

SS 2025 FAC

(PC Eychmüller)

VL Mi 13:00 – 14:30 FOE 244

16.4.2025

23.4.2025

7.5.2025

Modulnummer	Modulname	Verantwortliche Dozentin bzw. Verantwortlicher Dozent
Chem-Ba-FAC	Fachübergreifende Aspekte der Chemie	Studiendekan/in der Chemie (studiendekan_chm@chemie.tu-dresden.de)
Qualifikationsziele	Die Studierenden reflektieren die Grundlagen der Anorganischen, Organischen, Physikalischen und Analytischen Chemie und beherrschen den Umgang mit chemischen Datenbanken. Sie verstehen die Zusammenhänge der einzelnen Disziplinen und können die Inhalte mit einander verknüpfen. Damit sind sie zu interdisziplinärem und reflektiertem Denken befähigt. Sie sind in der Lage, die eigene Argumentation zu bekräftigen, sodass ihre mündliche Ausdrucks- und Präsentationsfähigkeit gestärkt ist.	
Inhalte	Das Modul umfasst vertiefte Kenntnisse der Teildisziplinen Anorganische Chemie, Organische Chemie, Analytische Chemie und Physikalische Chemie, wobei die Querbezüge zwischen den einzelnen Fachdisziplinen im Fokus sind. Des Weiteren beinhaltet das Modul ausgewählte Beispiele, also sogenannte „case studies“, und die damit einhergehende Verbindung zur Kohärenz des Fachs Chemie sowie Ausblicke auf aktuelle Fragestellungen der Grundlagenforschung und der anwendungsorientierten Forschung. Das Modul umfasst außerdem Grundlagen zur Informationsbeschaffung in der Chemie mittels chemischer Datenbanken. Dies beinhaltet den Umgang mit elektronischen Recherchesystemen, Suchstrategien, die Arbeit mit logischen Operatoren sowie den Transfer von Informationen zwischen verschiedenen Datenbanksystemen.	
Lehr- und Lernformen	Das Modul umfasst Vorlesung (4 SWS), Seminar (2 SWS) und Selbststudium.	
Voraussetzungen für die Teilnahme	Es werden die in den Modulen Präparative Anorganische Chemie, Praxis der Instrumentellen Analytik, Moderne Methoden der Organischen Chemie – Stereochemie und Metallorganik, Präparative Anwendung moderner Synthesemethoden in der Organischen Chemie, Spezielle Physikalische Chemie sowie Fortgeschrittene Theoretische Chemie zu erwerbenden Kenntnisse vorausgesetzt.	
Verwendbarkeit	Das Modul ist ein Pflichtmodul im Bachelorstudiengang Chemie.	
Voraussetzungen für die Vergabe von Leistungspunkten	Die Leistungspunkte werden erworben, wenn die Modulprüfung bestanden ist. Die Modulprüfung besteht aus einer Komplexen Leistung im Umfang von zehn Stunden.	
Leistungspunkte und Noten	Durch das Modul können fünfzehn Leistungspunkte erworben werden. Die Modulnote entspricht der Note der Prüfungsleistung.	
Häufigkeit des Moduls	Das Modul wird jedes Sommersemester angeboten.	

Frau Weidinger (9. 4. 2025):

1. 1. Hauptsatz der Thermodynamik
2. 2. Hauptsatz der Thermodynamik
3. Entropie und Freie Enthalpie
4. Thermodynamisches Gleichgewicht
5. Elektrochemische Zellen, Standardpotential

1. Gase

1.1. Das ideale Gas

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

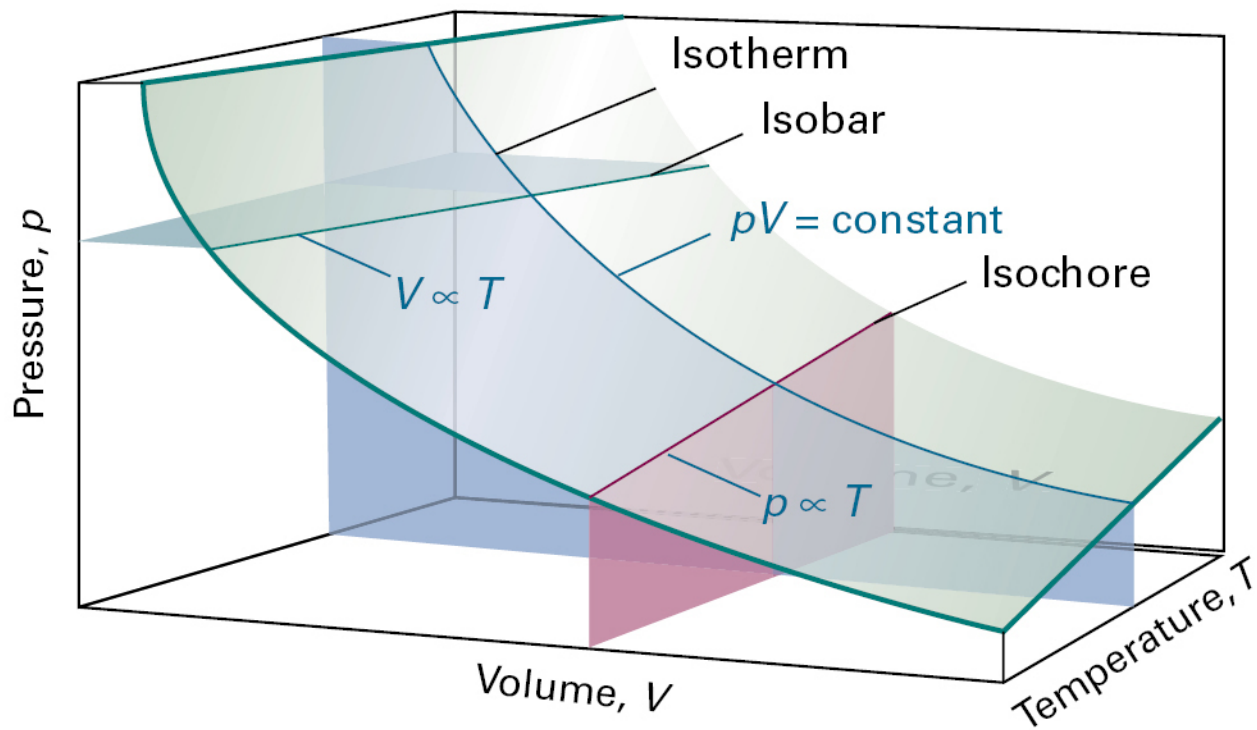
→ Zustandsgleichung des idealen Gases:

