

# Inhaltsverzeichnis

<i>Liste der verwendeten Symbole</i> .....	XXIII
<i>Einführung</i> .....	XXVII
<b>1 Einführung in die physikalisch-chemischen Betrachtungsweisen, Grundbegriffe und Arbeitstechniken</b> .....	1
<b>1.1 Einführung in die chemische Thermodynamik</b> .....	2
1.1.1 Zustand .....	2
1.1.2 System und Umgebung .....	2
1.1.3 Phase .....	3
1.1.4 Gleichgewicht .....	4
1.1.5 Arbeit .....	5
1.1.6 Temperatur – Nullter Hauptsatz der Thermodynamik .....	7
1.1.7 Wärmeaustausch und Wärmekapazität .....	10
1.1.8 Isotherme und adiabatische Prozesse .....	11
1.1.9 Intensive und extensive Größen .....	11
1.1.10 Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases .....	13
1.1.11 Mischungen idealer Gase, Partialdruck und Molenbruch .....	22
1.1.12 Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik und die kalorische Zustandsgleichung .....	23
1.1.13 Die partiellen Ableitungen von $U$ und $H$ nach $T$ , die molaren Wärmekapazitäten .....	27
1.1.14 Die partiellen Ableitungen von $U$ und $H$ nach $\xi$ , die Reaktionsenergie und die Reaktionsenthalpie .....	33
1.1.15 Der Heßsche Satz .....	41
1.1.16 Die Standard-Bildungsenthalpien .....	42
1.1.17 Die Umsetzung von Wärme und Arbeit bei Volumenänderungen .....	44
1.1.18 Der Carnotsche Kreisprozeß .....	55
1.1.19 Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die Entropie .....	59
1.1.20 Die Entropie .....	69
1.1.21 Kernpunkte des Abschnitts 1.1 .....	75
1.1.22 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.1 .....	76
1.1.23 Literatur zu Abschnitt 1.1 .....	79

<i>1.2 Einführung in die kinetische Gastheorie</i> . . . . .	80
1.2.1 Das Modell des idealen Gases . . . . .	80
1.2.2 Kinetische Energie und Temperatur . . . . .	82
1.2.3 Die molare Wärmekapazität der Gase . . . . .	84
1.2.4 Kernpunkte des Abschnitts 1.2 . . . . .	88
1.2.5 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.2 . . . . .	88
1.2.6 Literatur zu Abschnitt 1.2 . . . . .	89
<i>1.3 Einführung in die statistische Thermodynamik</i> . . . . .	89
1.3.1 Wahrscheinlichkeitsrechnung und Verteilungsfunktion . . . . .	90
1.3.2 Die Boltzmann-Statistik . . . . .	93
1.3.3 Innere Energie und Zustandssumme . . . . .	97
1.3.4 Spezielle Aussagen des Boltzmannschen e-Satzes . . . . .	98
1.3.5 Die Entropie in der statistischen Betrachtungsweise . . . . .	99
1.3.6 Kernpunkte des Abschnitts 1.3 . . . . .	102
1.3.7 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.3 . . . . .	102
<i>1.4 Einführung in die Quantentheorie</i> . . . . .	104
1.4.1 Hinweise auf den Aufbau der Atome aus Atomkern und Elektronenhülle . . . . .	104
1.4.2 Bestimmung der Ladung des Elektrons . . . . .	106
1.4.3 Bestimmung der Masse des Elektrons . . . . .	107
1.4.4 Die Wellennatur des Elektrons . . . . .	108
1.4.5 Die Eigenschaften des Lichtes . . . . .	111
1.4.6 Der Dualismus Welle – Partikel . . . . .	119
1.4.7 Nachweis niedriger Energieniveaus in Gasen . . . . .	126
1.4.8 Die Spektrallinien der Atome . . . . .	127
1.4.9 Das Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms . . . . .	130
1.4.10 Die Schrödinger-Gleichung . . . . .	134
1.4.11 Die Behandlung eines freien Teilchens . . . . .	140
1.4.12 Die Behandlung eines Teilchens im eindimensionalen Kasten . . . . .	143
1.4.13 Die Behandlung eines Teilchens im dreidimensionalen Kasten . . . . .	147
1.4.14 Die Behandlung eines Teilchens im Potentialtopf . . . . .	151
1.4.15 Die Behandlung der Durchtunnelung eines Potentialwalls . . . . .	159
1.4.16 Kernpunkte des Abschnitts 1.4 . . . . .	163
1.4.17 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.4 . . . . .	163
1.4.18 Literatur zu Abschnitt 1.4 . . . . .	165
<i>1.5 Einführung in die chemische Kinetik</i> . . . . .	166
1.5.1 Einführung neuer Begriffe . . . . .	166
1.5.2 Reaktionen erster Ordnung . . . . .	168
1.5.3 Reaktionen zweiter Ordnung . . . . .	171
1.5.4 Reaktionen dritter Ordnung . . . . .	173
1.5.5 Reaktionen nullter Ordnung . . . . .	174
1.5.6 Die Bestimmung der Reaktionsordnung . . . . .	175
1.5.7 Unvollständig verlaufende Reaktionen . . . . .	179
1.5.8 Folge- und Parallelreaktionen . . . . .	180
1.5.9 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	182

