

SS 2022 PC 1

(Physikalische Chemie)

VL Mo 11:00 – 12:40 CHE 089

VL Di 11:10 – 12:40 CHE 089

VL Fr 9:20 – 10:50 CHE 089

Übung Fr 11:10 – 12:40 Prof. Nikolai Gaponik et al.

Übungsaufgaben: OPAL

alles Weitere ebenfalls dort (Hygienekonzept, Gruppen, Termine, streaming links etc.)

Link für die VL:

Praktikum vermutlich zwei Wochen am Ende des SS, sieben Wochen im kommenden WS (Dr. Vladimir Lesnyak)

zwei Klausuren je 180 min und 120 min (ggf. Bonuspunkte), dazu Praktikum

Seminar "Physikalische Chemie I" im Sommersemester 2022 und im Wintersemester 2022/23

Die Veranstaltungen im Sommersemester finden **in Präsenz statt**.

Termin: Freitags, 3.DS (ab 11:10).

Erste Veranstaltung am 08.04.22.

Melden Sie sich auch bitte zu Übungsgruppen (A, B, C oder D) auf der OPAL Seite an. Die Kommunikation zwischen Übungsleitern und Ihnen läuft lediglich über OPAL!

Link zur OPAL Seite:

<https://bildungsportal.sachsen.de/opal/auth/RepositoryEntry/1968242700>

Übungsleiter:

Gruppe A (CHE/S91): Herr Nikolai Gaponik

Gruppe B (CHE/309): Frau M. Sc. Nadia Metzkow

Gruppe C (CHE/398): Herr M. Sc. Lukas Thoni

Gruppe D (CHE/153): Herr Theo Zeibig

Die Raumzuweisung könnte noch kurzfristig geändert werden! In diesem Fall informieren wir die betroffenen Gruppen umgehend über OPAL.

Aktuelles:

Die Anmeldung läuft!

Semesterverlauf:

Die Rechenübungen werden spätestens am Anfang der jeweiligen Woche auf der OPAL Seite hochgeladen und im entsprechenden Seminar am Freitag geübt. **Wir gehen davon aus, dass Sie vorab selbst versuchen, die Aufgaben zu lösen und die Seminarzeit nutzen, um mögliche Schwierigkeiten zu klären und Fragen zu stellen.**

Um eine effektivere Zusammenarbeit zu gewährleisten, können Sie Ihre Fragen zu den Übungsaufgaben bzw. den jeweiligen Lösungen per E-Mail an Ihre Übungsleiter stellen.

Modulnummer BA-CH-PCI	Modulname Physikalische Chemie	Verantwortlicher Dozent Prof. Eychmüller
Inhalte und Qualifikationsziele	Das Modul umfasst Grundlagen der physikalischen Chemie insbesondere zu den Themen Kinetische Gastheorie, Grundlagen der Thermodynamik und Phasengleichgewichte, Phasengrenzen/Oberflächen, Elektrochemie und Kinetik. Die Studierenden besitzen ein physikalisch-chemisches Verständnis und beherrschen die Arbeitsweisen der physikalischen Chemie und können die Zusammenhänge zwischen chemischen Vorgängen und physikalischen Erscheinungen sowie den Einfluss physikalischer Größen auf chemisch-technische Prozesse und umweltrelevante Reaktionen einschätzen.	
Lehr- und Lernformen	Vorlesung 8 SWS, Seminar 2 SWS, Praktikum 8 SWS und Selbststudium.	
Voraussetzungen für die Teilnahme	Es werden die Kompetenzen des Moduls BA-CH-ACI vorausgesetzt.	
Verwendbarkeit	Das Modul ist ein Pflichtmodul im Bachelorstudiengang Chemie und es schafft Voraussetzungen für die Module BA-CH-PCIII, BA-CH-OCI, BA-CH-TC, BA-CH-BC, BA-CH-MC und BA-CH-ACII.	
Voraussetzungen für die Vergabe von Leistungspunkten	Die Leistungspunkte werden erworben, wenn die Modulprüfung bestanden ist. Die Modulprüfung besteht aus einer Klausurarbeit (PL1; 180 Minuten), einer Klausurarbeit (PL2; 120 Minuten) und einem Laborpraktikum (PL3).	
Leistungspunkte und Noten	Durch das Modul können 18 Leistungspunkte erworben werden. Die Modulnote ergibt sich aus dem gewichteten Durchschnitt der Noten der Prüfungsleistungen wie folgt: $0,5 \times PL1 + 0,3 \times PL2 + 0,2 \times PL3$.	
Häufigkeit des Moduls	Das Modul wird jedes Jahr beginnend im Sommersemester angeboten.	
Arbeitsaufwand	Der Arbeitsaufwand beträgt insgesamt 540 Stunden.	
Dauer des Moduls	Das Modul erstreckt sich über zwei Semester.	

Literatur:

- 1) Peter W. Atkins, Julio de Paula, James J. Keeler: Physikalische Chemie, 6. Auflage, WILEY-VCH, 85.- EUR (ca. 1200 S.)
- 2) Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler: Atkins` Physical Chemistry, 11th Edition, Oxford, etwa 64.- EUR
- 3) Peter W. Atkins, Julio de Paula: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 5. Auflage, WILEY-VCH, 69.90 EUR (ca. 670 S.)
- 4) Gerd Wedler, Hans-Joachim Freund: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 7. Auflage, WILEY-VCH, 99.90 EUR (inkl. 350 Übungsaufgaben)

auch im Paket mit Arbeitsbüchern

Zu den Quellen:

Meist gut erkennbar (Atkins, Wedler, Wikipedia etc.), manchmal mündliche Angabe, manchmal Quelle „nicht mehr auffindbar“

1. Einleitung

Was ist Physikalische Chemie?

Brockhaus:

physikalische Chemie, Physikochemie, Grenzgebiet zw. Physik und Chemie, das sich mit den bei chem. Vorgängen auftretenden physikal. Erscheinungen und mit dem Einfluss physikal. Einwirkungen auf chem. Vorgänge befasst sowie Stoffe und Vorgänge mit physikal. Methoden untersucht und mithilfe physikal. Vorstellungen und Theorien beschreibt bzw. erklärt. Wichtige Zweige der p. C. sind z. B. Elektro-, Kolloid-, Kristall-, Magneto-, Photo-, Strahlenchemie, Reaktionskinetik, Thermochemie und (chem.) Thermodynamik, ferner die theoret. Chemie mit wichtigen Teilbereichen wie Quanten- und Stereochemie. Als eine den verschiedenen chem. Fachrichtungen übergeordnete Wiss. liefert die p. C. in vielfacher Hinsicht auch die theoret. Grundlagen der chem. Technologie und der Verfahrenstechnik.