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

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

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

Isothermen (Isochoren, Isobaren) eines idealen Gases:



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.

$$p = p_A + p_B + \dots = \sum p_j \text{ mit } p_j = n_j \cdot RT/V$$

1.2. Das reale Gas (van-der-Waals Gleichung)

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

$V - nb$: Gesamtvolumen – Eigenvolumen der Moleküle
→ $[b] = [l/mol]$

→ repulsive (abstoßende) Kräfte

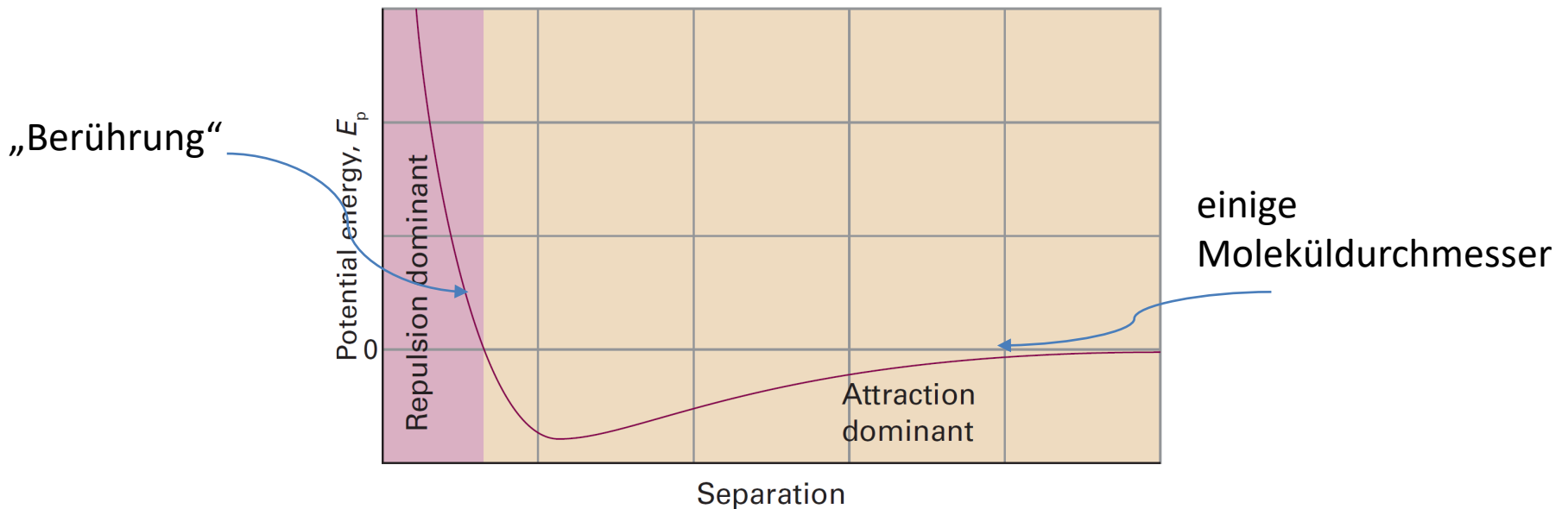
$a(n/V)^2$: offenbar ein Druck! p ist abhängig von der Häufigkeit der Stöße und der Stoßkraft auf die Wände des Gefäßes; beide Größen werden durch Anziehungskräfte zwischen den Molekülen reduziert und zwar jeweils proportional zur Teilchenkonzentration im Volumen n/V
→ Korrektur $(n/V)^2$

1.2.1. 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)



1.2.2. Die Isothermen eines realen Gases

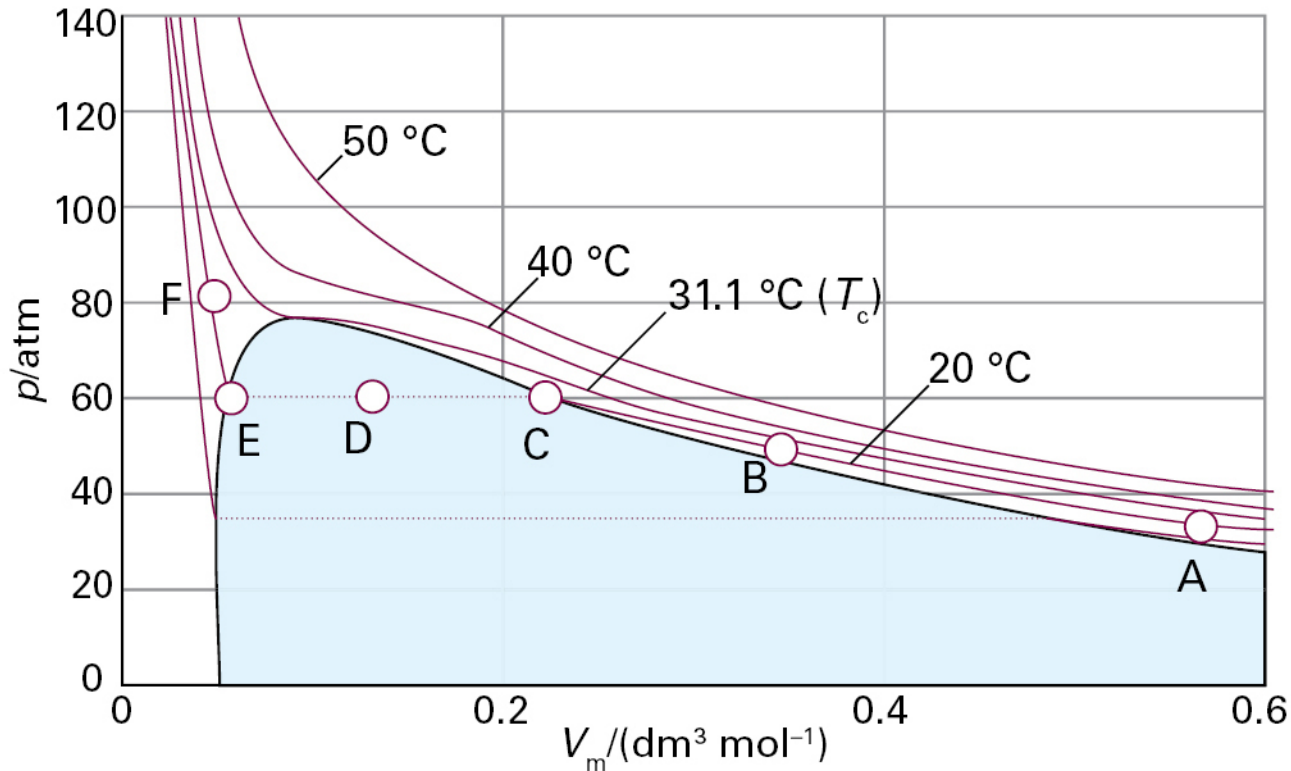


Figure 1C.2 Experimental isotherms of carbon dioxide at several temperatures. The 'critical isotherm', the isotherm at the critical temperature, is at 31.1 °C.