1.5.10 Kernpunkte des Abschnitts 1.5 . . . . .	184
1.5.11 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.5 . . . . .	184
1.5.12 Literatur zu Abschnitt 1.5 . . . . .	187
1.6 <i>Einführung in die Elektrochemie</i> . . . . .	187
1.6.1 Grundbegriffe der Elektrochemie . . . . .	188
1.6.2 Die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld und die elektrische Leitfähigkeit . . . . .	197
1.6.3 Die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten und eines Ions . . . . .	201
1.6.4 Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit und der molaren Leitfähigkeit . . . . .	202
1.6.5 Elektrische Beweglichkeiten, molare Leitfähigkeiten der Ionen und Überführungszahlen . . . . .	206
1.6.6 Die Hydratation der Ionen . . . . .	212
1.6.7 Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der molaren Ionengrenzleitfähigkeit . . . . .	215
1.6.8 Schwache Elektrolyte . . . . .	216
1.6.9 Starke Elektrolyte, die Debye-Hückel-Onsager-Theorie Modell der Elektrolytlösung . . . . .	218
Quantitative Behandlung der interionischen Wechselwirkung . . . . .	219
Berechnung des Leitfähigkeitskoeffizienten $f_A$ . . . . .	225
1.6.10 Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	227
1.6.11 Kernpunkte des Abschnitts 1.6 . . . . .	228
1.6.12 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.6 . . . . .	229
1.6.13 Literatur zu Abschnitt 1.6 . . . . .	230
2 <i>Chemische Thermodynamik</i> . . . . .	231
2.1 <i>Das reale Verhalten der Materie</i> . . . . .	232
2.1.1 Die thermische Zustandsgleichung des realen Gases . . . . .	232
2.1.2 Das Zweiphasengebiet . . . . .	240
2.1.3 Der kritische Punkt . . . . .	243
2.1.4 Das Theorem der übereinstimmenden Zustände . . . . .	247
2.1.5 Die thermische Zustandsgleichung kondensierter Stoffe . . . . .	248
2.1.6 Der Joule-Thomson-Effekt . . . . .	248
2.1.7 Kernpunkte des Abschnitts 2.1 . . . . .	252
2.1.8 Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.1 . . . . .	252
2.2 <i>Mischphasen</i> . . . . .	253
2.2.1 Thermodynamische Größen von Mischphasen, partielle molare Größen . . . . .	254
2.2.2 Die Gibbs-Duhemsche Gleichung . . . . .	259
2.2.3 Kalorische Effekte bei der Herstellung realer Mischphasen . . . . .	262
2.2.4 Mischungsentropie . . . . .	267
2.2.5 Kernpunkte des Abschnitts 2.2 . . . . .	269
2.2.6 Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.2 . . . . .	270
2.3 <i>Die Grundgleichungen der Thermodynamik</i> . . . . .	271

