

Inhaltsverzeichnis

Vorwort V

Vorwort zur dritten deutschen Auflage IX

| | | |
|----------|---------------------------|----|
| 0 | Einführung | 1 |
| 0.1 | Die Aggregatzustände | 2 |
| 0.2 | Der physikalische Zustand | 3 |
| 0.3 | Der Druck | 3 |
| 0.4 | Die Temperatur | 9 |
| 0.5 | Die Stoffmenge | 11 |
| | Aufgaben | 13 |

| | | |
|----------|-----------------------------------|----|
| 1 | Die Eigenschaften der Gase | 15 |
|----------|-----------------------------------|----|

Zustandsgleichungen 15

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Die Zustandsgleichung des idealen Gases | 16 |
| | Exkurs 1.1 Die Gasgesetze und das Wetter | 21 |
| 1.2 | Anwendungen der Zustandsgleichung des idealen Gases | 25 |
| 1.3 | Mischungen von Gasen: Der Partialdruck | 27 |

Die kinetische Gastheorie 30

| | | |
|-----|---|----|
| 1.4 | Der Druck eines Gases | 31 |
| 1.5 | Die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle | 32 |
| 1.6 | Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung | 33 |
| 1.7 | Diffusion und Effusion | 36 |
| 1.8 | Intermolekulare Stöße | 39 |
| | Exkurs 1.2 Die Sonne als Ball aus idealem Gas | 41 |

Reale Gase 43

- 1.9 Intermolekulare Wechselwirkungen 43
- 1.10 Die kritische Temperatur 44
- 1.11 Der Kompressionsfaktor 47
- 1.12 Die Virialgleichung 49
- 1.13 Die van-der-Waals-Gleichung 50
- 1.14 Die Verflüssigung von Gasen 54
- Aufgaben 56

2 Thermodynamik: der Erste Hauptsatz 59***Die Erhaltung der Energie*** 60

- 2.1 System und Umgebung 61
- 2.2 Arbeit und Wärme 62
- 2.3 Die Messung von Arbeit 65
- 2.4 Die Messung von Wärme 72

Innere Energie und Enthalpie 76

- 2.5 Die Innere Energie 76
- 2.6 Die Enthalpie 81
- 2.7 Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie 85
- Aufgaben 88

3 Thermochemie 93***Physikalische Umwandlungen*** 93

- 3.1 Die Enthalpie von Phasenübergängen 93
- 3.2 Atomare und molekulare Prozesse 100

Chemische Reaktionen 108

- 3.3 Enthalpieänderungen bei Standardbedingungen 108
- Exkurs 3.1 Nahrung und Energiereserven 111
- 3.4 Die Kombination von Reaktionsenthalpien 113
- 3.5 Standardbildungsenthalpien 115
- 3.6 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie 119
- Aufgaben 122

4 Thermodynamik: der Zweite Hauptsatz 127***Die Entropie 128***

- 4.1 Die Richtung spontaner Prozesse 128
- 4.2 Die Entropie und der Zweite Hauptsatz 130
- 4.3 Entropieänderungen für einige typische Prozesse 132
- 4.4 Entropieänderungen in der Umgebung 139
- 4.5 Absolute Entropien und der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik 142
- 4.6 Die Standardreaktionsentropie 145
- 4.7 Die Spontaneität chemischer Reaktionen 146

Die Freie Enthalpie 147

- Exkurs 4.1 Der hydrophobe Effekt 148
- 4.8 Die Beschränkung auf das System 149
- 4.9 Eigenschaften der Freien Enthalpie 150
- Aufgaben 154

5 Phasengleichgewichte reiner Substanzen 159***Die Thermodynamik von Phasenübergängen 159***

- 5.1 Die Stabilitätsbedingung 159
- 5.2 Die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie 160
- 5.3 Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie 163

Phasendiagramme 165

- 5.4 Phasengrenzlinien 166
- 5.5 Der Verlauf von Phasengrenzlinien 169
- 5.6 Charakteristische Punkte im Phasendiagramm 173
- 5.7 Die Phasenregel 176
- 5.8 Phasendiagramme ausgewählter Substanzen 178
- Aufgaben 182

