

Inhaltsverzeichnis

Vorwort „Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie“ Wedler/Freund XV

Vorwort zur ersten Auflage XVII

1	Einführung in die physikalisch-chemischen Betrachtungsweisen, Grundbegriffe und Arbeitstechniken	1
1.1	Einführung in die chemische Thermodynamik	1
1.1.1	Zustand	2
1.1.2	System und Umgebung	2
1.1.3	Phase	2
1.1.4	Gleichgewicht	3
1.1.5	Arbeit	3
1.1.6	Temperatur – Nullter Hauptsatz der Thermodynamik	5
1.1.7	Wärmeaustausch und Wärmekapazität	6
1.1.8	Isotherme und adiabatische Prozesse	7
1.1.9	Intensive und extensive Größen	7
1.1.10	Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases	8
1.1.11	Mischungen idealer Gase, Partialdruck und Molenbruch	12
1.1.12	Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik und die kalorische Zustandsgleichung	13
1.1.13	Die partiellen Ableitungen von U und H nach T , die molaren Wärmekapazitäten	15
1.1.14	Die partiellen Ableitungen von U und H nach ξ , die Reaktionsenergie und die Reaktionsenthalpie	18
1.1.15	Der Hess'sche Satz	22
1.1.16	Die Standard-Bildungsenthalpien	23
1.1.17	Die Umsetzung von Wärme und Arbeit bei Volumenänderungen	24
1.1.18	Der Carnot'sche Kreisprozess	30
1.1.19	Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die Entropie	31
1.1.20	Die Entropie	37
1.1.21	Kernpunkte des Abschnitts 1.1	40
1.1.22	Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.1	41
1.1.23	Literatur zu Abschnitt 1.1	46
1.2	Einführung in die kinetische Gastheorie	46
1.2.1	Das Modell des idealen Gases	46
1.2.2	Kinetische Energie und Temperatur	47
1.2.3	Die molare Wärmekapazität der Gase	49
1.2.4	Kernpunkte des Abschnitts 1.2	51
1.2.5	Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.2	51
1.2.6	Literatur zu Abschnitt 1.2	52
1.3	Einführung in die statistische Thermodynamik	52
1.3.1	Wahrscheinlichkeitsrechnung und Verteilungsfunktion	53
1.3.2	Die Boltzmann-Statistik	55
1.3.3	Innere Energie und Zustandssumme	56
1.3.4	Spezielle Aussagen des Boltzmann'schen e-Satzes	57

