Inhaltsübersicht

- 1 Die Eigenschaften der Gase 3
- 2 Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik 43
- 3 Der Zweite und der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik 99
- 4 Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe 157
- 5 Die Eigenschaften einfacher Mischungen 183
- 6 Das chemische Gleichgewicht 263
- 7 Quantentheorie 305
- 8 Atomstruktur und Atomspektren 399
- 9 Molekülstruktur 445
- 10 Molekülsymmetrie 505
- 11 Molekulare Spektroskopie 539
- 12 Magnetische Resonanz 635
- 13 Statistische Thermodynamik 695
- 14 Wechselwirkungen zwischen Molekülen 761
- 15 Festkörper 839
- 16 Die Bewegung von Molekülen 903
- 17 Chemische Kinetik 943
- 18 Reaktionsdynamik 1013
- 19 Oberflächenprozesse 1067

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis *XV*

Toolkits *XVIII*

Zusatzinformationen *XIX*

Anwendungen *XX*

Vorwort *XXI*

Hinweise zur Benutzung des Buchs *XXIII*

Danksagung *XXVII*

Prolog – Energie, Temperatur und Chemie *1*

1	Die Eigenschaften der Gase	3
1.1	Das ideale Gas	4
1.1.1	Die Zustände der Gase	4
1.1.2	Zustandsgleichungen und Gasgesetze	7
1.2	Die Bewegung von Molekülen in Gasen	14
1.2.1	Die kinetische Gastheorie	14
1.2.2	Intermolekulare Stöße	21
1.3	Reale Gase	24
1.3.1	Abweichungen vom idealen Verhalten	24
1.3.2	Die Van-der-Waals-Gleichung	29
2	Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik	43
2.1	Grundbegriffe	44
2.1.1	Arbeit, Wärme und Energie	44
2.1.2	Die Innere Energie	48
2.1.3	Volumenarbeit	50
2.1.4	Wärmeübergänge	54
2.2	Die Enthalpie	59
2.2.1	Die Definition der Enthalpie	59
2.2.2	Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie	62
2.3	Thermochemie	65
2.3.1	Standardenthalpien	65
2.3.2	Standardbildungsenthalpien	69
2.3.3	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien	70
2.3.4	Experimentelle Techniken	71
2.4	Zustandsfunktionen und totale Differenziale	76

2.4.1	Totale und nicht totale Differenziale	76
2.4.2	Änderungen der Inneren Energie	77
2.4.3	Änderungen der Enthalpie	81
2.4.4	Der Joule-Thomson-Effekt	81
2.5	Adiabatische Änderungen	85
2.5.1	Änderung der Temperatur	85
2.5.2	Änderung des Drucks	86
3	Der Zweite und der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik	99
3.1	Die Entropie	100
3.1.1	Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik	100
3.1.2	Die Definition der Entropie	102
3.1.3	Die Entropie als Zustandsfunktion	106
3.2	Entropieänderungen bei speziellen Prozessen	113
3.2.1	Expansion	113
3.2.2	Phasenübergänge	114
3.2.3	Erhitzen	115
3.2.4	Zusammengesetzte Prozesse	116
3.3	Die Messung der Entropie	119
3.3.1	Die kalorimetrische Messung der Entropie	119
3.3.2	Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik	121
3.4	Die Beschränkung auf das System	125
3.4.1	Freie Energie und Freie Enthalpie	125
3.4.2	Freie Standardreaktionsenthalpien	129
3.5	Die Verbindung von Erstem und Zweitem Hauptsatz	134
3.5.1	Eigenschaften der Inneren Energie	134
3.5.2	Eigenschaften der Freien Enthalpie	137
4	Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe	157
4.1	Phasendiagramme reiner Stoffe	158
4.1.1	Die Stabilität von Phasen	158
4.1.2	Phasengrenzen	160
4.1.3	Drei typische Phasendiagramme	164
4.2	Thermodynamische Betrachtung von Phasenübergängen	168
4.2.1	Abhängigkeit der Stabilität von den Bedingungen	168
4.2.2	Die Lage der Phasengrenzlinien	171
5	Die Eigenschaften einfacher Mischungen	183
5.1	Die thermodynamische Beschreibung von Mischungen	184
5.1.1	Partielle molare Größen	184
5.1.2	Thermodynamik von Mischphasen	190
5.1.3	Das chemische Potenzial flüssiger Phasen	193
5.2	Die Eigenschaften von Lösungen	198
5.2.1	Flüssige Mischungen	198
5.2.2	Kolligative Eigenschaften	201
5.3	Phasendiagramme flüssiger Zweikomponentensysteme	211
5.3.1	Dampfdruckdiagramme	211
5.3.2	Siedediagramme	213
5.3.3	Destillation	216
5.3.4	Flüssig/Flüssig-Phasendiagramme	218
5.4	Phasendiagramme fester Zweikomponentensysteme	224
5.4.1	Eutektische Mischungen	224
5.4.2	Systeme mit chemischen Reaktionen	225
5.4.3	Inkongruentes Schmelzen	226

