

Physikalische Chemie 1, Sommersemester 2020

L. Grill



Univ. Prof. Dr. Leonhard Grill
Arbeitsgruppe „Single-Molecule Chemistry“
Bereich Physikalische Chemie
Universität Graz
Heinrichstrasse 28, 5. OG
<http://www.nanograz.com>
E-Mail: leonhard.grill@uni-graz.at

Sekretariat (für alle organisatorischen Angelegenheiten):
Frau Kogler und Frau Schmid
Bereich Physikalische Chemie
Heinrichstrasse 28, 4. OG

Vorlesung: „Verständnis“

Di 10:15-11:45, TU Hörsaal H

Do 8:30-10:00, Uni Hörsaal 10.11

**manche Termine entfallen (z.B. 17.3.),
wird rechtzeitig in UniOnline angezeigt**

Vorlesungsmitschrift („Tafelbild“) wird als pdf zur Verfügung gestellt

Prüfungstermin:

1. Termin: Semesterende (1. Woche nach Semesterschluss)

2. Termin: Ende September

Danach noch vier weitere Termine bis Anfang SS 2020

Übungen (parallel dazu): „Rechnen“

bei S. Kowarik, C. Nacci, D. Civita, L. Grill

Mi vormittag (Gruppen 1-6)

Gruppe 6 auf Englisch → bei Interesse bitte melden

4 Beispiele pro Woche

1x Tutorial

2x Beispiele in der Übung zu rechnen

1x Beispiel optional zum Üben (für zu Hause)

→ Blätter selbst mitbringen

→ Aufgaben können vorher gerechnet werden (stehen am
Wochenende vorher im Netz)

3 Tests

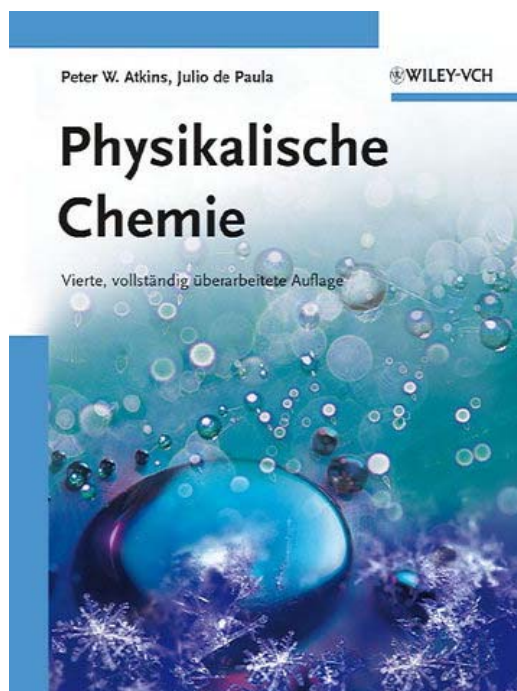
Termine werden bekannt gegeben

(in Übungen und auf uni-online)

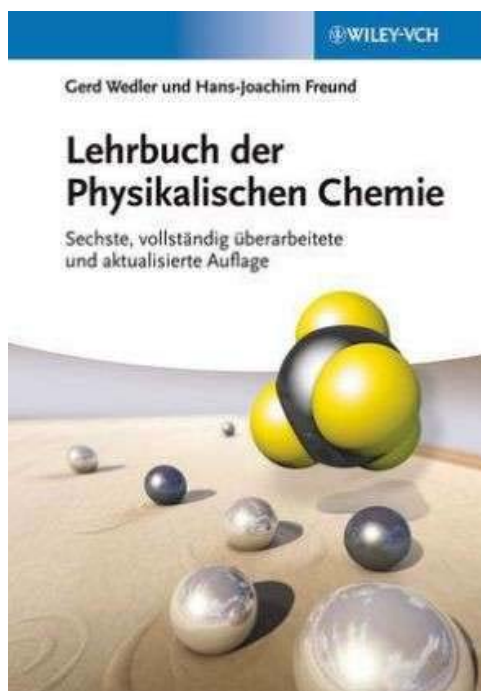
**Unterlagen zur Vorlesung und zu den Übungen:
<http://chemie.uni-graz.at/de/pc-tc/lehre>**

- Folien
- Mitschrift der Vorlesung
- Übungsblätter
- Musterlösungen der Klausuren

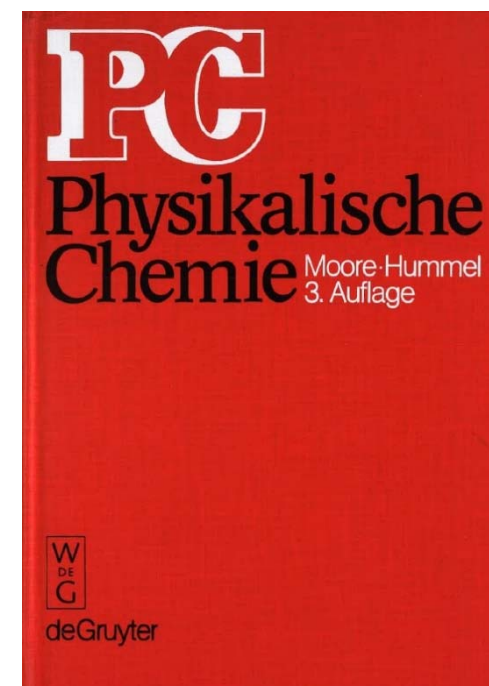
Literatur



P. W. Atkins, J. de Paula
Physikalische Chemie
 Wiley



G. Wedler, H.-J. Freund
**Lehrbuch der
 Physikalischen Chemie**
 Wiley



W. J. Moore, D. O. Hummel,
Physikalische Chemie
 Walter de Gruyter

Außerdem:

G. M. Barrow, Physikalische Chemie

R. Brdicka, Grundlagen der Physikalischen Chemie

Inhalt

- **I. Einführung**
- **II. Gase**
- **III. Erster Hauptsatz der Thermodynamik**
- **IV. Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik**
- **V. Kinetische Gastheorie**
- **VI. Phasendiagramme und physikalische Umwandlungen**
- **VII. Chemisches Gleichgewicht**
- **VIII. Reaktionskinetik**
- **IX. Oberflächen**

(keine Elektrochemie!)

Website: <http://chemie.uni-graz.at/de/nano/lehre>

SI Einheiten

Definitionen des „Bureau International des Poids et Mesures“ (2006)

- 1 m **The metre is the length of the path travelled by light in vacuum during a time interval of $1/299\,792\,458$ of a second.**

- 1 kg **The kilogram is the unit of mass; it is equal to the mass of the international prototype of the kilogram.**

- 1 s **The second is the duration of $9\,192\,631\,770$ periods of the radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of the caesium 133 atom.**

- 1 A **The ampere is that constant current which, if maintained in two straight parallel conductors of infinite length, of negligible circular cross-section, and placed 1 metre apart in vacuum, would produce between these conductors a force equal to 2×10^{-7} newton per metre of length.**