H. LABHART u. a.: Einf. in die p. C., 5 Bde. (²1984–89); W. J. MOORE: Grundl. der p. C. (a. d. Engl., 1990); H.-D. FÖRSTERLING u. H. KUHN: Praxis der P. C. (³1991); P. W. ATKINS: P. C., 2 Bde. (a. d. Amerikan., ²1996).

Wikipedia:

Sie behandelt den Grenzbereich zwischen Physik und Chemie, insbesondere die Anwendung von Methoden der Physik auf Objekte der Chemie. Die physikalische Chemie versucht mit Hilfe theoretischer und experimenteller Methoden die Eigenschaften von Stoffen und deren Umwandlung zu beschreiben, mit dem Ziel, für alle relevanten Vorgänge allgemein gültige mathematische Formeln mit klar definierten Einheiten und exakten Zahlenwerten aufzustellen.

Teilgebiete:

Thermodynamik

Kinetik

Elektrochemie

Spektroskopie

Theoretische Chemie

Physikalische Chemie in Dresden:

Prof. Weidinger

Prof. Heine

Prof. Fery, IPF

Prof. Mertig, KSI

wir....

Physikalische Chemie in Deutschland

(Bunsengesellschaft mit Bunsentagung, GDCh)

The Bunsen-Tagung 2022 "Understanding Dispersion Interactions in Molecular Chemistry" will take place in September, 07-09 2022 at the Justus-Liebig University in Giessen.

Deadline for last minute posters: June 30, 2022

General Topics of Physical Chemistry (all states of matter!)

Biophysical Chemistry and Biophotonics

Catalysis

Electrochemistry

Reaction Kinetics and Dynamics

Spectroscopy

Thermodynamics

Theory and Data Science

Transport and Storage

1.1. Naturkonstanten

Avogadro'sche Zahl:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

(universelle) Gas-Konstante:

$$R = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

Boltzmann-Konstante:

$$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$$

aha: $R = N_A \cdot k_B$

Elementarladung:

$$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Faraday-Konstante:

$$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1} = N_{\text{A}} \cdot e$$

Lichtgeschwindigkeit:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

Plancksches Wirkungsquantum:

$$h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Finden sich in jedem Lehrbuch!

1.2. Größen und Einheiten

physikalische Größe	Symbol	SI-Einheit
Länge	l	Meter, m
Masse	m	Kilogramm, kg
Zeit	t	Sekunde, s
Temperatur	T	Kelvin, K
Stoffmenge	n	Mol, mol

abgeleitet:

physikalische Größe

Symbol

SI-Einheit

Kraft

F

Newton, N = kgms^{-2}

Druck

p

Pascal, Pa = $\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-2}$

Energie

E (.. und viele mehr!) Joule, J = $\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$

1.3. (SI-)Präfixe

Präfix	Name	Faktor
f	femto	10^{-15}
p	piko	10^{-12}
n	nano	10^{-9}
μ	mikro	10^{-6}
m	milli	10^{-3}
k	kilo	10^3
M	Mega	10^6
G	Giga	10^9
T	Tera	10^{12}

1.4. Intensive und extensive Größen

Def.: Größen, die den Zustand eines Systems beschreiben lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1) Größen, die von der Größe des Systems unabhängig sind, die intensive Größen genannt werden, wie z.B. Druck p und Temperatur T

2) Größen, die von der Größe des Systems abhängen, die extensive Größen genannt werden, wie z.B. Volumen V und Stoffmenge n

Def.: (Stoffmenge n) Die Zahl der Teilchen (Atome, Moleküle, Formeleinheiten) in 1 Mol einer chemischen Substanz entspricht der Anzahl Atome in 12 g Kohlenstoff, der zu 100 % aus dem Kohlenstoffisotop ^{12}C besteht.

→ $N = n \cdot N_A$ (Teilchenzahl = Stoffmenge (in mol) · Avogadrozahl)

Man erhält die molaren Größen, indem man die extensiven Größen durch die Stoffmenge dividiert, also z.B.

$$V_m = V/n$$

Wenn keine Verwechslung möglich ist, kann (IUPAC!) der Index auch weggelassen werden... → Einheiten helfen!

2. Eigenschaften von Gasen

2.1. Das ideale Gas

Von welchen Größen hängt das Erscheinen eines Gases ab?

Volumen	V	[m ³]
Stoffmenge	n	[mol]
Druck	p	[Pa] = [N/m ²] = [kgm/s ² m ²] = [kg/s ² m]
Temperatur	T	[K]

(K = °C + 273.15)

Der Zustand eines Stoffes ist definiert durch seine physikalischen Eigenschaften: zwei Proben einer Substanz mit gleichen physikalischen Eigenschaften befinden sich im gleichen Zustand

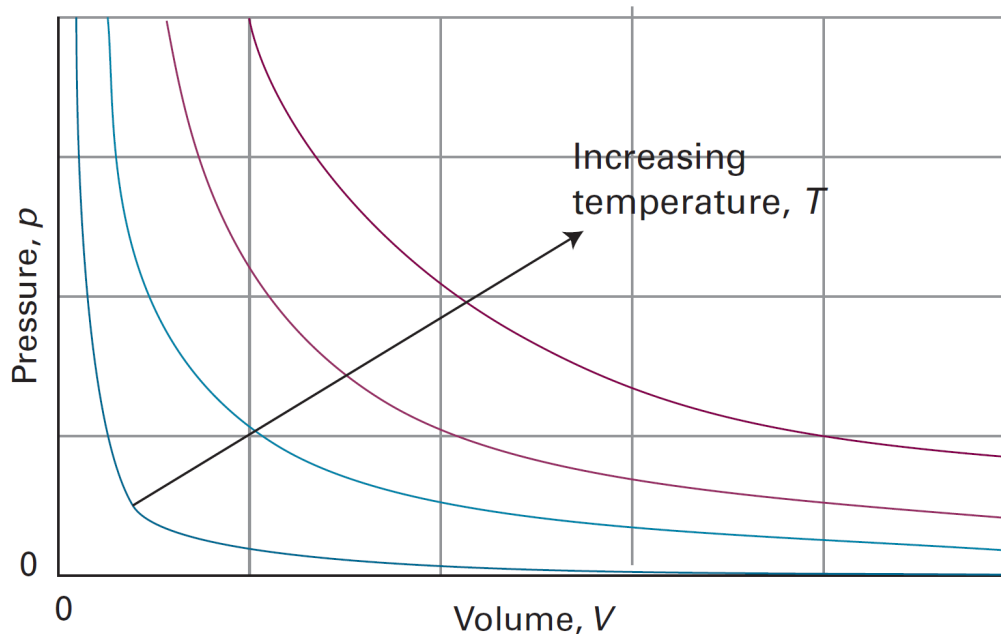
Wie viele Parameter braucht man um den Zustand eines Systems zu beschreiben?

