

Inhaltsverzeichnis

Vorwort *V*

Hinweise zur Benutzung des Buches *XV*

Energie, Temperatur und Chemie *1*

1	Die Eigenschaften der Gase	3
1.1	Das ideale Gas	4
1.1.1	Die Zustandsgleichung des idealen Gases	6
1.1.2	Anwendungen der Zustandsgleichung des idealen Gases	9
1.1.3	Mischungen von Gasen: Der Partialdruck	11
1.2	Die kinetische Gastheorie	15
1.2.1	Der Druck eines Gases	15
1.2.2	Die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle	18
1.2.3	Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung	19
1.2.4	Diffusion und Effusion	21
1.2.5	Intermolekulare Stöße	23
1.3	Reale Gase	25
1.3.1	Intermolekulare Wechselwirkungen	26
1.3.2	Die kritische Temperatur	27
1.3.3	Der Kompressionsfaktor	29
1.3.4	Die Virialgleichung	30
1.3.5	Die van-der-Waals-Gleichung	31
1.3.6	Die Verflüssigung von Gasen	34
2	Thermodynamik: der Erste Hauptsatz	41
2.1	Arbeit	42
2.1.1	System und Umgebung	43
2.1.2	Volumenarbeit	45
2.1.3	Reversible Expansion	46
2.2	Wärme	50
2.2.1	Konventionen	50
2.2.2	Wärmekapazität	51
2.2.3	Kalorimetrie	53
2.2.4	Der Wärmefluss während einer Expansion	55
2.3	Innere Energie	55
2.3.1	Die Innere Energie	56
2.3.2	Die Innere Energie als Zustandsfunktion	57
2.3.3	Änderungen der Inneren Energie	57
2.3.4	Die molekularen Grundlagen der Inneren Energie	59
2.4	Enthalpie	60
2.4.1	Die Enthalpie	61

VIII | Inhaltsverzeichnis

2.4.2	Enthalpieänderung	61
2.4.3	Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie	63
2.5	Physikalische Umwandlungen	65
2.5.1	Die Enthalpie von Phasenübergängen	66
2.5.2	Ionisierung und Elektronenanlagerung	69
2.6	Chemische Umwandlungen	72
2.6.1	Dissoziationsenthalpien	72
2.6.2	Verbrennungsenthalpien	75
2.6.3	Die Kombination von Reaktionsenthalpien	77
2.6.4	Standardbildungsenthalpien	78
2.6.5	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie	80
3	Thermodynamik: der Zweite Hauptsatz	93
3.1	Die Entropie	94
3.1.1	Die Richtung spontaner Prozesse	94
3.1.2	Die Entropie und der Zweite Hauptsatz	95
3.1.3	Wärmekraftmaschinen, Kältschränke und Wärmepumpen	97
3.2	Die Entropieänderung	99
3.2.1	Die Entropieänderung bei einer Expansion	99
3.2.2	Die Entropieänderung bei einer Temperaturerhöhung	100
3.2.3	Die Entropieänderung bei einem Phasenübergang	103
3.2.4	Entropieänderungen in der Umgebung	105
3.3	Absolute Entropien	107
3.3.1	Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik	107
3.3.2	Die molekulare Interpretation der Entropie	109
3.3.3	Nullpunksentropie	111
3.4	Die Freie Enthalpie	113
3.4.1	Die Standardreaktionsentropie	114
3.4.2	Die Spontaneität chemischer Reaktionen	114
3.4.3	Die Beschränkung auf das System	115
3.4.4	Die Eigenschaften der Freien Enthalpie	116
4	Physikalische Umwandlungen	125
4.1	Die Thermodynamik von Phasenübergängen	126
4.1.1	Die Stabilitätsbedingung	126
4.1.2	Die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie	127
4.1.3	Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie	130
4.1.4	Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung	132
4.2	Phasendiagramme reiner Substanzen	134
4.2.1	Phasengrenzlinien	134
4.2.2	Der Verlauf von Phasengrenzlinien	136
4.2.3	Charakteristische Punkte im Phasendiagramm	141
4.2.4	Die Phasenregel	142
4.2.5	Phasendiagramme ausgewählter Substanzen	144
4.3	Partielle molare Größen	146
4.3.1	Partielles molares Volumen	147
4.3.2	Das chemische Potenzial	148
4.3.3	Spontane Mischungsprozesse	150
4.4	Lösungen	152
4.4.1	Ideale Lösungen	153
4.4.2	Das chemische Potenzial des Lösungsmittels	154
4.4.3	Ideal verdünnte Lösungen	156
4.4.4	Das chemische Potenzial des gelösten Stoffes	159
4.4.5	Reale Lösungen: Aktivitäten	161