2. Hauptsätze der Thermodynamik

2.1. Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Satz: Wenn A im thermischen Gleichgewicht mit B ist und desgleichen B mit C, so sind auch A und C im thermischen Gleichgewicht.

→ Temperatur, Thermometer

2.2. Erster Hauptsatz der Thermodynamik (Energie-(erhaltungs)satz)

Def.: Unter der Inneren Energie U eines Systems versteht man in der Thermodynamik die Gesamtenergie. Sie ist eine Zustandsfunktion und hängt daher nur vom momentanen Zustand des Systems ab und nicht davon, auf welchem Weg es in diesen Zustand gelangt ist. Daher kann man schreiben:

$$\Delta U = U_E - U_A$$

= Änderung der Inneren Energie zwischen Anfangszustand A und Endzustand E.

Wärme und Arbeit sind gleichwertige Wege die Innere Energie eines Systems zu beeinflussen.

$$\rightarrow \Delta U = q + w$$

= Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Äquivalente Formulierung: Die Innere Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant.

Def.: Die Steigung des Graphen in einem U-T-Diagramm ($V =$ konst.) bezeichnet man als Wärmekapazität des Stoffes bei konstantem Volumen bei der entsprechenden Temperatur.

Sie erhält das Symbol $c_v = (\partial U / \partial T)_v$

Die Wärmekapazität ist eine extensive Größe und hängt somit von der Größe des Systems ab.

Def: Die zugehörige intensive Größe heißt molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen $c_{v,m}$ (= c_v pro Mol des Stoffes)

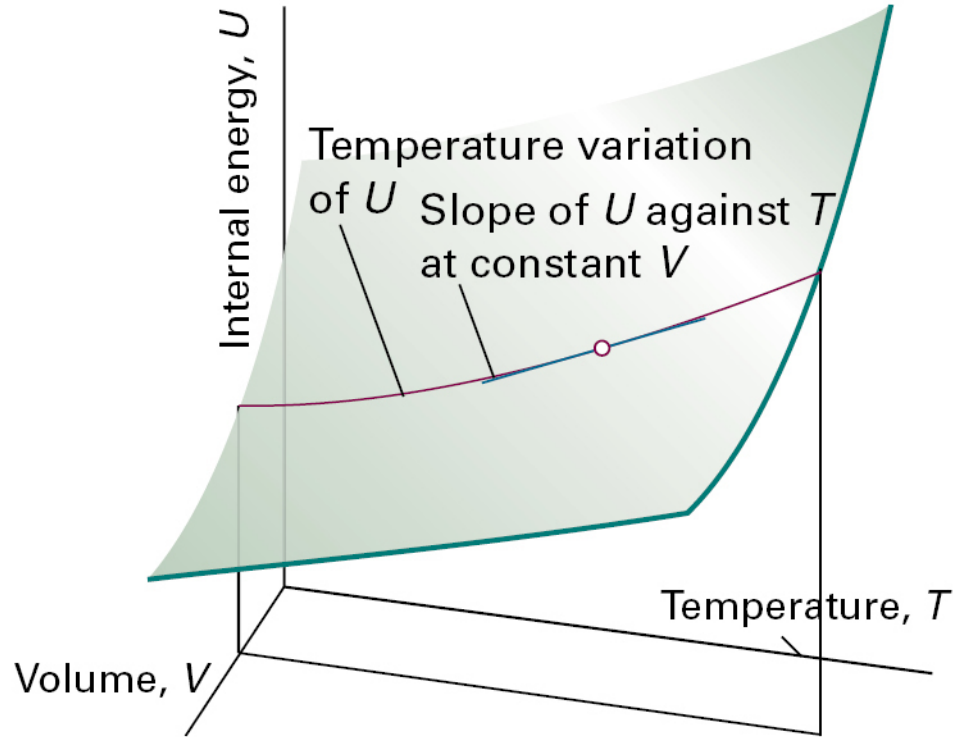


Figure 2A.10 The internal energy of a system varies with volume and temperature, perhaps as shown here by the surface. The variation of the internal energy with temperature at one particular constant volume is illustrated by the curve drawn parallel to T . The slope of this curve at any point is the partial derivative $(\partial U/\partial T)_V$.

2.2.1. Enthalpie

Wenn das Volumen des Systems nicht konstant gehalten wird, ist die Änderung der Inneren Energie nicht gleich der zugeführten Wärmemenge.

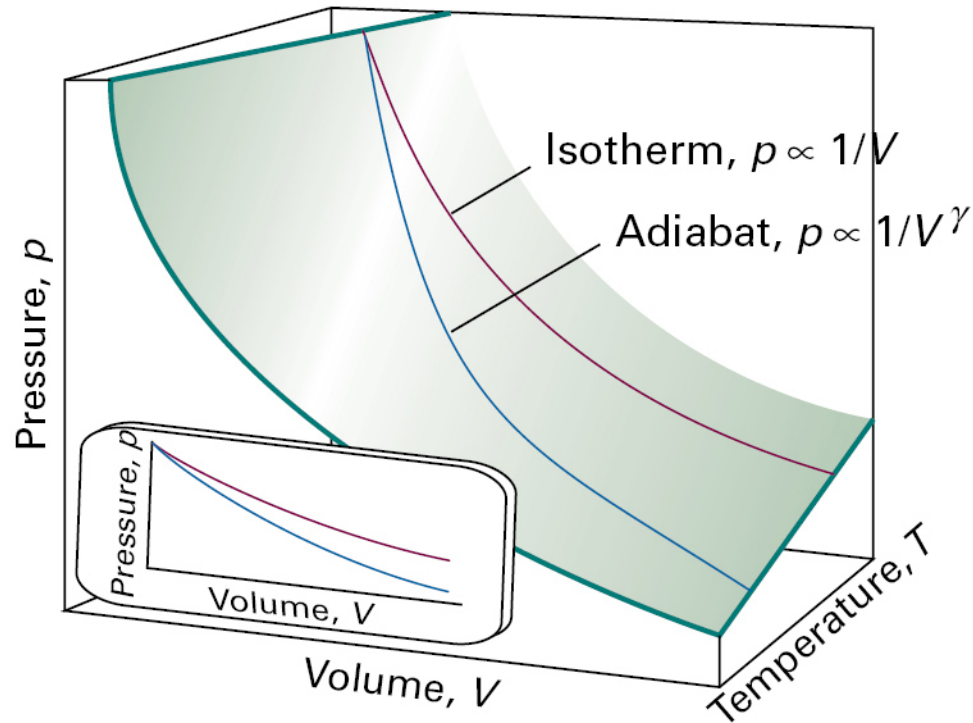
Def.: Die Enthalpie eines Systems ist definiert als

