

Vorlesungen Physikalische Chemie

Physikalische Chemie 1

Aggregatzustände der Materie, kinetische Gastheorie, Transporterscheinungen:

Ideale Gase: das ideale Gasgesetz, Mischungen von Gasen, Geschwindigkeiten von Gasteilchen, Effusion, Stöße zwischen Gasteilchen.

Transporterscheinungen: Diffusion, Viskosität, Wärmeleitung, Ionentransport in Elektrolytlösungen: mikroskopische Betrachtung der Ionenwanderung im elektrischen Feld, Diffusion in Elektrolytlösungen, Faraday- Gesetze und Coulombmeter, Überföhrungszahlen, Leitfähigkeit von schwachen Elektrolytlösungen.

Reale Gase: zwischenmolekulare Kräfte, Virial- und van der Waals- Gleichung.

Flüssigkeiten: niedermolekulare Flüssigkeiten, Flüssigkristalle, Lösungen von Makromolekülen.

Kristalline Festkörper.

Chemische Kinetik:

Formale Reaktionskinetik: Grundbegriffe und Messmethoden, Geschwindigkeitsgesetze erster und höherer Ordnung, Bestimmung der Reaktionsordnung, Bestimmung der Geschwindigkeitsgleichung, Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

Komplexe Reaktionen: reversible Reaktionen, Parallelreaktionen, Folgereaktionen, Kettenreaktionen, Explosionen, Polymerisationsreaktionen.

Kinetik biochemischer Reaktionen: Enzymkinetik, Kinetik der Enzymhemmung.

Theorien der Elementarreaktionen (Details später in Statist. Thermodyn.): Stoßtheorie bimolekularer Reaktionen, Theorie des Übergangszustandes, Katalysatoren.

Reaktionen in Lösung: Reaktionen zwischen Neutralteilchen und Ionen.

Physikalische Chemie 2

Thermodynamik:

Erster Hauptsatz der Thermodynamik: Begriffe und Definitionen, Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, innere Energie und Enthalpie, Wärmekapazität, adiabatische Prozesse, Thermochemie.

Zweiter und dritter Hauptsatz der Thermodynamik: Einführung der Größe Entropie, Eigenschaften der Entropie, Gibbs-Energie und Helmholtz-Energie.

Mischungen: partielle molare Größen, das chemische Potential, Mischungsgrößen, Exzessgrößen, das Raoult'sche Gesetz, das Henry'sche Gesetz, kolligative Eigenschaften.

Chemische Gleichgewichte: Gleichgewichtskonstanten, Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

Phasendiagramme: Gibbssche Phasenregel, Einkomponentensysteme, Zweikomponentensysteme, Klassifikation von Phasenumwandlungen.

Grenzflächenerscheinungen:

Die Oberflächenspannung.

Gleichgewichtsbedingungen für gekrümmte Oberflächen.

Thermodynamische Oberflächengrößen.

Oberflächenerscheinungen von Mischungen: Grenzflächenkonzentration, Spreitungsdruck von Oberflächenfilmen.

Gasadsorption an Festkörperoberflächen: Theorien der Gasadsorption.

Elektrochemie:

(Ionen-transport in Elektrolytlösungen: mikroskopische Betrachtung der Ionenwanderung im elektrischen Feld, Diffusion in Elektrolytlösungen, Faraday-Gesetze und Coulombmeter, Überführungszahlen, Leitfähigkeit von schwachen Elektrolytlösungen - siehe PC 1)

Thermodynamische Eigenschaften von Ionen in Lösung.

Aktivitätskoeffizienten von Elektrolytlösungen: Debye-Hückel-Theorie.

Elektrochemische Thermodynamik: die Elektromotorische Kraft (EMK), Bestimmung von Standard-Potentialen, Aktivitätskoeffizienten und pH-Werten, Diffusionspotentiale, Konzentrationsketten.

Technisch wichtige galvanische Zellen und Elektrolytzellen.

Zellspannung von Zellen unter Strom, Potentiale von stromdurchflossenen Elektroden, energetische Betrachtung.

Elektrochemische Zellen mit festen Ionenleitern.

Physikalische Chemie 3

Quantentheorie, Atombau und Grundlagen der chemischen Bindung:

Elektromagnetische Strahlung, Teilchen-Welle-Dualismus. Experimente zur Quantentheorie: Schwarzer Strahler, photoelektrischer Effekt, Compton-Effekt, Elektronenbeugung, Atom-spektren.