2.3.1	Einführung der Freien Energie und der Freien Enthalpie . . . . .	272
2.3.2	Die charakteristischen Funktionen . . . . .	276
2.3.3	Die Gibbsschen Fundamentalgleichungen . . . . .	281
2.3.4	Das chemische Potential . . . . .	283
2.3.5	Temperatur- und Druckabhängigkeit des chemischen Potentials . . . . .	285
2.3.6	Abhängigkeit des chemischen Potentials in Mischphasen vom Molenbruch . . . . .	288
2.3.7	Mischungseffekte in idealen Mischphasen . . . . .	290
2.3.8	Kernpunkte des Abschnitts 2.3 . . . . .	292
2.3.9	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.3 . . . . .	293
2.4	<i>Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik</i> . . . . .	294
2.4.1	Das Theorem von Nernst . . . . .	294
2.4.2	Ermittlung absoluter Entropien . . . . .	296
2.4.3	Kernpunkte des Abschnitts 2.4 . . . . .	298
2.4.4	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.4 . . . . .	298
2.5	<i>Phasengleichgewichte</i> . . . . .	299
2.5.1	Allgemeine Betrachtungen . . . . .	300
2.5.2	Die Gibbssche Phasenregel . . . . .	301
2.5.3	Phasengleichgewichte in Einkomponentensystemen . . . . .	303
2.5.4	Phasengleichgewichte in Zweikomponentensystemen zwischen einer Mischphase und einer reinen Phase . . . . .	309
	Die Dampfdruckerniedrigung (Raoultsches Gesetz) . . . . .	309
	Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung . . . . .	313
	Osmotischer Druck . . . . .	318
	Beeinflussung des Dampfdrucks kondensierter Stoffe durch Fremdgase . . . . .	322
	Löslichkeit von Gasen . . . . .	324
	Löslichkeit fester Stoffe . . . . .	327
2.5.5	Aktivität und Aktivitätskoeffizient . . . . .	329
	Normierung der Aktivitätskoeffizienten . . . . .	330
	Experimentelle Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten . . . . .	336
	Gegenseitige Umrechnung der Aktivitätskoeffizienten einer binären Mischung oder Lösung . . . . .	340
	Berechnung von Aktivitätskoeffizienten nach der Debye-Hückelschen Theorie . . . . .	341
2.5.6	Phasengleichgewichte in Zweistoffsystemen zwischen Flüssigkeit und Dampf . . . . .	345
	Dampfdruckdiagramme . . . . .	346
	Siedediagramme . . . . .	352
	Gleichgewichtsdiagramme . . . . .	357
2.5.7	Schmelzdiagramme binärer Systeme . . . . .	362
	Schmelzdiagramme bei lückenloser Mischkristallbildung . . . . .	362
	Schmelzdiagramme mit partieller Mischungslücke . . . . .	364
	Schmelzdiagramm ohne Mischkristallbildung . . . . .	365
	Schmelzdiagramm mit Dystektikum . . . . .	366
	Thermische Analyse . . . . .	367
2.5.8	Tertiäre Systeme . . . . .	368

2.5.9	Kernpunkte des Abschnitts 2.5 . . . . .	370
2.5.10	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.5 . . . . .	371
2.6	<i>Das chemische Gleichgewicht</i> . . . . .	372
2.6.1	Allgemeine Betrachtungen . . . . .	373
2.6.2	Standardreaktion, Restreaktion und Gleichgewichtskonstante . . . . .	374
	Homogene Gasgleichgewichte . . . . .	380
	Homogene Lösungsgleichgewichte . . . . .	382
	Heterogene Gleichgewichte . . . . .	383
2.6.3	Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten . . . . .	386
2.6.4	Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten . . . . .	389
2.6.5	Experimentelle Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten . . . . .	391
2.6.6	Berechnung von Gleichgewichtskonstanten . . . . .	395
	Berechnung von $K$ über Freie Standard-Bildungsenthalpien . . . . .	396
	Berechnungen von $K$ über eine exakte Integration der van't Hoffschen Gleichung . . . . .	397
	Berechnung von $K$ über die Gibbs-Helmholzsche Gleichung . . . . .	399
2.6.7	Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes . . . . .	403
	Berechnung der Ausbeute . . . . .	403
	Berechnung der Druckabhängigkeit des Dissoziationsgrades . . . . .	406
	Berechnung der Zersetzungsgleichgewichte von Hydraten . . . . .	406
2.6.8	Kernpunkte des Abschnitts 2.6 . . . . .	408
2.6.9	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.6 . . . . .	409
2.6.10	Literatur zu den Abschnitten 1.1 und 2.1 bis 2.6 . . . . .	411
2.7	<i>Grenzflächengleichgewichte</i> . . . . .	411
2.7.1	Allgemeine Betrachtungen . . . . .	412
2.7.2	Die Oberflächenspannung . . . . .	413
	Benetzung . . . . .	419
	Dampfdruck kleiner Teilchen . . . . .	420
2.7.3	Thermodynamik der Grenzflächen in Mehrstoffsystemen . . . . .	421
2.7.4	Zweidimensionale Oberflächenfilme . . . . .	425
2.7.5	Adsorption an Festkörperoberflächen . . . . .	428
2.7.6	Die Chromatographie . . . . .	434
2.7.7	Die elektrischen Doppelschichten . . . . .	435
2.7.8	Die Elektrokapillarität . . . . .	440
2.7.9	Kolloide . . . . .	443
	Einteilung der Kolloide . . . . .	443
	Bildung von Kolloiden . . . . .	443
	Lyosole und ihre Stabilität . . . . .	444
2.7.10	Kernpunkte des Abschnitts 2.7 . . . . .	446
2.7.11	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.7 . . . . .	446
2.8	<i>Elektrochemische Thermodynamik</i> . . . . .	448
2.8.1	Die Thermodynamik und die reversiblen Zellspannungen . . . . .	449
2.8.2	Definition der elektrischen Potentiale und des elektrochemischen Potentials	453