$$H = U + pV$$

Mit p = Druck, V = Volumen, U = Innere Energie des Systems. H ist eine Zustandsfunktion.

Satz: Die Enthalpieänderung eines Systems ist gleich der zugeführten Wärmemenge bei konstantem Druck (wenn das System keine zusätzliche Arbeit verrichtet): $dH = dq_p$
(konstanter Druck, nur Volumenarbeit)

2.2.2. Adiabatische Volumenarbeit



Stichwort: Poisson-Gleichung

Frage: warum steilerer Abfall der Adiabate?

3. Die Entropie

Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu:

$$\Delta S_{\text{ges}} > 0$$

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Def.: Die Größe $S = k_B \ln W$ bezeichnet man als Entropie eines Systems. Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $R = N_A \cdot k_B$) und W die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, die Gesamtenergie des Systems auf die unterschiedlichen Zustände der Atome oder Moleküle zu verteilen (statistische Definition der Entropie).

Def.: Die Entropieänderung eines Systems bei einer definierten Zustandsänderung von A nach E kann man bestimmen, indem man die Wärmemenge ermittelt, die auf einem reversiblen Weg von A nach E ausgetauscht wird:

$$\Delta S = \int_A^E dq_{\text{rev}}/T \quad \text{bzw.} \quad dS = dq_{\text{rev}}/T$$

(thermodynamische Definition der Entropie).

3.1. Entropieänderungen bei Phasenübergängen

Satz: Die Entropieänderung bei einem Phasenübergang (Phasengleichgewicht, reversibel) beträgt bei konstantem Druck

$$\Delta_{\text{trans}} S = \Delta_{\text{trans}} H / T_{\text{trans}} \quad (\text{weil } q = \Delta_{\text{trans}} H)$$

Pictet-Troutonsche Regel: Für viele verschiedene Flüssigkeiten ist die Standardverdampfungsentropie ungefähr 85 J/(K mol)

3.2. Temperaturabhängigkeit der Entropie

Kennt man die Entropie bei einer Temperatur sowie die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, kann man die Entropie bei jeder anderen Temperatur bestimmen.

3.2.1. Messung der Entropie und Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Nernstsches Wärmetheorem: Die Entropiedifferenzen bei allen physikalischen und chemischen Stoffumwandlungen nähern sich dem Wert null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert:

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$

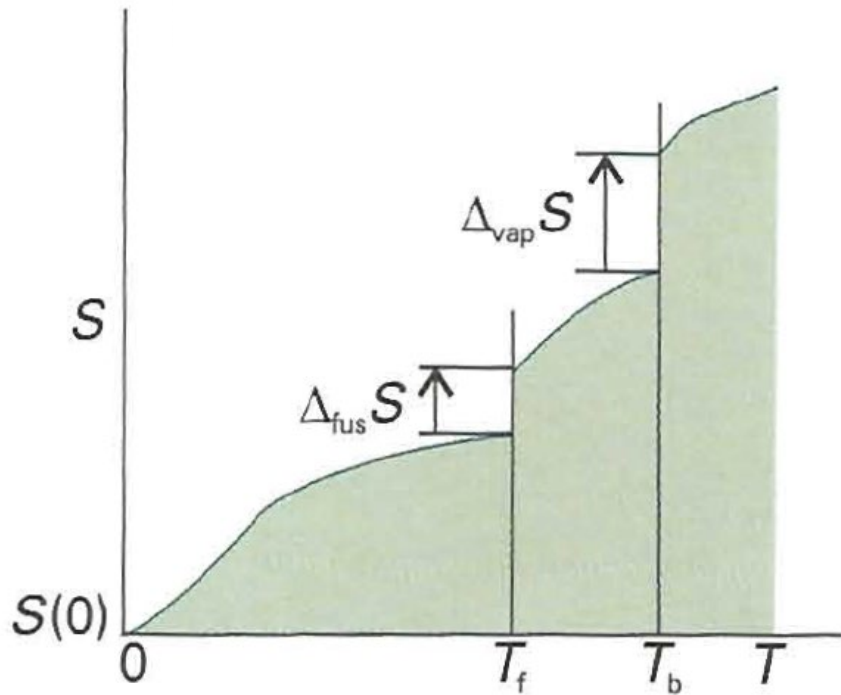
Dritter Hauptsatz der Thermodynamik:

Wenn man die Entropie jedes Elements in seinem stabilen Zustand bei $T = 0$ gleich null setzt, hat jeder beliebige Stoff eine positive Entropie, die bei $T = 0$ den Wert null erreichen kann. Sie tut das im Fall ideal kristallisierter Festkörper (Formulierung von Lewis und Randall).