Bohrsches Atommodell, De Broglie-Beziehung, Heisenbergsche Unschärferelation.

Schrödinger-Gleichung, Operatoren, Erwartungswerte, Wahrscheinlichkeitsinterpretation.

Anwendungsbeispiele: Teilchen im Kasten, Tunneleffekt, Rastertunnelmikroskop, harmonischer Oszillator, Drehimpuls, freier starrer Rotator.

Aufbau der Atome: Wasserstoffatom, Elektronenspin, Stern-Gerlach-Versuch, magnetische Eigenschaften der Atome, Zeeman-Effekt, Mehrelektronenatome, Variationsmethode, HF-SCF-Methode, Pauli-Prinzip, Hund'sche Regeln, Aufbau des Periodensystems, Spin- Bahn-Wechselwirkung, Termsymbolik von Atomen.

Aufbau der Moleküle, Bindungstypen, zweiatomige Moleküle (H_2^+), mehratomige Moleküle, Näherungsverfahren, LCAO-MO-Methode, lokalisierte MO's und die Methode der Hybridorbitale, Walsh-Diagramme, Hückel-MO-Methode, Koordinationsverbindungen.

Ab initio-Verfahren und Computational Chemistry.

Grundlagen der Molekülspektroskopie:

Elektrische Eigenschaften der Materie: permanente und induzierte Dipolmomente, dielektrische Eigenschaften.

Theoretische Behandlung der Wechselwirkung von Licht mit Molekülen: Quantenmechanische Grundlagen, Störungstheorie, Übergangsdipolmoment, Einstein-Koeffizienten, Oszillatorenstärke, Auswahlregeln.

Rotationsspektroskopie: starrer und nichtstarrer zweiatomiger Rotator, mehratomige Moleküle, Isotopeneffekt, Stark-Effekt.

Schwingungsspektroskopie: zweiatomige Moleküle, harmonischer und anharmonischer Oszillator, mehratomige Moleküle, Rotationsschwingungsspektren.

Ramanspektroskopie: Rotations- und Rotationsschwingungsspektren, Polarisations-eigenschaften.

Elektronen- und Elektronenschwingungsspektren: Chromophore, Franck-Condon-Prinzip, Bandenintensitäten, Dissoziation, Prädissoziation, Laserprinzip, Fluoreszenzspektroskopie, Photoelektronenspektroskopie.

NMR-Spektroskopie: Kerne im Magnetfeld, chemische Verschiebung, Spin-Spin-Wechselwirkung, NOE, 2D-NMR, Relaxationszeiten, dynamische Prozesse, Festkörper-NMR.

ESR-Spektroskopie: g-Faktor, Hyperfeinwechselwirkung, Anwendungen.

Physikalische Chemie 4

Statistische Thermodynamik - Grundlagen und Anwendungen in Chemie und Biowissenschaften:

Grundlagen der klassischen statistischen Mechanik, klassische Ensembletheorie, Boltzmann-statistik, Zustandssumme, Zusammenhang mit thermodynamischen Größen, Gleichverteilungssatz.

Grundlagen der Quantenstatistik, quantenmechanische Ensembletheorie, Systeme aus ununterscheidbaren Teilchen, Maxwell-Boltzmann-, Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Statistik.

Anwendungen der statistischen Thermodynamik: Berechnung chemischer Gleichgewichte idealer Gase, Absolutberechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten, reale Gase, Flüssigkeiten, Mischungen und Lösungen, Phasenübergänge und kritische Phänomene, Adsorptionsisothermen, Festkörper (Gitterschwingungen, Halbleiter).

Konformation und strukturelle Phasenübergänge makromolekularer und biopolymerer Systeme: Statistisches Knäuel, Polymerelastizität, Flory-Huggins-Theorie, Proteine, Proteinfaltung, DNA, RNA, Helix-Knäuel-Übergang, Zipper-Modell, nichtreguläre Strukturen.

Berechnung biomolekularer Assoziationsgleichgewichte: Wechselwirkung zwischen Makromolekülen, Ligandenwechselwirkung, Kooperativität.

Computersimulations-Methoden: Molekulardynamik- und Monte Carlo-Verfahren.