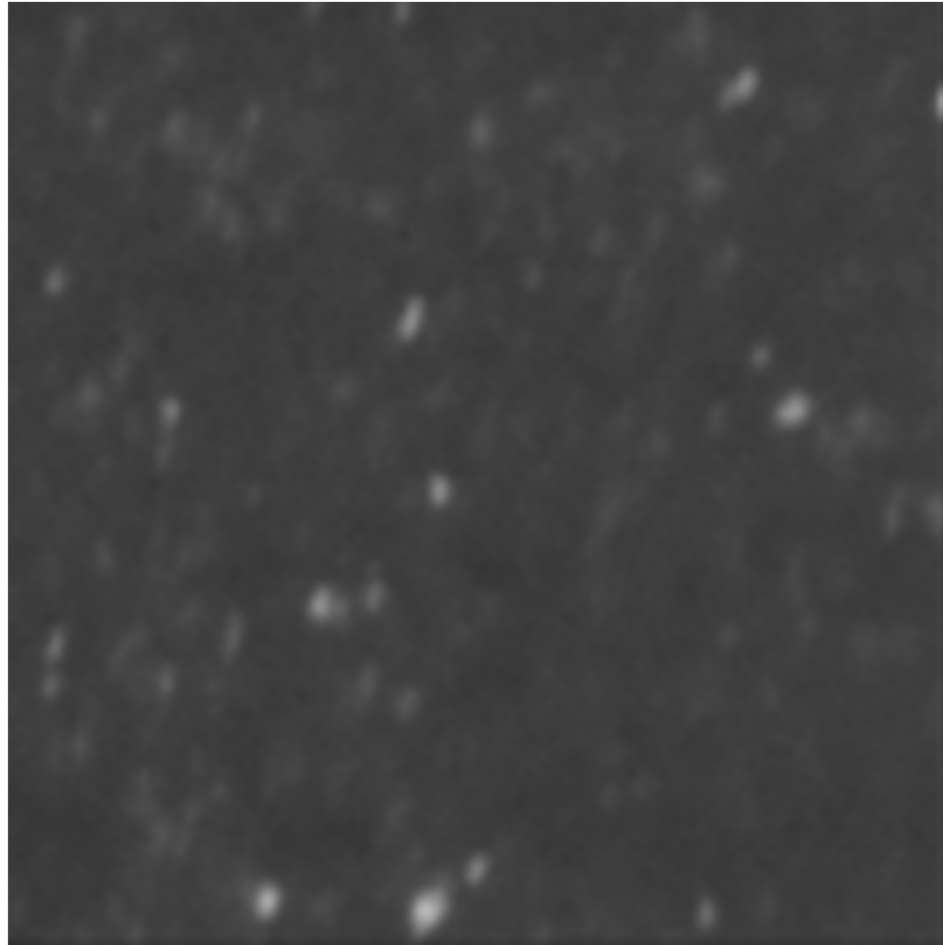
- 1 K **The kelvin, unit of thermodynamic temperature, is the fraction $1/273.16$ of the thermodynamic temperature of the triple point of water.**

SI Einheiten

Definitionen des „Bureau International des Poids et Mesures“ (2006)

- 1 mol
1. The mole is the amount of substance of a system which contains as many elementary entities as there are atoms in 0.012 kilogram of carbon 12; its symbol is “mol”.
 2. When the mole is used, the elementary entities must be specified and may be atoms, molecules, ions, electrons, other particles, or specified groups of such particles.
- 1 candela
- The candela is the luminous intensity, in a given direction, of a source that emits monochromatic radiation of frequency 540×10^{12} hertz and that has a radiant intensity in that direction of 1/683 watt per steradian.

Brown'sche Bewegung

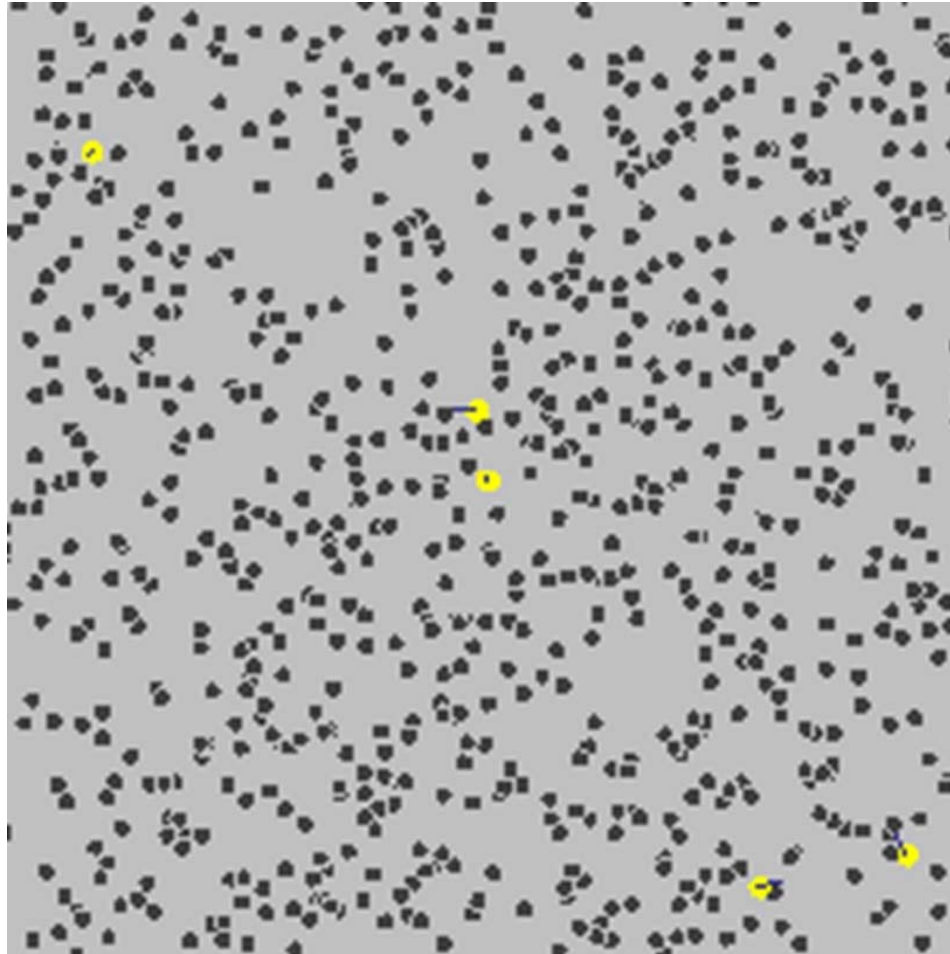


Fluoreszierende Latex-Kügelchen (20 nm Durchmesser)

in Wasser. Framerate 40 ms.

© J. Krieger, DKFZ Heidelberg

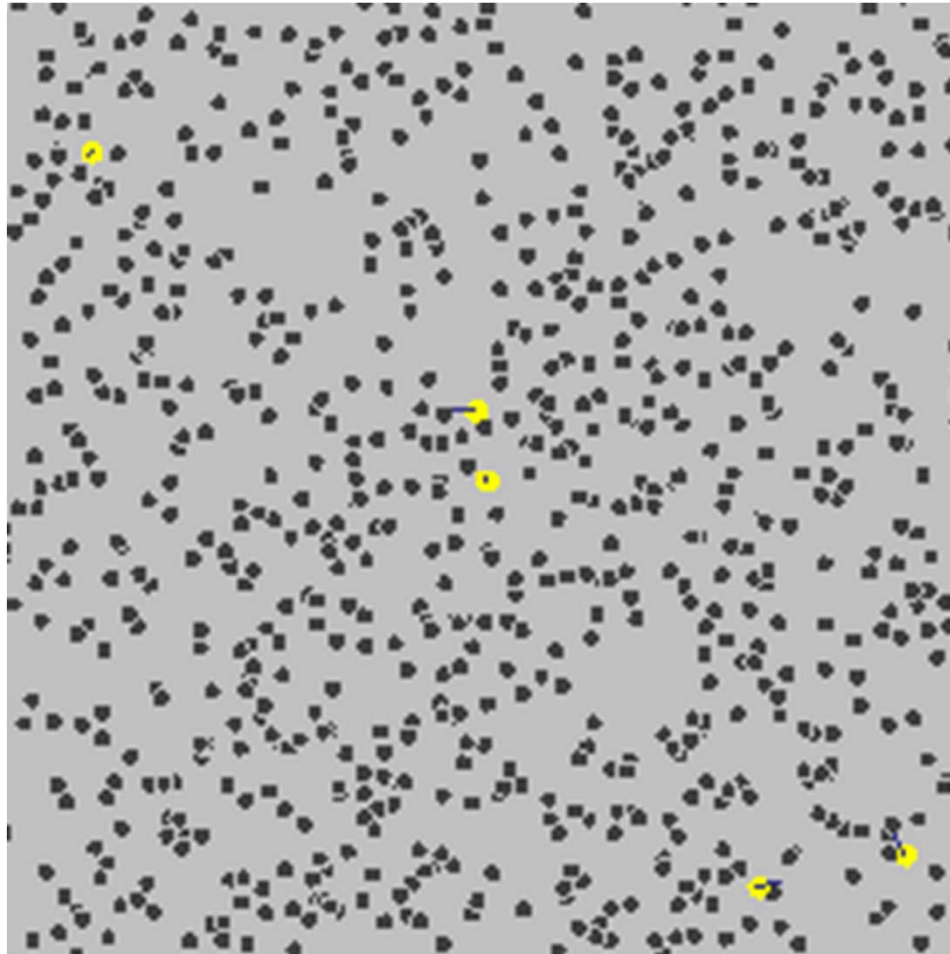
Simulation der Brown'schen Bewegung



Simulation der Brown'schen Bewegung
(5 große Teilchen und 800 kleine Teilchen)