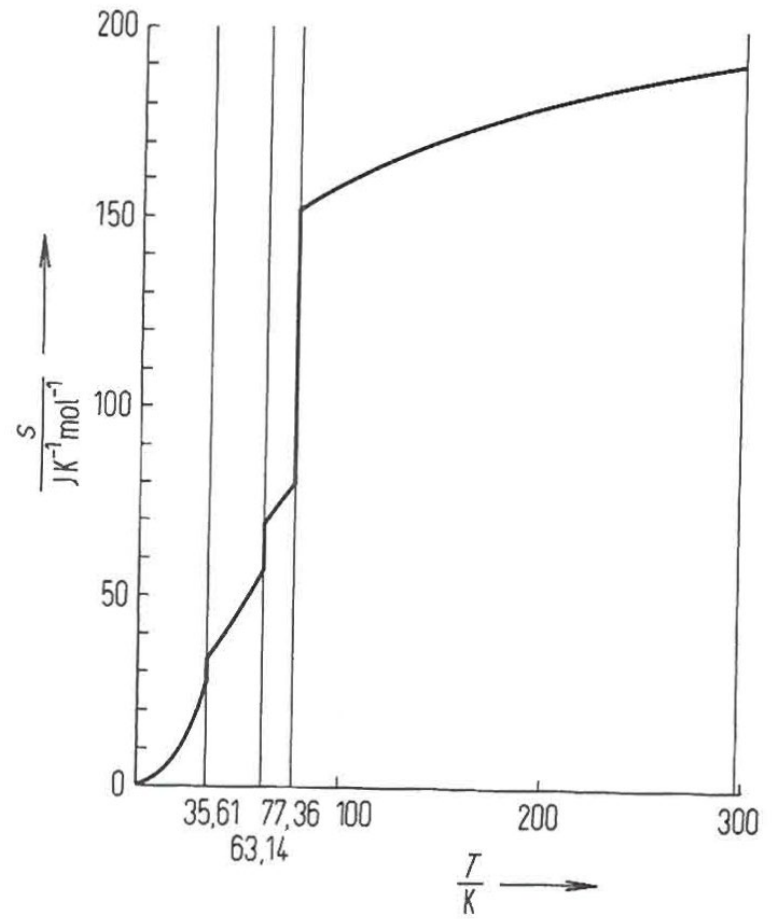
Etwas mutiger (Planck):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S (\text{idealer Festkörper}) = 0$$

$$T \rightarrow 0$$



allgemein



Stickstoff

4. Die Freie Enthalpie

Def.: Die Größe

$$G = H - TS$$

bezeichnet man als Freie Enthalpie eines Systems. Man findet auch die Bezeichnung Gibbs-Energie.

Satz: Chemische Reaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verlaufen genau dann freiwillig, wenn sie mit einer Abnahme der Freien Enthalpie verbunden sind ($\Delta G_{T,p} \leq 0$).

Also: $dG = dH - TdS - SdT$

Bei $T = \text{konst.}$ können wir schreiben:

$$dG = dH - TdS \text{ bzw. } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Anmerkung: Es kann freiwillig ablaufende endotherme Reaktionen geben, nämlich dann, wenn die Entropie des Systems um soviel zunimmt, dass $T\Delta S$ positiv ist und sein Betrag größer als ΔH wird!

Frage: wann kommt es zu einer Entropischen Hemmung?

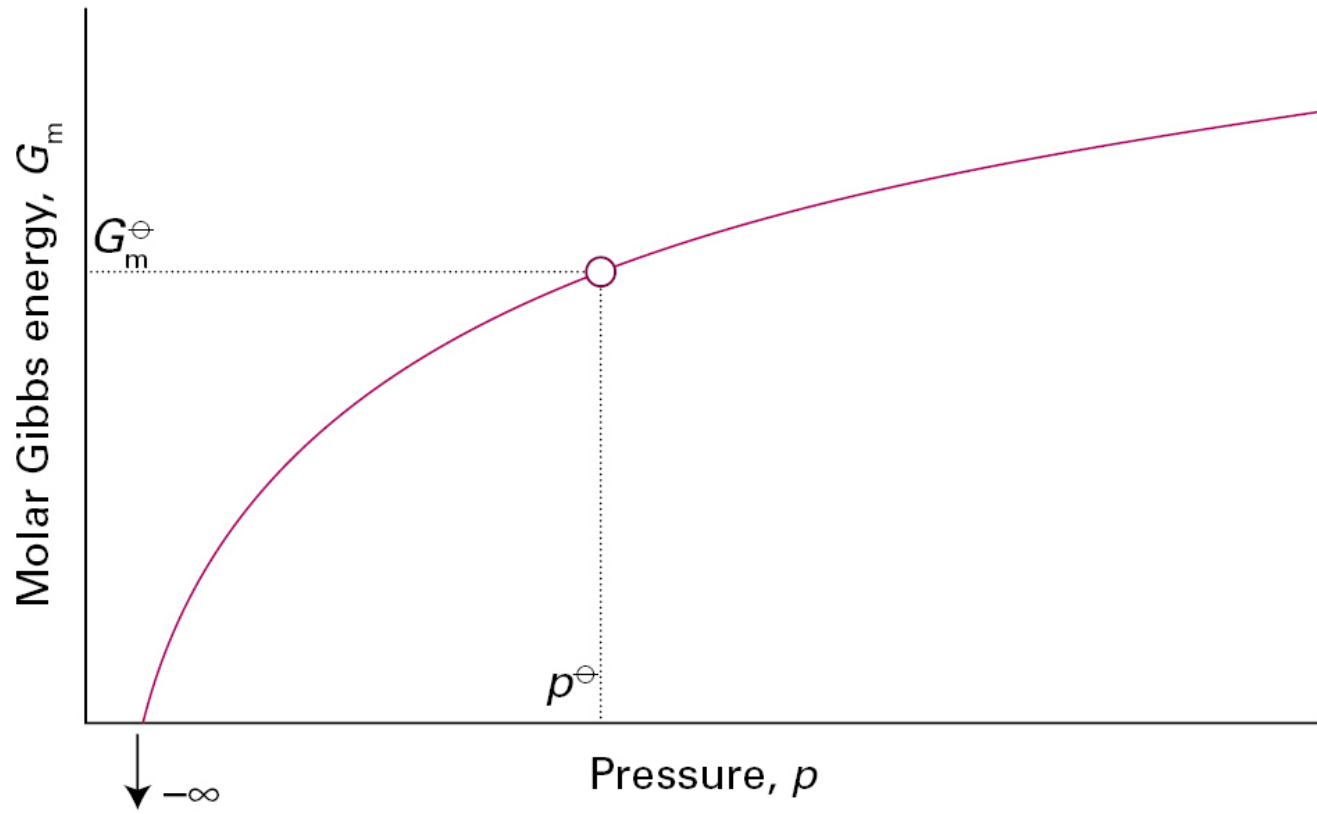
5. Das chemische Potential, Phasenumwandlungen

