

Chemische Thermodynamik

6 CP

Grundbegriffe: Philosophie der Thermodynamik, Variablenarten, mathematische Grundlagen, Zustandsfunktionen, ideales und reales Gas,.

Hauptsätze: Energieerhaltung, isotherme und adiabatische Expansion des idealen Gases, Carnot-Prozeß, thermodynamische Definition der Entropie, Nernst'scher Hauptsatz

Funktionale Thermodynamik: Einführung der thermodynamischen Potentiale durch Legendre Transformation, Anwendungen der Enthalpie in der Thermochemie,

Thermodynamik der reinen Stoffe: Anwendung der Gibbs- Freien Energie zur Beschreibung von Phasenübergängen, Clapeyron und Clausius-Clapeyron'sche Gleichung, Verbindung zur Realgasgleichung, Maxwellsche Beziehungen, Arbeiten mit nicht-kanonischen Variablen (C_p , C_v , Joule-Thomson Effect)

Thermodynamik der idealen Mischungen: Das chemische Potential, Mischungsentropie, Gibbs Duham'sche Gleichungen, Gibbs Phasenregel, Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerhöhung, Raoult'sches Gesetz, Rektifikation

Thermodynamik der nichtidealen Mischungen: Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten, Standardpotential, Nernst'sches Verteilungsgesetz, thermodynamische Exzessfunktionen, nichtideales Siedeverhalten

Das chemische Gleichgewicht: Thermodynamische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes durch Variationsrechnung, Berechnung von Gleichgewichtskonstanten, Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, Berechnung von Gleichgewichtszusammensetzungen bei Gasreaktionen und bei heterogenen Reaktionen, Berechnung von Puffergleichgewichten.

Elektrochemie: Grundlagen der elektrochemischen Thermodynamik, elektrochemische Zellen, elektromotorische Kraft, Elektrochemische Gleichgewichte, Elektrochemisches Potential, Potentialdifferenzen an Phasengrenzen, Bestimmung von Standardpotentialen und Aktivitätskoeffizienten.

In den Übungen werden zu diesen Themen Rechen- und Verständnisaufgaben behandelt bzw. gerechnet. Zum Teil werden diese von den Teilnehmern zu Hause vorbereitet. Die Übungen dienen der Vertiefung und Anwendung aber auch der Nachbereitung des Vorlesungsstoffes.

Statistische Thermodynamik

3 CP

Philosophie der statistischen Thermodynamik, Grundpostulat, Boltzmann's Definition der Entropie, Elemente der Wahrscheinlichkeitsrechnung und Kombinatorik, Binomial Verteilung, Berechnung der Thermodynamik für ein System von Elementen mit zwei Energiezuständen.

Systeme unabhängiger Teilchen: Polynominalverteilung, Lagrange Variation, Boltzmann-Verteilung, molekulare Zustandssumme des Elektrons im Kasten, das ideale Gas, Zustandssumme des harmonischen Oszillators, Einsteins Modell des Festkörpers, die halbklassische Näherung, Zustandsintegrale der Translation, der Rotation und der Schwingung, der Gleichverteilungssatz.

Systeme wechselwirkender Teilchen: Die Gibbs-Ensemble (mikrokanonisch, kanonisch, großkanonisch), Zusammenhang mit den thermodynamischen Potentialen, das kanonische Zustandsintegral, das ideale Gas, das van der Waals-Modell, Clusterentwicklung der kanonischen Zustandssumme,

Mehrstoffsysteme: die Mischungsentropie, das Gibbs-Paradox, Zustandssummen für Mischungen, die Van der Waals-Theorie für Mischungen, das Bragg-Williams Gittermodell, Phasenübergänge, Landau-Theorie.

Systeme reagierender Teilchen: Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung durch Variationsrechnung, statistische Formulierung der Gleichgewichtskonstanten, Berechnung von Gleichgewichtskonstanten, die Theorie des Übergangszustandes

Quantenstatistik: Auswertung der großkanonischen Zustandssumme für Fermi- und Bosepartikeln, das ideale Bosegas, Bosekondensation, das ideale Fermigas und die Theorie der Metalle.