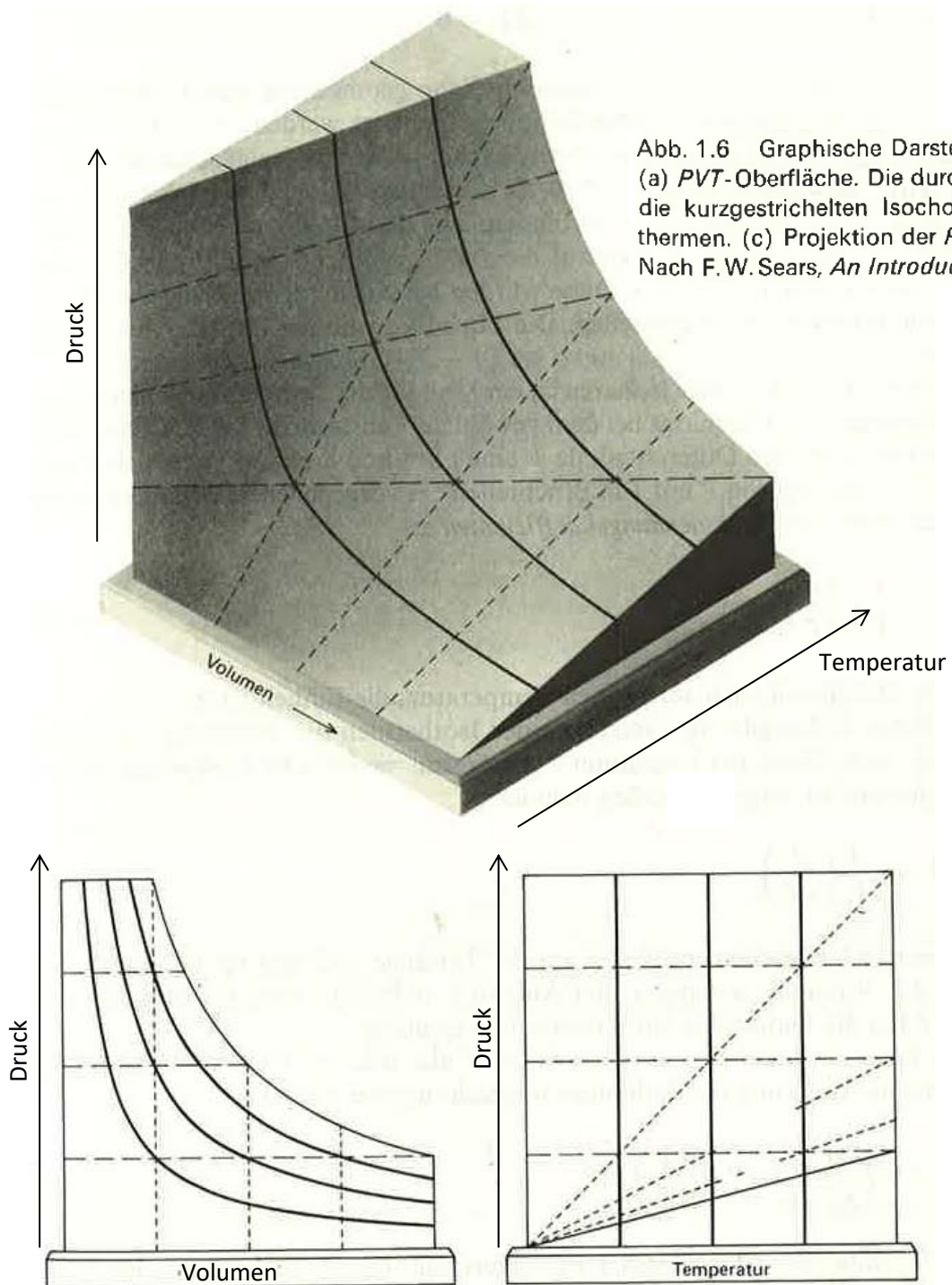
© Wikipedia

Simulation der Brown'schen Bewegung



Simulation der Brown'schen Bewegung
(5 große Teilchen und 800 kleine Teilchen)

© Wikipedia



aus: Physikalische Chemie,
 Moore/Hummel

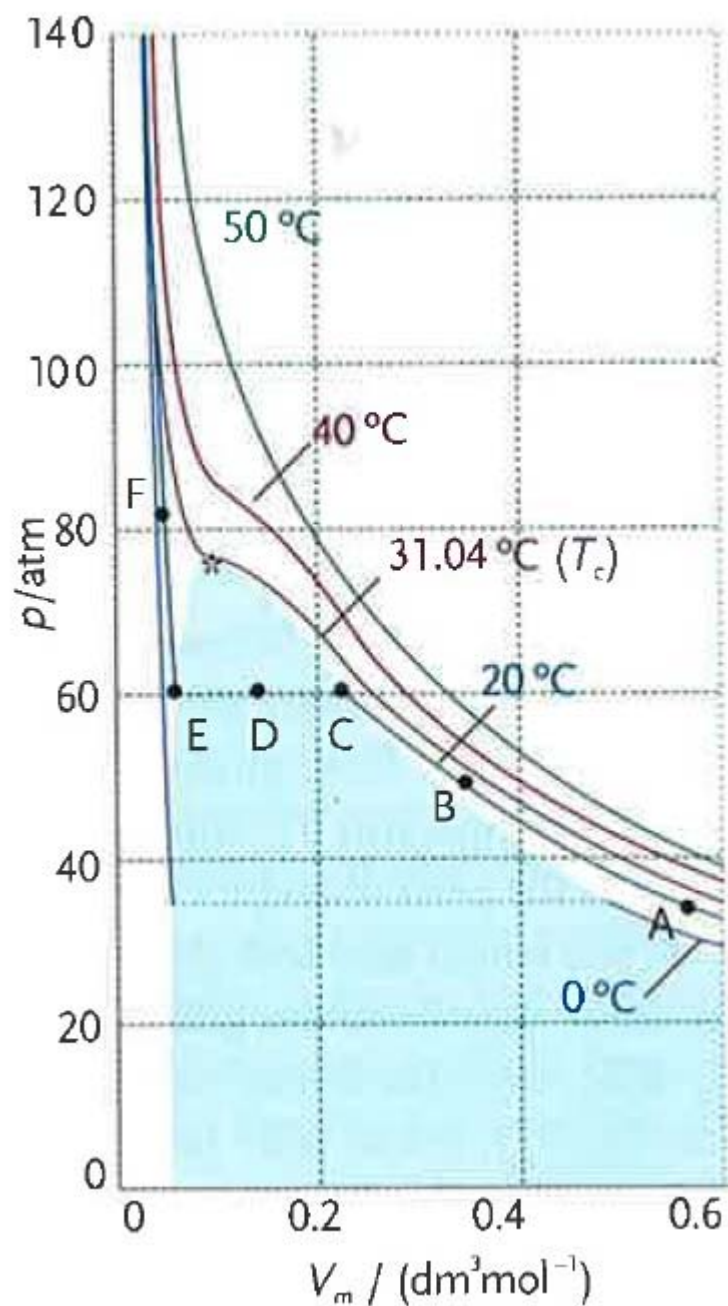
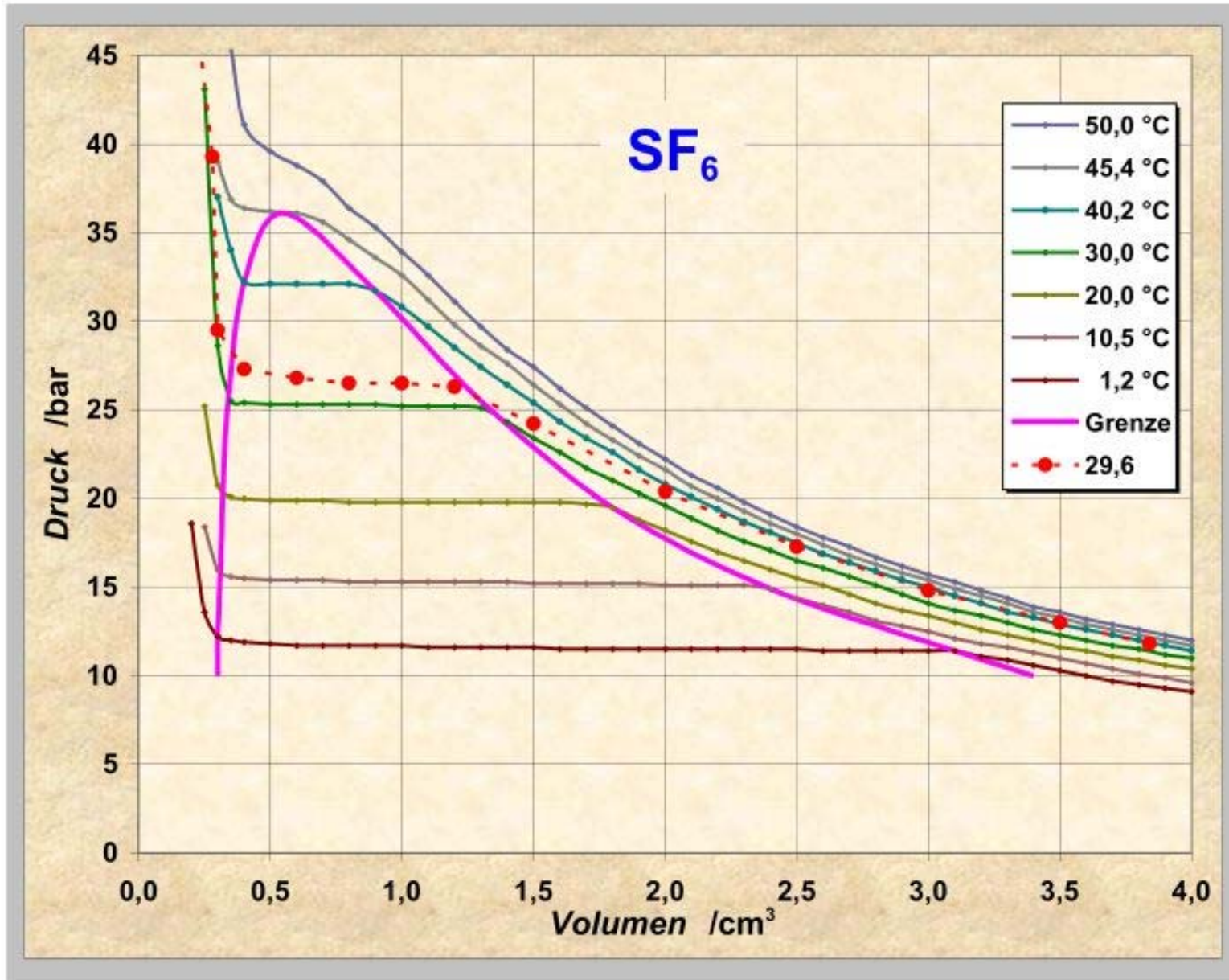