Literatur zur Vorlesung (Auswahl):

Allgemeine Lehrbücher der Physikalischen Chemie:

- C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 4. Auflage, 2010
P.W. Atkins, J. de Paula, Physikalische Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, 2006
P.W. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 2010
G. Wedler, H.-J. Freund, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2012
T. Engel, P. Reid, Physical Chemistry, Pearson, Boston, 2013
K.A. Dill, S. Bromberg, Molecular Driving Forces, Garland Science, Taylor & Francis, New York, 2003
D.A. McQuarrie, J. D. Simon, Physical Chemistry - A Molecular Approach, University Science Books, Sausalito, 1997
D.A. McQuarrie, J. D. Simon, Molecular Thermodynamics, University Science Books, Sausalito, 1999
R.S. Berry, S.A. Rice, J. Ross, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 2000
G.M. Barrow, Physikalische Chemie I-III, Vieweg, Braunschweig, 1974
R.A. Alberty, R.J. Silbey, Physical Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1992
P.W. Atkins, J. DePaula, Physical Chemistry for the Life Sciences, Oxford University Press, Oxford, 2005

Weiterführende Literatur:

- P.W. Atkins, R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1997
D.A. McQuarrie, Quantum Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 1983
H. Haken, H.C. Wolf, Atom- und Quantenphysik, Springer, Berlin, 1993
H. Haken, H.C. Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie, Springer, Berlin, 1992
M.W. Hanna, Quantenmechanik in der Chemie, Steinkopff, 1976
C.N. Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw Hill, London, 1994
W. Schmidt, Optische Spektroskopie, VCH, Weinheim, 1994
J.M. Hollas, Modern Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, 1992
C. Kittel, Physik der Wärme, R. Oldenburg Verlag, München, 1973
G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik, Vandenhoeck & Ruprecht, 1960
H.B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, Wiley, New York, 1985
K. S. Pitzer, Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1995
G.H. Findenegg, Statistische Thermodynamik, Dr. R. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1985
W. Göpel, H.-D. Wiemhöfer, Statistische Thermodynamik, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000
D.A. McQuarrie, Statistical Mechanics, University Science Books, Sausalito, CA, 2000
K. Huang, Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, New York, 1987
K.H. Homann, Reaktionskinetik, Steinhoff, Darmstadt, 1975
K.J. Laidler, Chemical Kinetics, Harper Collins Publ., N.Y., 1987
M.J. Pilling, P.W. Seakins, Reaction Kinetics, Oxford University Press, Oxford, 1995
H. Strehlow, Rapid Reactions in Solution, VCH, Weinheim, 1992
R. Haase, Transportvorgänge, Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1987
C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, VCH, Weinheim, 1998
G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, VCH, Weinheim, 1988

Anhang

1. Physikalische Größen und Einheiten

1.1 Basisgrößen und ihre Einheiten im SI-System

Basisgröße	Basiseinheit	
Länge	m	(Meter)
Masse	kg	(Kilogramm)
Zeit	s	(Sekunde)
Elektrische Stromstärke	A	(AMPÈRE)
Thermodynamische Temperatur	K	(KELVIN)
Stoffmenge	mol	(Mol)
Lichtstärke	cd	(Candela)

1.2 Abgeleitete SI-Einheiten

Einheitenname	Einheitenzeichen	Definition	Größe
HERTZ	Hz	s^{-1}	Frequenz
NEWTON	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2}$	Kraft
PASCAL	Pa	$N \cdot m^{-2}$	Druck
JOULE	J	$N \cdot m$	Energie
WATT	W	$J \cdot s^{-1}$	Leistung
COULOMB	C	$A \cdot s$	elektr. Ladung
VOLT	V	$J \cdot C^{-1}$	elektr. Potential
OHM	Ω	$V \cdot A^{-1}$	elektr. Widerstand
SIEMENS	S	Ω^{-1}	elektr. Leitwert
FARAD	F	$C \cdot V^{-1}$	elektr. Kapazität
TESLA	T	$V \cdot s \cdot m^{-2}$	magn. Flußdichte

1.3 Dezimale Vielfache und Bruchteile von Einheiten

Vielfaches	Vorsilbe	Symbol	Bruchteil	Vorsilbe	Symbol
10	Deka	da	10^{-1}	Dezi	d
10^2	Hekto	h	10^{-2}	Zenti	c
10^3	Kilo	k	10^{-3}	Milli	m
10^6	Mega	M	10^{-6}	Mikro	μ
10^9	Giga	G	10^{-9}	Nano	n
10^{12}	Tera	T	10^{-12}	Piko	p
10^{15}	Peta	P	10^{-15}	Femto	f

