

Inhaltsverzeichnis

Liste der verwendeten Symbole	XV
-------------------------------------	----

Atome und Moleküle

Quantenmechanische Grundvorstellungen

1. Wellen-Partikel-Dualität	3
1.1 Licht	3
1.1.1 Partikelnatur von Licht: Photoeffekt	3
1.1.2 Wellennatur von Licht: Beugung	4
1.1.3 Deutung der Experimente	5
1.2 Elektronen	7
1.2.1 Partikelnatur von Elektronen	7
1.2.2 Wellennatur von Elektronen	7
1.2.3 Deutung der Experimente	8
Aufgaben	10
2. Stehende Elektronenwellen	11
2.1 Eindimensionale stehende Wellen	11
2.2 Zwei- und dreidimensionale stehende Wellen	13
2.3 Normierung der Amplitudenfunktionen	15
2.4 Orthogonalität der Amplitudenfunktionen	17
2.5 Wellengleichung und Schrödinger-Gleichung	18
Aufgaben	20
3. Einfachste Atome und Moleküle	23
3.1 Experimentelle Grundtatsachen	23
3.1.1 Atomspektren	23
3.1.2 Franck-Hertz Versuch	23
3.2 H-Atom	24
3.2.1 Grundzustand	24
3.2.2 Angeregte Zustände	28
3.3 Variationsprinzip	34
3.3.1 Begründung des Variationsprinzips	34
3.3.2 Beispiele für die Anwendung des Variationsprinzips	35
3.4 He^+ -Ion	37
3.5 H_2^+ -Molekülion	37
3.5.1 Beschreibung durch Kastenwellenfunktionen	38
3.5.2 Beschreibung durch Atomfunktionen	41
3.6 He-Atom	43

3.7 H_2 -Molekül (2 Elektronen)	44
3.8 Nichtexistenz von He_2	45
3.9 Li^+H^- (Ionenkristall)	45
3.10 Bohrsches Atommodell und Korrespondenzprinzip	46
Aufgaben	47

Aufbau von Atomen und Molekülen

4. Periodensystem der Elemente	49
Aufgabe	52
5. Bau einfacher Moleküle	53
5.1 Beschreibung durch einfache Bindungsmodelle	53
5.2 Polarität von Bindungen und Elektronegativität	53
5.3 Bindungslängen, Bindungswinkel	56
5.4 Kraftkonstanten, Deformationskonstanten	58
Aufgaben	60
6. Hybrid- und Molekülorbitale	61
6.1 Entartung von Energieniveaus	61
6.2 Hybridfunktionen in Atomen und Molekülen mit mehreren Elektronen .	64
6.2.1 LiH^+ , LiH	65
6.2.2 BeH_2	66
6.2.3 H_2S	66
6.2.4 CH_4	66
6.3 Eigenschaften von Elektronenpaarbindungen	68
6.4 Kastenwellenfunktionen	70
6.5 LCAO-Wellenfunktionen	71
Aufgaben	74
7. Beschreibung von Molekülen mit Mehrfachbindungen	75
7.1 Eigenschaften von π -Bindungen	75
7.2 Elektronengasmodell für unverzweigte Moleküle	76
7.3 Elektronenverteilung und Mesomerie	81
7.4 Elektronengasmodell für verzweigte Moleküle	83
7.5 HMO-Modell	85
7.6 Bindungslängen, Dipolmomente	88
7.7 Lichtabsorption: Experimentelle Grundtatsachen	91
7.8 Theoretische Deutung der Lage der Absorptionsmaxima	93
7.8.1 Farbstoffe mit linearem Elektronengas	93
7.8.2 Heteroatome als Sonden für Elektronenverteilung	95
7.8.3 Niveaueaufspaltung durch Bindungsalternanz	97
7.8.4 Farbstoffe mit ringförmigem Elektronengas	99
Aufgaben	100
8. Stehende Atomkernwellen in Molekülen	103
8.1 Rotationsbewegung der Kerne	103
8.2 Schwingungsbewegung der Kerne	106
Aufgaben	113

Molekülanhäufungen

Zwischenmolekulares Wechselspiel und Temperatur

9. Zwischenmolekulare Kräfte und Aggregation	117
9.1 Aggregation geladener Bausteine	117
9.1.1 Ionenkristalle	117
9.1.2 Metalle	120
9.2 Aggregation ungeladener Bausteine	122
9.2.1 Dipolkräfte	122
9.2.2 Wasserstoffbrücken	123
9.2.3 Induktionskräfte	124
9.2.4 Dispersionskräfte	125
9.2.5 Molekülkristalle	126
Aufgaben	127
10. Temperatur und Wärmebewegung der Moleküle	129
10.1 Kinetische Gastheorie und Temperaturbegriff	129
10.2 Anwendungen der kinetischen Gastheorie	134
10.2.1 Geschwindigkeit der Moleküle	134
10.2.2 Mittlere freie Weglänge	135
10.2.3 Diffusion	136
10.2.4 Viskosität	140
10.3 Wärmebewegung in Flüssigkeiten	142
Aufgaben	144
11. Energieverteilung in Molekülanhäufungen	147
11.1 Boltzmannsches Verteilungsgesetz	147
11.2 Anwendungen des Boltzmannschen e-Satzes	149
11.2.1 Schwingungsenergie	149
11.2.2 Rotationsenergie	152
11.2.3 Translationsenergie, Geschwindigkeitsverteilung	154
11.3 Begründung des Boltzmannschen e-Satzes	158
Aufgaben	160