Abb. 1-15 Experimentelle Isothermen von Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen. Zur Temperatur 31.04 °C (kritische Temperatur) gehört die „kritische Isotherme“. Der kritische Punkt ist durch einen Stern gekennzeichnet.

zu SF₆ Experiment



Berechnete Isothermen von Wasser

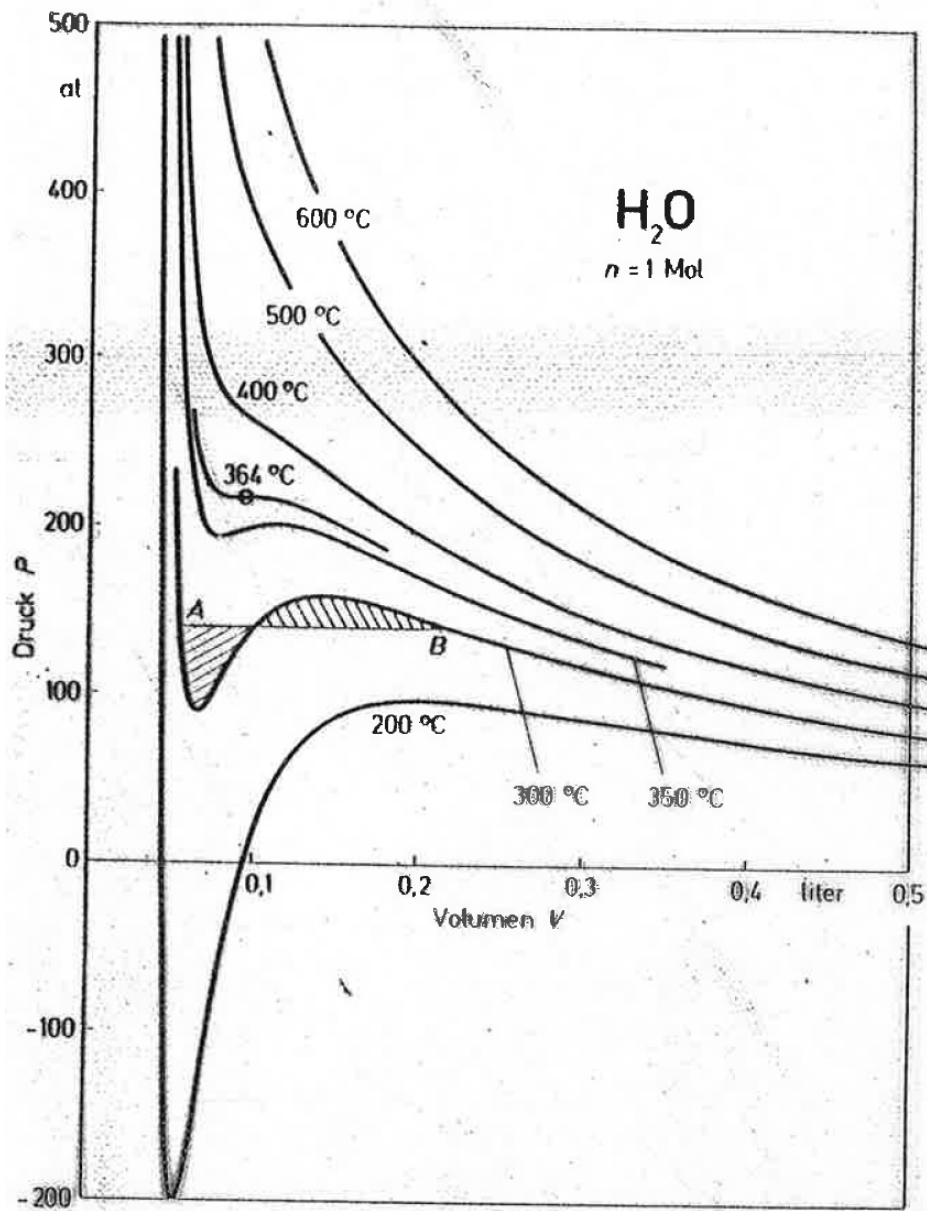


Fig. (7-25) Van der Waals Isothermen im PV-Diagramm des Wassers, berechnet mit den Konstanten $a = 5,65 \frac{\text{liter}^2}{\text{Mol}^2}$ und $b = 0,031 \frac{\text{liter}}{\text{Mol}}$. Bei niedrigen Temperaturen reichen die van der Waals Isothermen auch in das Gebiet negativer Drücke; hier steht die Substanz unter Zug statt unter Druck. Die steilen Isothermen am linken Bildrand nähern sich mit abnehmender Temperatur asymptotisch dem Eigenvolumen b an. Die (nur kurz gezeichnete) kritische Isotherme gehört bei den hier benutzten Werten der van der Waals-Konstanten zu der Temperatur $T_{kr} = 364 \text{ }^\circ\text{C}$. Man vergleiche diese Figur mit den gemessenen Isothermen in Fig. (7-24).