2.6.3	Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	230
2.6.4	Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	232
2.6.5	Experimentelle Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten	233
2.6.6	Berechnung von Gleichgewichtskonstanten	235
2.6.7	Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes	239
2.6.8	Kernpunkte des Abschnitts 2.6	242
2.6.9	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.6	242
2.6.10	Literatur zu den Abschnitten 1.1 bis 1.3 und 2.1 bis 2.6	245
2.7	Grenzflächengleichgewichte	245
2.7.1	Allgemeine Betrachtungen	246
2.7.2	Die Oberflächenspannung	246
2.7.3	Thermodynamik der Grenzflächen in Mehrstoffsystemen	250
2.7.4	Zweidimensionale Oberflächenfilme	252
2.7.5	Adsorption an Festkörperoberflächen	254
2.7.6	Die Chromatographie	258
2.7.7	Die elektrischen Doppelschichten	259
2.7.8	Die Elektrokapillarität	261
2.7.9	Kolloide	263
2.7.10	Kernpunkte des Abschnitts 2.7	265
2.7.11	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.7	265
2.7.12	Literatur zu Abschnitt 2.7	266
2.8	Elektrochemische Thermodynamik	266
2.8.1	Die Thermodynamik und die reversible Zellspannung	266
2.8.2	Definition der elektrischen Potentiale und des elektrochemischen Potentials	269
2.8.3	Das Zustandekommen der elektrischen Potentialdifferenz einer galvanischen Zelle, Elektrodenpotentiale und deren Messung	272
2.8.4	Die verschiedenen Typen von Halbzellen	274
2.8.5	Konventionen über die Darstellung einer galvanischen Zelle und das Vorzeichen elektrischer Potentialdifferenzen	278
2.8.6	Elektrodenpotentiale	279
2.8.7	Das Flüssigkeits- oder Diffusionspotential	280
2.8.8	Verschiedene Typen von galvanischen Zellen	283
2.8.9	Anwendungen von Potentialmessungen	286
2.8.10	Kernpunkte des Abschnitts 2.8	290
2.8.11	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.8	291
2.8.12	Literatur zu Abschnitt 2.8	292
3	Aufbau der Materie	293
3.1	Quantenmechanische Behandlung einfacher Systeme	293
3.1.1	Behandlung des starren Rotators	294
3.1.2	Behandlung des harmonischen Oszillators	298
3.1.3	Behandlung des Wasserstoffatoms	302
3.1.4	Drehimpuls, Bahndrehimpuls, Spin, Gesamtdrehimpuls und Quantenzahlen	313
3.1.5	Kernpunkte des Abschnitts 3.1	319
3.1.6	Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.1	320
3.1.7	Literatur zu den Abschnitten 1.4 und 3.1	322
3.2	Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen – Atomaufbau und Periodensystem	322
3.2.1	Die Spektren der im engeren Sinne wasserstoffähnlichen Teilchen	323
3.2.2	Die optischen Spektren der Alkalimetalle	324
3.2.3	Die optischen Spektren der Mehrelektronenatome	326
3.2.4	Die Röntgenspektren	327
3.2.5	Das Auger-Spektrum	331
3.2.6	Die quantenmechanische Behandlung von Mehrelektronenatomen	332
3.2.7	Pauli-Prinzip, Hund'sche Regeln und Aufbauprinzip	333

3.2.8	Kernpunkte des Abschnitts 3.2	334
3.2.9	Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.2	335
3.2.10	Literatur zu Abschnitt 3.2	335
3.3	Materie im elektrischen und im magnetischen Feld	336
3.3.1	Das Verhalten der Materie im elektrischen Feld. Dielektrizitätskonstante und elektrische Polarisation	336
3.3.2	Das Verhalten der Materie im magnetischen Feld	343
3.3.3	Kernpunkte des Abschnitts 3.3	348
3.3.4	Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.3	348
3.3.5	Literatur zu Abschnitt 3.3	348
3.4	Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekülen	349
3.4.1	Das Lambert-Beer'sche Gesetz	349
3.4.2	Quantenmechanische Behandlung der Absorption	350
3.4.3	Das Rotationsspektrum	355
3.4.4	Das Schwingungsspektrum	357
3.4.5	Das Rotations-Schwingungsspektrum	360
3.4.6	Das Raman-Spektrum	362
3.4.7	Die Elektronen-Bandenspektren	365
3.4.8	Emission aus elektronisch angeregten Zuständen	368
3.4.9	Photoelektronen-Spektroskopie	371
3.4.10	Die magnetische Resonanz	373
3.4.11	Die Mößbauer-Spektroskopie	386
3.4.12	Kernpunkte des Abschnitts 3.4	388
3.4.13	Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.4	388
3.4.14	Literatur zu Abschnitt 3.4	394
3.5	Die chemische Bindung	395
3.5.1	Die ionische Bindung	395
3.5.2	Die kovalente Bindung	398
3.5.3	Die metallische Bindung	407
3.5.4	Die van der Waals'sche Bindung	415
3.5.5	Mehrelektronensysteme	416
3.5.6	Kernpunkte des Abschnitts 3.5	422
3.5.7	Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.5	422
3.5.8	Literatur zu Abschnitt 3.5	423
3.6	Molekülsymmetrie und Struktur	423
3.6.1	Die Symmetrie von Molekülen	424
3.6.2	Dipolmoment und optische Aktivität	427
3.6.3	Symmetrie der Molekülorbitale	428
3.6.4	Symmetrie und Spektroskopie	432
3.6.5	Struktur von Festkörpern	434
3.6.6	Struktur von Festkörperoberflächen und nanoskopischen Systemen	436
3.6.7	Struktur von Flüssigkeiten	441
3.6.8	Struktur von flüssigen Kristallen	442
3.6.9	Nicht-lineare optische Spektroskopie	442
3.6.10	Kernpunkte des Abschnitts 3.6	449
3.6.11	Aufgaben zu Abschnitt 3.6	449
3.6.12	Literatur zu Abschnitt 3.6	450
4	Die statistische Theorie der Materie	451
4.1	Die klassische Statistik und die Quantenstatistiken	451
4.1.1	Die verschiedenen Statistiken	451
4.1.2	Der Impulsraum, der Phasenraum und die Zustandsdichte	452
4.1.3	Allgemeines zur Aufstellung der Verteilungsfunktionen	455
4.1.4	Die Bose-Einstein-Statistik	455