5.1. Das chemische Potential

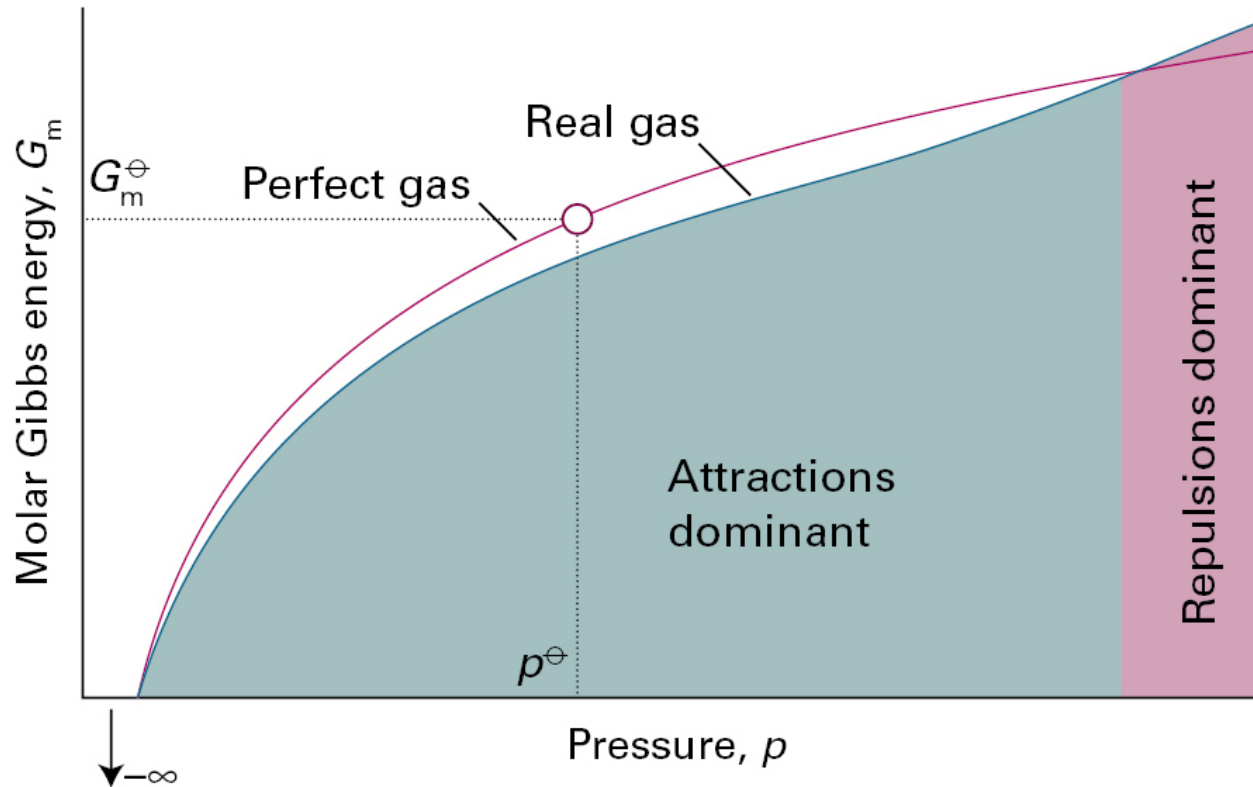
Def.: Das chemische Potential eines reinen Stoffes ist definiert als

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}$$

Es gibt also an, wie sich die Freie Enthalpie eines Systems verhält bei Änderung seiner Zusammensetzung.



5.1.1. Die Fugazität (Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials eines realen Gases)



Def.: Um die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials eines realen Gases zu beschreiben, ersetzt man in

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$$

den Druck p durch einen effektiven Druck f , der Fugazität genannt wird:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(f/p^\ominus)$$

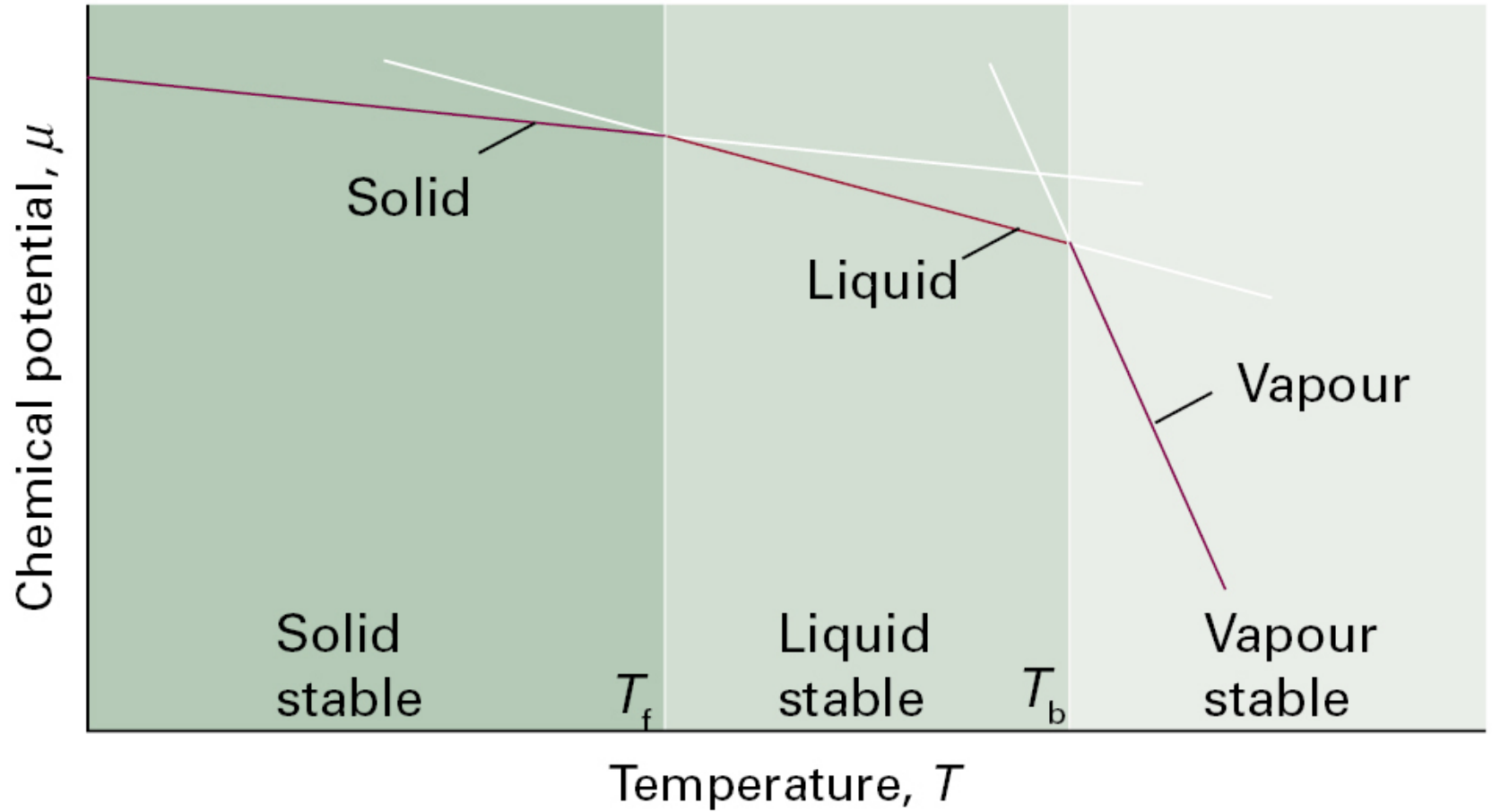
Unter Verwendung von $f = \gamma p$, mit γ dem Fugazitätskoeffizienten, erhält man