Gemessene Isothermen von Wasser

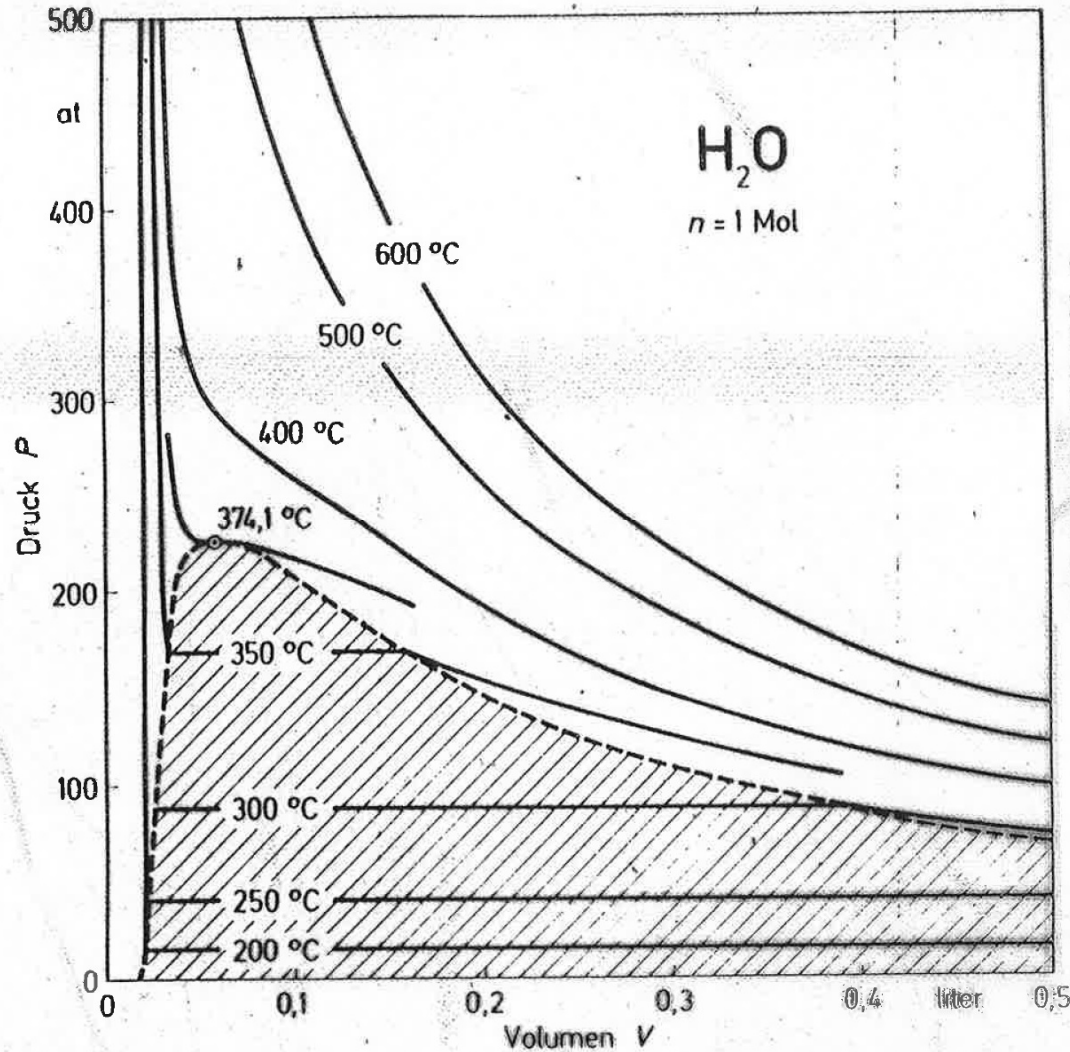
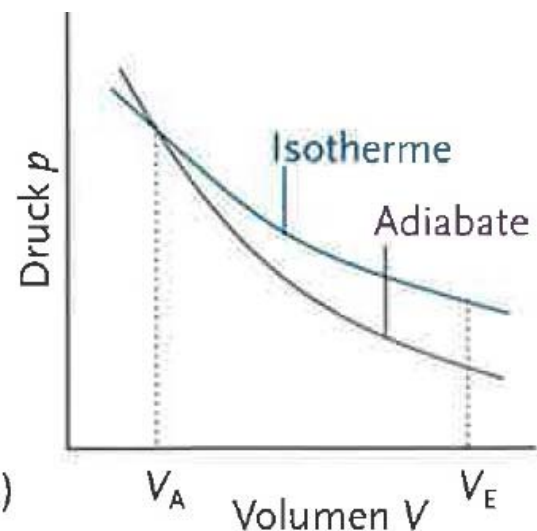
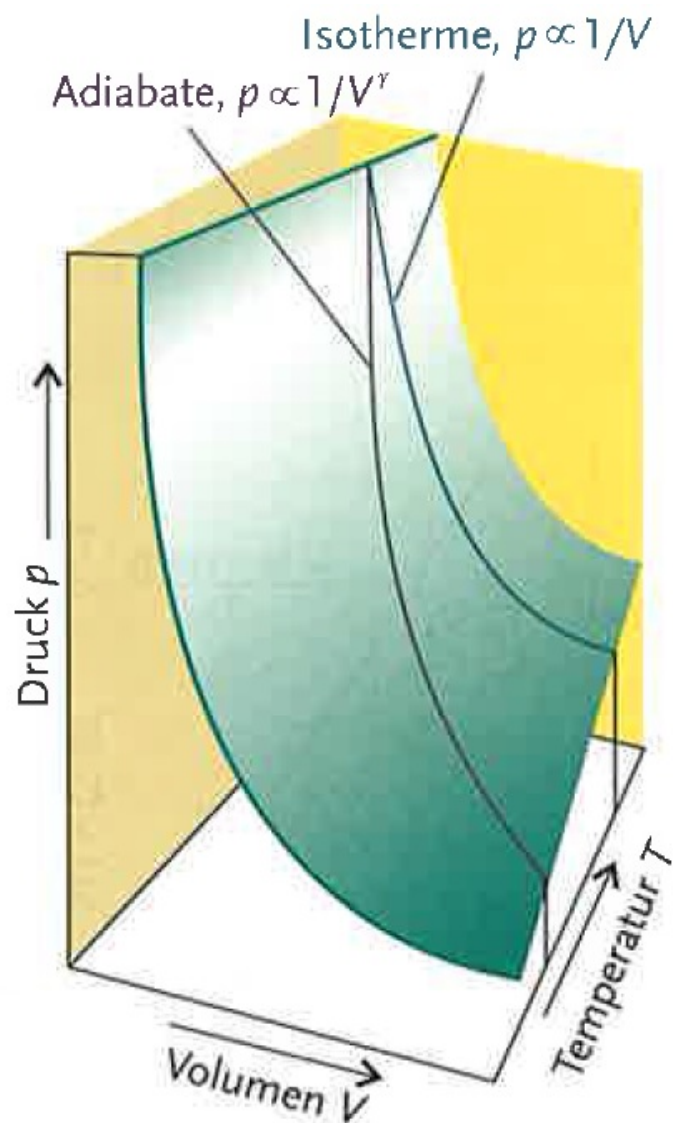


Fig. (7-24) Gemessene Isothermen im PV-Diagramm des Wassers. In dem schraffierten Gebiet bestehen die flüssige und gasförmige Phase des Wassers im Gleichgewicht nebeneinander, außerhalb des schraffierten Gebietes existiert im Gleichgewicht jeweils nur eine Phase. Die Daten des kritischen Punktes (kleiner Kreis) betragen:

$$P_{kr} = 225,65 \text{ at}; V_{kr} = 5,725 \cdot 10^{-2} \frac{\text{liter}}{\text{Mol}}; T_{kr} = 374,15^\circ\text{C}.$$

Die steilen Isothermen am linken Bildrand liegen sehr eng nebeneinander. Der Übersichtlichkeit halber sind hier nur die zwei Isothermen für $T = 200^\circ\text{C}$ und $T = 350^\circ\text{C}$ eingetragen.