4.5	Kolligative Eigenschaften	162
4.5.1	Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung	162
4.5.2	Osmose	165
4.6	Phasendiagramme von Mischungen	169
4.6.1	Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten	170
4.6.2	Flüssig/Flüssig-Phasendiagramme	172
4.6.3	Flüssig/Fest-Phasendiagramme	174
4.6.4	Das Zonenschmelzverfahren	177
4.6.5	Das Nernst'sche Verteilungsgesetz	178
5	Chemische Umwandlungen	189
5.1	Thermodynamik chemischer Reaktionen	191
5.1.1	Die Freie Reaktionsenthalpie	191
5.1.2	Die Abhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie von der Zusammensetzung	193
5.1.3	Reaktionen im Gleichgewichtszustand	195
5.1.4	Die Freie Standardreaktionsenthalpie	197
5.2	Die Gleichgewichtskonstante	199
5.2.1	Die Zusammensetzung im Gleichgewicht	200
5.2.2	Die Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstante und Konzentrationen	203
5.2.3	Die molekulare Interpretation von Gleichgewichtskonstanten	204
5.3	Der Einfluss äußerer Bedingungen auf das Gleichgewicht	205
5.3.1	Der Einfluss der Temperatur	205
5.3.2	Der Einfluss des Drucks	208
5.3.3	Die Gegenwart eines Katalysators	210
5.4	Säure-Base-Gleichgewichte	210
5.4.1	Die Brønsted-Lowry-Theorie	211
5.4.2	Protonierung und Deprotonierung	212
5.5	Mehrwertige Säuren	218
5.5.1	Sukzessive Deprotonierung	218
5.5.2	Speziierung	219
5.6	Säure-Base-Gleichgewichte von wässrigen Salzlösungen	222
5.6.1	Der pH-Wert von Salzlösungen	222
5.6.2	Säure-Base-Titrationen	224
5.6.3	Puffer	228
5.7	Löslichkeitsgleichgewichte	229
5.7.1	Das Löslichkeitsprodukt	230
5.7.2	Der Einfluss gemeinsamer Ionen auf die Löslichkeit	231
5.7.3	Der Einfluss der Zugabe von Salzen auf die Löslichkeit	232
5.8	Ionen in Lösung	233
5.8.1	Mittlere Aktivitätskoeffizienten	234
5.8.2	Die Debye-Hückel-Theorie	235
5.8.3	Die Wanderung von Ionen	237
5.9	Elektrochemische Zellen	240
5.9.1	Halbreaktionen und Elektroden	241
5.9.2	Reaktionen an Elektroden	244
5.9.3	Zelltypen	246
5.9.4	Die Zellreaktion	247
5.9.5	Die Zellspannung	248
5.10	Standardpotenziale	250
5.10.1	Die Beiträge der einzelnen Elektroden	250
5.10.2	Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten aus Standardpotenzialen	251
5.10.3	Die Abhängigkeit des Potenzials vom pH-Wert	252
5.10.4	Die elektrochemische Reihe	253
5.10.5	Die Kombination von Standardpotenzialen	254
5.10.6	Bestimmung thermodynamischer Daten aus Standardpotenzialen	254