Experimentell wurden folgende Gasgesetze gefunden:

Boylesches Gesetz (1662):
(auch Boyle-Mariottesches Gesetz)

$$p \cdot V = \text{konst.}, \text{ bei } T = \text{konst.}$$

→ $p \sim 1/V$ ($y = 1/x$, das sind also Hyperbeln...)

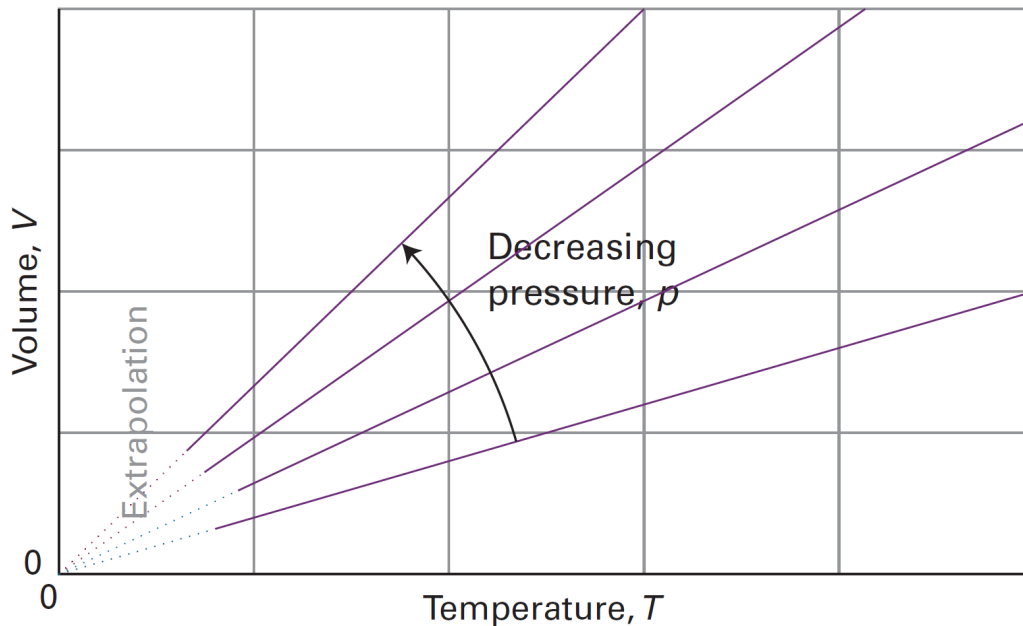


(eingezeichnet sind vier Isothermen)

Charlessches Gesetz (1787):

(auch Gay-Lussacsches Gesetz (1802))

$$V = \text{konst.} \cdot T, \text{ bei } p = \text{konst.}$$



(eingezeichnet sind vier Isobaren)

Avogadro'sches Gesetz (1811):

$$V = \text{konst.} \cdot n, \text{ bei } p, T = \text{konst.}$$

also: bei gegebenem p und T haben alle Gase das gleiche molare Volumen $V_m = V/n$ (siehe oben)

Zusammengefasst:

$$p \cdot V = \text{konst.} \cdot n \cdot T$$

Der für alle Gase gleiche konstante Faktor wird als Gaskonstante R bezeichnet.

→ Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

(Gl. 2-1)

(gilt näherungsweise; umso besser je niedriger der Druck und je höher die Temperatur)

$$[R] = [pV/nT] = [Nm^{-2}m^3mol^{-1}K^{-1}] = [Nm/molK] = [J/molK]$$

$$[N] = [kgm/s^2], [J] = [kgm^2/s^2] \rightarrow 1 Nm = 1 J$$

Hier nochmal, weil`s so wichtig ist:

$$R = 8.3145 JK^{-1}mol^{-1}$$

Bsp.: In einem Industrieprozess wird Stickstoff in einen Behälter bei $T = 300 \text{ K}$ und $p = 10 \text{ MPa}$ geleitet. Am Ende des Prozesses beträgt der Druck 30 MPa . Wie hoch ist dann die Temperatur?

Gl. 2-1 nach R auflösen: $pV/nT = R$

ist richtig für beide Zustände: $p_1V_1/n_1T_1 = p_2V_2/n_2T_2$

Stoffmenge und Volumen sind in beiden Zuständen gleich:

→ $p_1/T_1 = p_2/T_2$ → auflösen nach T_2 :

→ $T_2 = p_2/p_1 \cdot T_1 = 30 \text{ MPa}/10 \text{ MPa} \cdot 300 \text{ K} = \underline{900 \text{ K}}$



Robert Boyle (1627 – 1692)

mit Edme Mariotte (ca. 1620 – 1684)



Jacques Charles (1746 – 1823)



Joseph Louis Gay-Lussac
(1778 – 1850)



Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro
(1776 – 1856)