Praktikum Physikalische Chemie

6 CP

Versuche zu den Stoffgebieten der Module PC I – III angeboten:

Thermodynamik (Bestimmung von Verbrennungswärmen, Messung eines Phasendiagramms fest/ flüssig in einem binären System, Bestimmung der Verdampfungsenthalpie aus Dampfdruckmessungen, Bestimmung eines Verteilungsgleichgewichtes bei Kopplung an ein Assoziationsgleichgewicht)

Reaktionskinetik (Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten, Bestimmung von Reaktionsordnungen, Bestimmung von Aktivierungsenergien, Einfluss von Zusatzstoffen und Molekülstruktur auf die Reaktionsgeschwindigkeit, einfache Messverfahren zur Verfolgung von langsamen Reaktionen, numerische Simulation von Reaktionskinetiken)

Elektrochemie (EMK's einfacher galvanischer Zellen, Bestimmung von ReaktionSENTHALPIE und –ENTROPIE aus der Temperaturabhängigkeit der EMK, Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten, Leitfähigkeiten starker und schwacher Elektrolyte, Bestimmung Hittorfscher Überführungszahlen)

Grenzflächen (Bestimmung von Oberflächenspannungen in Gegenwart kapillaraktiver und –inaktiver Stoffe, Bestimmung von Grenzflächenüberschüssen, Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, Messung von Adsorptionsisothermen)

Statistische Thermodynamik (Messung der Geschwindigkeitsverteilung in einer Modellflüssigkeit.

Bestimmung von C_p/C_v aus der Schwingungsfrequenz eines Gasvolumens, Aktivitätskoeffizienten im flüssig/dampf Gleichgewicht, Bestimmung des Phasendiagramms bei der flüssig/flüssig Entmischung)

Quantenmechanik und Theorie der Chemischen Bindung

9CP

Einführung in die Quantenmechanik (Klassische Mechanik als Ausgangspunkt, Schwingungen und Wellen, Schlüsselbefunde zur Quantennatur der Materie, Widersprüche zur klassischen Mechanik, Teilchen-Welle-Dualismus, De-Broglie-Beziehung)

Die Axiomatik der Quantenmechanik (Postulate der Quantenmechanik, Schrödingergleichung, Operatoren und Observable, Eigenwerte und Eigenfunktionen, Erwartungswerte, Superpositionen, Hermitesche Operatoren, Heisenbergsche Unschärferelation, komplementäre Observable, Separation der Schrödingergleichung)

Exakt lösbare Probleme (Translation eines Teilchens, Wellenpakete, Teilchen im eindimensionalen Kasten, Tunneleffekt, mehrdimensionale Probleme, harmonischer Oszillator, starrer Rotator, H-Atom und Atomorbitale)

Pauli-Prinzip und Spin (Ununterscheidbare Teilchen, symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen, Bosonen und Fermionen, Slater-Determinante, Spin, Fermi-Loch)

Drehimpulse (Klassische und quantenmechanische Behandlung, Elektron im Magnetfeld, Drehimpulskopplung)

Atomspektren (Atomarer Wasserstoff, Auswahlregeln, Feinstruktur und Spin-Bahn-Kopplung, Termsymbole, Spektren von Alkaliatomen, Spektrum von Helium, Singulett- und Triplettzustände, Trends im Periodensystem, genäherte Atomorbitale, Zeeman und Stark Effekt)

Molekülorbitaltheorie (Born-Oppenheimer-Näherung, MO-Methode, VB-Methode, Elektronenstruktur einfacher Moleküle)

Im 2. Teil des Moduls (B) sollen folgende Stoffbereiche abgedeckt werden:

Gruppentheorie (Symmetrieoperationen, Matrixdarstellung, reduzible und irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, Anwendungen auf Atombindungen, Auswahlregeln)

Grundlagen der Theorie von Atomen und Molekülen

(kurze Wiederholung und Vertiefung zum ersten Teil:

Schrödinger-Gleichung, Lösungsansätze und grundlegende Näherungen, Born-Oppenheimer-Näherung, LCAO-Näherung, VB-Theorie, Störungstheorie, Variationsrechnung)

Matrixdarstellung der Quantenmechanik (Schrödinger-Gleichung in Matrixdarstellung, Eigenwertproblem, mathematisches Verfahren zur Lösung, Hückel-Rechnungen)

Self-consistent-field Verfahren (Fock-Gleichungen, Lösung mit LCAO-Ansatz, Ablauf einer Hartree-Fock-Rechnung)

Rechenverfahren (Hartree-Fock und Ansätze zur Verbesserung der Verfahren: korrelierte Verfahren, DFT)