X | Inhaltsverzeichnis

6	Chemische Kinetik	269
6.1	Empirische chemische Kinetik	270
6.1.1	Die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit	271
6.1.2	Experimentelle Techniken	272
6.2	Geschwindigkeitsgesetze	274
6.2.1	Die Geschwindigkeitskonstante	275
6.2.2	Die Reaktionsordnung	276
6.2.3	Die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes	277
6.3	Integrierte Geschwindigkeitsgesetze	280
6.3.1	Reaktionen nullter Ordnung	281
6.3.2	Reaktionen erster Ordnung	281
6.3.3	Reaktionen zweiter Ordnung vom Typ $A \rightarrow$ Produkte	283
6.3.4	Reaktionen zweiter Ordnung vom Typ $A + B \rightarrow$ Produkte	284
6.3.5	Halbwertszeiten	286
6.4	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	288
6.4.1	Die Arrhenius-Parameter	288
6.4.2	Die Stoßtheorie von Reaktionen in der Gasphase	291
6.4.3	Die Theorie des Übergangszustands	293
6.5	Die Annäherung an den Gleichgewichtszustand	296
6.5.1	Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten	296
6.5.2	Relaxation	299
6.6	Reaktionsmechanismen	300
6.6.1	Elementarreaktionen	301
6.6.2	Die Aufstellung von Geschwindigkeitsgesetzen	302
6.6.3	Folgereaktionen	303
6.6.4	Der Übergangszustand	304
6.6.5	Die Näherung des stationären Zustands	304
6.6.6	Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt	306
6.6.7	Kinetische Kontrolle	307
6.6.8	Unimolekulare Reaktionen	307
6.7	Reaktionen in Lösung	309
6.7.1	Aktivierungskontrolle und Diffusionskontrolle	309
6.7.2	Diffusion	311
6.8	Homogene Katalyse	315
6.8.1	Der Michaelis-Menten-Mechanismus der enzymatischen Katalyse	316
6.8.2	Analyse der Geschwindigkeiten enzymatisch katalysierter Reaktionen	318
6.9	Heterogene Katalyse	320
6.9.1	Physisorption und Chemisorption	321
6.9.2	Adsorptionsisothermen	322
6.9.3	Mechanismen oberflächenkatalysierter Reaktionen	326
7	Quantentheorie	339
7.1	Die Grundlagen der Quantentheorie	340
7.1.1	Der Nachweis diskreter Energieniveaus	342
7.1.2	Der Nachweis des Teilchencharakters von Strahlung	343
7.1.3	Der Nachweis des Welle-Teilchen-Dualismus	345
7.2	Die Dynamik mikroskopischer Systeme	347
7.2.1	Die Schrödinger-Gleichung	348
7.2.2	Die Born'sche Interpretation	350
7.2.3	Die Unschärferelation	353
7.3	Translation	356
7.3.1	Bewegung in einer Dimension	356
7.3.2	Der Tunneleffekt	360
7.3.3	Bewegung in zwei Dimensionen	362

7.4	Rotation	365
7.4.1	Rotation in zwei Dimensionen	366
7.4.2	Rotation in drei Dimensionen	369
7.5	Schwingung	372
7.5.1	Der harmonische Oszillator	372
7.5.2	Quantenmechanische Behandlung des harmonischen Oszillators	373
8	Der Aufbau der Atome	381
8.1	Wasserstoffähnliche Atome	382
8.1.1	Die erlaubten Energieniveaus des Wasserstoffatoms	382
8.1.2	Quantenzahlen	385
8.1.3	Wellenfunktionen: s-Orbitale	388
8.1.4	Wellenfunktionen: p- und d-Orbitale	392
8.2	Der Aufbau von Mehrelektronenatomen	394
8.2.1	Die Orbitalnäherung	394
8.2.2	Der Elektronenspin	395
8.2.3	Das Pauli-Prinzip	396
8.2.4	Durchdringung und Abschirmung	397
8.2.5	Das Aufbauprinzip	398
8.2.6	Die Besetzung der d-Orbitale	399
8.2.7	Die Konfiguration von Kationen und Anionen	400
8.2.8	Self-Consistent-Field-Orbitale	400
8.3	Die Periodizität der atomaren Eigenschaften	401
8.3.1	Der Radius von Atomen und Ionen	402
8.3.2	Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität	403
8.4	Atomspektroskopie	406
8.4.1	Die Spektren wasserstoffähnlicher Atome	406
8.4.2	Die Spektren von Mehrelektronenatomen	407
8.4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung	410
8.4.4	Auswahlregeln für Mehrelektronenatome	411
9	Die chemische Bindung	417
9.1	Die Valence-Bond-Theorie	418
9.1.1	Zweiatomige Moleküle	420
9.1.2	Mehratomige Moleküle	422
9.1.3	Promotion und Hybridisierung	422
9.1.4	Resonanz	426
9.1.5	Begriffsdefinitionen in der Valence-Bond-Theorie	427
9.2	Molekülorbital-Theorie: homonukleare, zweiatomige Moleküle	428
9.2.1	Linearkombination von Atomorbitalen	428
9.2.2	Bindende und antibindende Orbitale	430
9.2.3	Inversionssymmetrie	431
9.2.4	Die chemische Bindung in der MO-Theorie	432
9.2.5	Die elektronische Struktur homonuklearer, zweiatomiger Moleküle	433
9.2.6	Die Konfigurationen homonuklearer, zweiatomiger Moleküle der zweiten Periode	435
9.2.7	Die Kriterien für die Bildung von Molekülorbitalen	437
9.3	Molekülorbital-Theorie: heteronukleare, zweiatomige Moleküle	438
9.3.1	Polare Bindungen	438
9.3.2	Die Formulierung von Molekülorbitalen	439
9.3.3	Molekülorbital-Diagramme	441
9.4	Molekülorbital-Theorie: mehratomige Moleküle	442
9.4.1	Die Molekülorbitale von Wasser	443
9.4.2	Die Hückel-Methode	444
9.4.3	Die Molekülorbitale von Benzol	447
9.4.4	Computerchemie	448

