

Prof. Dr. Roland Winter

# 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.

Theorien der Elementarreaktionen (Details später in Statistischer Thermodynamik): 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, Überföhrungszahlen, 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-Werte, Diffusionspotentiale, Konzentrationsketten.

Technisch wichtige galvanische Zellen und Elektrolytzellen.

Zellspannung von Zellen unter Strom, Potentiale von stromdurchflossenen Elektroden.

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, Atomspektren.

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, Zeemann-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.

Rotationspektroskopie: 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, 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, Helix-Knäuel-Übergang, Zipper-Modell, nichtreguläre Strukturen.

Berechnung biomolekularer Assoziationsgleichgewichte: Wechselwirkung zwischen Makromolekülen, Ligandenbindung, 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, 5. Auflage, Wiley-VCH, 2013  
P.W. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 2010 (+ Neuauflagen)  
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, 2010  
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  
C.N. Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw Hill, London, 1994  
J.M. Hollas, Modern Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, 1992  
G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik, Vandenhoeck & Ruprecht, 1960  
H.B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, Wiley, New York, 1985  
G.H. Findenegg, Statistische Thermodynamik, Dr. R. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1985  
W. Göpel, H.-D. Wiemhöfer, Statistische Thermodynamik, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 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  
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