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus) + RT \ln \gamma$$

→ aus $RT \ln \gamma$ ist die Abweichung vom idealen Verhalten abzulesen!

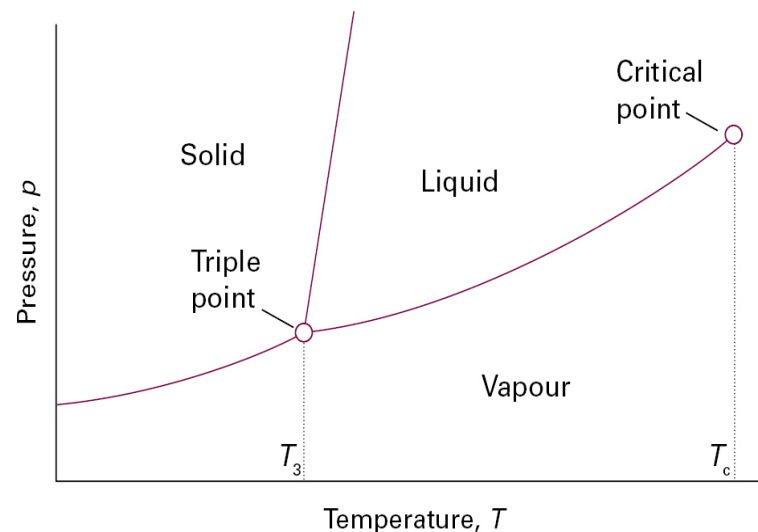
5.2. Phasenumwandlungen

- 1) Sieden, Erstarren, α in β N_2 ... verläuft ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung
- 2) Freiwillige Umwandlung $\rightarrow \Delta G < 0$; reine Stoffe $\rightarrow G_m = \mu \rightarrow$
freiwillig ablaufende Zustandsänderungen verlaufen in Richtung geringeren chemischen Potentials



5.2.1. Phasendiagramme

Def.: Das Phasendiagramm eines Stoffes ist eine graphische Darstellung der Druck- und Temperaturbereiche, in denen die einzelnen Phasen thermodynamisch stabil sind. Die Bereiche werden durch Phasengrenzlinien voneinander getrennt.



Am Tripelpunkt sind alle drei Phasen im Gleichgewicht (nicht beeinflussbar). Die Gas-Flüssigkeitslinie heißt Dampfdruckkurve.

5.2.2. Phasenübergänge

Satz: Im Gleichgewicht ist das chemische Potential eines Stoffes überall in der Probe gleich groß, unabhängig davon, wie viele Phasen existieren.

6.2.2.1. Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

Unter 5.1.: $(\partial G/\partial T)_p = -S$

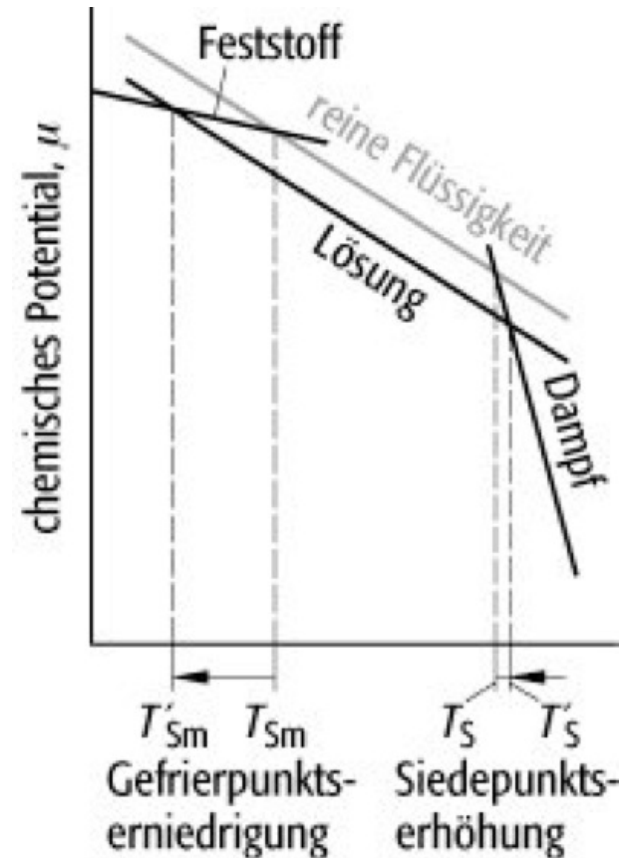
wegen $\mu = G_m \rightarrow (\partial \mu/\partial T)_p = -S_m$

- 1) Das chemische Potential eines reinen Stoffes sinkt mit steigender Temperatur, weil immer $S_m > 0$
- 2) Die Steigung der Funktion $\mu(T)$ ist für Gase größer als für flüssige Phasen, weil $S_m(g) > S_m(l)$

6. Mischungen

6.1. Kolligative Eigenschaften

Wird einem flüssigen Lösungsmittel ein gelöster Stoff beigegeben, sinkt das chemische Potential des Lösungsmittels. Dies führt zu Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung.