5.5	Phasendiagramme ternärer Systeme	229
5.5.1	Ternäre Phasendiagramme	229
5.5.2	Ternäre Systeme	230
5.6	Aktivitäten	233
5.6.1	Die Aktivität des Lösungsmittels	233
5.6.2	Die Aktivität des gelösten Stoffs	233
5.6.3	Aktivitäten in regulären Lösungen	236
5.6.4	Aktivitäten von Ionen in Lösung	237
6	Das chemische Gleichgewicht	263
6.1	Die Gleichgewichtskonstante	264
6.1.1	Das Minimum der Freien Enthalpie	264
6.1.2	Die Beschreibung des chemischen Gleichgewichts	266
6.2	Die Verschiebung des Gleichgewichts bei Änderung der Reaktionsbedingungen	275
6.2.1	Der Einfluss des Drucks auf das Gleichgewicht	275
6.2.2	Der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht	277
6.3	Elektrochemische Zellen	280
6.3.1	Halbreaktionen und Elektroden	280
6.3.2	Zelltypen	281
6.3.3	Die Zellspannung	282
6.3.4	Die Bestimmung thermodynamischer Funktionen	285
6.4	Standard-Elektrodenpotenziale	288
6.4.1	Standardpotenziale	288
6.4.2	Anwendungen der Standardpotenziale	290
7	Quantentheorie	305
7.1	Die Anfänge der Quantenmechanik	306
7.1.1	Die Quantisierung der Energie	307
7.1.2	Der Welle-Teilchen-Dualismus	313
7.2	Wellenfunktionen	318
7.2.1	Die Schrödinger-Gleichung	318
7.2.2	Die Born'sche Interpretation der Wellenfunktion	319
7.3	Operatoren und Observablen	324
7.3.1	Operatoren	324
7.3.2	Superpositionen und Erwartungswerte	329
7.3.3	Die Heisenberg'sche Unschärferelation	332
7.3.4	Die Postulate der Quantenmechanik	335
7.4	Translation	338
7.4.1	Freie Bewegung in einer Dimension	338
7.4.2	Bewegung in einer Dimension: Das Teilchen im Kasten	340
7.4.3	Bewegung in zwei und mehr Dimensionen	344
7.4.4	Der Tunneleffekt	347
7.5	Schwingung	353
7.5.1	Der harmonische Oszillator	353
7.5.2	Eigenschaften des harmonischen Oszillators	358
7.6	Rotation	362
7.6.1	Rotation in zwei Dimensionen: Teilchen auf einer Kreisbahn	362
7.6.2	Rotation in drei Dimensionen: Teilchen auf einer Kugelschale	367
8	Atomstruktur und Atomspektren	399
8.1	Wasserstoffähnliche Atome	400
8.1.1	Die Struktur wasserstoffähnlicher Atome	400
8.1.2	Atomorbitale und ihre Energien	404
8.2	Mehrelektronenatome	413

- 8.2.1 Die Orbitalnäherung 413
- 8.2.2 Das Pauli-Ausschlussprinzip 414
- 8.2.3 Das Aufbauprinzip 417
- 8.2.4 Selbstkonsistente Orbitale 424
- 8.3 Atomspektren 426
- 8.3.1 Die Spektren wasserstoffähnlicher Atome 426
- 8.3.2 Die Spektren von Mehrelektronenatomen 428