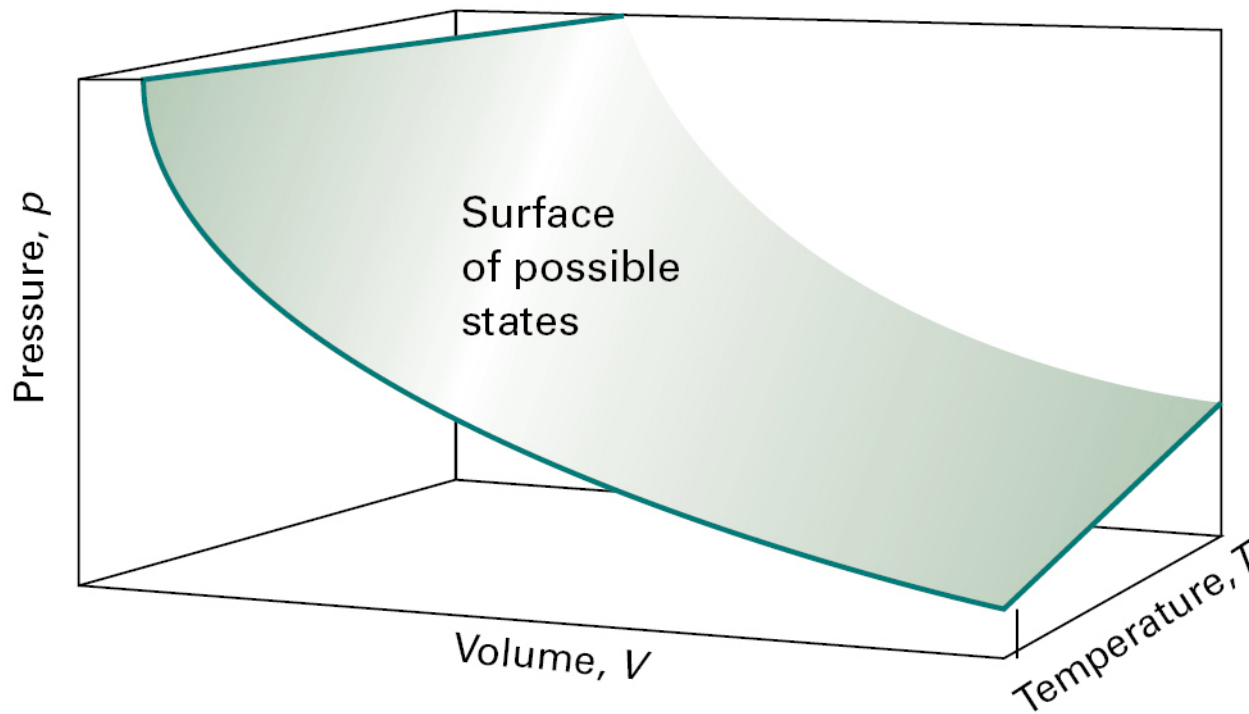
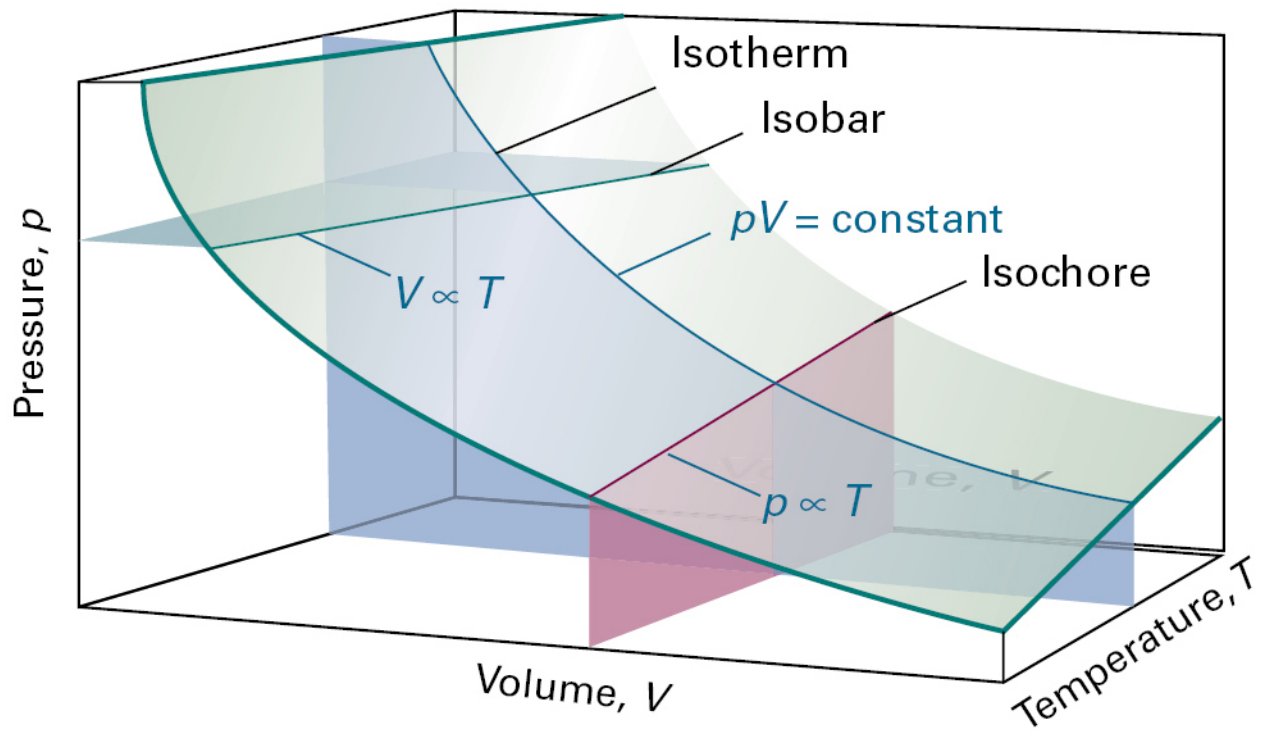


Figure 1A.6 A region of the p, V, T surface of a fixed amount of perfect gas. The points forming the surface represent the only states of the gas that can exist.



Standardbedingungen für Gase (IUPAC neueste Version):

$$T = 273.15 \text{ K}, p^\ominus = 10^5 \text{ Pa} \quad (= 1 \text{ bar})$$

$$\rightarrow V_m^\ominus = V/n = (nRT/p^\ominus)/n = RT/p^\ominus = 22.711 \text{ l/mol}$$

Wie verhalten sich Gasmischungen?