6 Die Eigenschaften von Mischungen 185***Die thermodynamische Beschreibung von Mischungen 185***

- 6.1 Konzentrationsmaße 185
- 6.2 Partielle molare Größen 188
- 6.3 Spontane Mischungsprozesse 193
- 6.4 Ideale Lösungen 196
- 6.5 Ideal verdünnte Lösungen 201
- Exkurs 6.1 Die Löslichkeit von Gasen und die Atmung 206
- 6.6 Reale Lösungen: Aktivitäten 209

| | | |
|----------|---|-----|
| | Kolligative Eigenschaften | 210 |
| 6.7 | Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung | 211 |
| 6.8 | Osmose | 213 |
| | Exkurs 6.2 Dialyse und der Aufbau von Proteinen | 215 |
| | Phasendiagramme von Mischungen | 222 |
| 6.9 | Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten | 223 |
| 6.10 | Flüssig/Flüssig-Phasendiagramme | 227 |
| 6.11 | Flüssig/Fest-Phasendiagramme | 232 |
| 6.12 | Ultrareinheit und kontrollierte Verunreinigung | 234 |
| | Aufgaben | 236 |
| 7 | Die Grundlagen des chemischen Gleichgewichts | 243 |
| | Thermodynamische Grundlagen | 243 |
| 7.1 | Die Freie Reaktionsenthalpie | 245 |
| 7.2 | Die Abhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie von der Zusammensetzung | 248 |
| 7.3 | Reaktionen im Gleichgewichtszustand | 250 |
| 7.4 | Die Freie Standardreaktionsenthalpie | 254 |
| 7.5 | Gekoppelte Reaktionen | 258 |
| | Exkurs 7.1 Anaerober und aerober Stoffwechsel | 262 |
| 7.6 | Die Zusammensetzung im Gleichgewicht | 263 |
| | Exkurs 7.2 Myoglobin und Hämoglobin | 266 |
| | Der Einfluss äußerer Bedingungen auf das Gleichgewicht | 271 |
| 7.7 | Die Gegenwart eines Katalysators | 271 |
| 7.8 | Der Einfluss der Temperatur | 272 |
| 7.9 | Der Einfluss des Drucks | 275 |
| | Aufgaben | 276 |
| 8 | Das Chemische Gleichgewicht | 283 |
| | Säure-Base-Gleichgewichte | 283 |
| 8.1 | Die Brønsted-Lowry-Theorie | 283 |
| 8.2 | Protonierung und Deprotonierung | 285 |
| 8.3 | Mehrwertige Säuren | 290 |
| 8.4 | Amphotere Systeme | 296 |
| | Wässrige Salzlösungen | 297 |
| 8.5 | Säure-Base-Titrationen | 298 |
| 8.6 | Puffer | 303 |
| 8.7 | Indikatoren | 305 |

| | |
|------------------------------|--|
| Lösungsgleichgewichte | 307 |
| 8.8 | Das Löslichkeitsprodukt 308 |
| 8.9 | Der Einfluss gemeinsamer Ionen auf die Löslichkeit 310 |
| | Aufgaben 311 |

9 Elektrochemie 315

| | |
|--------------------------------|---|
| Die Wanderung von Ionen | 315 |
| 9.1 | Die Leitfähigkeit 316 |
| 9.2 | Die Ionenbeweglichkeit 319 |
| | Elektrochemische Zellen 322 |
| 9.3 | Halbreaktionen und Elektroden 323 |
| 9.4 | Reaktionen an Elektroden 327 |
| 9.5 | Zelltypen 331 |
| | Exkurs 9.1 Aktionspotenziale 332 |
| 9.6 | Die Zellreaktion 333 |
| 9.7 | Das Zellpotenzial 334 |
| 9.8 | Zellen im Gleichgewicht 337 |
| | Exkurs 9.2 Die chemiosmotische Theorie 338 |
| 9.9 | Standardpotenziale 340 |
| 9.10 | Die pH-Abhängigkeit des Potenzials 343 |
| 9.11 | Die Bestimmung des pH-Werts 346 |
| | Anwendungen von Standardpotenzialen 347 |
| | Exkurs 9.3 Cytochrom-Kaskaden 348 |
| 9.12 | Die elektrochemische Reihe 349 |
| 9.13 | Die Bestimmung von thermodynamischen Funktionen 350 |
| | Aufgaben 354 |

