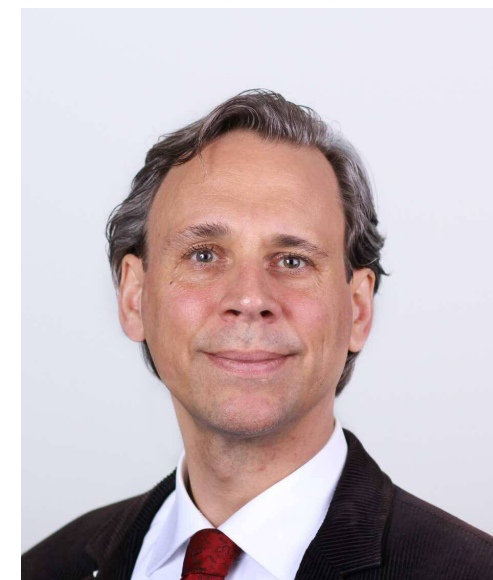
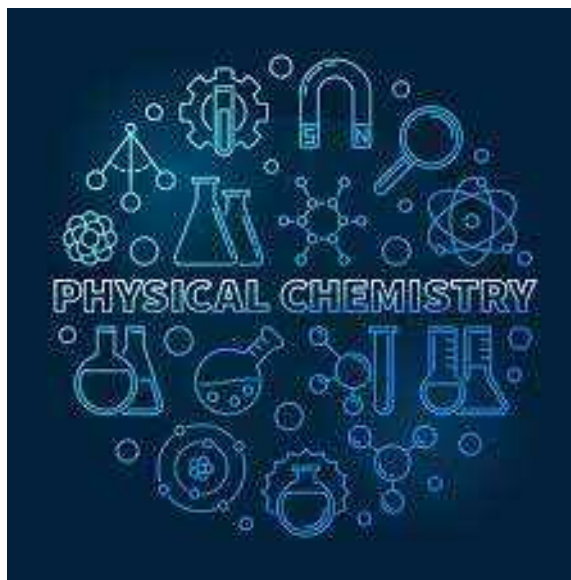
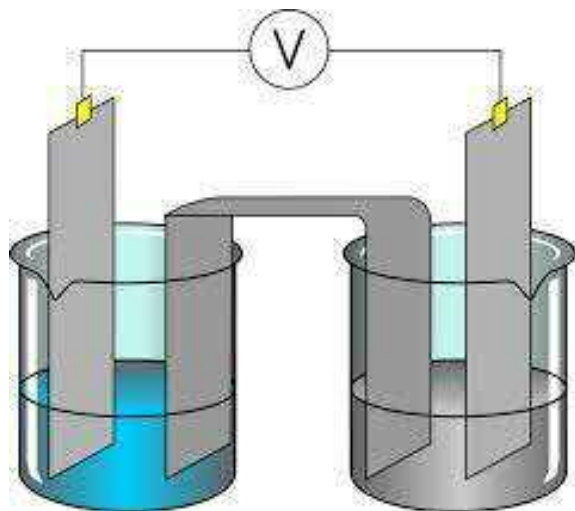


# Einführung in die Physikalische Chemie



Prof. S. Schlücker

1. Physikalische Größen und Einheiten
- 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung**
3. Elektrochemie: Elektrolyse & Faraday-Gesetz

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

**Physikalische Größe = Maßzahl \* Einheit**

Ändert man die Einheit, dann ändert sich auch die Maßzahl.

Bsp.:  $80 \text{ kg} = 80.000 \text{ g} = 0,08 \text{ t}$

**Zustandsgrößen:** Beschreiben den Zustand eines Systems

**unabhängig von dem Weg**, auf dem man diesen Zustand erreicht hat.

Beispiele: Temperatur, Druck, Volumen, Stoffmenge = wegunabhängig

Gegenbeispiele: Arbeit und Wärme = wegabhängig

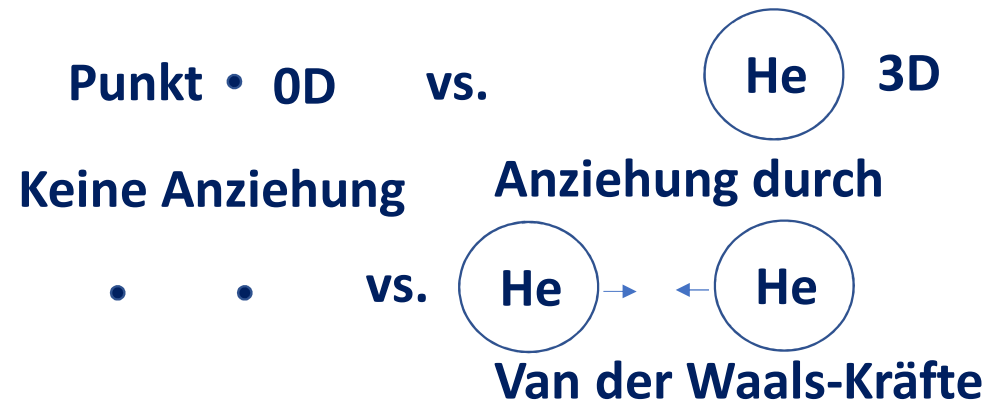
## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Gasteilchen nehmen den kompletten Raum ein, der ihnen zur Verfügung steht. Sie bewegen sich vollkommen ungeordnet.

Das Modell des idealen Gases – 2 Annahmen vs. Wirklichkeit

1.) Kein Eigenvolumen

2.) Keinerlei Wechselwirkungen  
(also keine Verflüssigung)



## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

**Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen -> erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern**

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

**Spezialfall (1):  
 $n$  &  $p$  konstant**

Wir nehmen also eine bestimmte Gasmenge, z.B. 1 mol Helium ( $n$  konstant) und untersuchen es bei konstantem Druck, z.B. Atmosphärendruck ( $p$  konstant).

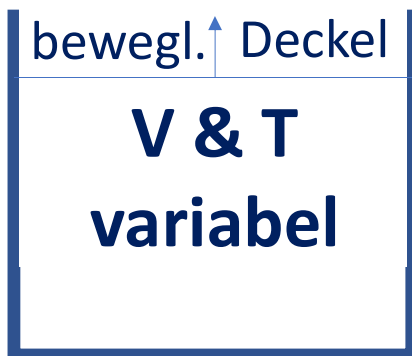
**$V$  &  $T$   
variabel**

Volumen und Temperatur sind variabel, d.h. nicht konstant so wie  $n$  und  $p$  es sind.

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

**Spezialfall (1):**  
 **$n$  &  $p$  konstant**



**Frage**

Wie verändert sich das Volumen der gleichen Gasmenge bei gleichem Druck, wenn ich die Temperatur erhöhe?

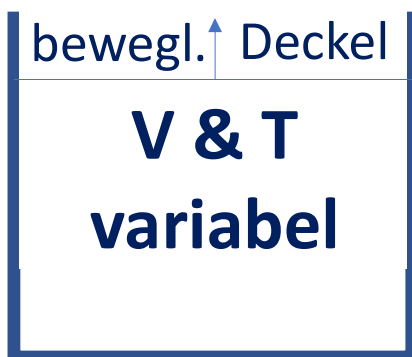
**Exp.**

Messe das Volumen  $V$  des im Gefäß nicht fest eingesperrten Gases bei **konstantem Luftdruck  $p$**  (der Gefäßdeckel kann sich bewegen) als Funktion der Temperatur  $T$ .  
Mache dieselbe Messung für andere Drücke.