Größen zur Beschreibung des makroskopischen Verhaltens von Molekülanhäufungen

12. Innere Energie U, Wärme Q und Arbeit A	163
12.1 Zustandsänderungen bei konstantem Volumen, Wärmekapazität C_V	163
12.2 Zustandsänderungen bei konstantem Druck, Wärmekapazität C_p	167
12.3 System und Umgebung; Zustandsgrößen	168
Aufgaben	172
13. Entropievermehrungsprinzip	173
13.1 Irreversible und reversible Zustandsänderungen	173
13.2 Entropie als Maß für die Unordnung im System	175

13.2.1 Zunahme der Unordnung beim irreversiblen Prozeß	175
13.2.2 Zunahme der Realisierungsmöglichkeiten bei der Expansion eines Gases	175
13.2.3 Abzählen von Realisierungsmöglichkeiten	177
13.2.4 Zunahme der Realisierungsmöglichkeiten beim Temperatúrausgleich	177
13.2.5 Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Atomgases	178
13.2.6 Entropie eines Systems und Entropiemehrung im irreversiblen Prozeß	180
Aufgaben	181
14. Zusammenhang zwischen Entropie, reversibler Wärme und Temperatur	183
14.1 Entropieänderung bei Prozessen mit idealen Gasen	183
14.2 Veranschaulichung des Entropiebegriffes an typischen Fällen	184
14.2.1 Verdampfung einer Flüssigkeit	184
14.2.2 Ausströmen eines Gases ins Vakuum	185
14.2.3 Temperatúrausgleich	185
14.2.4 Entropie von Stoffen	185
14.3 Entropieänderung bei beliebigen Prozessen. Begründung der Beziehungen (14.10) und (14.11)	188
14.3.1 Carnotscher Kreisprozeß	188
14.3.2 Wirkungsgrad einer beliebigen reversibel arbeitenden Wärme- kraftmaschine	190
14.3.3 Wirkungsgrad einer nicht reversibel arbeitenden Wärmekraftma- schine	191
14.4 Thermodynamische Temperaturskala	193
14.5 Hauptsätze der Thermodynamik	193
Aufgaben	194
 Energetik und Kinetik chemischer Reaktionen	
15. Wärmeaustausch bei chemischen Reaktionen	197
15.1 Wärmeaustausch bei konstantem Volumen	197
15.2 Wärmeaustausch bei konstantem Druck, Enthalpie H , Enthalpie- änderung ΔH	198
15.3 Temperaturabhängigkeit von ΔU und ΔH	199
15.4 Bildungsenthalpie $\Delta H_{\text{B},298}^0$ unter Standardbedingungen	202
15.5 Anwendungen	204
15.5.1 Temperatur von Flammen	204
15.5.2 Neutralisationsreaktion	205
Aufgaben	206
16. Kriterien für den Ablauf chemischer Reaktionen	207
Aufgaben	209
17. Chemisches Gleichgewicht	211
17.1 Massenwirkungsgesetz und Gleichgewichtskonstante	211
17.1.1 Reversible Arbeit bei chemischen Reaktionen mit einer gasförmigen Komponente	211