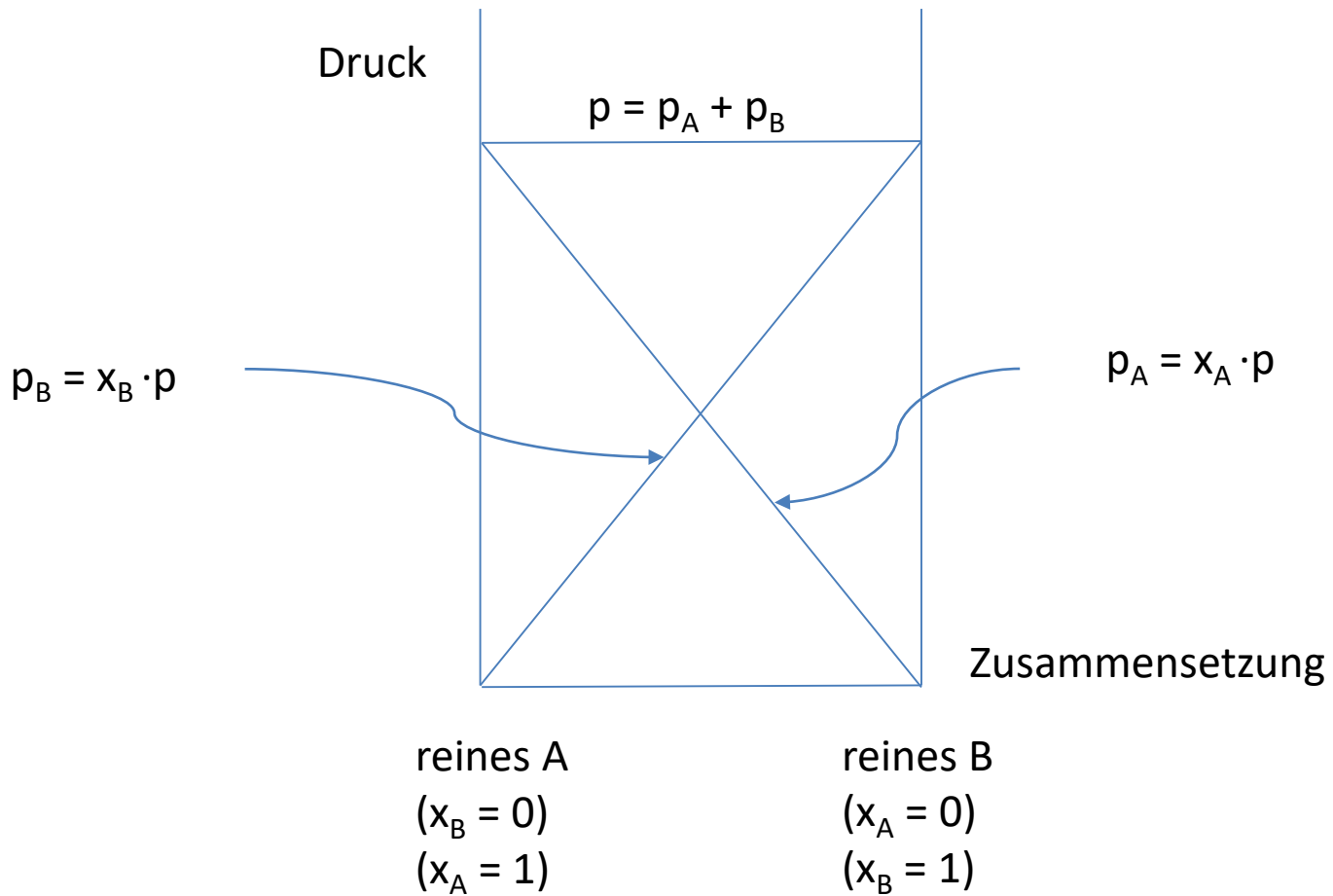
Dalton'sches Gesetz (1808): Der Druck einer Mischung idealer Gase ist gleich der Summe der Drücke, die die Einzelkomponenten ausüben, wenn sie das Volumen der Mischung jeweils allein ausfüllen.

Diese Drücke werden Partialdrücke genannt.

$$p = p_A + p_B + \dots = \sum_J p_J \quad \text{mit } p_J = n_J \cdot RT/V$$

Zusammenhang mit dem Molenbruch: Der Molenbruch x_J gibt die Anzahl von Molekülen der Komponente J (Stoffmenge n_J) im Verhältnis zur Gesamtzahl (n) an:

$$x_J = n_J/n \quad \text{mit } n = n_A + n_B + \dots \quad (x_A + x_B + \dots = \sum_J x_J = 1)$$





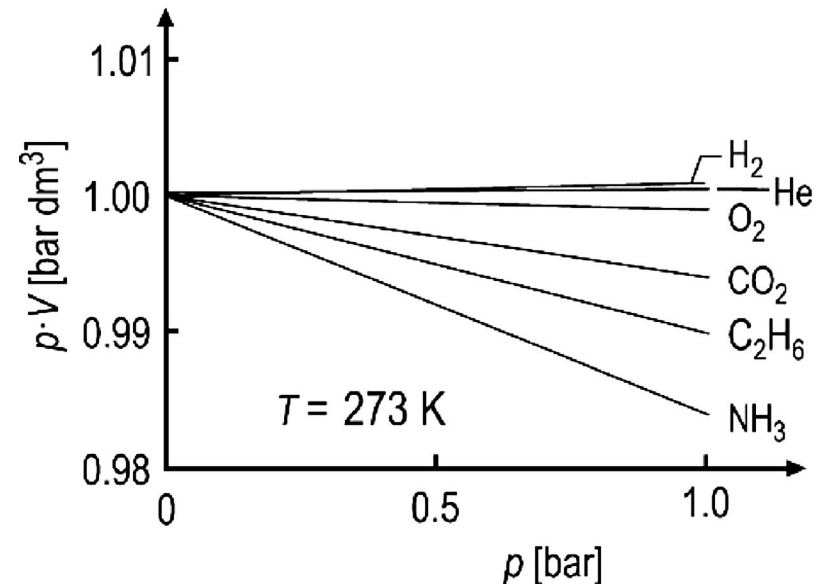
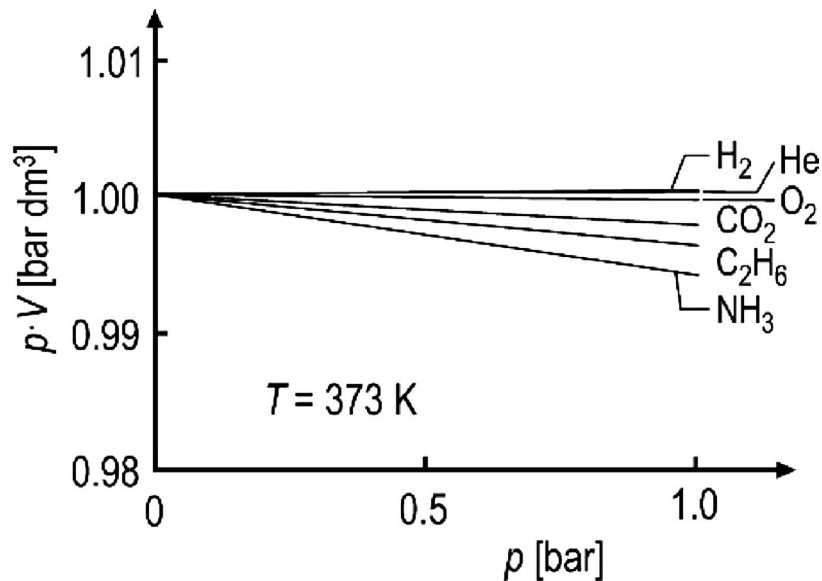
John Dalton (1766 – 1844)

2.2. Das reale Gas

aus $pV = nRT$ folgt: $(\partial(pV)/\partial p)_{T,n} = 0$

also müsste eine Auftragung pV gegen p eine Gerade parallel zur Druckachse ergeben

experimentell findet man aber:



$pV - p$ – Auftragungen für verschiedene Gase, Wedler

Je höher der Druck und je niedriger die Temperatur, umso schlechter ist die Beschreibung eines Gases mit der Zustandsgleichung für ideale Gase.