## XIV Inhaltsverzeichnis

2.8.3	Das Zustandekommen der elektrischen Potentialdifferenz einer galvanischen Zelle, Elektrodenpotentiale und deren Messung . . . . .	458
2.8.4	Die verschiedenen Typen von Halbzellen. . . . . Metallionenelektroden. . . . . Gaselektroden. . . . . Elektroden zweiter Art . . . . . Redoxelektroden. . . . .	462 462 463 465 468
2.8.5	Konventionen über die Darstellung einer galvanischen Zelle und das Vorzeichen elektrischer Potentialdifferenzen . . . . .	469
2.8.6	Elektrodenpotentiale . . . . .	472
2.8.7	Das Flüssigkeits- oder Diffusionspotential . . . . .	475
2.8.8	Verschiedene Typen von galvanischen Zellen. . . . . Chemische Zellen. . . . . Konzentrationszellen. . . . .	478 478 480
2.8.9	Anwendungen von Potentialmessungen . . . . . Ermittlung von Standard-Elektrodenpotentialen . . . . . Bestimmung von Freien Standard-Reaktionsenthalpien, Standard-Reaktionsentropien, Standard-Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten . . . . . Bestimmung des Löslichkeitsproduktes eines schwerlöslichen Salzes . . . . . Elektrometrische pH <sub>a</sub> -Bestimmung . . . . . Potentiometrische Titration . . . . .	485 485 487 487 488 490
2.8.10	Kernpunkte des Abschnitts 2.8 . . . . .	492
2.8.11	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.8 . . . . .	493
2.8.12	Literatur zu Abschnitt 2.8 . . . . .	494
3	<i>Aufbau der Materie</i> . . . . .	495
3.1	<i>Quantenmechanische Behandlung einfacher Systeme</i> . . . . .	496
3.1.1	Behandlung des starren Rotators . . . . . Starrer Rotator mit raumfester Achse. . . . . Starrer Rotator mit raumfreier Achse. . . . .	496 498 501
3.1.2	Behandlung des harmonischen Oszillators . . . . . Klassische Behandlung . . . . . Quantenmechanische Behandlung . . . . .	505 505 508
3.1.3	Behandlung des Wasserstoffatoms . . . . . Separation der Variablen . . . . . Die Kugelflächenfunktion . . . . . Die radiale Schrödinger-Gleichung . . . . . Die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms . . . . . Graphische Darstellung der Eigenfunktionen . . . . . Graphische Darstellung des Quadrats der Eigenfunktionen . . . . . Radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung . . . . .	514 515 516 517 519 528 531 533
3.1.4	Drehimpuls, Bahndrehimpuls, Spin, Gesamtdrehimpuls und Quantenzahlen. Der Drehimpuls . . . . . Der Bahndrehimpuls . . . . . Der Elektronenspin . . . . .	535 536 540 545

Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	547
3.1.5 Kernpunkte des Abschnitts 3.1 . . . . .	549
3.1.6 Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.1 . . . . .	550
3.1.7 Literatur zu den Abschnitten 1.4 und 3.2 . . . . .	552
3.2 <i>Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen – Atomaufbau und Periodensystem.</i> . . . . .	552
3.2.1 Die Spektren der im engeren Sinne wasserstoffähnlichen Teilchen . . . . .	554
3.2.2 Die optischen Spektren der Alkalimetalle . . . . .	556
3.2.3 Die optischen Spektren der Mehrelektronenatome . . . . .	560
3.2.4 Die Röntgenspektren. . . . .	562
3.2.5 Das Auger-Spektrum. . . . .	567
3.2.6 Die quantenmechanische Behandlung von Mehrelektronenatomen . . . . .	570
3.2.7 Pauli-Prinzip, Hundsche Regeln und Aufbauprinzip . . . . .	571
3.2.8 Kernpunkte des Abschnitts 3.2 . . . . .	573
3.2.9 Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.2 . . . . .	574
3.2.10 Literatur zu Abschnitt 3.2 . . . . .	574
3.3 <i>Materie im elektrischen und im magnetischen Feld</i> . . . . .	575
3.3.1 Das Verhalten der Materie im elektrischen Feld. Dielektrizitätskonstante und elektrische Polarisation. . . . .	576
Die verschiedenen Arten der Polarisation. . . . .	579
Induziertes Dipolmoment und Polarisierbarkeit . . . . .	581
Die Orientierungspolarisation . . . . .	583
Trennung der verschiedenen Polarisationsarten. . . . .	586
3.3.2 Das Verhalten der Materie im magnetischen Feld. Definitionen. . . . .	588
Diamagnetismus . . . . .	591
Paramagnetismus . . . . .	592
Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus . . . . .	593
Messung und numerische Werte der magnetischen Suszeptibilität . . . . .	595
3.3.3 Kernpunkte des Abschnitts 3.3 . . . . .	597
3.3.4 Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.3 . . . . .	597
3.3.5 Literatur zu Abschnitt 3.3 . . . . .	598
3.4 <i>Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekülen</i> . . . . .	598
3.4.1 Das Lambert-Beersche Gesetz. . . . .	600
3.4.2 Quantenmechanische Behandlung der Absorption . . . . .	601
3.4.3 Das Rotationsspektrum . . . . .	611
3.4.4 Das Schwingungsspektrum . . . . .	613
3.4.5 Das Rotations-Schwingungsspektrum. . . . .	619
3.4.6 Das Raman-Spektrum . . . . .	623
3.4.7 Die Elektronen-Bandenspektren. . . . .	628
3.4.8 Emission aus elektronisch angeregten Zuständen . . . . .	634
Fluoreszenz . . . . .	634
Phosphoreszenz . . . . .	635
Laser . . . . .	636
3.4.9 Photoelektronen-Spektrroskopie . . . . .	639

3.4.10	Die magnetische Resonanz . . . . .	642
	Kernresonanz-Spektroskopie . . . . .	648
	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie . . . . .	653
3.4.11	Die Mößbauer-Spektroskopie . . . . .	655
3.4.12	Kernpunkte des Abschnitts 3.4 . . . . .	658
3.4.13	Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.4 . . . . .	659
3.4.14	Literatur zu Abschnitt 3.4 . . . . .	660
3.5	<i>Die chemische Bindung</i> . . . . .	661
3.5.1	Die ionische Bindung . . . . .	662
3.5.2	Die kovalente Bindung . . . . .	666
	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	667
	Linearkombination von Atomorbitalen . . . . .	668
	Die Variationsmethode . . . . .	669
	Die Valenzstruktur-Methode . . . . .	675
	Das Wasserstoff-Molekülion . . . . .	676
	Zweiatomige homonukleare Moleküle . . . . .	679
	Zweiatomige heteronukleare Moleküle . . . . .	683
3.5.3	Die metallische Bindung . . . . .	683
3.5.4	Die van der Waalssche Bindung . . . . .	686
3.5.5	Kernpunkte des Abschnitts 3.5 . . . . .	688
3.5.6	Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.5 . . . . .	689
3.5.7	Literatur zu Abschnitt 3.5 . . . . .	689
3.6	<i>Molekülsymmetrie und Struktur</i> . . . . .	690
3.6.1	Die Symmetrie von Molekülen . . . . .	690
	Symmetriearchsen . . . . .	691
	Symmetrieebenen . . . . .	693
	Inversion, Identität und Drehspiegelung . . . . .	694
3.6.2	Dipolmoment und optische Aktivität . . . . .	696
	Permanentes Dipolmoment . . . . .	696
	Chiralität . . . . .	697
3.6.3	Symmetrie der Molekülorbitale . . . . .	698
	Charaktertafeln . . . . .	698
	H <sub>2</sub> O als Beispiel für ein gewinkeltes dreiatomiges Molekül . . . . .	699
	Hypothetisches, lineares Wassermolekül . . . . .	702
	Walsh-Diagramme . . . . .	703
	Lokalisierte und delokalisierte Molekülorbitale . . . . .	704
	Hybridisierung . . . . .	705
3.6.4	Struktur von Festkörpern . . . . .	706
	Edelgaskristalle . . . . .	706
	Ionische Festkörper . . . . .	706
	Kovalente Festkörper . . . . .	707
	Metallische Festkörper . . . . .	707
	Festkörper mit Wasserstoffbrückenbindung . . . . .	708
3.6.5	Struktur von Flüssigkeiten . . . . .	709
3.6.6	Struktur von flüssigen Kristallen . . . . .	709