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

**Spezialfall (1):**  
 **$n$  &  $p$  konstant**



### Hypothese

Mit steigender Temperatur dehnt sich das Gas aus, d.h. das Volumen nimmt zu. Der Deckel steigt nach oben.

### Exp.

Messe das Volumen  $V$  des im Gefäß nicht fest eingesperreten Gases bei konstantem Luftdruck  $p$  (der Gefäßdeckel kann sich bewegen) als Funktion der Temperatur  $T$ .  
Mache dieselbe Messung für andere Drücke.



## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

**V ist proportional zu T:**

**Spezialfall (1):  
n & p konstant**

Außendruck

bewegl. ↑ Deckel

**V & T  
variabel**

Innendruck

**Beob.**

$$V \propto T$$

Abb. 1-6 Die Änderung des Volumens einer festen Stoffmenge eines Gases mit der Temperatur bei konstantem Druck. Für  $T \rightarrow 0$  oder  $\theta \rightarrow -273^\circ\text{C}$  laufen die Geraden alle auf  $V = 0$  zu.

Volumen V

0

Temperatur T

Extrapolation

fallender  
Druck p

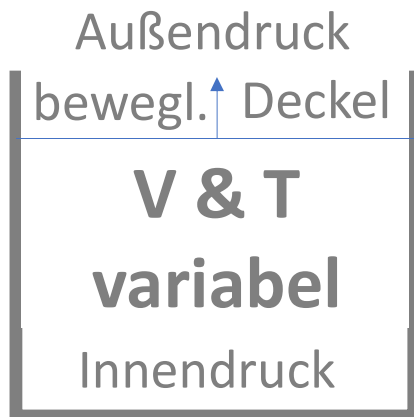
**Erklärung**

Bei höherer Temperatur bewegen sich die Gasteilchen schneller (höhere Bewegungsenergie) und stoßen heftiger von unten auf den Deckel: größerer Druck! Der Deckel geht solange nach oben, bis der dadurch kleiner werdende Innendruck gleich dem konstanten Außendruck ist.

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

Spezialfall (1):  
 $n$  &  $p$  konstant



Spezialfall (2):  
 $n$  &  $V$  konstant

$p$  &  $T$   
variabel

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

**Spezialfall (2):  
 $n$  &  $V$  konstant**

Druck und Temperatur sind variabel,  
d.h. nicht konstant  
so wie  $n$  und  $V$  es sind.

**$p$  &  $T$   
variabel**

Wir nehmen also wieder eine bestimmte Gasmenge, z.B. 1 mol Helium ( $n$  konstant) und untersuchen es jetzt aber bei konstantem Volumen, z.B. 10 L ( $V$  konstant).

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

**Frage** Wie verändert sich der Druck  $p$  der gleichen Gasmenge  $n$  bei gleichem Volumen  $V$ , wenn ich die Temperatur  $T$  erhöhe?

**Spezialfall (2):**  
 **$n$  &  $V$  konstant**

abgeschlossen

**$p$  &  $T$   
variabel**

**Exp.** Messe in einem abgeschlossenen Gefäß ( $V = \text{constant}$ ) den Innendruck  $p$  als Funktion der Temperatur  $T$ .  
Mache dieselbe Messung für andere Gasvolumina  $V$  = kleinere/größere Gefäße

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

### Hypothese

Mit steigender Temperatur wird der Druck im Behälter immer größer, da sich das Gas ja nicht – so wie bei Spezialfall (1) – ausdehnen kann.

### Spezialfall (2): $n$ & $V$ konstant

abgeschlossen

$p$  &  $T$   
variabel

### Exp.

Messe in einem abgeschlossenen Gefäß ( $V = \text{constant}$ ) den Innendruck  $p$  als Funktion der Temperatur  $T$ .  
Mache dieselbe Messung für andere Gasvolumina  $V$  = kleinere/größere Gefäße

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Beob.

$p$  ist proportional zu  $T$

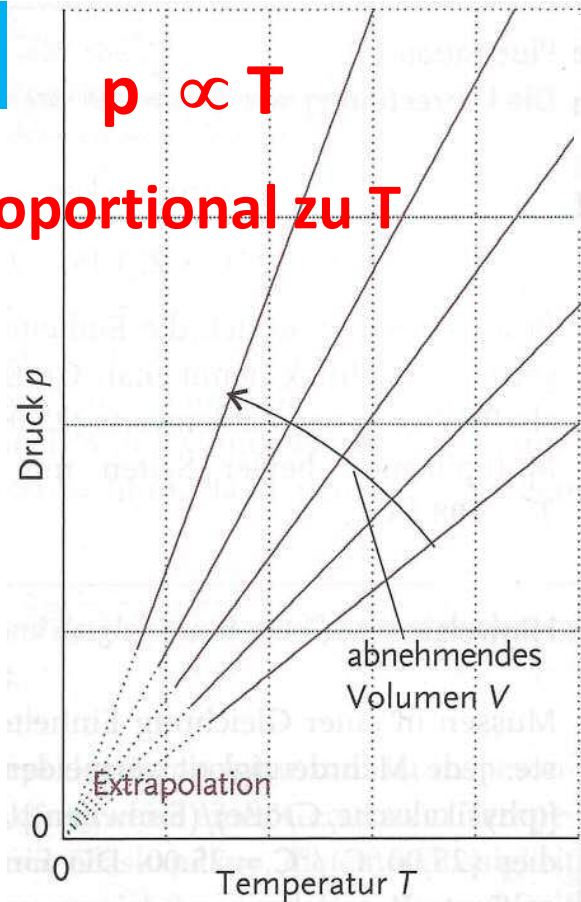


Abb. 1-7 Bei konstantem Volumen ist auch der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur linear. Für  $T \rightarrow 0$  oder  $\theta \rightarrow -273^\circ\text{C}$  laufen wieder alle Geraden auf  $p = 0$  zu.

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie

**Spezialfall (2):  
 $n$  &  $V$  konstant**

abgeschlossen

**$p$  &  $T$   
variabel**

© Prof. Sebastian Schlücker

Erklärung

Bei höherer Temperatur bewegen sich die Gasteilchen schneller (höhere Bewegungsenergie = kinetische Energie) und stoßen heftiger von unten auf den Deckel:  
größerer Druck!

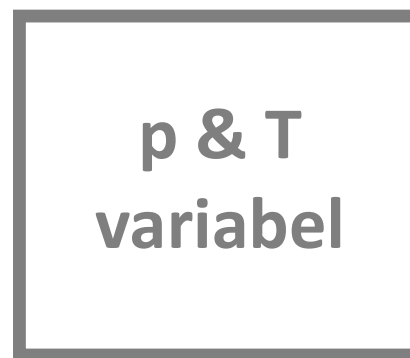
## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

Spezialfall (1):  
 $n$  &  $p$  konstant



Spezialfall (2):  
 $n$  &  $V$  konstant



Spezialfall (3):  
 $n$  &  $T$  konstant

p & V  
variabel

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

Wir nehmen also wieder eine bestimmte Gasmenge, z.B. 1 mol Helium ( $n$  konstant) und untersuchen es jetzt aber bei konstanter Temperatur, z.B. Raumtemp. ( $T$  konstant).

