare Struktur, Freiheitsgrade der Bewegung, Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Gasen.
- 11) Molwärme von festen Elementen, Modell dreidimensionaler Oszillatoren, Regel von Dulong-Petit, Temperaturabhängigkeit der Molwärme fester Elemente, Umwandlung von Wärme in Arbeit und vice versa durch reversible Prozessführung, Gewinnung von Arbeit durch eine periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine.
- 12) Carnotscher Kreisprozess, Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine, 2. Hauptsatz der Thermodynamik, Perpetuum Mobile 2. Art, Maxwell'scher Dämon, Wärmekraftmaschinen, Sterling Motor und Verbrennungsmotoren, Kraftwärmemaschinen (Wärmepumpe, Kühlschrank).
- 13) Gütezahl der Kraftwärmemaschinen, Kühlschrank und Wärmepumpe, Konsequenz einer Super-Carnotmaschine, Wegabhängigkeit von ausgetauschter Wärme und verrichteter Arbeit, Thermodynamische Definition der Entropie, Entropie als Zustandsfunktion
- 14) Entropieänderung bei der Expansion / Kompression von Gasen, Entropieänderung beim Erwärmen / Abkühlen eines Körpers, Entropieänderung beim Vermischen von Flüssigkeiten verschiedener Temperatur, Entropieänderung in abgeschlossenen Systemen bei reversibler und irreversibler Prozessführung (Ungleichung von Clausius), molekulares Bild der Entropie, Entropie und Wahrscheinlichkeit (Boltzmannsche Entropieformel), Wahrscheinlichkeit und Zahl der Realisierungsmöglichkeiten, Äquivalenz statistische und thermodynamische Formulierung der Entropie. Thermochemie, Prozesse (chemische Reaktionen) bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen
- 15) Definition Enthalpie (H), H als Zustandsfunktion, Standardbildungsenthalpie (ΔH_f°), Standardreaktionsenthalpie (ΔH_R°), Dissoziationsenergie und Dissoziationsenthalpie, Nullpunktschwingungen, Wärmesatz von Hess (Wegunabhängigkeit der Reaktionsenthalpie), Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpien (Kirchhoffsches Gesetz).
- 16) Joule-Thomson Effekt, Joule-Thomson-Koeffizient, 3. Hauptsatz der Thermodynamik, Freie Energie A (Helmholtz Energie) und Freie Enthalpie G (Gibbs Energie), Spontaneitätskriterium für Prozesse und Reaktionen, Prinzip minimaler Energie (innere Energie bzw. Enthalpie) & maximaler Unordnung.
- 17) Verhalten von A und G beim Vermischen von Edelgasen, Fundamentalgleichungen der Thermodynamik dU , dH , dA , dG (Guggenheim Schema), extensive und intensive Größen, charakteristische Funktionen. Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit von G bei Gasen und Flüssigkeiten / Festkörpern, Chemisches Potential eines reinen Stoffes und einer Komponente in einer Mischung
- 18) Exotherme, endotherme, exergonische und endergonische Reaktionen, Reaktionslaufzahl bzw. Reaktionsstand
- 19) Triebkraft einer Reaktion, Gleichgewichtskonstante, Massenwirkungsgesetz für Gase, Gleichgewichtskonstante und Stoffzusammensetzung, Verschiebung von Gleichgewichten (Prinzip des kleinsten Zwangs (Le Chatelier), van't Hoff, Ullrich'sche Näherung, Phasendiagramme (H_2O , CO_2), Phasenübergänge in Festkörpern, Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung, Clapeyronsche Gleichung mit Anwendungen
- 20) Kolligative Eigenschaften: osmotischer Druck (quantitativ), Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktniedrigung (qualitativ); Elektrolytlösungen, Aufbau einer elektrochemischen Zelle und elektrochemisches Gleichgewicht, Elektrochemische Zelle als Galvanische Zelle und Brennstoffzelle, Vergleich Wärmekraftmaschine / Brennstoffzelle

- P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, 2010
- G. Wedler und H.-J. Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, 2012
- R. Reich, *Thermodynamik*, VCH, 1993
- T. Engel and P. Reid, *Physical Chemistry*, Pearson, 2013



Womit beschäftigt sich die Physikalische Chemie?

- alle mathematisch-quantifizierbaren Bereiche der Chemie
- mathematische Beschreibung von experimentellen Resultaten (empirische Gesetze)
- Modelle zum Verständnis dieser Gesetze - Vergleich mit dem Experiment
- Vorhersage für unbekannte Systeme

Unterteilung der Physikalischen Chemie

- Thermodynamik (Energieumwandlung, chemische Gleichgewichte)
- Kinetik (Zeitabhängigkeit von Umwandlungen)
- Theorie der chemischen Bindung (Quantenmechanik)
- Molekülspektroskopie (Wechselwirkung von Strahlung mit Materie)

Makroskopische Welt

	Aggregatzustand	Umwandlungen
Festkörper	fest (s) - solid	schmelzen ($s \rightarrow l$) erstarren ($l \rightarrow s$)
Flüssigkeit	flüssig (l) - liquid	verdampfen ($l \rightarrow g$) kondensieren ($g \rightarrow l$)
Gas	gasförmig (g) - gaseous	sublimieren ($l \rightleftharpoons g$)

Mikroskopische Welt

- Moleküle aus Atomen - chemische Bindung
- Atome aus Atomkern und Elektronen
- Kern besteht aus Protonen und Neutronen
 - mikroskopische Welt \rightarrow Quantenmechanik
 - Atome und Moleküle können Energie nur quantisiert aufnehmen/abgeben