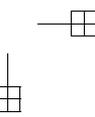
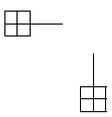
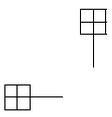


Inhaltsübersicht

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

VIII | *Inhaltsverzeichnis*

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

X | *Inhaltsverzeichnis*

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	Verswindende 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

XII | *Inhaltsverzeichnis*

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

XIV | *Inhaltsverzeichnis*

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