Druck und Volumen  
sind variabel,  
d.h. nicht konstant  
so wie  $n$  und  $T$  es sind.

**Spezialfall (3):  
 $n$  &  $T$  konstant**

**$p$  &  $V$   
variabel**

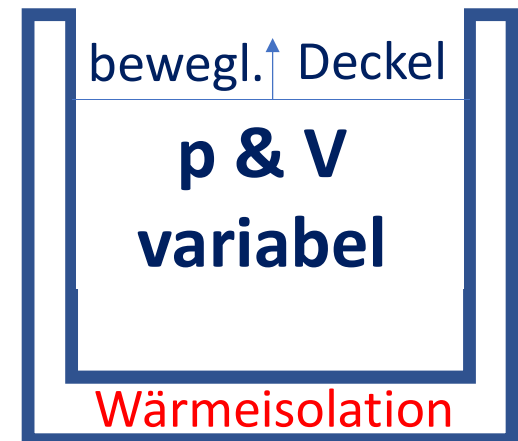


## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

**Exp.** Messe in einem wärmeisolierten Gefäß ( $T = \text{constant}$ ) den Innendruck  $p$  als Funktion des Volumens  $V$ .  
Mache dieselbe Messung für andere Temperaturen  $T$ .

**Spezialfall (3):  
 $n$  &  $T$  konstant**



## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Wie hängen die Zustandsgrößen  $p$ ,  $T$ ,  $V$  und  $n$  bei Gasen zusammen?  
4 Größen  $\rightarrow$  erst mal immer 2 davon konstant halten = nicht ändern

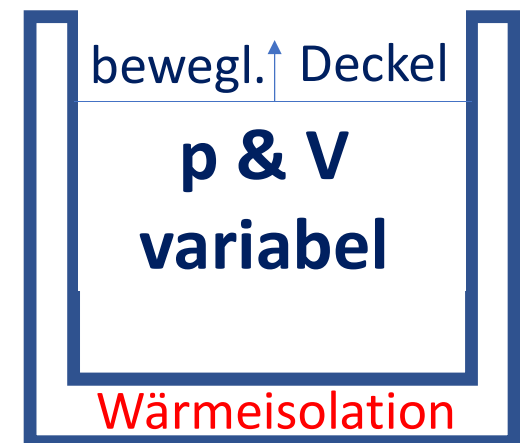
### Hypothese

Mit steigendem Volumen nimmt der Druck ab.

### Exp.

Messe in einem wärmeisolierten Gefäß ( $T = \text{constant}$ ) den Innendruck  $p$  als Funktion des Volumens  $V$ .  
Mache dieselbe Messung für andere Temperaturen  $T$ .

### Spezialfall (3): $n$ & $T$ konstant

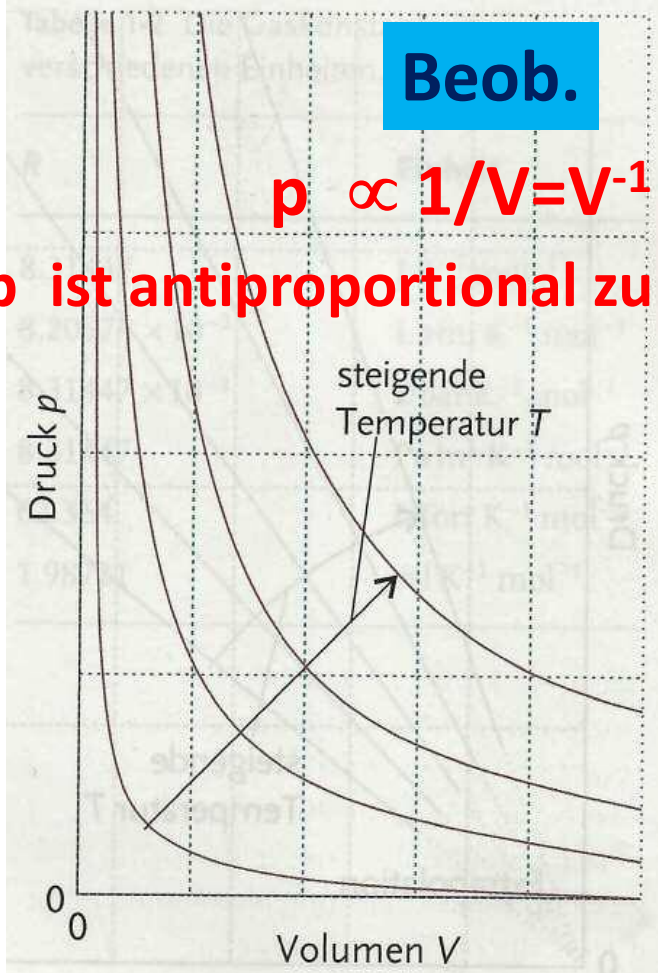


## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

**Beob.**

$$p \propto 1/V = V^{-1}$$

**p ist antiproportional zu V**



**Abb. 1-4** Der Zusammenhang zwischen Druck und Volumen einer konstanten Stoffmenge eines idealen Gases bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven sind Hyperbeln ( $pV = \text{Konstante}$ ); sie werden als *Isothermen* bezeichnet.

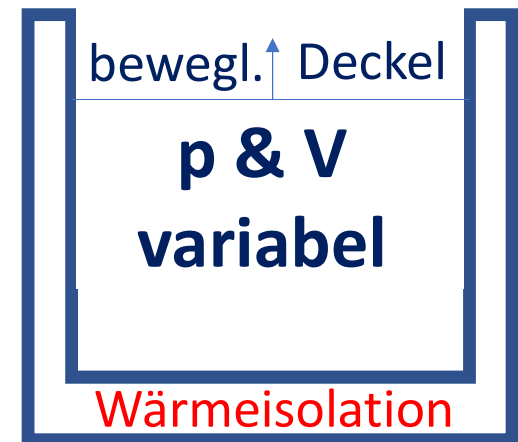
Quelle: Atkins,  
Physikalische Chemie

**Erklärung**

Durch die konstante Temperatur (Wärmeisolation) bleiben die Gasteilchen immer gleich schnell. Durch Volumenerhöhung wird die Gesamt-Innenfläche größer. Der Druck sinkt also.

© Prof. Sebastian Schlücker

**Spezialfall (3):  
n & T konstant**



## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

**Spezialfall (1):**

**n & p konstant**

$$V \propto T$$

**V ist proportional zu T**

**Spezialfall (2):**

**n & V konstant**

$$p \propto T$$

**p ist proportional zu T**

**Spezialfall (3):**

**n & T konstant**

$$p \propto 1/V = V^{-1}$$

**p ist antiproportional zu V**

$$p V = \text{konstant}$$

**Das Produkt aus Druck und  
Volumen ist konstant.**

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Spezialfall (4):

$p$  &  $T$  konstant

$$V \propto n$$

Spezialfall (1):

$n$  &  $p$  konstant

$$V \propto T$$

$V$  ist proportional zu  $T$

Spezialfall (2):

$n$  &  $V$  konstant

$$p \propto T$$

$p$  ist proportional zu  $T$

Spezialfall (3):

$n$  &  $T$  konstant

$$p \propto 1/V = V^{-1}$$

$p$  ist antiproportional zu  $V$

$$p V = \text{konstant}$$

Das Produkt aus Druck und Volumen ist konstant.