9 Molekülstruktur 445

Prolog – Die Born-Oppenheimer-Näherung 447

- 9.1 Valence-Bond (VB)-Theorie 448
- 9.1.1 Homoatomare zweiatomige Moleküle 448
- 9.1.2 Resonanz 450
- 9.1.3 Mehratomige Moleküle 451
- 9.2 Molekülorbital (MO)-Theorie: Das Wasserstoffmolekül-Ion 456
- 9.2.1 Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) 456
- 9.2.2 Bezeichnungen von Molekülorbitalen 461
- 9.3 Molekülorbital (MO)-Theorie: homoatomare zweiatomige Moleküle 462
- 9.3.1 Elektronenkonfigurationen 462
- 9.3.2 Photoelektronenspektroskopie 468
- 9.4 Molekülorbital (MO)-Theorie: heteroatomare zweiatomige Moleküle 471
- 9.4.1 Polare Bindungen und Elektronegativität 471
- 9.4.2 Das Variationsprinzip 472
- 9.5 Molekülorbital (MO)-Theorie: mehratomige Moleküle 479
- 9.5.1 Die Hückel-Näherung 480
- 9.5.2 Anwendungen der MO-Theorie 485
- 9.5.3 Quantenchemie mit Computern 488

10 Molekülsymmetrie 505

- 10.1 Die Symmetrieelemente von Molekülen 506
- 10.1.1 Symmetrieelemente und Symmetrieelemente 506
- 10.1.2 Klassifikation von Molekülen in Gruppen nach ihrer Symmetrie 508
- 10.1.3 Konsequenzen der Molekülsymmetrie 513
- 10.2 Gruppentheorie 515
- 10.2.1 Grundlagen der Gruppentheorie 515
- 10.2.2 Matrixdarstellungen 517
- 10.2.3 Charaktertafeln und Symmetriebezeichnungen 521
- 10.3 Anwendungen der Molekülsymmetrie 526
- 10.3.1 Verschwindende Integrale 526
- 10.3.2 Anwendungen der Molekülsymmetrie 530
- 10.3.3 Auswahlregeln 532

11 Molekulare Spektroskopie 539

- 11.1 Allgemeine Merkmale spektroskopischer Methoden 540
- 11.1.1 Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung 541
- 11.1.2 Die Breite von Spektrallinien 546
- 11.1.3 Experimentelle Techniken 548
- 11.2 Rotationsspektren 555
- 11.2.1 Die Energieniveaus der Rotation 555
- 11.2.2 Mikrowellenspektroskopie 561
- 11.2.3 Raman-Rotationsspektroskopie 564
- 11.2.4 Kernstatistik und Rotationszustände 566

- 11.3 Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle 569
 - 11.3.1 Molekülschwingungen 569
 - 11.3.2 Infrarotspektroskopie 570
 - 11.3.3 Anharmonizität 571
 - 11.3.4 Rotationsschwingungsspektren 574
 - 11.3.5 Raman-Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle 577
- 11.4 Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle 580
 - 11.4.1 Normalschwingungen 580
 - 11.4.2 Infrarot-Absorptionsspektren mehratomiger Moleküle 582
 - 11.4.3 Raman-Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle 584
- 11.5 Symmetrieanalyse von Schwingungsspektren 587
 - 11.5.1 Die Symmetrie von Normalschwingungen 587
 - 11.5.2 Die Symmetrie von Schwingungswellenfunktionen 589
- 11.6 Elektronenspektren 592
 - 11.6.1 Elektronenspektren zweiatomiger Moleküle 592
 - 11.6.2 Elektronenspektren mehratomiger Moleküle 601
- 11.7 Die Desaktivierung angeregter Zustände 605
 - 11.7.1 Fluoreszenz und Phosphoreszenz 605
 - 11.7.2 Dissoziation und Prädissoziation 608
 - 11.7.3 Laser 609
- 12 Magnetische Resonanz 635**
 - 12.1 Grundlagen der magnetischen Resonanz 636
 - 12.1.1 Kernspinresonanz (NMR) 636
 - 12.1.2 Elektronenspinresonanz (ESR) 640
 - 12.2 Eigenschaften von NMR-Spektren 643
 - 12.2.1 Die chemische Verschiebung 643
 - 12.2.2 Die Entstehung der Abschirmung 645
 - 12.2.3 Die Feinstruktur des Spektrums 648
 - 12.2.4 Konformationsumwandlungen und Austauschprozesse 656
 - 12.2.5 NMR in Festkörpern 658
 - 12.3 Pulstechniken in der NMR 660
 - 12.3.1 Der Vektor der Magnetisierung 661
 - 12.3.2 Spinrelaxation 666
 - 12.3.3 Die Entkopplung von Spins 670
 - 12.3.4 Der Kern-Overhauser-Effekt 670
 - 12.4 Elektronenspinresonanz (ESR) 676
 - 12.4.1 Der g-Faktor 676
 - 12.4.2 Die Hyperfeinstruktur 677
- 13 Statistische Thermodynamik 695**
 - 13.1 Die Boltzmann-Verteilung 696
 - 13.1.1 Konfigurationen und Gewichte 696
 - 13.1.2 Die relative Besetzungszahl von Zuständen 701
 - 13.2 Die molekulare Zustandssumme 703
 - 13.2.1 Die Interpretation der Zustandssumme 703
 - 13.2.2 Beiträge zur molekularen Zustandssumme 705
 - 13.3 Die Energie von Molekülen 715
 - 13.3.1 Grundlegende Beziehungen 715
 - 13.3.2 Mittlere Energien 716
 - 13.4 Das kanonische Ensemble 721
 - 13.4.1 Das Konzept des Ensembles 721
 - 13.4.2 Die wahrscheinlichste Energie des Systems 723
 - 13.4.3 Unabhängige Moleküle 724
 - 13.4.4 Die Abhängigkeit der Energie vom Volumen 725