2.2.1. Der Virialansatz

Bei kleinen Drücken nahezu linear:

$$\rightarrow pV = nRT + nBp$$

oder allgemein:

$$pV = nRT + nBp + nCp^2 + nDp^3 \dots$$

≡ Virialansatz mit den Virialkoeffizienten (vis, vires (lat.) = Kraft)

RT = 1. Virialkoeffizient

B = 2. Virialkoeffizient

C = 3. Virialkoeffizient

Zweite Virialkoeffizienten:

Substanz	B (273 K) [ml/mol]	B (600 K) [ml/mol]
Ar	- 21.7	11.9
CO ₂	- 149.7	- 12.7
N ₂	- 10.5	21.7
Xe	- 153.7	- 19.6

Die Virialgleichung gibt es auch in der Form

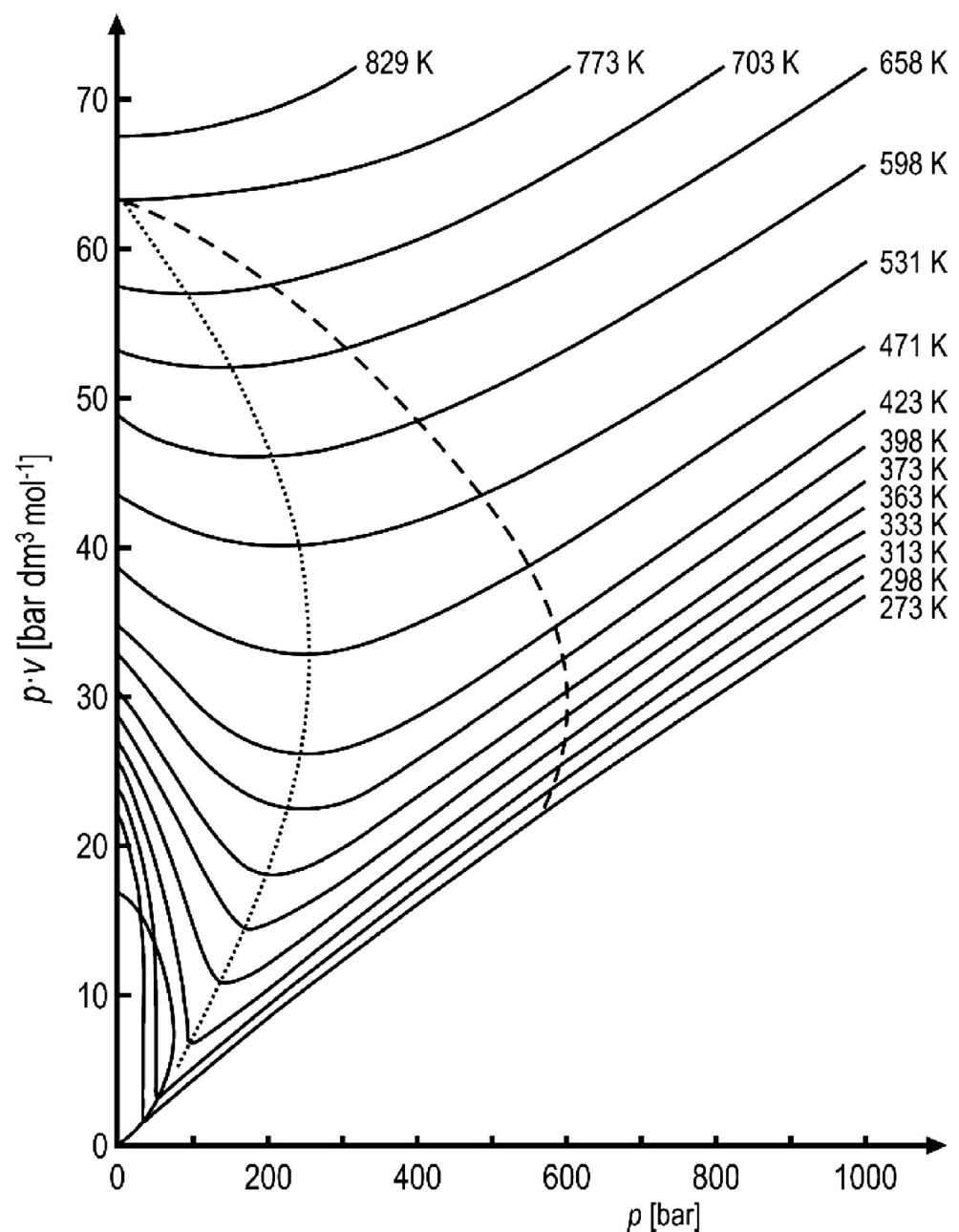
$$p/RT = 1/V_m + B/V_m^2 + C/V_m^3 + \dots$$

oder mit $B = B_{2V}(T)$, $C = B_{3V}(T)$

Bei höheren Drücken ist es komplizierter:

- Ideal-Kurve (vgl. Ordinate)
- Boyle-Kurve verbindet die Minima

Die Boyle-Temperatur ist dort, wo sich die beiden Kurven treffen.



$pV - p -$ Isothermen von CO_2 , Wedler

2.2.2. Die van-der-Waals Gleichung (1873)

(Gl. 2-1) nach p aufgelöst: $p = nRT/V$

v.d.Waals:

$$p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$$

$V - nb$: Gesamtvolumen – Eigenvolumen der Moleküle

→ $[b] = [l/mol]$

→ repulsive (abstoßende) Kräfte

$a(n/V)^2$: offenbar ein Druck! p ist abhängig von der Häufigkeit der Stöße und der Stoßkraft auf die Wände des Gefäßes; beide Größen werden durch Anziehungskräfte zwischen den Molekülen reduziert und zwar jeweils proportional zur Teilchenkonzentration im Volumen n/V
→ Korrektur $(n/V)^2$



Johannes Diderik van der Waals
(1837 – 1923)

1910 Nobelpreis für Physik

„für seine Arbeiten über die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten“

auch als Funktion des molaren Volumens V_m :

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$$

van-der-Waals Koeffizienten (stoffspezifisch, temperaturunabhängig)

	a [MPa ² mol ⁻²]	b [10 ⁻² l/mol ⁻¹]
Ar	0.1363	3.22
CO ₂	0.3640	4.27
He	0.0034	2.37
N ₂	0.1408	3.91