1.4 Weitere Einheiten und ihr Zusammenhang mit SI-Einheiten

Einheitenname	Einheitenzeichen	Definition
Zentimeter	cm	$= 10^{-2} \text{ m}$
ÅNGSTRÖM	Å	$= 10^{-10} \text{ m}$
Barn	b	$= 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$
Liter	L	$= 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
Gramm	g	$= 10^{-3} \text{ kg}$
SVEDBERG	S	$= 10^{-13} \text{ s}$
Dyn	dyn	$= 1 \text{ g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2} = 10^{-5} \text{ N}$
Kilopond	kp	$= 9,80665 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} = 9,80665 \text{ N}$
Erg	erg	$= 1 \text{ dyn} \cdot \text{cm} = 10^{-7} \text{ J}$
Elektronenvolt	eV	$\approx 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Thermochemische Kalorie	cal	$= 4,184 \text{ J}$
Physikalische Atmosphäre	atm	$= 1,01325 \text{ bar} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Bar	bar	$= 10^5 \text{ Pa}$
Torr	Torr	$= 1 \text{ mm Hg-Säule} \approx 133,322 \text{ Pa}$
POISE	P	$= 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
CURIE	Ci	$= 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$
DEBYE	D	$\approx 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

1.5 Umrechnungsfaktoren von Energieeinheiten

$$1 \text{ J} = 1 \text{ W} \cdot \text{s} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{bar}$$

$$4,184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$$

Die Energien atomarer Teilchen werden oft in Elektronenvolt (eV) angegeben:

$$1 \text{ eV} = 1000 \text{ meV} = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96,485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

In der Spektroskopie wird in Anlehnung an das Frequenzgesetz

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

als Maß für die Anregungsenergie ΔE eines Teilchens häufig die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) angegeben:

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1,9865 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 0,1240 \text{ meV} = 11,963 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die thermische Energie beträgt bei Raumtemperatur (298,15 K):

$$R \cdot T = 2,4790 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,02569 \text{ eV} = 207,2 \text{ cm}^{-1}$$

2. Naturkonstanten und wichtige Zahlenwerte

Größe	Symbol	Zahlenwert
AVOGADRO-Konstante	N_A	$6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Gaskonstante	R	$8,314510 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $8,314510 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $8,205783 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $62,364 \text{ L} \cdot \text{Torr} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
BOLTZMANN-Konstante	$k_B = R/N_A$	$1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ $1,380658 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$ $3,300 \cdot 10^{-24} \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$
Elektrische Elementarladung	e	$1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
FARADAY-Konstante	$F = e \cdot N_A$	$9,6485309 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
PLANCKsche Konstante	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1,05457266 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
atomare Masseneinheit	u	$1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Ruhemasse		
des Neutrons	m_n	$1,6749328610^{-27} \text{ kg}$
des Protons	m_p	$1,67262231 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
des Elektrons	m_e	$9,1093897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Massenverhältnis	m_p/m_e	1836,15
Magnetische Feldkonstante	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{A}^{-2}$ $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N s}^2 \cdot \text{C}^{-2}$
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = (\mu_0 \cdot c^2)^{-1}$	$8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Nullpunkt der CELSIUS-Skala	T^0	273,15 K
Normaldruck	p^0	$1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Molares Standardvolumen des idealen Gases	$V^0 = R \cdot T^0/p^0$	$2,241410 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
BOHRscher Radius	$a_0 = 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2 / (m_e \cdot e^2)$	$5,2917749 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
BOHRsches Magneton	$\mu_B = e \cdot \hbar / 2m_e$	$9,2740154 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
Kernmagneton	$\mu_N = e \cdot \hbar / 2m_p$	$5,0507866 \cdot 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
Magnetisches Moment des Elektrons	μ_e	$9,2847701 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
LANDÉ-Faktor des Elektrons (g-Faktor)	$g_e = 2\mu_e/\mu_B$	2,002319304386
Gyromagnetisches Verhältnis des Protons	γ_p	$2,67522128 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Normal-Fallbeschleunigung	g	$9,80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

nach: IUPAC (Hrsg.), *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1993.