10 Chemische Kinetik 359

| | |
|-------------------------------------|---|
| Empirische chemische Kinetik | 360 |
| 10.1 | Experimentelle Methoden 360 |
| 10.2 | Anwendung der Methoden 361 |
| | Exkurs 10.1 Ultraschnelle Reaktionen: Femtosekundenchemie 363 |
| | Reaktionsgeschwindigkeiten 365 |
| 10.3 | Die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit 365 |
| 10.4 | Geschwindigkeitsgesetze und Geschwindigkeitskonstanten 366 |
| 10.5 | Die Reaktionsordnung 367 |
| 10.6 | Die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes 369 |
| 10.7 | Integrierte Geschwindigkeitsgesetze 373 |
| 10.8 | Halbwertszeiten 380 |

| | |
|--|-----|
| Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit | 382 |
| 10.9 Die Arrhenius-Parameter | 383 |
| 10.10 Die Stoßtheorie | 387 |
| 10.11 Die Theorie des aktivierte Komplexes | 391 |
| 10.12 Katalyse | 394 |
| Aufgaben | 397 |
| | |
| 11 Die Interpretation von Geschwindigkeitsgesetzen | 401 |
| | |
| Reaktionsschemata | 401 |
| 11.1 Das Erreichen des Gleichgewichtszustands | 401 |
| 11.2 Folgereaktionen | 404 |
| | |
| Reaktionsmechanismen | 406 |
| 11.3 Elementarreaktionen | 406 |
| 11.4 Die Aufstellung von Geschwindigkeitsgesetzen | 408 |
| 11.5 Die Näherung des stationären Zustands | 410 |
| 11.6 Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt | 411 |
| 11.7 Reaktionen auf Oberflächen | 413 |
| 11.8 Unimolekulare Reaktionen | 416 |
| | |
| Enzymreaktionen | 417 |
| Exkurs 11.1 Katalytische Aktivität und katalytische Antikörper | 418 |
| 11.9 Die Wirkung von Enzymen | 421 |
| 11.10 Enzyminhibierung | 425 |
| | |
| Kettenreaktionen | 431 |
| 11.11 Das Prinzip der Kettenreaktion | 432 |
| 11.12 Geschwindigkeitsgesetze von Kettenreaktionen | 433 |
| 11.13 Explosionen | 435 |
| | |
| Photochemische Prozesse | 436 |
| 11.14 Die Quantenausbeute | 437 |
| Exkurs 11.2 Photobiologie | 438 |
| 11.15 Geschwindigkeitsgesetze photochemischer Reaktionen | 442 |
| Aufgaben | 442 |

12 Quantentheorie 447***Das Versagen der klassischen Physik 447***

- 12.1 Die Strahlung des Schwarzen Körpers 448
- 12.2 Wärmekapazitäten 454
- 12.3 Der photoelektrische Effekt 457
- 12.4 Beugung von Elektronen 460
- 12.5 Atomare und molekulare Spektren 461

Die Dynamik mikroskopischer Systeme 463

- 12.6 Die Schrödinger-Gleichung 463
- 12.7 Die Bornsche Interpretation 466
- 12.8 Die Unschärferelation 468

Anwendungen der Quantenmechanik 472

- 12.9 Translation: Teilchen im Kasten 472
- 12.10 Rotation: Teilchen auf einer Kreisbahn 476
- 12.11 Schwingung: der harmonische Oszillator 480
- Exkurs 12.1 Rastertunnelmikroskop 484
- Aufgaben 486

13 Der Aufbau der Atome 491***Wasserstoffähnliche Atome 491***

- 13.1 Die Spektren wasserstoffähnlicher Atome 492
- 13.2 Der Aufbau wasserstoffähnlicher Atome 493
- 13.3 Quantenzahlen 496
- 13.4 Wellenfunktionen: s-Orbitale 498
- 13.5 Wellenfunktionen: p- und d-Orbitale 503
- 13.6 Der Elektronenspin 505
- 13.7 Spektrale Übergänge und Auswahlregeln 507