XII | Inhaltsverzeichnis

10	Molekulare Wechselwirkungen	457
10.1	Elektrische Eigenschaften von Molekülen	458
10.1.1	Elektrische Dipolmomente	458
10.1.2	Dipolmomente mehratomiger Moleküle	459
10.1.3	Polarisierbarkeit	462
10.2	Wechselwirkungen zwischen Molekülen	463
10.2.1	Wechselwirkungen zwischen Partialladungen	463
10.2.2	Wechselwirkungen zwischen Ladungen und Dipolen	464
10.2.3	Wechselwirkungen zwischen Dipolen	466
10.2.4	Induzierte Dipolmomente	468
10.2.5	Dispersionswechselwirkungen	468
10.2.6	Wasserstoffbrückenbindungen	469
10.2.7	Der hydrophobe Effekt	471
10.2.8	Die Beschreibung der Gesamtwechselwirkung	471
11	Molekulare Spektroskopie	479
11.1	Allgemeine Aspekte der Spektroskopie	480
11.1.1	Spektrometer	481
11.1.2	Absorption und Emission	483
11.1.3	Die Raman-Streuung	487
11.1.4	Linienbreiten	487
11.2	Rotationsspektroskopie	490
11.2.1	Energieniveaus der Rotation von Molekülen	490
11.2.2	Verbotene und erlaubte Rotationszustände	494
11.2.3	Die Besetzung von Rotationszuständen im thermischen Gleichgewicht	495
11.2.4	Mikrowellenspektroskopie	497
11.2.5	Raman-Rotationsspektren	499
11.3	Schwingungsspektroskopie	500
11.3.1	Schwingungen von Molekülen	501
11.3.2	Schwingungsübergänge	502
11.3.3	Anharmonizität	503
11.3.4	Raman-Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle	504
11.3.5	Schwingungen mehratomiger Moleküle	504
11.3.6	Rotationsschwingungsspektren	507
11.3.7	Raman-Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle	508
11.4	Elektronenspektroskopie	509
11.4.1	Spektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich	509
11.4.2	Spezielle Arten von Elektronenübergängen	511
11.4.3	Untersuchung von Mischungen mittels Elektronenspektroskopie	512
11.4.4	Photoelektronenspektroskopie	514
11.5	Die Desaktivierung angeregter Zustände	516
11.5.1	Fluoreszenz und Phosphoreszenz	517
11.5.2	Mechanismus der Desaktivierung angeregter Zustände	519
11.5.3	Fluoreszenzlöschung	520
11.5.4	Resonanzenergie transfer	523
12	Statistische Thermodynamik	535
12.1	Die Boltzmann-Verteilung	536
12.1.1	Die Besetzung von Zuständen	536
12.1.2	Die allgemeine Form der Boltzmann-Verteilung	537
12.1.3	Die Ursprünge der Boltzmann-Verteilung	539
12.2	Die Zustandssumme	540
12.2.1	Die Bedeutung der Zustandssumme	540
12.2.2	Die molekulare Zustandssumme	542