17.1.2 Reversible Arbeit bei chemischer Gasreaktion und Gleichgewichtskonstante	213
17.2 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus ΔH^0 und ΔS^0	215
17.3 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante	216
17.4 Freie Energie F und freie Enthalpie G	220
Aufgaben	223
18. Chemische Reaktionen in verdünnten Lösungen	225
18.1 ΔG bei Reaktionen in Lösung und osmotischer Druck	225
18.2 ΔG bei Reaktionen in Lösung aus freien Bildungsenthalpien	227
18.2.1 Lösung neutraler Teilchen	227
18.2.2 Lösung von Ionen	228
18.3 Protonenübertragungsreaktionen	230
18.3.1 Dissoziation einer schwachen Säure (Essigsäure)	230
18.3.2 Mehrstufige Dissoziation (Aminosäure)	233
18.3.3 Kopplung der Dissoziation mehrerer schwacher Säuren (Essigsäure und Phenol)	234
18.4 Elektronenübertragungsreaktionen (Redoxreaktionen)	235
18.4.1 Auflösen von Metallen in Säure	235
18.4.2 Gekoppelte Redoxreaktionen	235
18.4.3 Berechnung von Redox-Gleichgewichtskonstanten aus Tabellenwerten	236
18.5 Gruppenübertragungsreaktionen in der Biochemie	237
18.6 Bioenergetik	239
Aufgaben	241
19. Ablauf chemischer Reaktionen in elektrochemischen Zellen	243
19.1 ΔG und Spannung einer elektrochemischen Zelle	243
19.2 Zellen mit zwei gleichartigen Elektroden	245
19.2.1 Konzentrationsketten mit Metallelektroden	245
19.2.2 Ionentransport in der Kette, Salzbrücke	246
19.2.3 Konzentrationskette mit Gaselektroden	247
19.3 Zellen mit zwei verschiedenartigen Elektroden	249
19.3.1 Wasserstoffelektrode, Standardpotential	249
19.3.2 Redoxreaktionen	250
19.3.3 Redoxreaktionen in einer Pufferlösung	251
19.4 ΔG^0 und $\Delta G^{0'}$ aus Standardpotentialen	252
19.4.1 Zusammenhang von ΔG^0 und E^0 , $\Delta G^{0'}$ und $E^{0'}$	252
19.4.2 Indirekte Bestimmung von ΔG^0 bzw. $\Delta G^{0'}$	253
19.5 Anwendungen von elektrochemischen Zellen	253
19.5.1 Bezugs Elektroden	253
19.5.2 Glaselektrode	254
19.5.3 Galvanische Elemente	255
19.5.4 Elektrolyse	256
19.5.5 Überspannung	257
19.5.6 Brennstoffzellen	257
Aufgaben	259

20. Kinetik chemischer Reaktionen	261
20.1 Reaktionen, die in einer Richtung ablaufen	261
20.1.1 Stoßzahl zwischen Reaktionspartnern im Gas	261
20.1.2 Aktivierung	262
20.1.3 Geschwindigkeitskonstante	264
20.1.4 Reaktionen in Lösung	265
20.1.5 Reaktionsordnungen	267
20.2 Reaktionen, die zum Gleichgewicht führen	270
20.3 Zusammengesetzte Reaktionen	273
20.3.1 Nebenreaktionen	273
20.3.2 Folgereaktionen	274
20.3.3 Kettenreaktionen	275
20.3.4 Autokatalytische Reaktionen	276
20.3.5 Oszillierende chemische Reaktionen	278
20.4 Experimentelle Methoden	279
20.4.1 Mischungsmethoden	280
20.4.2 Störung von Gleichgewichten	281
Aufgaben	283
21. Rückblick und Ausblick	285
21.1 Untersuchung komplexer Systeme	285
21.2 Kann Leben durch physikalisch-chemische Prozesse entstehen?	286
21.2.1 Evolution als Lernprozeß	286
21.2.2 Modellfall für den Lernmechanismus	286
21.2.3 Entropievermehrung und Evolution	288
21.2.4 Vorgegebene Struktur als Anstoß zur Bildung eines Lernapparates	289
21.2.5 Molekulare Kooperation, Stagnations- und Durchbruchphasen	289
21.2.6 Ist die spontane Bildung eines Lernmechanismus nicht zu unwahrscheinlich?	290
21.3 Grenzen physikalisch-chemischer Denkansätze	291

Anhang

A. Differentialgleichung der schwingenden Saite	293
B. Orthogonalität und Hermitizität	294
B.1 Orthogonalitätsbeziehung	294
B.2 Hermitizitätsbeziehung	295
C. Schrödinger-Gleichung für das H-Atom	296
D. Variationsprinzip	298
E. Wellenfunktion und Energie des H_2^+ -Ions	300
E.1 Exakte Berechnung	300
E.2 Schwierigkeiten beim Verständnis der chemischen Bindung	306
F. Berechnung der Energie von He	307
G. HMO-Verfahren	309
H. Elektronengasverfahren (verzweigte Moleküle)	310
I. Schrödinger-Gleichung für den Rotator	313

J. Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator	314
K. Berechnung der Energie von Schwingung, Rotation und Translation	316
K.1 Schwingungsenergie nach (11.17)	316
K.2 Rotationsenergie nach (11.26)	317
K.3 Translationsenergie nach (11.32)	318
L. Boltzmannscher e-Satz	319
L.1 Maximum von $\ln \omega$	319
L.2 Besetzungszahlen N_i	320
M. Berechnung von $C_p - C_v$	321
N. Anzahl Ω der Realisierungsmöglichkeiten für ein Gas	323
O. Berechnung von S aus der Zustandssumme	326
P. Aktivierungsfaktor bei chemischen Reaktionen	327
Q. Standardwerte von Zustandsgrößen	329
Literaturverzeichnis	335
Sachverzeichnis	355
 Wichtige Zahlenwerte, Umrechnungen	
und Zusammenhänge	(Vordere Einbandinnenseiten)
Periodensystem der Elemente	(Hintere Einbandinnenseite)