Isotherme und Adiabate



(b)

Abb. 2-18 Eine Adiabate beschreibt die Abhängigkeit des Drucks vom Volumen bei der adiabatischen Volumenänderung eines Gases. (a) Adiabate für die reversible Expansion eines idealen Gases. (b) Bei der Adiabate fällt der Druck steiler ab als bei der Isotherme. Der Grund dafür ist, dass bei Ersterer die Temperatur abnimmt.

Satz von Hess

Die Standardenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Standardenthalpien einer Folge von Reaktionen in die man die betreffende Reaktion zerlegen kann (auch wenn nicht alle Schritte realisierbar sind).

$$\Delta H_{\text{Sublimation}} = \Delta H_{\text{Schmelzen}} + \Delta H_{\text{Verdampfen}}$$

2. Hauptsatz der Thermodynamik

- Die Entropie S ist eine Zustandsgröße.
- Im abgeschlossenen System ist bei Zustandsänderungen S entweder konstant (reversible Prozesse) oder nimmt zu (irreversible Prozesse).
- Es gibt kein Perpetuum Mobile 2. Art

T(S) Diagramm: Isobaren

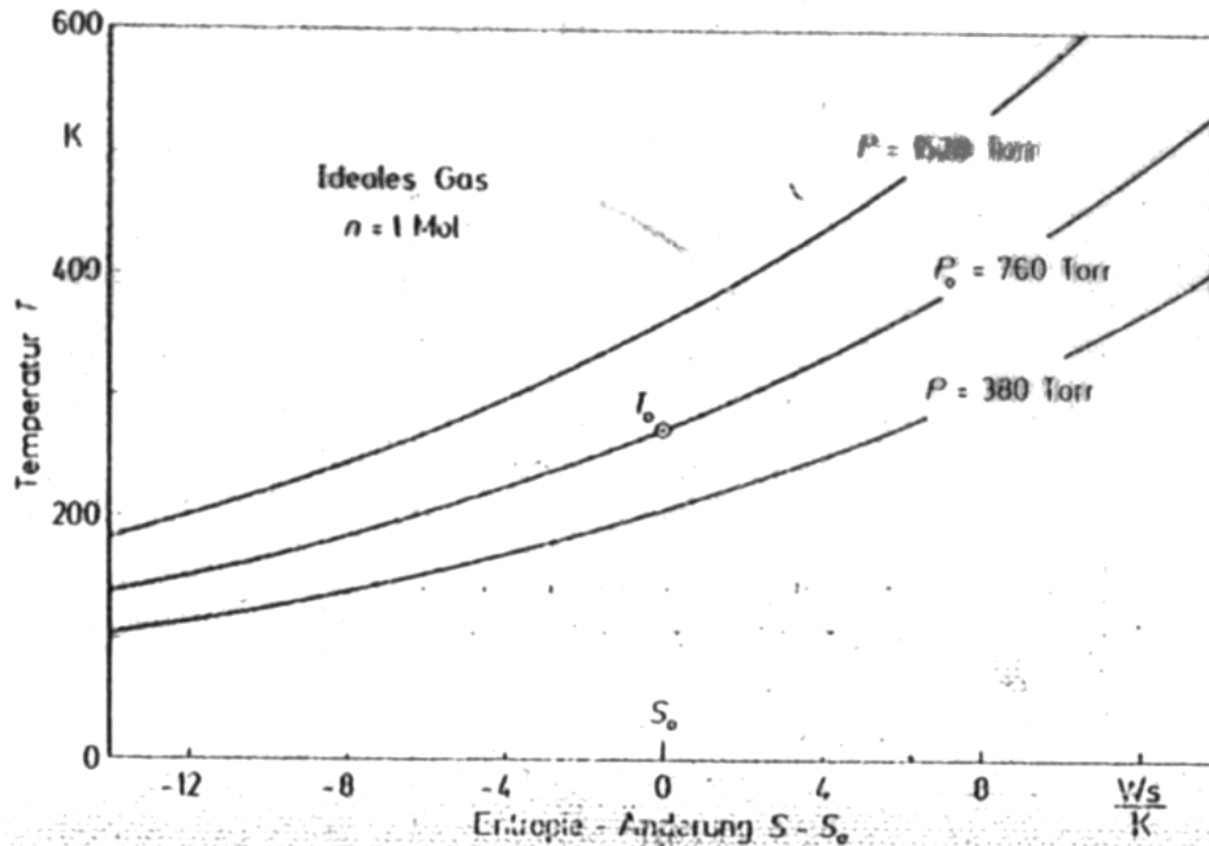


Fig. (8-10) Isobaren (Kurven konstanten Druckes) des idealen Gases im $T(S)$ -Diagramm für die Stoffmenge $n = 1 \text{ Mol}$. Als Bezugswerte T_0 und P_0 sind die „Normalbedingungen“ $T_0 = 273 \text{ K}$ und $P_0 = 760 \text{ Torr}$ gewählt.