4.1.5	Die Fermi-Dirac-Statistik	458
4.1.6	Die Boltzmann-Statistik	459
4.1.7	Vergleich der Statistiken	461
4.1.8	Kernpunkte des Abschnitts 4.1	462
4.1.9	Rechenbeispiele zu Abschnitt 4.1	462
4.2	Statistische Thermodynamik	463
4.2.1	Die Zustandssumme und die thermodynamischen Funktionen	463
4.2.2	Molekülzustandssumme und Systemzustandssumme	466
4.2.3	Berechnung der Zustandssumme	467
4.2.4	Berechnung der thermodynamischen Daten eines idealen einatomigen Gases (ohne Elektronenanregung)	471
4.2.5	Thermodynamische Daten des idealen Kristalls	472
4.2.6	Das Elektronengas	477
4.2.7	Das Photonengas	483
4.2.8	Berechnung von Gleichgewichtskonstanten von Gasreaktionen	485
4.2.9	Kernpunkte des Abschnitts 4.2	487
4.2.10	Rechenbeispiele zu Abschnitt 4.2	488
4.3	Die kinetische Gastheorie	491
4.3.1	Maxwell'sches Geschwindigkeits-Verteilungsgesetz	491
4.3.2	Druck eines Gases auf die Gefäßwandungen	495
4.3.3	Zahl der Stöße auf die Wand	496
4.3.4	Der Gleichverteilungssatz der Energie	497
4.3.5	Kernpunkte des Abschnitts 4.3	499
4.3.6	Rechenbeispiele zu Abschnitt 4.3	499
4.3.7	Literatur zu Kapitel 4	499
5	Transporterscheinungen	501
5.1	Die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle	501
5.2	Die Stoßzahlen der Gasmoleküle	505
5.3	Transporterscheinungen in Gasen	506
5.3.1	Die allgemeine Transportgleichung für Gase	506
5.3.2	Die Diffusion in Gasen	508
5.3.3	Die innere Reibung in Gasen	510
5.3.4	Die Wärmeleitfähigkeit in Gasen	511
5.3.5	Vergleich der Koeffizienten der Transportgrößen bei Gasen	512
5.4	Laminare Strömung in engen Röhren	513
5.5	Zusammenfassungen zu den Abschnitten 5.1 bis 5.4	514
5.5.1	Kernpunkte der Abschnitte 5.1 bis 5.4	514
5.5.2	Rechenbeispiele zu den Abschnitten 5.1 bis 5.4	515
5.5.3	Literatur zu den Abschnitten 5.1 bis 5.4	515
5.6	Die elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	515
5.6.1	Das Ohm'sche Gesetz	515
5.6.2	Die elektrische und thermische Leitfähigkeit in Metallen	516
5.6.3	Die elektrische Leitfähigkeit von elektronischen Halbleitern	519
5.6.4	Die elektrische Leitfähigkeit von festen Ionenleitern	521
5.6.5	Kernpunkte des Abschnitts 5.6	522
5.6.6	Rechenbeispiele zu Abschnitt 5.6	522
5.6.7	Literatur zu Abschnitt 5.6	522
5.7	Die elektrokinetischen Erscheinungen	522
5.7.1	Die Elektroosmose	523
5.7.2	Das Strömungspotential	525
5.7.3	Die Elektrophorese	525
5.7.4	Kernpunkte des Abschnitts 5.7	525
5.7.5	Literatur zu Abschnitt 5.7	526