3.6.7	Kernpunkte des Abschnitts 3.6 . . . . .	711
3.6.8	Aufgaben zu Abschnitt 3.6 . . . . .	711
3.6.9	Literatur zu Abschnitt 3.6 . . . . .	711
<b>4</b>	<b><i>Die statistische Theorie der Materie</i></b> . . . . .	<b>713</b>
4.1	<i>Die klassische Statistik und die Quantenstatistiken</i> . . . . .	714
4.1.1	Die verschiedenen Statistiken . . . . .	714
4.1.2	Der Impulsraum, der Phasenraum und die Zustandsdichte . . . . .	715
4.1.3	Allgemeines zur Aufstellung der Verteilungsfunktionen . . . . .	720
4.1.4	Die Bose-Einstein-Statistik . . . . .	721
4.1.5	Die Fermi-Dirac-Statistik . . . . .	727
4.1.6	Die Boltzmann-Statistik . . . . .	729
4.1.7	Vergleich der Statistiken . . . . .	733
4.1.8	Kernpunkte des Abschnitts 4.1 . . . . .	734
4.1.9	Rechenbeispiele zu Abschnitt 4.1 . . . . .	735
4.2	<i>Statistische Thermodynamik</i> . . . . .	736
4.2.1	Die Zustandssumme und die thermodynamischen Funktionen . . . . .	736
4.2.2	Molekülzustandssumme und Systemzustandssumme . . . . .	742
4.2.3	Berechnung der Zustandssumme . . . . .	744
	Zustandssumme der Translation und molare Translationsenergie . . . . .	745
	Zustandssumme der Rotation eines zweiatomigen Moleküls und molare Rotationsenergie . . . . .	747
	Zustandssumme der Schwingung eines harmonischen Oszillators und molare Schwingungsenergie . . . . .	749
	Zustandssumme der Elektronenanregung . . . . .	752
4.2.4	Berechnung der thermodynamischen Daten eines idealen einatomigen Gases (ohne Elektronenanregung) . . . . .	753
4.2.5	Thermodynamische Daten des idealen Kristalls . . . . .	756
	Die Einsteinsche Theorie . . . . .	756
	Die Debyesche Theorie . . . . .	759
4.2.6	Das Elektronengas . . . . .	765
4.2.7	Das Photonengas . . . . .	775
4.2.8	Berechnung von Gleichgewichtskonstanten von Gasreaktionen . . . . .	779
4.2.9	Kernpunkte des Abschnitts 4.2 . . . . .	783
4.2.10	Rechenbeispiele zu Abschnitt 4.2 . . . . .	784
4.3	<i>Die kinetische Gastheorie</i> . . . . .	786
4.3.1	Maxwellsches Geschwindigkeits-Verteilungsgesetz . . . . .	786
4.3.2	Druck eines Gases auf die Gefäßwandungen . . . . .	793
4.3.3	Zahl der Stöße auf die Wand . . . . .	795
4.3.4	Der Gleichverteilungssatz der Energie . . . . .	796
4.3.5	Kernpunkte des Abschnitts 4.3 . . . . .	800
4.3.6	Rechenbeispiele zu Abschnitt 4.3 . . . . .	800
4.3.7	Literatur zu Kapitel 4 . . . . .	810