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Spezialfall (4):  
p & T konstant

$$V \propto n$$

Spezialfall (1):  
n & p konstant

$$V \propto T$$

V ist proportional zu T

Spezialfall (5):  
V & T konstant

$$p \propto n$$

Spezialfall (2):  
n & V konstant

$$p \propto T$$

p ist proportional zu T

Spezialfall (3):  
n & T konstant

$$p \propto 1/V = V^{-1}$$

p ist antiproportional zu V

$$p V = \text{konstant}$$

Das Produkt aus Druck und  
Volumen ist konstant.

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Spezialfall (4):  
p & T konstant

$$V \propto n$$

Spezialfall (1):  
n & p konstant

$$V \propto T$$

V ist proportional zu T

Spezialfall (5):  
V & T konstant

$$p \propto n$$

Spezialfall (2):  
n & V konstant

$$p \propto T$$

p ist proportional zu T

**Zusammengefasst:**

$$pV \propto nT$$

Spezialfall (3):  
n & T konstant

$$p \propto 1/V = V^{-1}$$

p ist antiproportional zu V

$$pV = \text{konstant}$$

Das Produkt aus Druck und  
Volumen ist konstant.

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Allg. Gasgleichung:  
 $pV = nRT$

R = Allgemeine  
Gaskonstante  
8,314 J/(mol K)

Zusammengefasst:  
 $pV \propto nT$

Hier also:

$$pV \propto nT$$

$$pV = R nT$$

$$R = pV/nT$$

Bei direkter Proportionalität  
gilt Quotientengleichheit:

$$y \propto x$$

$$y = m x$$

$$m = y/x$$

Das Produkt aus  
Druck und Volumen  
ist proportional  
zum Produkt aus  
Stoffmenge und Temperatur.



## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Allg. Gasgleichung:

$$pV = n R T$$

Auf beiden Seiten  
der Gleichung steht  
eine Energie.

Überprüfung:  
Einheitenkontrolle!

$$\text{N m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{mol} \cdot \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot \text{K}$$

$$\text{N m} = \text{J}$$

R = Allgemeine  
Gaskonstante  
8,314 J/(mol K)

Anschaulich:

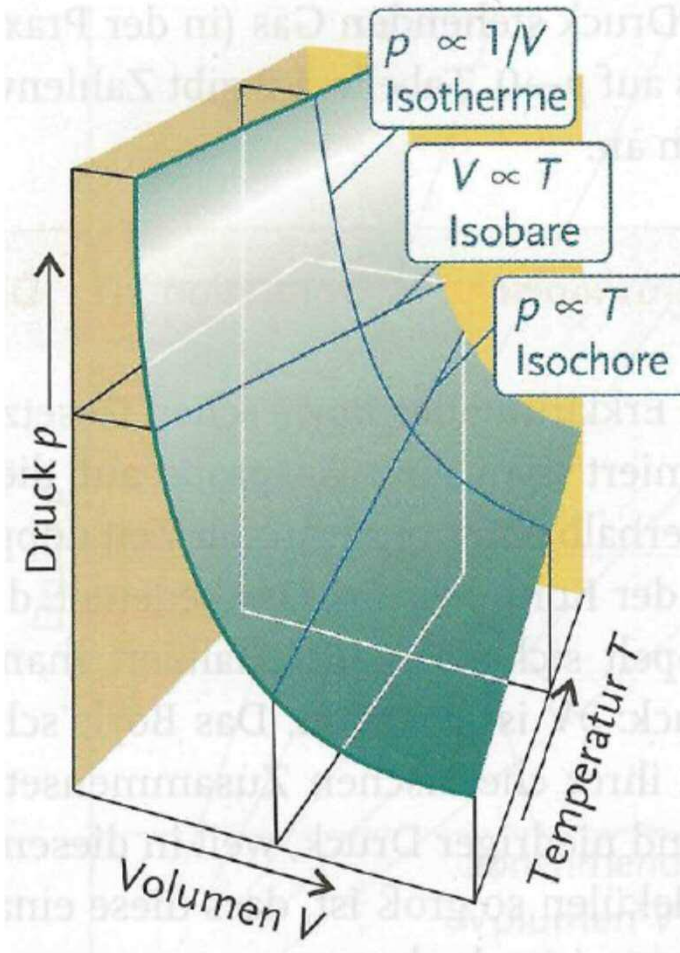
Um ein mol ( $n = 1 \text{ mol}$ ) eines **idealen** Gases (Allg. Gasgleichung) um 1 K zu erhöhen (Steigung in T) benötigt man 8,314 J an Energie/Wärme, unabhängig von der Temperatur T (d.h. egal ob von  $0^\circ$  auf  $1^\circ$  oder von  $100^\circ$  auf  $101^\circ$  oder von  $1000^\circ$  auf  $1001^\circ$ ).

## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

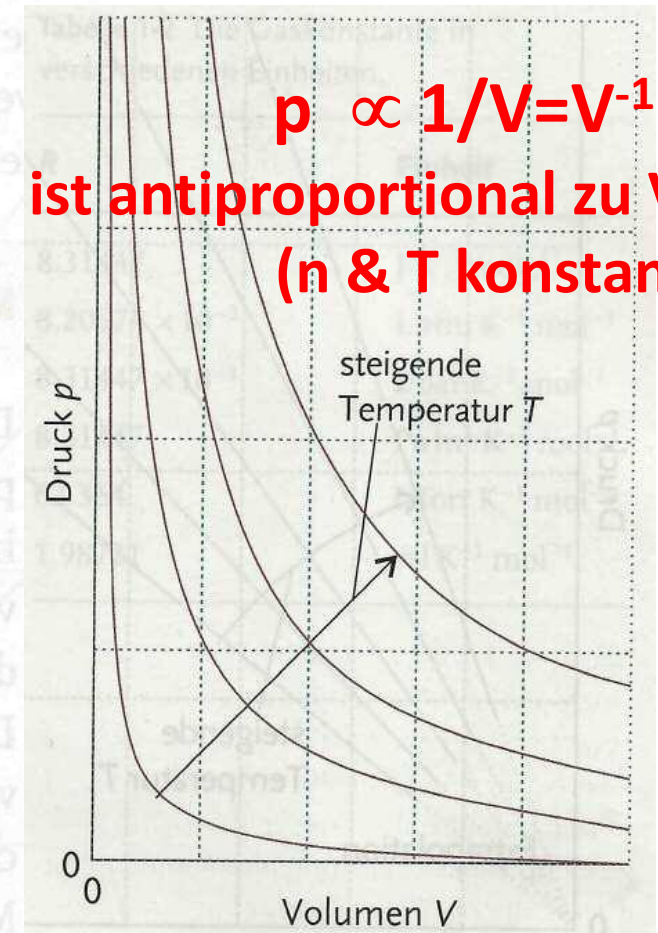
Allg. Gasgleichung:  
 $pV = nRT$

Abb. 1-9 Als Schnitte durch die in Abb. 1.8 dargestellte Fläche erhält man für konstante Temperatur die Isothermen aus Abb. 1.4, für konstanten Druck die Isobaren aus Abb. 1.6 und für konstantes Volumen die Isochoren aus Abb. 1.7.

