

Physikalische Chemie 4

Statistische Thermodynamik - Grundlagen und Anwendungen in Chemie und Biowissenschaften:

Grundlagen der klassischen statistischen Mechanik, klassische Ensembletheorie, Boltzmannstatistik, 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, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, 2007
P.W. Atkins, Einführung in die Physikalische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2001
P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 2006
P.W. Atkins, J. DePaula, Physical Chemistry for the Life Sciences, Oxford University Press, Oxford, 2005
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. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
G.M. Barrow, Physikalische Chemie I-III, Vieweg, Braunschweig, 1974
R.A. Alberty, R.J. Silbey, Physical Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1992
K.A. Dill, S. Bromberg, Molecular Driving Forces, Garland Science, Taylor & Francis, New York, 2003

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
D.A. McQuarrie, J.D. Simon, Physical Chemistry. A Molecular Approach. University Science Books, 1997
A. Beiser, Atome, Moleküle, Festkörper, Fr. Vieweg, Braunschweig, 1983
P.C. Schmidt, K.G. Weil, Atom- und Molekülbau, Thieme, Stuttgart, 1982
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
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, 1972

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 $\hbar = h/2\pi$	$6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ $1,05457266 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
atomare Masseneinheit	u	$1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Ruhemasse		
des Neutrons	m_n	$1,6749328610 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
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.