13.5	Innere Energie und Entropie	727
13.5.1	Die Innere Energie	727
13.5.2	Die Entropie	729
13.6	Abgeleitete Funktionen	736
13.6.1	Die Ableitungen	736
13.6.2	Gleichgewichtskonstanten	739
14	Wechselwirkungen zwischen Molekülen	761
14.1	Elektrische Eigenschaften von Molekülen	762
14.1.1	Elektrische Dipolmomente	762
14.1.2	Die Polarisierbarkeit	765
14.1.3	Polarisation	767
14.2	Wechselwirkungen zwischen Molekülen	772
14.2.1	Wechselwirkungen zwischen Dipolen	772
14.2.2	Wasserstoffbrückenbindungen	778
14.2.3	Die Gesamtwechselwirkung	780
14.3	Flüssigkeiten	789
14.3.1	Molekulare Wechselwirkungen in Flüssigkeiten	789
14.3.2	Die Grenzfläche Flüssigkeit-Gas	793
14.3.3	Oberflächenschichten	797
14.3.4	Kondensation	800
14.4	Makromoleküle	802
14.4.1	Mittlere Molmassen	802
14.4.2	Die Hierarchie der Strukturen	804
14.4.3	Statistische Knäuel	805
14.4.4	Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren	810
14.4.5	Die thermischen Eigenschaften von Polymeren	812
14.5	Aggregation und Selbstorganisation	815
14.5.1	Kolloide	815
14.5.2	Mizellen und biologische Membranen	819
15	Festkörper	839
15.1	Kristallstrukturen	840
15.1.1	Gitter und Elementarzellen	840
15.1.2	Die Identifikation von Gitterebenen	843
15.2	Beugungstechniken zur Strukturanalyse	847
15.2.1	Röntgenkristallografie	847
15.2.2	Neutronen- und Elektronenbeugung	856
15.3	Bindungen in Festkörpern	861
15.3.1	Metallische Festkörper	861
15.3.2	Ionische Festkörper	866
15.3.3	Molekulare und kovalente Festkörper	870
15.4	Mechanische Eigenschaften von Festkörpern	872
15.5	Elektrische Eigenschaften von Festkörpern	875
15.5.1	Metallische Leiter	875
15.5.2	Isolatoren und Halbleiter	876
15.5.3	Supraleiter	879
15.6	Magnetische Eigenschaften von Festkörpern	882
15.6.1	Magnetische Suszeptibilität	882
15.6.2	Permanente und induzierte magnetische Momente	883
15.6.3	Magnetische Eigenschaften von Supraleitern	885
15.7	Optische Eigenschaften von Festkörpern	887
15.7.1	Lichtabsorption durch Excitonen	887
15.7.2	Lichtabsorption durch Metalle und Supraleiter	888
15.7.3	Nichtlineare optische Effekte	890