T(S) Diagramm: Isochoren

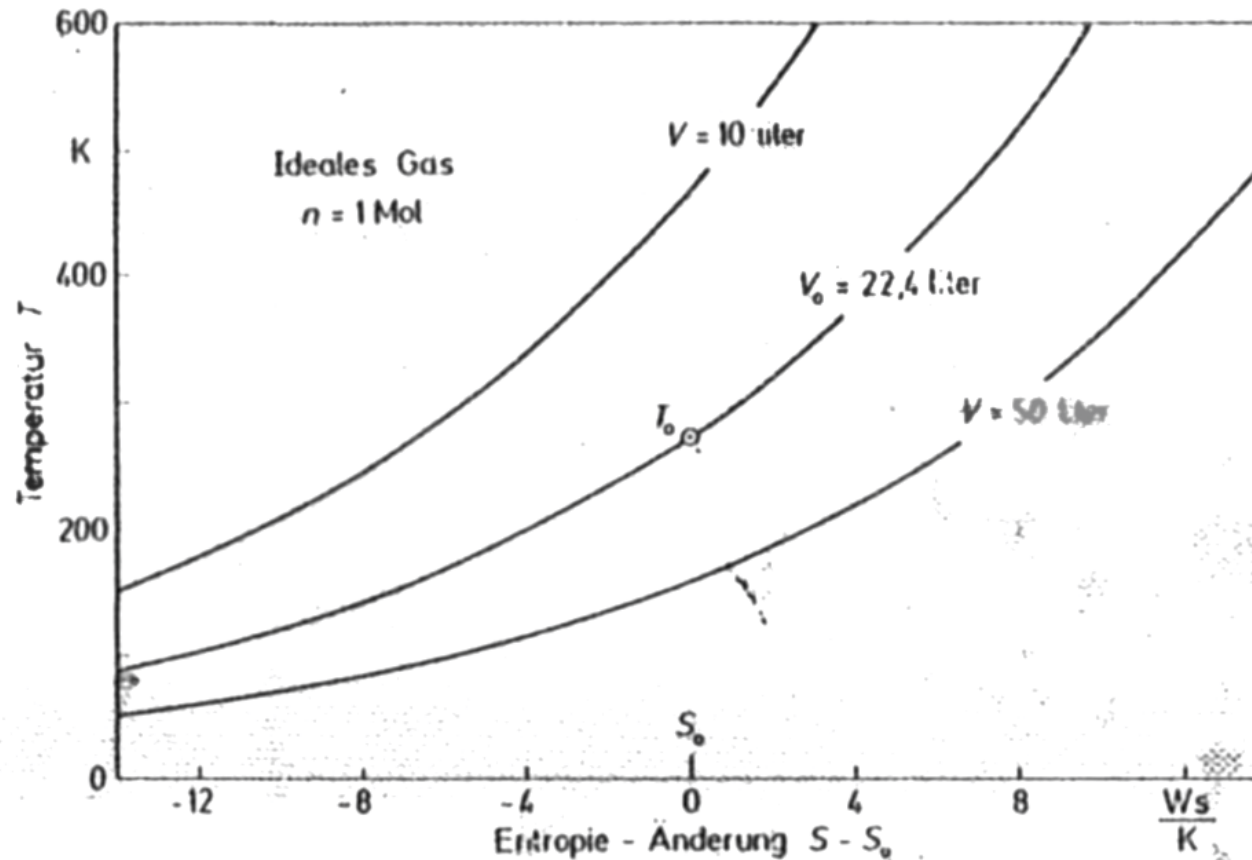
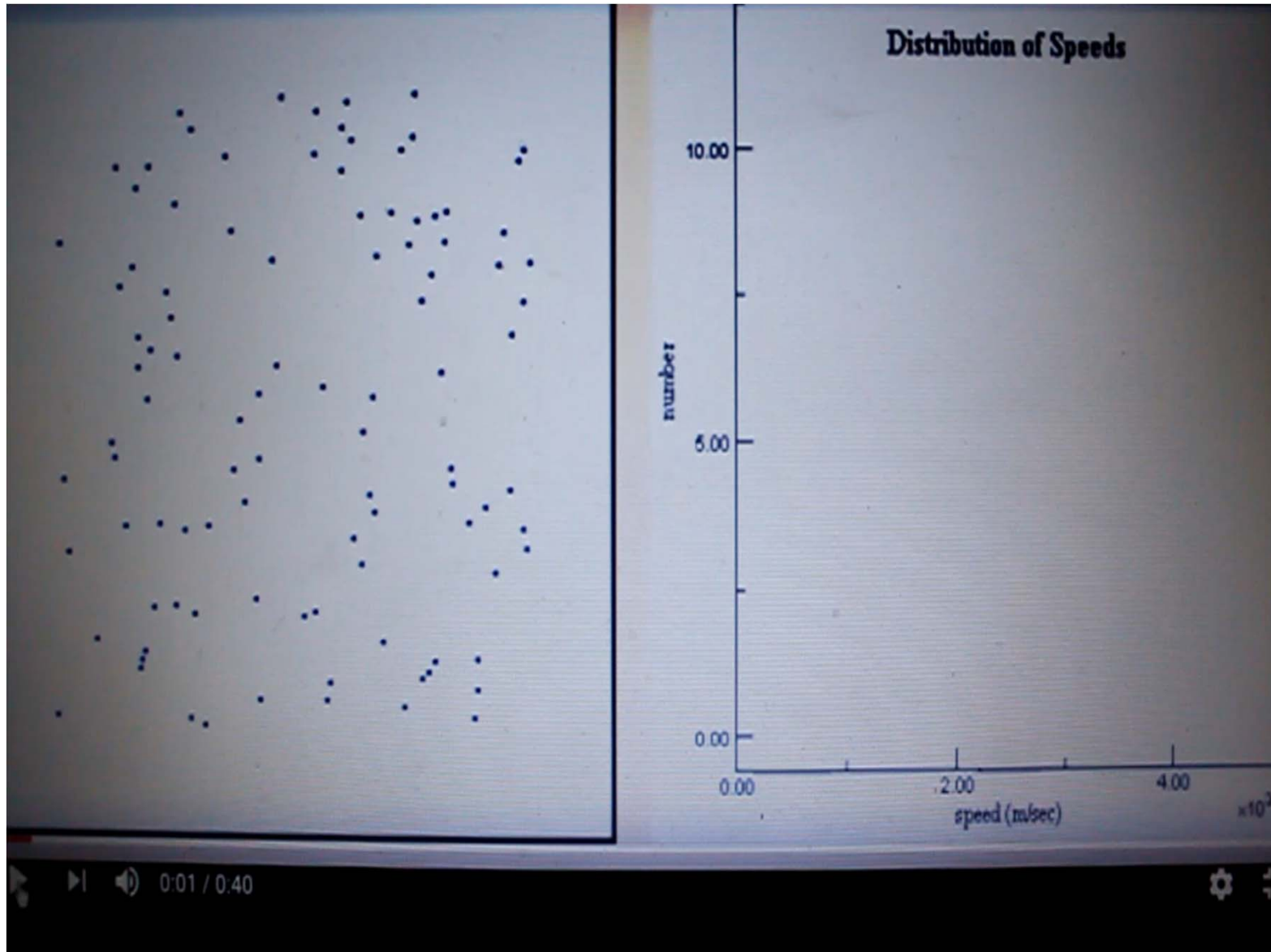
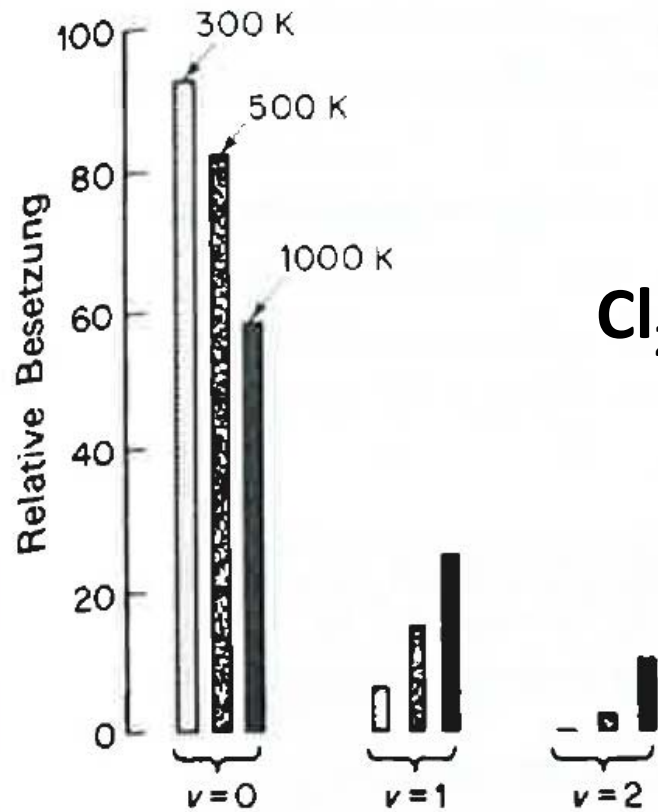


Fig. (8-17) Isochoren (Kurven konstanten Volumens) des idealen Gases im TS-Diagramm für die Stoffmenge $n = 1 \text{ Mol}$. Als Bezugswerte T_0 und V_0 sind die „Normalbedingungen“ $T_0 = 273 \text{ K}$ und $V_0 = 22,4 \text{ Liter}$ gewählt.

