
Hermann Rau

Kurze Einführung in die Physikalische Chemie

Mit 97 Abbildungen

Vieweg

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Teil I	
Mikroskopische Systeme – Atom- und Molekülbau	
1. Entwicklung der Quantentheorie	3
1.1. Die Quantisierung	3
1.1.1. Die Masse	3
1.1.2. Die elektrische Ladung	4
1.1.3. Die Wirkung	4
1.1.4. Kontinuums- und Quantentheorie	5
1.2. Die „alte“ Quantentheorie und ihre Atommodelle	6
1.2.1. Streuexperimente und das Rutherfordsche Atommodell	6
1.2.1.1. Erzeugung von Teilchenstrahlen	6
1.2.1.2. Die Streuexperimente	7
1.2.1.3. Das Rutherfordsche Atommodell	7
1.2.1.4. Die Größe der Atome	7
1.2.2. Diskrete Spektrallinien und das Bohrsche Atommodell	8
1.2.2.1. Diskrete Spektrallinien	8
1.2.2.2. Das Bohrsche Atommodell	10
1.2.2.3. Das Korrespondenzprinzip	12
1.3. Die moderne Quantentheorie als Wellenmechanik	14
1.3.1. Der Welle-Teilchen-Dualismus	14
1.3.1.1. Der Photoeffekt	14
1.3.1.2. Der Compton-Effekt	15
1.3.1.3. Die De Broglie-Beziehung	16
1.3.1.4. Die Heisenbergsche Unschärferelation	17
1.3.1.5. Die Schrödinger-Gleichung	19
2. Atombau	27
2.1. Einelektronensysteme	27
2.1.1. Das Wasserstoffatom	27
2.1.2. Die Alkaliatome	32
2.1.3. Auswahlregeln	34
2.1.4. Der Elektronenspin	37
2.2. Mehrelektronensysteme	40
2.2.1. Die Multiplizität	40
2.2.2. Die Ortsfunktion von Mehrelektronensystemen	42
2.2.3. Die Energie der stationären Zustände von Mehrelektronensystemen	44
2.2.3.1. Berechnung der Energie der stationären Zustände ohne Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung	45
2.2.3.2. Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung	46
2.2.4. Pauli-Prinzip, Aufbauprinzip und Periodensystem der Elemente	48
2.3. Atome in äußeren Feldern	54
2.3.1. Homogene lineare Felder	54
2.3.2. Felder von anderen Mikroteilchen	57
3. Molekülbau	58
3.1. Bindungstypen	58
3.2. Modelle der chemischen Bindung	60
3.2.1. Das Valence-Bond(VB)-Modell	60

3.2.1.1.	Hybridisierung	64
3.2.1.2.	Zusammenfassung	66
3.2.2.	Das Molekülorbital (MO)-Modell	66
3.2.2.1.	Die Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO)	67
3.2.2.2.	Zweiatomige Moleküle aus gleichen Atomen	68
3.2.2.3.	Mehratomige Moleküle	72
3.2.2.4.	Elektronensysteme	75
3.2.2.5.	Beschreibung experimenteller Größen durch die MO-Theorie	76
3.3.	Molekülspektroskopie	80
3.3.1.	Elektronenspektren	81
3.3.2.	Schwingungsspektren	84
3.3.3.	Rotationsspektren	88
4.	Zusammenfassung	90

Teil II

Makroskopische Systeme im Gleichgewicht

1.	Aggregatzustände	93
1.1.	Gasförmiger Zustand	94
1.2.	Flüssiger Zustand	95
1.3.	Fester Zustand	96
2.	Zwischenmolekulare Kräfte	96
2.1.	Polkräfte	96
2.1.1.	Monopol-Monopol-Kräfte (Ion-Ion-Kräfte)	96
2.1.2.	Monopol-Dipol-Kräfte (Ion-Dipol-Kräfte)	97
2.1.3.	Dipol-Dipol-Kräfte	97
2.2.	Induktionskräfte	97
2.2.1.	Ion- und polarisierbares Molekül	98
2.2.2.	Permanenter Dipol und polarisierbares Molekül	98
2.3.	Dispersionskräfte	98
2.4.	Vergleich der zwischenmolekularen Kräfte	98
2.5.	Kohäsions- und Gitterenergie	99
3.	Thermodynamische Grundbegriffe	100
3.1.	Thermodynamische Systeme	100
3.2.	Zustandsfunktion, Zustandsvariable	101
3.3.	Reversible und irreversible Prozesse	102
3.4.	Mathematisches Werkzeug	103
4.	Der Energiesatz oder der 1. Hauptsatz der Thermodynamik	104
4.1.	Arbeit	104
4.2.	Arbeit und Wärme	105
4.3.	Die innere Energie	105
4.3.1.	Reine Phasen	106
4.3.2.	Phasenumwandlungen	109
4.3.3.	Mischphasen	109
4.3.4.	Chemische Reaktionen	113
4.4.	Die Enthalpie	116
4.4.1.	Der Heßsche Satz und die Bildungsenthalpien chemischer Verbindungen.	117