- 16 Die Bewegung von Molekülen 903**
- 16.1 Transporteigenschaften idealer Gase 904
 - 16.1.1 Die phänomenologischen Gleichungen 904
 - 16.1.2 Die Transportkoeffizienten 906
 - 16.2 Die Bewegung von Molekülen in Flüssigkeiten 914
 - 16.2.1 Experimentelle Ergebnisse 914
 - 16.2.2 Ionenbeweglichkeiten 917
 - 16.3 Diffusion 924
 - 16.3.1 Diffusion aus thermodynamischer Sicht 924
 - 16.3.2 Die Diffusionsgleichung 927
 - 16.3.3 Diffusion aus statistischer Sicht 931
- 17 Chemische Kinetik 943**
- 17.1 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen 944
 - 17.1.1 Die Beobachtung des Reaktionsverlaufs 945
 - 17.1.2 Die Reaktionsgeschwindigkeit 947
 - 17.2 Integrierte Geschwindigkeitsgesetze 954
 - 17.2.1 Reaktionen nullter Ordnung 954
 - 17.2.2 Reaktionen erster Ordnung 954
 - 17.2.3 Reaktionen zweiter Ordnung 956
 - 17.3 Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts 961
 - 17.3.1 Reaktionen erster Ordnung in der Nähe des Gleichgewichts 961
 - 17.3.2 Relaxationsmethoden 962
 - 17.4 Die Arrhenius-Gleichung 965
 - 17.4.1 Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten 965
 - 17.4.2 Die Interpretation der Arrhenius-Parameter 967
 - 17.5 Geschwindigkeitsgesetze 970
 - 17.5.1 Elementarreaktionen 970
 - 17.5.2 Folgereaktionen 971
 - 17.5.3 Quasistationarität 973
 - 17.5.4 Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt 974
 - 17.5.5 Vorgelagerte Gleichgewichte 976
 - 17.5.6 Kinetisch und thermodynamisch kontrollierte Reaktionen 977
 - 17.6 Reaktionsmechanismen 978
 - 17.6.1 Unimolekulare Reaktionen 978
 - 17.6.2 Die Kinetik von Polymerisationen 980
 - 17.6.3 Enzymatisch katalysierte Reaktionen 984
 - 17.7 Photochemie 988
 - 17.7.1 Photochemische Prozesse 988
 - 17.7.2 Die Quantenausbeute des Primärprozesses 989
 - 17.7.3 Die Desaktivierung angeregter Singulettzustände 991
 - 17.7.4 Die Löschung angeregter Zustände 991
 - 17.7.5 Resonanzenergieübertragung 994
- 18 Reaktionsdynamik 1013**
- 18.1 Die Stoßtheorie 1014
 - 18.1.1 Reaktive Stöße 1014
 - 18.1.2 Das RRK-Modell 1021
 - 18.2 Diffusionskontrollierte Reaktionen 1022
 - 18.2.1 Reaktionen in Lösung 1022
 - 18.2.2 Die Stoffbilanzgleichung 1025
 - 18.3 Die Theorie des Übergangszustands 1027
 - 18.3.1 Die Eyring-Gleichung 1027
 - 18.3.2 Thermodynamische Aspekte 1031

- 18.3.3 Der kinetische Isotopeneffekt 1035
- 18.4 Die Dynamik molekularer Stöße 1038
- 18.4.1 Molekularstrahlexperimente 1038
- 18.4.2 Reaktive Stöße 1041
- 18.4.3 Potenzialhyperflächen 1042
- 18.4.4 Theoretische und experimentelle Ergebnisse 1044
- 18.5 Elektronenübertragung in homogenen Systemen 1049
- 18.5.1 Das Geschwindigkeitsgesetz der Elektronenübertragung 1049
- 18.5.2 Der Tunnelprozess 1050
- 18.5.3 Die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung 1052
- 18.5.4 Methoden zur experimentellen Überprüfung der Theorie 1053

19 Oberflächenprozesse 1067

- 19.1 Eigenschaften der Oberflächen von Festkörpern 1068
- 19.1.1 Wachstum und Struktur von festen Oberflächen 1068
- 19.1.2 Physisorption und Chemisorption 1069
- 19.1.3 Experimentelle Techniken 1071
- 19.2 Adsorption und Desorption 1078
- 19.2.1 Adsorptionsisothermen 1078
- 19.2.2 Die Geschwindigkeit von Oberflächenprozessen 1085
- 19.3 Heterogene Katalyse 1089
- 19.3.1 Mechanismen der heterogenen Katalyse 1089
- 19.3.2 Die katalytische Aktivität an Oberflächen 1092
- 19.4 Elektronentransferprozesse an Elektroden 1096
- 19.4.1 Die Grenzfläche zwischen Elektrode und Lösung 1096
- 19.4.2 Die Stromdichte an einer Elektrode 1098
- 19.4.3 Voltammetrie 1103
- 19.4.4 Elektrolyse 1106
- 19.4.5 Galvanische Zellen unter Belastung 1106

Anhang 1121

- Teil 1 Standardintegrale 1121
- Teil 2 Einheiten 1122
- Teil 3 Daten 1123
- Teil 4 Charaktertafeln 1155

Stichwortverzeichnis 1159