6	Kinetik	527
6.1	Die experimentellen Methoden und die Auswertung kinetischer Messungen	528
6.1.1	Übersicht	528
6.1.2	Analysentechnik	528
6.1.3	Langsame Reaktionen	531
6.1.4	Schnelle Reaktionen	532
6.1.5	Molekularstrahltechnik	534
6.1.6	Kernpunkte des Abschnitts 6.1	535
6.1.7	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.1	535
6.2	Formale Kinetik komplizierterer Reaktionen	536
6.2.1	Mikroskopische Reversibilität	536
6.2.2	Chemische Relaxation	537
6.2.3	Folgereaktionen	537
6.2.4	Die Quasistationarität	539
6.2.5	Kernpunkte des Abschnitts 6.2	540
6.3	Reaktionsmechanismen	540
6.3.1	Der Lindemann-Mechanismus	541
6.3.2	Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht	542
6.3.3	Kettenreaktionen ohne Verzweigung	543
6.3.4	Kettenreaktionen mit Verzweigung	547
6.3.5	Explosionen	547
6.3.6	Kernpunkte des Abschnitts 6.3	549
6.3.7	Rechenbeispiele zu den Abschnitten 6.2 und 6.3	550
6.4	Die Theorie der Kinetik	551
6.4.1	Die einfache Stoßtheorie	551
6.4.2	Die verfeinerte Stoßtheorie	553
6.4.3	Die Theorie des aktivierten Komplexes	560
6.4.4	Kernpunkte des Abschnitts 6.4	564
6.4.5	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.4	564
6.5	Die Kinetik von Reaktionen in Lösung	564
6.5.1	Bimolekulare Reaktionen in Lösung	565
6.5.2	Anwendung der Theorie des aktivierten Komplexes auf Reaktionen in Lösung	568
6.5.3	Kernpunkte des Abschnitts 6.5	570
6.5.4	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.5	570
6.6	Die Kinetik heterogener Reaktionen	571
6.6.1	Kinetik der Phasenbildung	571
6.6.2	Auflösungsvorgänge	573
6.6.3	Verzunderungs- und Anlaufvorgänge	573
6.6.4	Kernpunkte des Abschnitts 6.6	574
6.6.5	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.6	574
6.7	Die Katalyse	574
6.7.1	Allgemeines zu katalytischen Reaktionen	575
6.7.2	Homogene Katalyse	576
6.7.3	Heterogene Katalyse	582
6.7.4	Oszillierende Reaktionen mit raum-zeitlicher Musterbildung	588
6.7.5	Kernpunkte des Abschnitts 6.7	591
6.7.6	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.7	591
6.7.7	Literatur zu den Abschnitten 6.1 bis 6.7	592
6.8	Die Kinetik von Elektrodenprozessen	593
6.8.1	Allgemeines zur Kinetik von Elektrodenreaktionen	593
6.8.2	Die Durchtrittsüberspannung	594
6.8.3	Die Diffusionsüberspannung	598
6.8.4	Weitere Arten der Überspannung	600
6.8.5	Die Zersetzungsspannung	600