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie



$p \propto 1/V = V^{-1}$   
**p ist antiproportional zu V  
(n & T konstant)**



## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Allg. Gasgleichung:

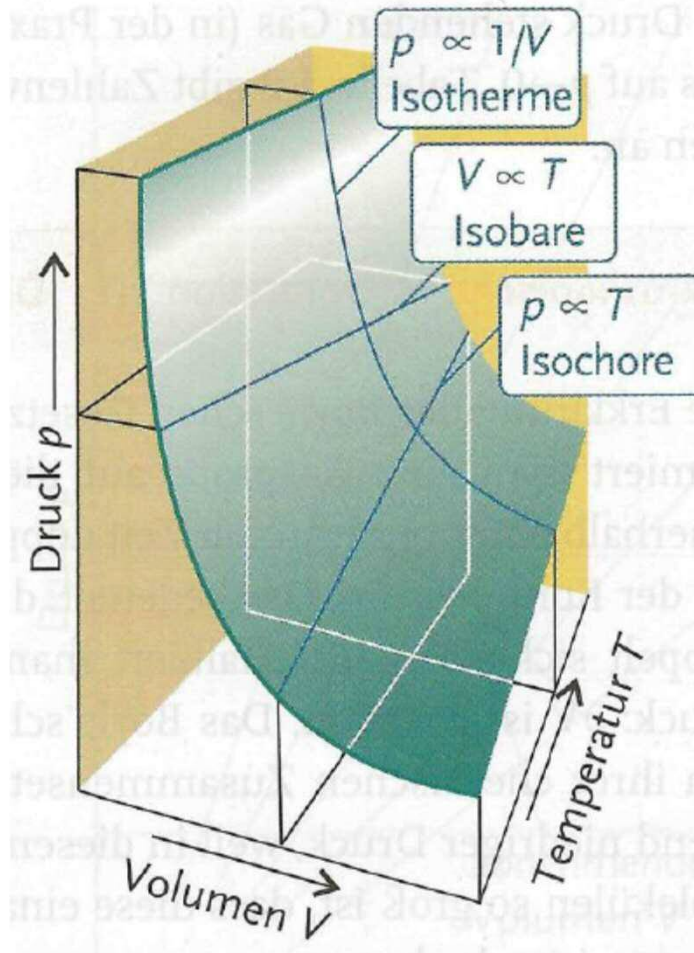
$$pV = nRT$$

$$p_1 V_1 = nRT \quad (1)$$

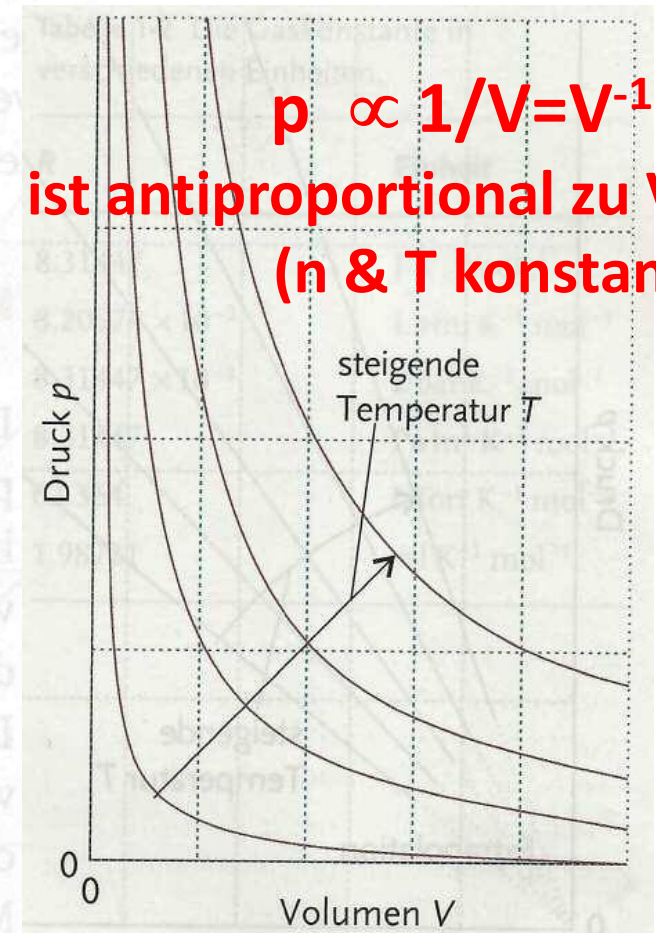
$$p_2 V_2 = nRT \quad (2)$$

$$\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = 1 \quad (2):(1)$$
$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2}$$

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie



$p \propto 1/V = V^{-1}$   
 $p$  ist antiproportional zu  $V$   
( $n$  &  $T$  konstant)