## XVIII Inhaltsverzeichnis

<b>5</b>	<b>Transporterscheinungen . . . . .</b>	803
5.1	<i>Die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle . . . . .</i>	804
5.2	<i>Die Stoßzahlen der Gasmoleküle . . . . .</i>	812
5.3	<i>Transporterscheinungen in Gasen . . . . .</i>	814
5.3.1	<i>Die allgemeine Transportgleichung für Gase . . . . .</i>	814
5.3.2	<i>Die Diffusion in Gasen . . . . .</i>	816
5.3.3	<i>Die innere Reibung in Gasen . . . . .</i>	821
5.3.4	<i>Die Wärmeleitfähigkeit in Gasen . . . . .</i>	823
5.3.5	<i>Vergleich der Koeffizienten der Transportgrößen bei Gasen . . . . .</i>	824
5.4	<i>Laminare Strömung in engen Röhren . . . . .</i>	826
5.5	<i>Zusammenfassungen zu den Abschnitten 5.1 bis 5.4 . . . . .</i>	829
5.5.1	<i>Kernpunkte der Abschnitte 5.1 bis 5.4 . . . . .</i>	829
5.5.2	<i>Rechenbeispiele zu den Abschnitten 5.1 bis 5.4 . . . . .</i>	830
5.5.3	<i>Literatur zu den Abschnitten 5.1 bis 5.4 . . . . .</i>	830
5.6	<i>Die elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern . . . . .</i>	831
5.6.1	<i>Das Ohmsche Gesetz . . . . .</i>	831
5.6.2	<i>Die elektrische und thermische Leitfähigkeit in Metallen . . . . .</i>	832
5.6.3	<i>Die elektrische Leitfähigkeit von elektronischen Halbleitern . . . . .</i>	838
5.6.4	<i>Die elektrische Leitfähigkeit von festen Ionenleitern . . . . .</i>	841
5.6.5	<i>Kernpunkte des Abschnitts 5.6 . . . . .</i>	843
5.6.6	<i>Rechenbeispiele zu Abschnitt 5.6 . . . . .</i>	843
5.6.7	<i>Literatur zu Abschnitt 5.6 . . . . .</i>	844
5.7	<i>Die elektrokinetischen Erscheinungen . . . . .</i>	844
5.7.1	<i>Die Elektroosmose . . . . .</i>	844
5.7.2	<i>Das Strömungspotential . . . . .</i>	848
5.7.3	<i>Die Elektrophorese . . . . .</i>	849
5.7.4	<i>Kernpunkte des Abschnitts 5.7 . . . . .</i>	849
5.7.5	<i>Literatur zu Abschnitt 5.7 . . . . .</i>	849
<b>6</b>	<b>Kinetik . . . . .</b>	851
6.1	<i>Die experimentellen Methoden und die Auswertung kinetischer Messungen . . . . .</i>	852
6.1.1	<i>Übersicht . . . . .</i>	853
6.1.2	<i>Analysentechnik . . . . .</i>	854
6.1.3	<i>Langsame Reaktionen . . . . .</i>	857
6.1.4	<i>Schnelle Reaktionen . . . . .</i>	860
6.1.5	<i>Molekularstrahltechnik . . . . .</i>	862
6.1.6	<i>Kernpunkte des Abschnitts 6.1 . . . . .</i>	863
6.1.7	<i>Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.1 . . . . .</i>	863

6.2	<i>Formale Kinetik komplizierterer Reaktionen</i>	865
6.2.1	Mikroskopische Reversibilität	866
6.2.2	Chemische Relaxation	867
6.2.3	Folgereaktionen	868
6.2.4	Die Quasistationarität	871
6.2.5	Kernpunkte des Abschnitts 6.2	873
6.3	<i>Reaktionsmechanismen</i>	873
6.3.1	Der Lindemann-Mechanismus	874
6.3.2	Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht	876
6.3.3	Kettenreaktionen ohne Verzweigung	878
	Halogen/Wasserstoff-Reaktionen	878
	Pyrolytische Reaktionen	885
	Erzeugung und Nachweis von Radikalen	885
6.3.4	Kettenreaktionen mit Verzweigung	886
6.3.5	Explosionen	887
6.3.6	Kernpunkte des Abschnitts 6.3	890
6.3.7	Rechenbeispiele zu den Abschnitten 6.2 und 6.3	890
6.4	<i>Die Theorie der Kinetik</i>	892
6.4.1	Die einfache Stoßtheorie	893
6.4.2	Die verfeinerte Stoßtheorie	896
	Die Streuquerschnitte	897
	Der Reaktionsquerschnitt	902
	Die Geschwindigkeitskonstante	905
6.4.3	Die Theorie des aktivierten Komplexes	907
6.4.4	Kernpunkte des Abschnitts 6.4	915
6.4.5	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.4	915
6.5	<i>Die Kinetik von Reaktionen in Lösung</i>	916
6.5.1	Bimolekulare Reaktionen in Lösung	917
	Diffusionskontrollierte Geschwindigkeit	918
	Reaktionskontrollierte Geschwindigkeit	921
6.5.2	Anwendung der Theorie des aktivierten Komplexes auf Reaktionen in Lösung	922
	Einfluß des Lösungsmittels	922
	Einfluß von Fremdelektrolyten	923
6.5.3	Kernpunkte des Abschnitts 6.5	925
6.5.4	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.5	926
6.6	<i>Die Kinetik heterogener Reaktionen</i>	926
6.6.1	Kinetik der Phasenbildung	927
6.6.2	Auflösungsvorgänge	929
6.6.3	Verzunderungs- und Anlaufvorgänge	931
6.6.4	Kernpunkte des Abschnitts 6.6	932
6.6.5	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.6	932