6.8.6	Kernpunkte des Abschnitts 6.8	601
6.8.7	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.8	601
6.8.8	Literatur zu den Abschnitten 1.5 und 6.8	601
7	Mathematischer Anhang	603
A	Stirling'sche Formel	603
B	Determinanten und Matrizen	603
C	Vektoren	606
D	Operatoren, Darstellung des Laplace-Operators in Polarkoordinaten	606
E	Unbestimmte Ausdrücke, Regel von de l'Hospital	608
F	Reihenentwicklung	609
G	Bestimmung von Maxima und Minima	609
H	Partialbruchzerlegung	611
I	Lösung des Integrals $\int \sin^2 x dx$	611
J	Lösung des Integrals $\int \sin^3 x dx$	611
K	Lösung der Integrale $\int_0^\infty x^n e^{-x^2} dx$	612
L	Lösung des Integrals $\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon/(kT)} d\varepsilon$	613
M	Lösung des Integrals $\int_0^\infty x^3 (e^x - 1)^{-1} dx$	613
N	Lösungen der Differentialgleichung $\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + k^2 \psi(x) = 0$	613
O	Lösung der Differentialgleichung $\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} - k^2 \varphi(x) = 0$	614
P	Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung	615
Q	Lösung der assoziierten Legendre'schen Differentialgleichung	615
R	Lösung der Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator	618
S	Lösung der radialen Wellenfunktion des Wasserstoffatoms	622
T	Orthogonalitätsbeziehung der Wellenfunktionen	623
U	Fourier-Transformation	624
V	Weiterführende Literatur zum Mathematischen Anhang	625

Lösungen zu den Aufgaben 627

Lösungen zu Kapitel 1

Einführung in die physikalisch-chemischen Betrachtungsweisen, Grundbegriffe und Arbeitstechniken 629

1.1	Einführung in die chemische Thermodynamik	629
1.2	Einführung in die kinetische Gastheorie	658
1.3	Einführung in die statistische Thermodynamik	662
1.4	Einführung in die Quantentheorie	678
1.5	Einführung in die chemische Kinetik	694
1.6	Einführung in die Elektrochemie	706
1.7	Beugungserscheinungen und reziprokes Gitter	715

Lösungen zu Kapitel 2

Chemische Thermodynamik 717

2.1	Das reale Verhalten der Materie	717
2.2	Mischphasen	723
2.3	Die Grundgleichungen der Thermodynamik	727
2.4	Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik	734
2.5	Phasengleichgewichte	736
2.6	Das chemische Gleichgewicht	748
2.7	Grenzflächengleichgewichte	765
2.8	Elektrochemische Thermodynamik	769

Lösungen zu Kapitel 3

Aufbau der Materie 779

- 3.1 Quantenmechanische Behandlung einfacher Systeme 779
- 3.2 Die Spektren 789
- 3.3 Materie im elektrischen und im magnetischen Feld 793
- 3.4 Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekülen 797
- 3.5 Die chemische Bindung 834
- 3.6 Molekülsymmetrie und Struktur 842

Lösungen zu Kapitel 4

Die statistische Theorie der Materie 853

- 4.1 Die klassische Statistik und die Quantenstatistiken 853
- 4.2 Statistische Thermodynamik 857
- 4.3 Die kinetische Gastheorie 886

Lösungen zu Kapitel 5

Transporterscheinungen 891

- 5.1 Materie (Abschnitte 5.1 bis 5.4) 891
- 5.2 Ladung (Abschnitte 5.5 bis 5.6) 896

Lösungen zu Kapitel 6

Kinetik 899

- 6.1 Die experimentellen Methoden und die Auswertung kinetischer Messungen 899
- 6.2 Formale Kinetik komplizierterer Reaktionen und Reaktionsmechanismen (Abschnitte 6.2 und 6.3) 902
- 6.3 Die Theorie der Kinetik (Abschnitt 6.4) 906
- 6.4 Die Kinetik von Reaktionen in Lösung (Abschnitt 6.5) 908
- 6.5 Die Kinetik heterogener Reaktionen (Abschnitt 6.6) 913
- 6.6 Die Katalyse (Abschnitt 6.7) 915
- 6.7 Die Kinetik von Elektrodenprozessen (Abschnitt 6.8) 919

Einige nützliche Informationen 923

Sachverzeichnis 927