Der Aufbau von Mehrelektronenatomen 509

- 13.8 Die Orbitalnäherung 510
- 13.9 Das Pauli-Prinzip 510
- 13.10 Durchdringung und Abschirmung 511
- 13.11 Das Aufbauprinzip 513
- 13.12 Die Besetzung der d-Orbitale 515
- 13.13 Die Konfiguration von Kationen und Anionen 516

Die Periodizität der atomaren Eigenschaften 517

- 13.14 Der Atomradius 517
- Exkurs 13.1 Atomradius und Atmung 519
- 13.15 Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität 521

| | | |
|-----------|--|-----|
| | Die Spektren von Mehrelektronenatomen | 523 |
| 13.16 | Termsymbole | 524 |
| 13.17 | Die Spin-Bahn-Kopplung | 526 |
| | Aufgaben | 527 |
| 14 | Die chemische Bindung | 531 |
| | Einführende Konzepte | 531 |
| 14.1 | Bindungstypen | 532 |
| 14.2 | Potenzialkurven | 532 |
| | Die Valence-Bond-Theorie | 533 |
| 14.3 | Zweiatomige Moleküle | 534 |
| 14.4 | Mehratomige Moleküle | 537 |
| 14.5 | Promotion und Hybridisierung | 538 |
| 14.6 | Resonanz | 542 |
| | Molekülorbitale | 544 |
| 14.7 | Linearkombinationen von Atomorbitalen | 544 |
| 14.8 | Bindende Orbitale | 546 |
| 14.9 | Antibindende Orbitale | 546 |
| 14.10 | Der Aufbau zweiatomiger Moleküle | 548 |
| 14.11 | Wasserstoff- und Heliummolekül | 548 |
| 14.12 | Zweiatomige Moleküle der zweiten Periode | 551 |
| 14.13 | Symmetrie und Überlappung | 554 |
| 14.14 | Die elektronische Struktur homonuklearer zweiatomiger Moleküle | 557 |
| 14.15 | Die Parität | 561 |
| 14.16 | Heteronukleare zweiatomige Moleküle | 562 |
| 14.17 | Polare kovalente Bindungen | 564 |
| 14.18 | Der Aufbau mehratomiger Moleküle | 567 |
| | Exkurs 14.1 Computerchemie | 568 |
| | Aufgaben | 573 |
| 15 | Metallische und ionische Festkörper | 577 |
| | Die chemische Bindung in Festkörpern | 577 |
| 15.1 | Die Bändertheorie | 579 |
| 15.2 | Die Besetzung der Bänder | 580 |
| 15.3 | Das ionische Bindungsmodell | 583 |
| 15.4 | Die Gitterenthalpie | 584 |
| 15.5 | Coulomb-Beiträge zu Gitterenthalpien | 588 |

Kristallstrukturen 591

- 15.6 Die Elementarzelle 591
- 15.7 Die Identifizierung von Kristallebenen 593
- 15.8 Strukturbestimmung 598
- 15.9 Das Braggsche Gesetz 600
- 15.10 Experimentelle Techniken 602

Typische Kristallstrukturen 605

- 15.11 Die kristalline Struktur der Metalle 606
 - 15.12 Ionenkristalle 608
- Aufgaben 611

16 Molekulare Systeme 615***Der Ursprung der Kohäsion 615***

- 16.1 Wechselwirkungen zwischen Partialladungen 615
- 16.2 Elektrische Dipolmomente 617
- 16.3 Die Wechselwirkung zwischen Dipolen 623
- 16.4 Induzierte Dipolmomente 626
- 16.5 Dispersionswechselwirkungen 627
- 16.6 Wasserstoffbrückenbindungen 628
- 16.7 Die Gesamtwechselwirkung 632

Biopolymere 635

- 16.8 Polypeptidstrukturen 636
- Exkurs 16.1 Die Vorhersage von Proteinstrukturen 638
- 16.9 Denaturierung 641

Flüssigkeiten 641

- 16.10 Die relative Anordnung von Molekülen 642
- 16.11 Molekulare Bewegung in Flüssigkeiten 644