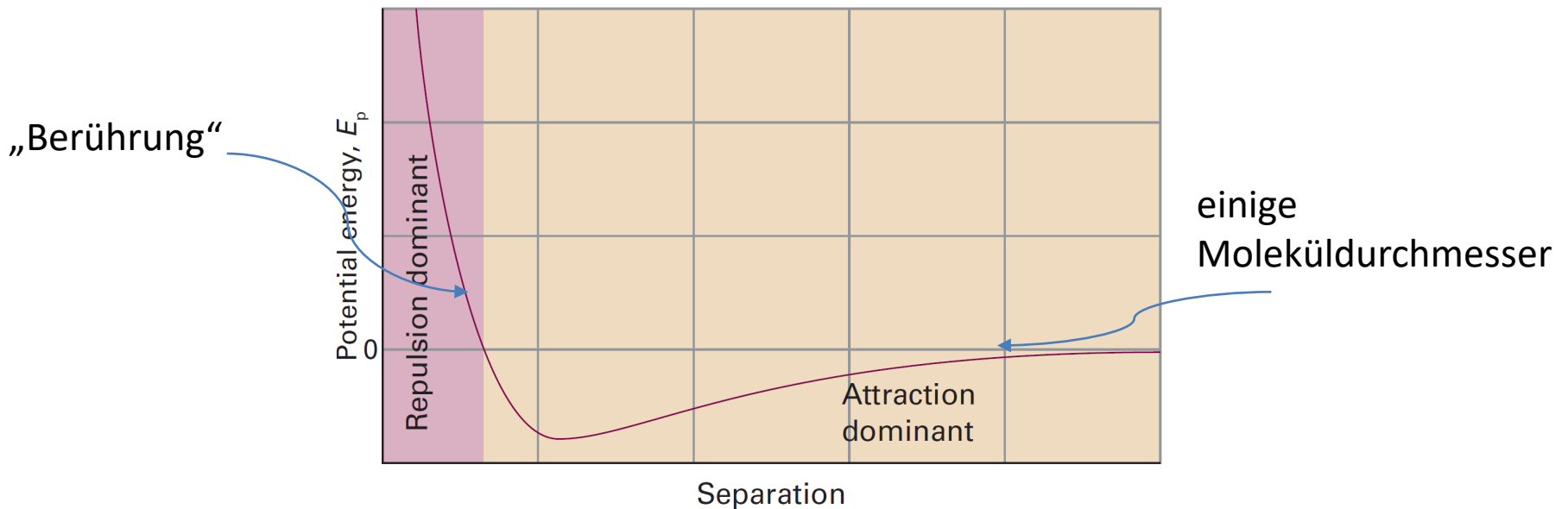
Hinweis: eher empirische Parameter; es gibt aber auch Herleitungen, die auf molekulare Eigenschaften zurückgreifen (→ Wedler)

2.2.3. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Abstoßung: Expansion begünstigt (hoher Druck, hohe Teilchendichte)

Anziehung: Kompression begünstigt (mäßiger Druck, Teilchenabstand einige Moleküldurchmesser)

keine WW: ideales Gas (niedriger Druck, großer Teilchenabstand)

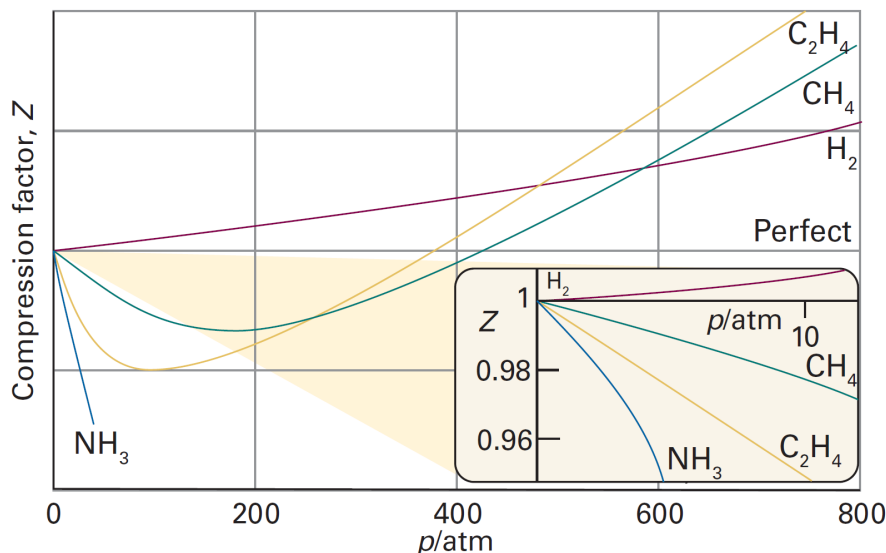


Als Kompressionsfaktor (oder Realgasfaktor oder Realfaktor) bezeichnet man die Größe

$$Z = pV_m/RT \quad (Z = f(p))$$

$Z = 1 \rightarrow$ ideales Gas

Die Abweichung von $Z = 1$ ist ein Maß für die Abweichung vom idealen Verhalten.



bei hohen Drücken \rightarrow
Abstoßung dominiert
bei mäßigen Drücken \rightarrow
Anziehung dominiert
(relativ leicht
komprimierbar