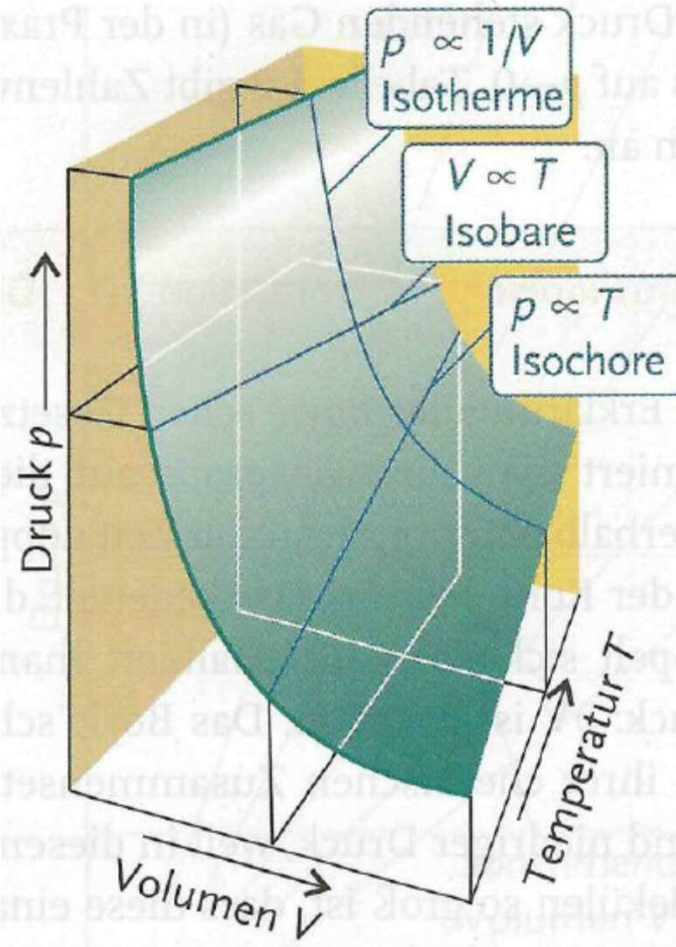


## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

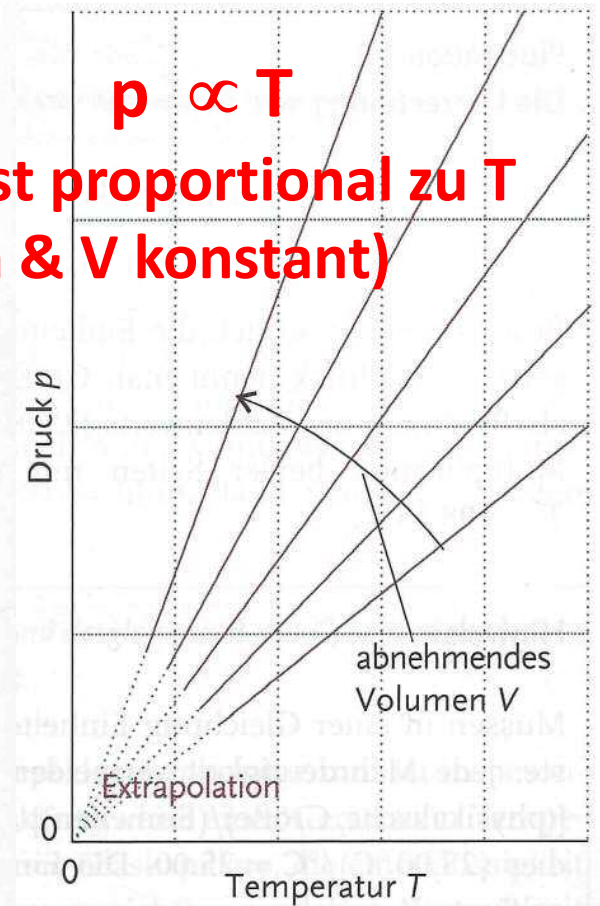
Allg. Gasgleichung:  
$$pV = nRT$$

Abb. 1-9 Als Schnitte durch die in Abb. 1.8 dargestellte Fläche erhält man für konstante Temperatur die Isothermen aus Abb. 1.4, für konstanten Druck die Isobaren aus Abb. 1.6 und für konstantes Volumen die Isochoren aus Abb. 1.7.

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie



$p \propto T$   
**p ist proportional zu T**  
(n & V konstant)



## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Allg. Gasgleichung:

$$pV = nRT$$

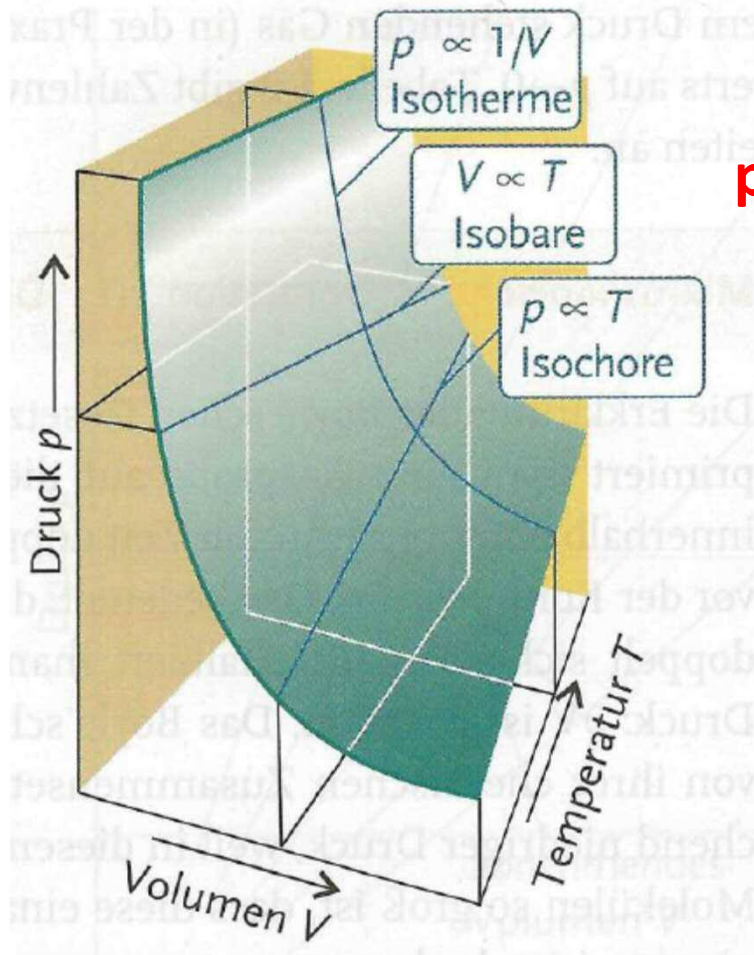
$$p_1 V = nRT_1 \quad (1)$$

$$p_2 V = nRT_2 \quad (2)$$

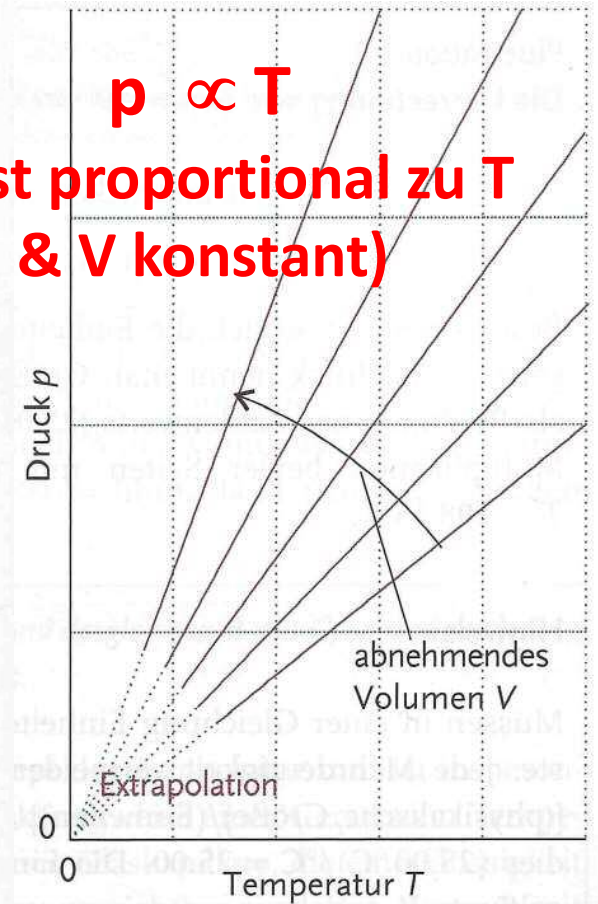
$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (2):(1)$$

$$p_2 = \frac{T_2 p_1}{T_1}$$

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie



$p \propto T$   
 $p$  ist proportional zu  $T$   
( $n$  &  $V$  konstant)