Maxwell-Boltzmann Verteilung



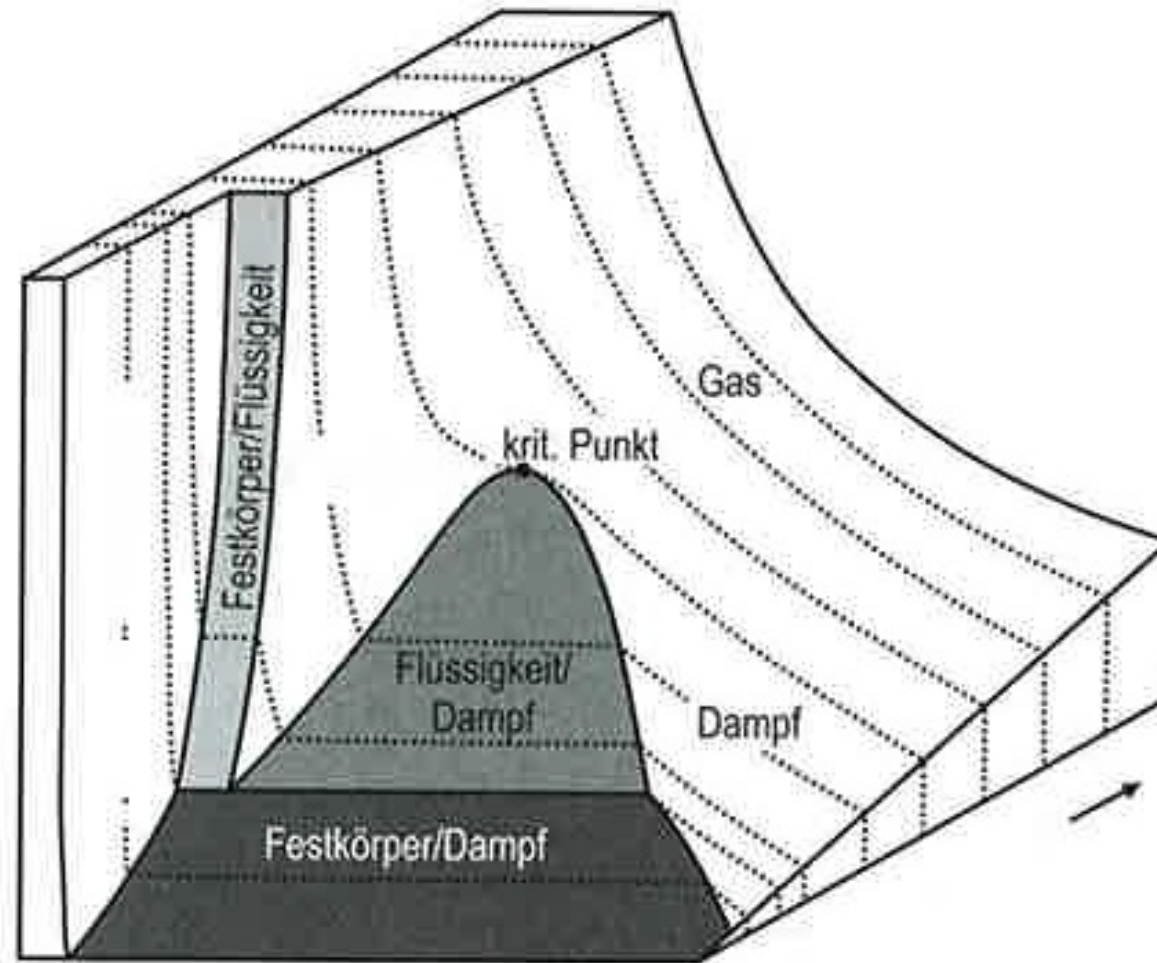


Cl₂ Schwingungen

Abbildung 5.3 Relative Besetzung der Schwingungsniveaus in Cl₂ bei drei verschiedenen Temperaturen.

aus: Physikalische Chemie, Moore/Hummel

Phasendiagramm (Einkomponentensystem)



Probleme mit Entropie: Warum kristallisiert Materie?

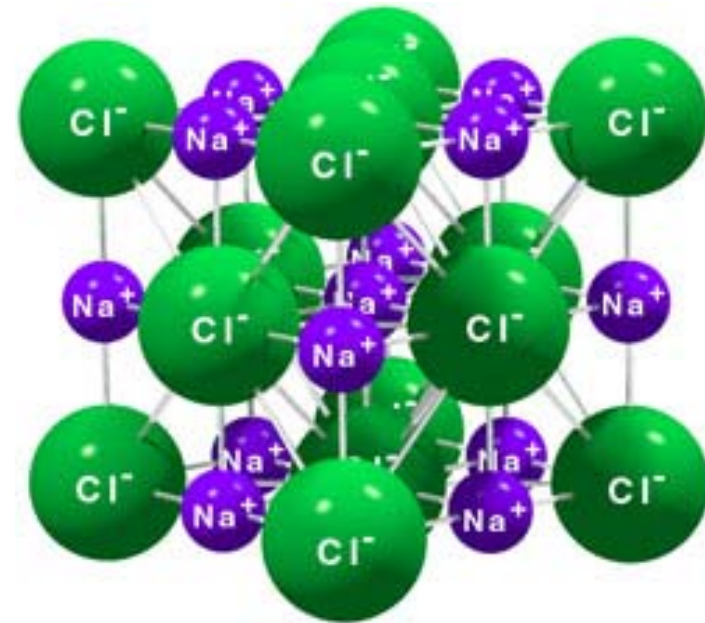
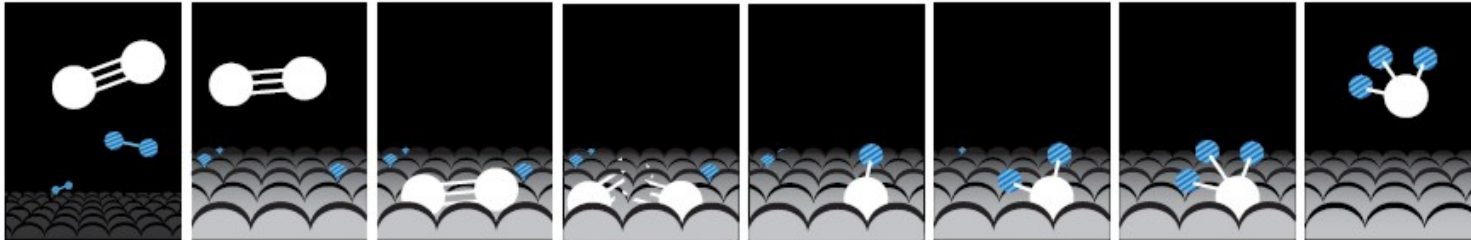


Tabelle 2-5 (Fortsetzung)

	$M/(\text{g mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{sm}} H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{sm}} G^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^{\ominus}/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})\ddagger$	$C_{p,m}^{\ominus}/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{v}} H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	78.12	+82.93	+129.72	269.31	81.67	-3302
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$, Cyclohexan	84.16	-156	+26.8	204.4	156.5	-3920
$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l})$, Hexan	86.18	-198.7		204.3		-4163
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{g})$, Methylbenzol (Toluol)	92.14	+50.0	+122.0	320.7	103.6	-3953
$\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{l})$, Heptan	100.21	-224.4	+1.0	328.6	224.3	
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$, Oktan	114.23	-249.9	+6.4	361.1		-5471
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$, Iso-Okтан	114.23	-255.1				-5461
$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$, Naphthalin	128.18	+78.53				-5157
Alkohole und Phenole						
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$, Methanol	32.04	-238.66	-166.27	126.8	81.6	-726
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	32.04	-200.66	-161.96	239.81	43.89	-764
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, Ethanol	46.07	-277.69	-174.78	160.7	111.46	-1368
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	46.07	-235.10	-168.49	282.70	65.44	-1409
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$, Phenol	94.12	-165.0	-50.9	146.0		-3054

Ammoniak Synthese

Haber-Bosch Prozess: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ (in Anwesenheit eines Fe Katalysators)



In the Haber-Bosch process nitrogen (white) reacts with hydrogen (striped) on an iron surface to then form molecules of ammonia which are released from the surface. This reaction, which extracts nitrogen from air, is an important step in the production of artificial fertilizer.

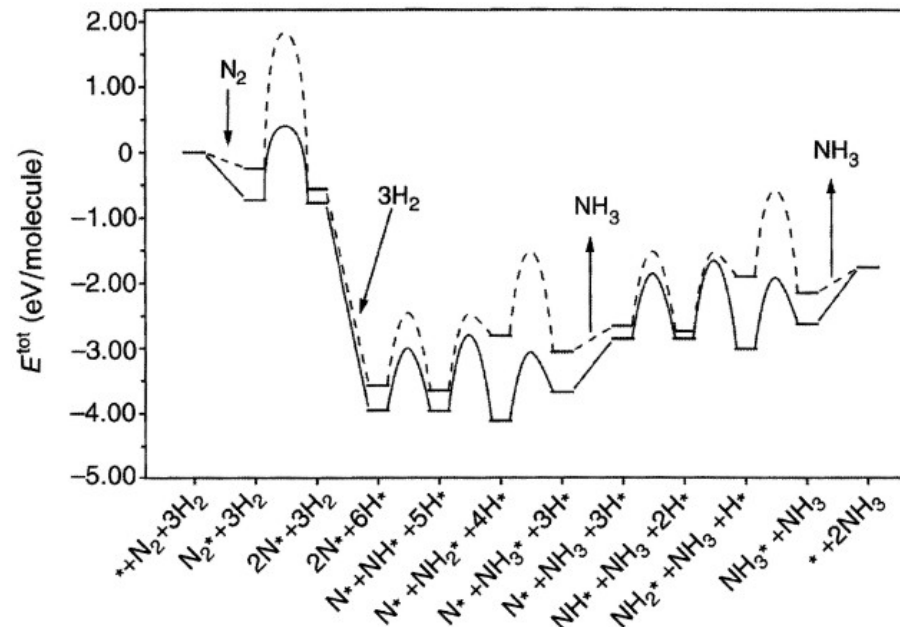


FIGURE 6.13. Theoretical potential energy diagram for NH_3 synthesis on stepped (full line) and flat (broken line) $Ru(0001)$ surfaces [51].