7. Das chemische Gleichgewicht

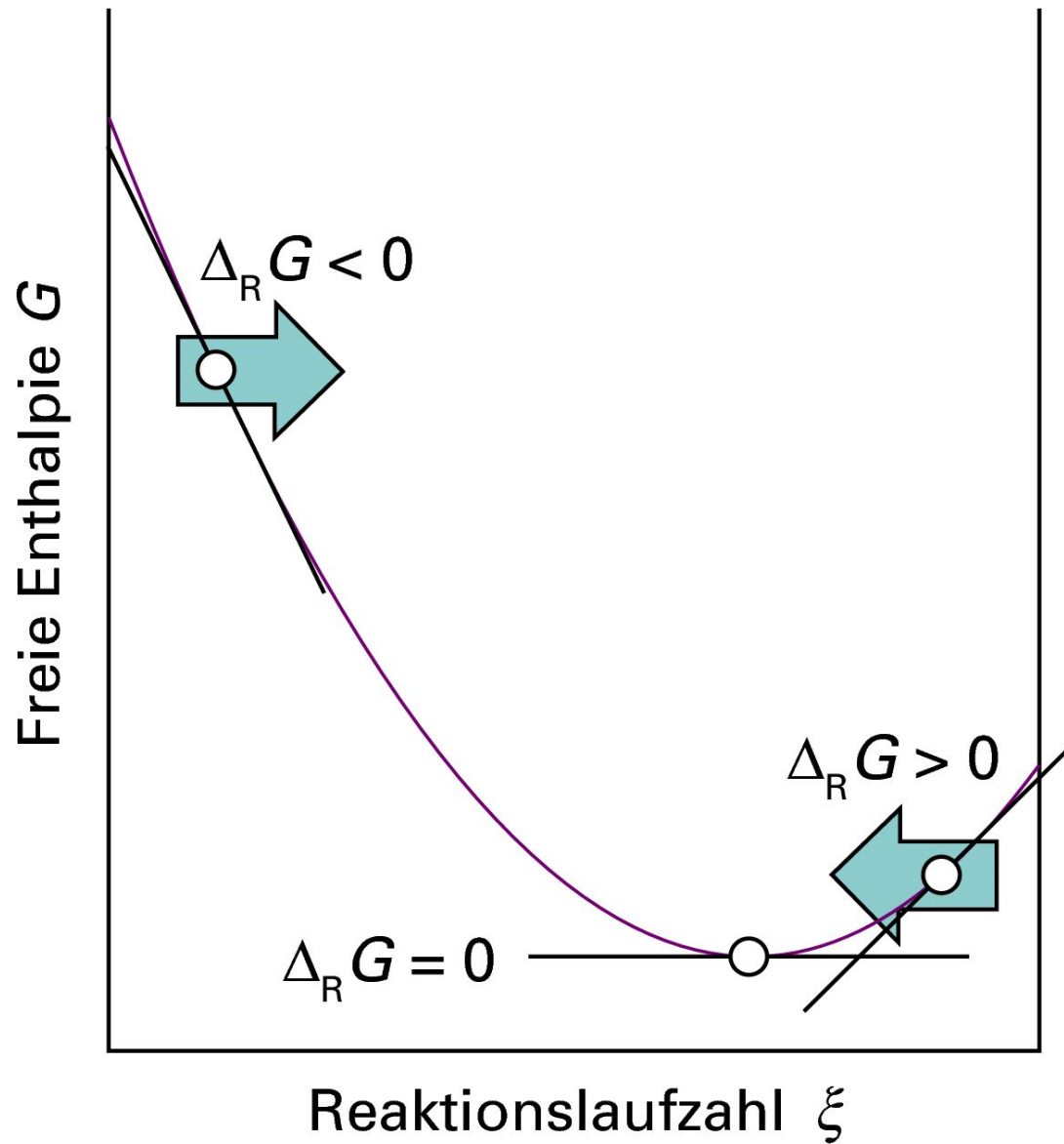
7.1. Freiwillig ablaufende chemische Reaktionen

7.1.1. Das Minimum der Freien Enthalpie

Def.: Die Reaktionslaufzahl ξ ist ein Maß für den Ablauf einer Reaktion. Wir wählen sie so, dass für die Reaktion $A \rightarrow B$ gilt: reines A entspricht $\xi = 0$; bei $\xi = 1$ wurde ein Mol von A vollständig in ein Mol von B umgewandelt.

Def.: Die Steigung des Graphen der Freien Enthalpie in Abhängigkeit von der Reaktionslaufzahl bezeichnet man als Freie Reaktionsenthalpie:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_R G (= \mu_B - \mu_A)$$



Def.: Reaktionen mit $\Delta_R G < 0$ nennt man exergonisch (griech. Arbeit abgebend), Reaktionen mit $\Delta_R G > 0$ endergonisch.

7.1.2. Die Gleichgewichtskonstante

Def.: Q bezeichnet man als Reaktionsquotienten. Er hat die allgemeine Form:

$$Q = \prod_i a_j^{v_j}$$

Def.: Ein Spezialfall eines Reaktionsquotienten ist die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K:

$$\left(\prod_i a_j^{v_j} \right)_{\text{Gleichgewicht}} = K$$

also: K steht für den Wert im Gleichgewicht, Q steht für einen Wert in einem beliebigen Moment des Reaktionsablaufes.

Zwei ideale Gase $A \leftrightarrow B$: $\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln(p_B/p_A)$

Bezeichnet man das Verhältnis der Partialdrücke im Gleichgewicht mit K und setzt $\Delta_R G = 0$

$$\rightarrow 0 = \Delta_R G^\ominus + RT \ln K$$

$$\rightarrow \boxed{RT \ln K = - \Delta_R G^\ominus}$$

$\Delta_R G^\ominus$ läßt sich aus den Freien Bildungsenthalpien errechnen:

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_B G^\ominus (B) - \Delta_B G^\ominus (A)$$

(Tabellen in allen Büchern...)

→ es läßt sich so die Gleichgewichtskonstante bei jeder Temperatur ausrechnen!

Satz: Die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ kann allgemein geschrieben werden als

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln Q$$

wobei die Freien Standardreaktionsenthalpien errechnet werden nach

$$\Delta_R G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_B G^\ominus(J)$$

Modul PCI

Qualifikationsziele

Die Studierenden können grundlegende Kenntnisse über wichtige Parameter, Definitionen und Zustandsgleichungen der klassischen Thermodynamik verstehen und beschreiben. Sie sind in der Lage, die Hauptsätze der Thermodynamik zu skizzieren und können diese auf konkrete Fragestellungen anwenden. Die Studierenden sind außerdem in der Lage, physikalisch-chemische Phänomene sowohl zu beschreiben als auch wichtige Kenngrößen wie Energien und daraus abgeleitete Größen ineinander umzurechnen. Sie kennen weiterhin ausgewählte Anwendungen aus der Thermodynamik und deren Bedeutung für die Chemie.