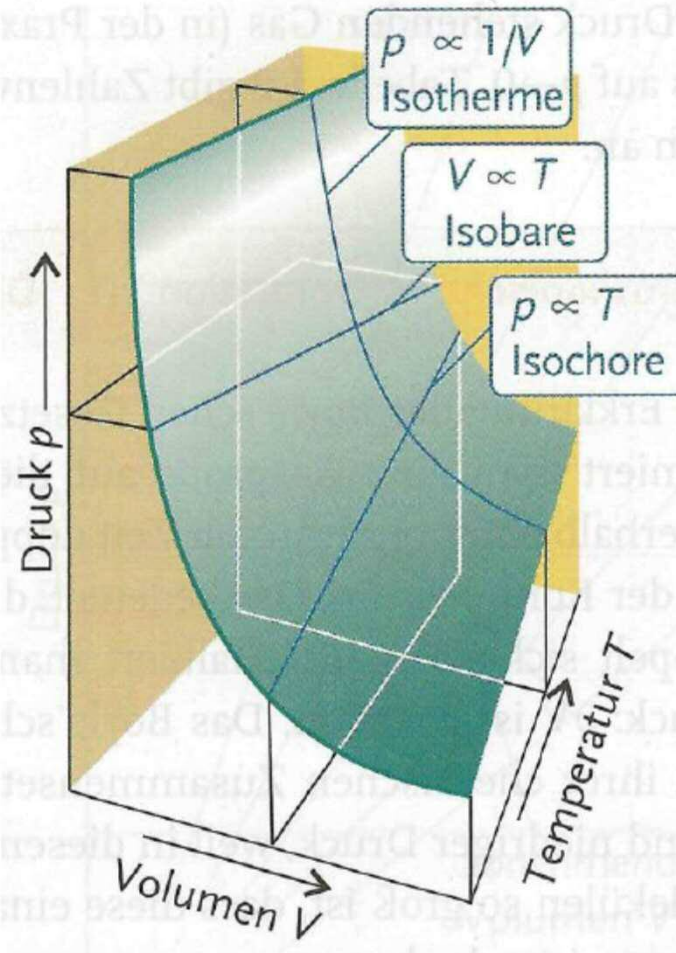


## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

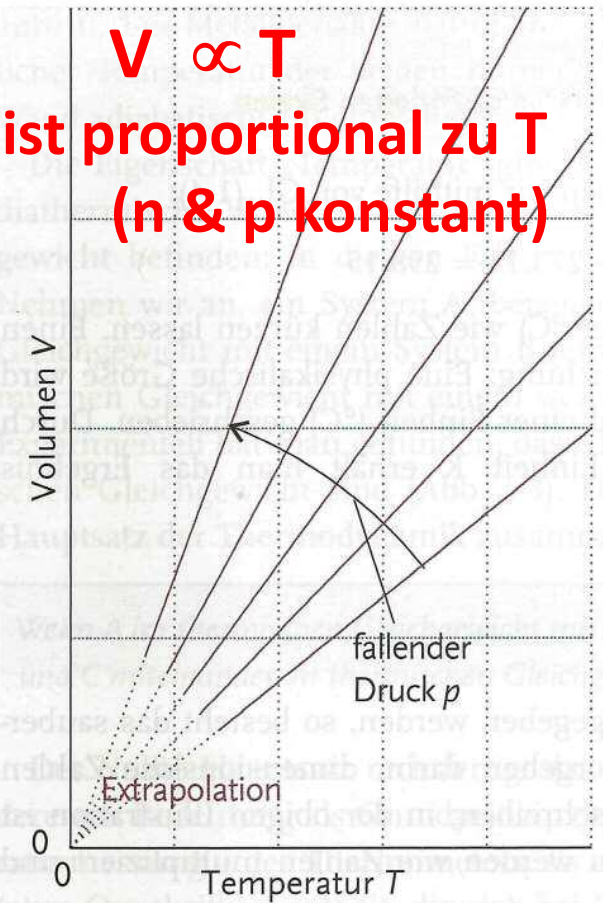
Allg. Gasgleichung:  
 $pV = nRT$

Abb. 1-9 Als Schnitte durch die in Abb. 1.8 dargestellte Fläche erhält man für konstante Temperatur die Isothermen aus Abb. 1.4, für konstanten Druck die Isobaren aus Abb. 1.6 und für konstantes Volumen die Isochoren aus Abb. 1.7.

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie



$V \propto T$   
 $V$  ist proportional zu  $T$   
( $n$  &  $p$  konstant)



## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

Allg. Gasgleichung:

$$pV = nRT$$

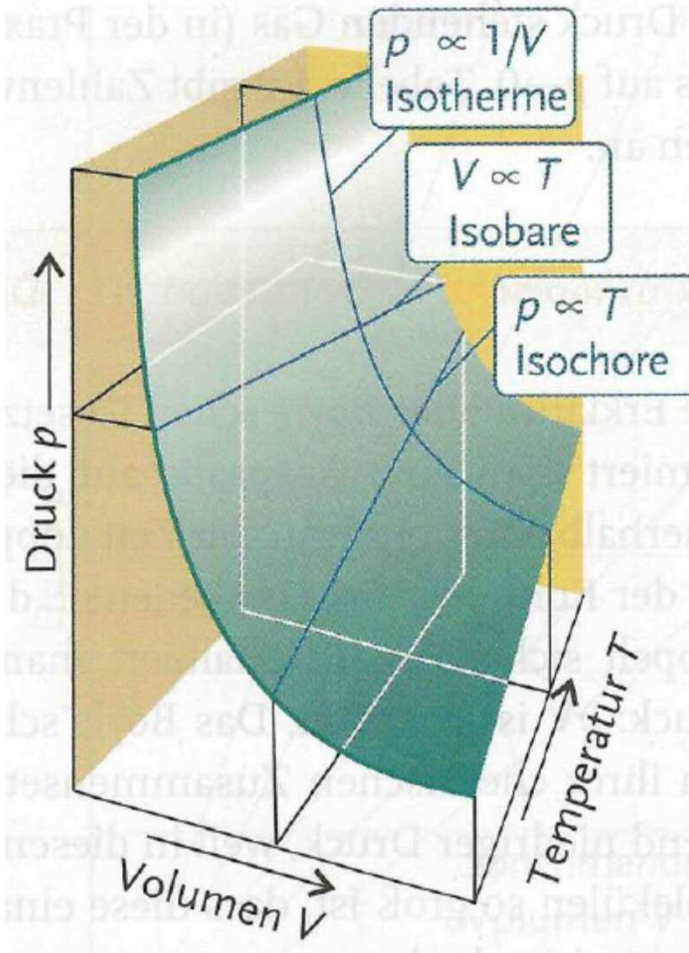
$$pV_1 = nRT_1 \quad (1)$$

$$pV_2 = nRT_2 \quad (2)$$

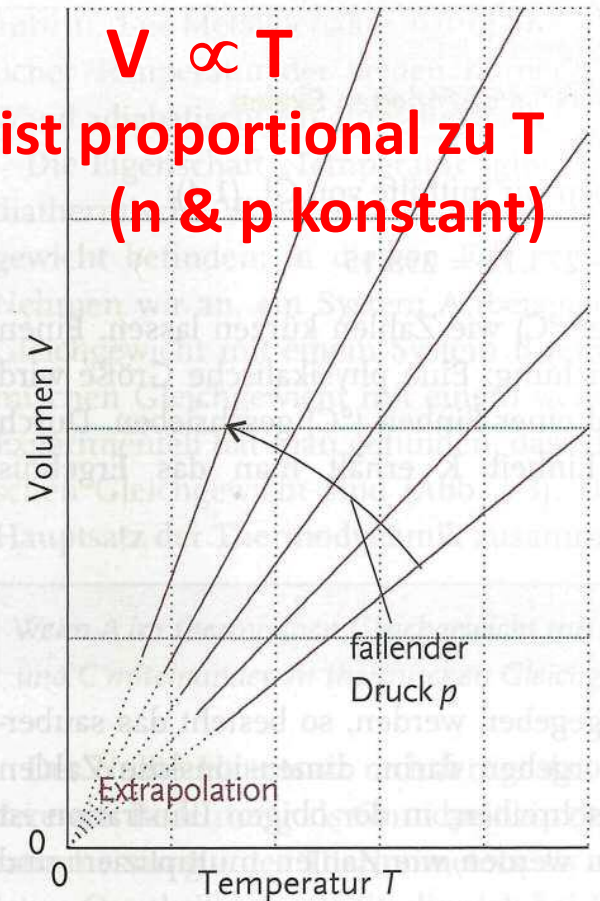
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (2):(1)$$

$$V_2 = \frac{T_2 V_1}{T_1}$$

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie



$V \propto T$   
 $V$  ist proportional zu  $T$   
( $n$  &  $p$  konstant)





## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

### Zustandsgleichung

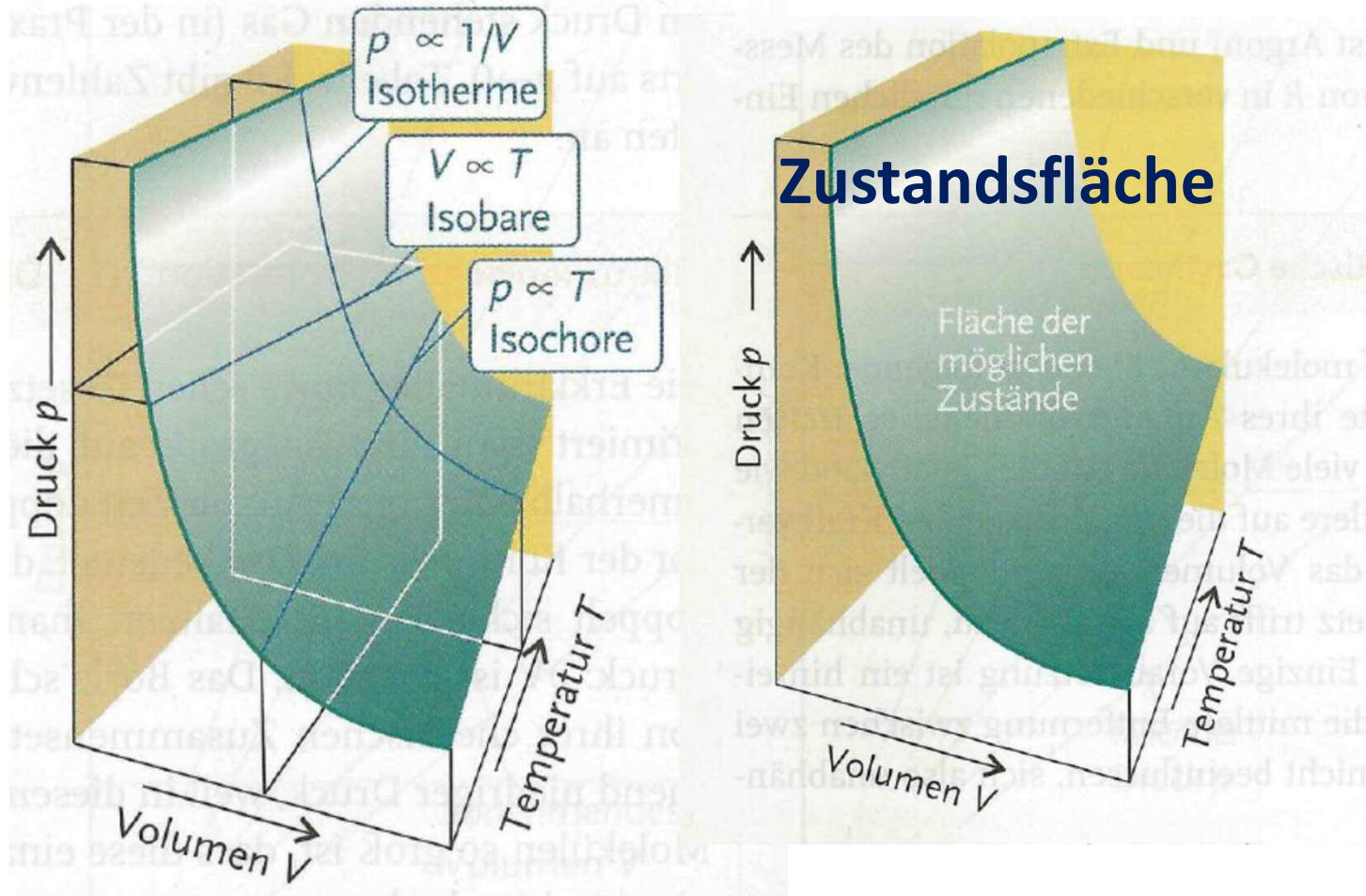
Allg. Gasgleichung:

$$pV = nRT$$

**Abb. 1-9** Als Schnitte durch die in Abb. 1.8 dargestellte Fläche erhält man für konstante Temperatur die Isothermen aus Abb. 1.4, für konstanten Druck die Isobaren aus Abb. 1.6 und für konstantes Volumen die Isochoren aus Abb. 1.7.

**Abb. 1-8** Ausschnitt aus der  $p, V, T$ -Fläche einer gegebenen Stoffmenge eines idealen Gases. Zu allen Zuständen, die das Gas annehmen kann, gehört jeweils ein Punkt auf dieser Fläche.

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie





## 2. Thermodynamik: Zustandsgrößen, Gasgleichung

### Satz von Avogadro:

Ein mol eines idealen Gases  
nehmen bei Normalbedingungen  
(0° und 1 Atmosphäre)  
ein Volumen von 22,4 L ein:

Spezialfall (6):  
n & p & T konstant  
**V ist genau festgelegt**

$$\text{Allg. Gasgleichung:}$$
$$pV = n R T$$

$$\begin{aligned} V &= nRT/p = 1 \text{ mol} * 8,314 \text{ J}/(\text{mol K}) * 273,15 \text{ K} / 1013 \text{ hPa} \\ &= 1 * 8,314 * 273,15 / 1013 \quad \text{mol} * \text{ J}/(\text{mol K}) * \text{ K} / (100 \text{ N}/\text{m}^2) \\ &= 1 * 8,314 * 273,15 / (1013 * 100) \quad \text{mol} * \text{ J}/(\text{mol K}) * \text{ K} / (\text{N}/\text{m}^2) \\ &= 0,0224 \quad \text{mol} * \text{ Nm}/(\text{mol K}) * \text{ K} / (\text{N}/\text{m}^2) \\ V_m &= 22,4 \text{ L (molares Volumen bei 0°C)} \end{aligned}$$