5.	Der Entropiesatz oder der 2. Hauptsatz der Thermodynamik	119
5.1.	Wärme und Arbeit, Wärmekraftmaschinen	120
5.1.1.	Isotherme reversible Kompression	120
5.1.2.	Adiabatische reversible Kompression	120
5.1.3.	Maschinen	121
5.1.3.1.	Der Carnotsche Kreisprozeß	122
5.1.4.	Irreversibilität	124
5.2.	Die Entropie	126
5.2.1.	Abgeschlossene Systeme	128
5.2.2.	Geschlossene Systeme	130
5.2.2.1.	Entropienänderungen	131
5.2.2.2.	Gleichgewichtsbedingungen	132
5.2.2.3.	Freie Energie, freie Enthalpie und chemisches Potential	134
6.	Gleichgewichte	140
6.1.	Phasengleichgewichte	140
6.1.1.	Phasengleichgewichte von Systemen, bei denen nur ein Stoff durch eine Phasengrenze tritt	141
6.1.1.1.	Gleichgewichte zwischen reinen Phasen	141
6.1.1.2.	Gleichgewichte zwischen reinen Phasen und Mischphasen	143
6.1.2.	Phasengleichgewichte von Systemen, bei denen mehrere Stoffe durch eine Phasengrenze treten	146
6.1.2.1.	Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichte	147
6.1.2.2.	Mischungslücken	149
6.1.2.3.	Erstarrung flüssiger Zweikomponentengemische	149
6.2.	Chemische Gleichgewichte	150
6.3.	Die chemische Affinität	153
6.4.	Simultanes chemisches und Phasengleichgewicht von Elektrolyten	154
6.4.1.	Potentialdifferenzen an Phasengrenzflächen	155
6.4.1.1.	Phasengrenzflächen	155
6.4.1.2.	Der Durchtritt von Teilchen durch die Phasengrenzfläche	156
6.4.1.3.	Potentialdifferenzen von Phasen, Einzelpotentiale	156
6.4.2.	Interionische Wechselwirkungen	157
6.4.2.1.	Die Debye-Hückel-Theorie der interionischen Wechselwirkung	159
6.4.3.	Potentialbestimmende Reaktionen	161
6.4.3.1.	Einfache Elektroden	161
6.4.3.2.	Mehrfache Elektroden	163
6.4.4.	Galvanische Elemente	164
6.4.4.1.	Die Messung der Einzelpotentiale, Spannungsreihe	164
6.4.4.2.	Die EMK galvanischer Elemente	169
6.4.5.	Anwendungen von EMK-Messungen	171
6.4.5.1.	p _H -Messungen	172
6.4.5.2.	Potentiometrische Titrationsen	176
7.	Zusammenfassung	176

Teil III

Makroskopische Systeme im Potentialgefälle

1.	Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	177
1.1.	Grundbegriffe, Definitionen	177
1.2.	Überführungszahlen	180

1.3.	Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit	182
1.3.1.	Schwache und starke Elektrolyte	182
1.3.2.	Das Kohlrauschsche Quadratwurzelgesetz	184
1.3.3.	Die Debye-Hückel-Onsager-Theorie	185
1.4.	Die Additivität der Grenzleitfähigkeiten	186
1.5.	Anwendungen von Leitfähigkeitsmessungen (Konduktometrie)	187
1.5.1.	Leitfähigkeitstitration	187
1.5.2.	Kinetische Messungen	188
1.5.3.	Bestimmung des Dissoziationsgrades, der Löslichkeit und des Hydrolysegrades	188
2.	Elektrodenpolarisation	189
2.1.	Die Grundpolarisationsarten	191
2.2.	Die Konzentrationspolarisation	191
2.2.1.	Chemische Polarisation, Zersetzungsspannung	191
2.2.2.	Diffusionspolarisation	193
2.2.3.	Polarographie	196
2.3.	Durchtrittspolarisation	200
2.4.	Zusammenfassung	201
3.	Chemische Reaktionskinetik	202
3.1.	Möglichkeiten und Grenzen	202
3.2.	Molekularität und Ordnung einer Reaktion	203
3.2.1.	Reaktion nullter Ordnung	204
3.2.2.	Reaktion 1. Ordnung	204
3.2.3.	Reaktion 2. Ordnung	205
3.2.3.1.	Der Fall $A + B \rightarrow C$	205
3.2.3.2.	Der Fall $2A \rightarrow C$	206
3.2.4.	Kenndaten von Reaktionsordnungen	206
3.3.	Bestimmung der Reaktionsordnung	207
3.3.1.	Reaktion 1. Ordnung $A \rightarrow B$	207
3.3.2.	Reaktion 2. Ordnung $A + B \rightarrow C$	208
3.3.3.	Reaktion 2. Ordnung $2A \rightarrow C$	208
3.3.4.	Reduzierte Reaktionsordnungen	209
3.4.	Komplexe Reaktionen	209
3.4.1.	Gegenreaktionen	209
3.4.2.	Parallelreaktionen	211
3.4.3.	Folgereaktionen	213
3.5.	Die Bodenstein-Hypothese	214
3.6.	Prüfung der Komplexität von Reaktionen	217
3.7.	Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante	219
3.8.	Modelle für das Geschehen im „Reaktionsknäuel“	220
3.8.2.	Stoßtheorie	222
3.8.3.	Die Theorie des Übergangszustandes	224
3.9.	Zusammenfassung	226
Anhang 1	227	
Anhang 2	228	
Sachwortverzeichnis	229	