Mesophasen und disperse Systeme 650

- 16.12 Flüssigkristalle 651
 - 16.13 Unterteilung disperter Systeme 652
 - Exkurs 16.2 Zellmembranen 654
 - 16.14 Oberfläche, Struktur und Stabilität 656
 - 16.15 Die elektrische Doppelschicht 660
- Aufgaben 662

17 Rotationen und Schwingungen von Molekülen 667***Allgemeine Aspekte der Spektroskopie 667***

- 17.1 Experimentelle Methoden 670
- 17.2 Intensitäten und Linienbreiten 671

Rotationsspektroskopie 674

- 17.3 Energieniveaus der Rotation von Molekülen 674
- 17.4 Rotationsübergänge: Mikrowellenspektroskopie 677
- 17.5 Raman-Rotationsspektren 681

Schwingungsspektroskopie 682

- 17.6 Schwingungen von Molekülen 683
 - 17.7 Schwingungsübergänge 685
 - 17.8 Raman-Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle 688
 - 17.9 Schwingungen mehratomiger Moleküle 689
 - 17.10 Raman-Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle 694
- Aufgaben 697

18 Elektronenübergänge 701***Spektren im sichtbaren und ultravioletten 702***

- 18.1 Das Franck-Condon-Prinzip 703
- 18.2 Die Messung von Intensitäten 704
- 18.3 Zirkulardichroismus 710
- 18.4 Spezielle Arten von Elektronenübergängen 712

Die Desaktivierung angeregter Zustände 714

- Exkurs 18.1 Die Photochemie des Sehvorgangs 715
- 18.5 Fluoreszenz 719
- 18.6 Fluoreszenzlösung 720
- 18.7 Phosphoreszenz 725
- 18.8 Laser 726

Photoelektronenspektroskopie 728

- Aufgaben 731

19 Magnetische Resonanz 735***Das Prinzip der magnetischen Resonanz 735***

- 19.1 Kerne in Magnetfeldern 736
- 19.2 Technische Aspekte 738

Die Auswertung von NMR-Spektren 739

- 19.3 Die chemische Verschiebung 739
- 19.4 Die Feinstruktur 742
 - Exkurs 19.1 Magnetische Bildgebungsverfahren 746
- 19.5 Spinrelaxation 750
- 19.6 Der Kern-Overhauser-Effekt 753
 - Aufgaben 757

20 Statistische Thermodynamik 759***Die Zustandssumme 759***

- 20.1 Die Boltzmann-Verteilung 760
- 20.2 Bedeutung der Zustandssumme 763
- 20.3 Beispiele von Zustandssummen 766

Thermodynamische Eigenschaften 769

- 20.4 Innere Energie und Wärmekapazität 769
- 20.5 Entropie und Freie Enthalpie 772
- 20.6 Das Gleichgewicht auf statistischer Grundlage 777
 - Exkurs 20.1 Der Helix-Knäuel-Übergang in Polypeptiden 780
 - Aufgaben 782

Zusatzinformation 1: Mathematische Methoden 785

- 1.1 Algebraische Gleichungen und Graphen 785
- 1.2 Logarithmus- und Exponentialfunktionen 787
- 1.3 Ableiten und Integrieren 790

Zusatzinformation 2: Größen und Einheiten 795**Zusatzinformation 3: Energie und Kraft 798****Zusatzinformation 4: Die kinetische Gastheorie 800****Zusatzinformation 5: Die Abhängigkeit der Freien Enthalpie von Druck und Temperatur 802****Zusatzinformation 6: Begriffe der Elektrostatik 804**

Zusatzinformation 7: Elektromagnetische Strahlung und Photonen 807

Zusatzinformation 8: Oxidationszahlen 810

Zusatzinformation 9: Die Lewis-Theorie der kovalenten Bindung 812

Zusatzinformation 10: Das VSEPR-Modell 815

Anhang 1 819

Anhang 2 828

Anhang 3: Die Aminosäuren 831

Häufig verwendete Beziehungen 832

Mathematische Beziehungen 832

Ausgewählte griechische Buchstaben 832

Präfixe 832

Wichtige Zahlenwerte und Naturkonstanten 833

Periodensystem 834

Lösungen zu den Aufgaben 835

Lösungen zu den Exkursen 844

Index 845