## XX      Inhaltsverzeichnis

6.7	<i>Die Katalyse</i> . . . . .	933
6.7.1	Allgemeines zu katalytischen Reaktionen . . . . .	933
6.7.2	Homogene Katalyse . . . . .	936
	Redoxreaktionen in der Gasphase und in Lösung . . . . .	936
	Säure-Base-Katalyse . . . . .	937
	Autokatalyse . . . . .	942
	Enzymatische Katalyse . . . . .	944
6.7.3	Heterogene Katalyse . . . . .	946
	Allgemeine Mechanismen der heterogenen Katalyse . . . . .	948
	Kinetik heterogener katalytischer Reaktionen . . . . .	949
	Der Zustand des Adsorbats . . . . .	952
	Spezielle Reaktionsmechanismen . . . . .	954
	Ammoniak-Synthese . . . . .	954
	Fischer-Tropsch-Synthese . . . . .	955
	Kohlenmonoxid-Oxidation . . . . .	955
	Oszillierende Kohlenmonoxid-Oxidation . . . . .	956
	Veränderungen in der Katalysatoroberfläche . . . . .	958
6.7.4	Kernpunkte des Abschnitts 6.7 . . . . .	958
6.7.5	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.7 . . . . .	959
6.7.6	Literatur zu den Abschnitten 6.1 bis 6.7 . . . . .	960
6.8	<i>Die Kinetik von Elektrodenprozessen</i> . . . . .	960
6.8.1	Allgemeines zur Kinetik von Elektrodenreaktionen . . . . .	961
6.8.2	Die Durchtrittsüberspannung . . . . .	963
6.8.3	Die Diffusionsüberspannung . . . . .	970
6.8.4	Weitere Arten der Überspannung . . . . .	974
6.8.5	Die Zersetzungsspannung . . . . .	975
6.8.6	Kernpunkte des Abschnitts 6.8 . . . . .	975
6.8.7	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.8 . . . . .	976
6.8.8	Literatur zu Abschnitt 6.8 . . . . .	976
7	<i>Die Entwicklung der Physikalischen Chemie</i> . . . . .	977
	Literatur . . . . .	983
8	<i>Mathematischer Anhang</i> . . . . .	985
A	Stirlingsche Formel . . . . .	985
B	Determinanten . . . . .	985
C	Vektoren . . . . .	986
D	Operatoren, Darstellung des Laplace-Operators in Polarkoordinaten . . . . .	988
E	Unbestimmte Ausdrücke, Regel von de l'Hospital . . . . .	992
F	Reihenentwicklung . . . . .	992
G	Bestimmung von Maxima und Minima . . . . .	994
H	Partialbruchzerlegung . . . . .	997
I	Lösung des Integrals $\int \sin^2 x dx$ . . . . .	998
J	Lösung des Integrals $\int \sin^3 x dx$ . . . . .	998

K	Lösung der Integrale $\int_0^{\infty} x^n e^{-x^2} dx$ . . . . .	999
L	Lösung des Integrals $\int_0^{\infty} e^{\frac{1}{2}x} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon$ . . . . .	1001
M	Lösung des Integrals $\int_0^{\infty} x^3 (e^x - 1)^{-1} dx$ . . . . .	1002
N	Lösungen der Differentialgleichung $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0$ . . . . .	1003
O	Lösung der Differentialgleichung $\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} - k^2\varphi(x) = 0$ . . . . .	1005
P	Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung . . . . .	1005
Q	Lösung der assoziierten Legendreschen Differentialgleichung . . . . .	1006
R	Lösung der Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillatoren . . . . .	1014
S	Lösung der radialen Wellenfunktion des Wasserstoffatoms . . . . .	1020
T	Orthogonalitätsbeziehung der Wellenfunktionen . . . . .	1026
U	Weiterführende Literatur zum Mathematischen Anhang. . . . .	1027
9	<i>Lösungen zu den Rechenbeispielen</i> . . . . .	1029
	<i>Sachregister</i> . . . . .	1053