- 12.2.3 Die Translationszustandssumme 543
- 12.2.4 Die Rotationszustandssumme 544
- 12.2.5 Die Schwingungszustandssumme 545
- 12.2.6 Die elektronische Zustandssumme 547
- 12.2.7 Die Aussagekraft der molekularen Zustandssumme 547
- 12.3 Der Ursprung thermodynamischer Eigenschaften 548
 - 12.3.1 Die Innere Energie 548
 - 12.3.2 Die Wärmekapazität 550
 - 12.3.3 Die Entropie 551
 - 12.3.4 Die Freie Enthalpie 552
 - 12.3.5 Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante 554

- 13 Magnetische Resonanz 561**
 - 13.1 Das Prinzip der magnetischen Resonanz 562
 - 13.1.1 Kerne in Magnetfeldern 562
 - 13.1.2 Die Resonanzbedingung 564
 - 13.1.3 Technische Aspekte der NMR 565
 - 13.2 Die Auswertung von NMR-Spektren 566
 - 13.2.1 Die chemische Verschiebung 566
 - 13.2.2 Die Feinstruktur 570
 - 13.2.3 Die Ursachen der Spin-Spin-Aufspaltung 572
 - 13.2.4 Spinrelaxation 573
 - 13.2.5 Konformationsumwandlungen und Austauschprozesse 575
 - 13.3 Elektronenspinresonanz 576
 - 13.3.1 Elektronen in Magnetfeldern 577
 - 13.3.2 Technische Aspekte der ESR 578
 - 13.3.3 Der g -Faktor 578
 - 13.3.4 Die Hyperfeinstruktur 579

- 14 Makromoleküle und Selbstorganisation 587**
 - 14.1 Biologische und synthetische Makromoleküle 588
 - 14.1.1 Die mittlere Molmasse 588
 - 14.1.2 Strukturmodelle 590
 - 14.1.3 Strukturmodelle: Zufallsknäuel 591
 - 14.1.4 Strukturmodelle: Polypeptide und Polynucleotide 592
 - 14.1.5 Die Vorhersage von Proteinstrukturen 594
 - 14.1.6 Mechanische Eigenschaften von Polymeren 596
 - 14.1.7 Thermische Eigenschaften von Polymeren 598
 - 14.2 Mesophasen und disperse Systeme 599
 - 14.2.1 Flüssigkristalle 600
 - 14.2.2 Unterteilung disperser Systeme 601
 - 14.2.3 Oberfläche, Struktur und Stabilität 602
 - 14.2.4 Die elektrische Doppelschicht 604
 - 14.2.5 Oberflächen von Flüssigkeiten und der Einfluss von Tensiden 606

- 15 Festkörper 613**
 - 15.1 Kristallstrukturen 614
 - 15.1.1 Die Identifizierung von Kristallebenen 615
 - 15.1.2 Die Bestimmung von Kristallstrukturen 617
 - 15.1.3 Das Bragg'sche Gesetz 619
 - 15.1.4 Experimentelle Techniken 620
 - 15.2 Die chemische Bindung in Festkörpern 622
 - 15.2.1 Metallische Festkörper 623
 - 15.2.2 Ionische Festkörper 625

XIV | *Inhaltsverzeichnis*

15.2.3	Die elektronische Struktur metallischer und ionischer Festkörper	627
15.2.4	Energetische Aspekte der Bindungen in ionischen Festkörpern	629
15.2.5	Molekulare Festkörper	633
15.2.6	Kovalente Netzwerke	633
15.3	Die Eigenschaften von Festkörpern	634
15.3.1	Elektrische Eigenschaften von Festkörpern	635
15.3.2	Supraleitung	637
15.3.3	Optische Eigenschaften von Festkörpern	638
15.3.4	Festkörperlaser	639
15.3.5	Magnetische Eigenschaften von Festkörpern	640

A	Anhang	647
Anhang 1	Standardintegrale	647
Anhang 2	Einheiten	648
Anhang 3	Daten	649

	Stichwortverzeichnis	659
--	-----------------------------	-----