2.2.4. Die Isothermen eines realen Gases

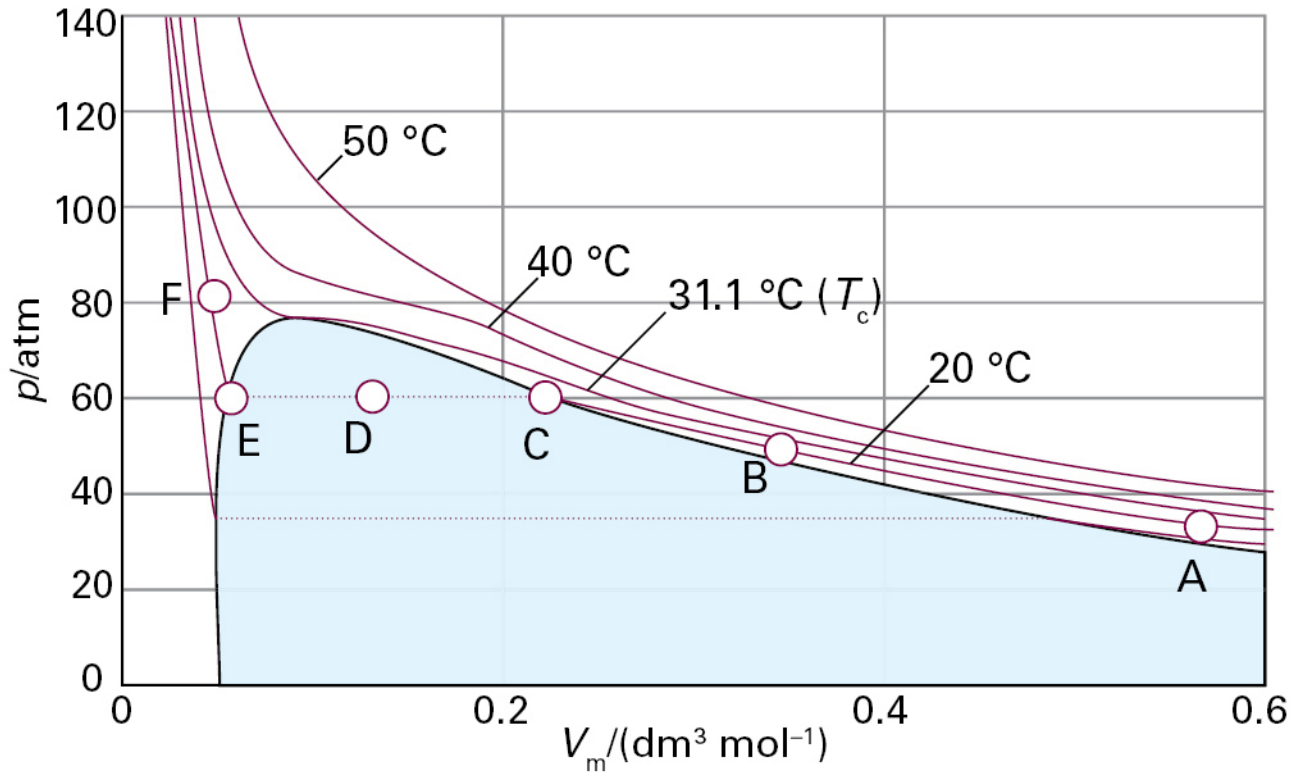


Figure 1C.2 Experimental isotherms of carbon dioxide at several temperatures. The 'critical isotherm', the isotherm at the critical temperature, is at 31.1 °C.

Der Druck, bei dem Gas und Flüssigkeit im Gleichgewicht vorliegen, heißt Sättigungsdampfdruck (oder Sättigungsdruck oder Dampfdruck) bei der entsprechenden Temperatur.

Sehr wichtig: die Isotherme bei der Temperatur T_c (bzw. T_{krit}) $31.1\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. 304.2 K .

Alle Isothermen unterhalb T_c : bei einem bestimmten Druck kondensiert das Gas zur Flüssigkeit.

Findet Kompression genau bei T_c statt, fallen C und E zusammen- Diesen Punkt nennt man den kritischen Punkt des Gases mit den kritischen Größen

kritische Temperatur

T_{krit}

kritischer Druck

p_{krit}

kritisches molares Volumen

$V_{\text{m, krit}}$

Oberhalb der kritischen Temperatur kann man eine Substanz durch Druckänderung nicht verflüssigen!

Table 1C.2* Critical constants of gases

	p_c/atm	$V_c/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	T_c/K
Ar	48.0	75.3	150.7
CO ₂	72.9	94.0	304.2
He	2.26	57.8	5.2
O ₂	50.14	78.0	154.8

* More values are given in the *Resource section*.

Zusammenhang zwischen kritischen Größen und van-der Waals Koeffizienten:

Am kritischen Punkt: waagerechte Tangente (1. Ableitung = 0) und Links- geht in Rechtskrümmung über (2. Ableitung = 0, horizontaler Wendepunkt oder Sattelpunkt):

$$dp/dV_m = - RT/(V_m - b)^2 + 2a/V_m^3 = 0$$

$$d^2p/dV_m^2 = 2RT/(V_m - b)^3 - 6a/V_m^4 = 0$$

$$\rightarrow V_{m,krit} = 3b, p_{krit} = a/27b^2, T_{krit} = 8a/27Rb$$

Table 1C.4 Selected equations of state

	Equation	Reduced form*	Critical constants		
			p_c	V_c	T_c
Perfect gas	$p = \frac{nRT}{V}$				
van der Waals	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r-1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{TV^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r-1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \frac{nRTe^{-aRTV/n}}{V-nb}$	$p_r = \frac{T_r e^{2(1-1/T_r V_r)}}{2V_r-1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
Virial	$p = \frac{nRT}{V} \left\{ 1 + \frac{nB(T)}{V} + \frac{n^2C(T)}{V^2} + \dots \right\}$				

* Reduced variables are defined in Section 1C.2(c). Equations of state are sometimes expressed in terms of the molar volume, $V_m = V/n$.

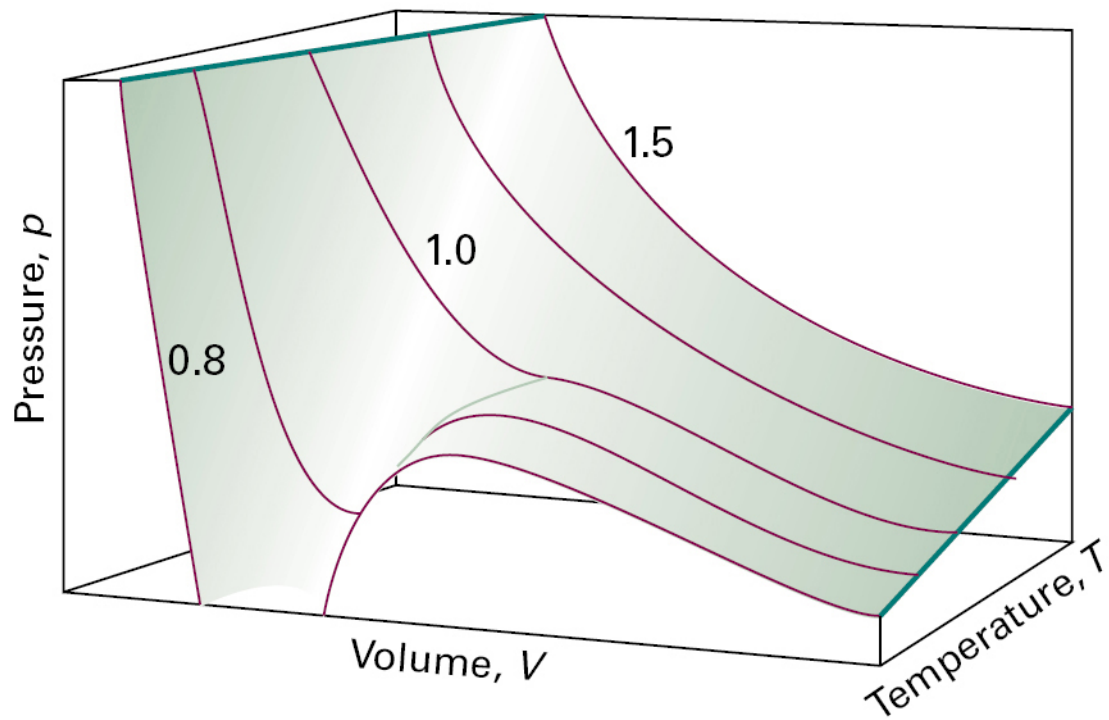


Figure 1C.7 The surface of possible states allowed by the van der Waals equation.