

Inhaltsverzeichnis

Vorwort V

Vorwort zur vierten deutschen Auflage VII

Über dieses Buch XXIII

- 0 Einführung** 1
- 0.1 Die Aggregatzustände 2
- 0.2 Der physikalische Zustand 3
- 0.3 Die Kraft 3
- 0.4 Die Energie 5
- 0.5 Der Druck 6
- 0.6 Die Temperatur 12
- 0.7 Die Stoffmenge 13
- 0.8 Extensive und intensive Größen 16
- Zusammenfassung 17
- Verständnisfragen 17
- Aufgaben 18
- 1 Die Eigenschaften der Gase** 21
- Zustandsgleichungen** 21
- 1.1 Die Zustandsgleichung des idealen Gases 22
- Exkurs 1.1 Die Gasgesetze und das Wetter 27
- 1.2 Anwendungen der Zustandsgleichung des idealen Gases 31
- 1.3 Mischungen von Gasen: Der Partialdruck 33
- Die kinetische Gastheorie** 37
- 1.4 Der Druck eines Gases 38
- 1.5 Die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle 39
- 1.6 Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung 40
- 1.7 Diffusion und Effusion 44
- 1.8 Intermolekulare Stöße 47
- Exkurs 1.2 Die Sonne als Ball aus idealem Gas 49

Reale Gase 51

- 1.9 Intermolekulare Wechselwirkungen 51
- 1.10 Die kritische Temperatur 53
- 1.11 Der Kompressionsfaktor 56
- 1.12 Die Virialgleichung 57
- 1.13 Die van-der-Waals-Gleichung 59
- 1.14 Die Verflüssigung von Gasen 63
 - Zusammenfassung 64
 - Zusatzinformation 1.1 Die kinetische Gastheorie 65
 - Verständnisfragen 68
 - Aufgaben 68

2 Thermodynamik: der Erste Hauptsatz 73

Die Erhaltung der Energie 74

- 2.1 System und Umgebung 75
- 2.2 Arbeit und Wärme 76
- 2.3 Die Messung von Arbeit 79
- 2.4 Die Messung von Wärme 88
- 2.5 Der Wärmefluss während einer Expansion 93

Innere Energie und Enthalpie 93

- 2.6 Die Innere Energie 94
- 2.7 Die Enthalpie 100
 - Exkurs 2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie 104
- 2.8 Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie 107
 - Zusammenfassung 109
 - Verständnisfragen 110
 - Aufgaben 111

3 Thermochemie 117

Physikalische Umwandlungen 117

- 3.1 Die Enthalpie von Phasenübergängen 118
- 3.2 Atomare und molekulare Prozesse 125

Chemische Reaktionen 133

- 3.3 Verbrennungsenthalpien 133
 - Exkurs 3.1 Brennstoffe, Nahrung und Energiereserven 135
- 3.4 Die Kombination von Reaktionsenthalpien 139
- 3.5 Standardbildungsenthalpien 141
- 3.6 Bildungsenthalpien und Molecular Modelling 145
- 3.7 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie 146
 - Zusammenfassung 149
 - Verständnisfragen 150
 - Aufgaben 150

- 4 Thermodynamik: der Zweite Hauptsatz 155**
- Die Entropie 156**
- 4.1 Die Richtung spontaner Prozesse 156
- 4.2 Die Entropie und der Zweite Hauptsatz 159
Exkurs 4.1 Wärmekraftmaschinen, Kühlschränke und Wärmepumpen 161
- 4.3 Die Entropieänderung bei einer Expansion 164
- 4.4 Die Entropieänderung bei einer Temperaturerhöhung 166
- 4.5 Die Entropieänderung bei einem Phasenübergang 169
- 4.6 Entropieänderungen in der Umgebung 173
- 4.7 Absolute Entropien und der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik 176
- 4.8 Die Standardreaktionsentropie 181
- 4.9 Die Spontaneität chemischer Reaktionen 182
- Die Freie Enthalpie 183**
- 4.10 Die Beschränkung auf das System 183
- 4.11 Eigenschaften der Freien Enthalpie 184
Zusammenfassung 188
Verständnisfragen 189
Aufgaben 190
- 5 Phasengleichgewichte reiner Substanzen 193**
- Die Thermodynamik von Phasenübergängen 193**
- 5.1 Die Stabilitätsbedingung 194
- 5.2 Die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie 194
- 5.3 Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie 199
- Phasendiagramme 201**
- 5.4 Phasengrenzlinien 202
- 5.5 Der Verlauf von Phasengrenzlinien 205
- 5.6 Charakteristische Punkte im Phasendiagramm 213
Exkurs 5.1 Überkritische Fluide 216
- 5.7 Die Phasenregel 218
- 5.8 Phasendiagramme ausgewählter Substanzen 220
- 5.9 Die molekulare Struktur von Flüssigkeiten 224
Zusammenfassung 226
Verständnisfragen 227
Aufgaben 228
- 6 Die Eigenschaften von Mischungen 231**
- Die thermodynamische Beschreibung von Mischungen 231**
- 6.1 Konzentrationsmaße 232
- 6.2 Partielle molare Größen 234
- 6.3 Spontane Mischungsprozesse 240
- 6.4 Ideale Lösungen 243
- 6.5 Ideal verdünnte Lösungen 249
Exkurs 6.1 Die Löslichkeit von Gasen und die Atmung 253
- 6.6 Reale Lösungen: Aktivitäten 257

	Kolligative Eigenschaften	258
6.7	Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung	259
6.8	Osmose	261
	Phasendiagramme von Mischungen	268
6.9	Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten	269
6.10	Flüssig/Flüssig-Phasendiagramme	273
6.11	Flüssig/Fest-Phasendiagramme	279
	Exkurs 6.2 Ultrareinheit und kontrollierte Verunreinigung	282
	Zusammenfassung	284
	Verständnisfragen	285
	Aufgaben	285
7	Die Grundlagen des chemischen Gleichgewichts	293
	Thermodynamische Grundlagen	293
7.1	Die Freie Reaktionsenthalpie	295
7.2	Die Abhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie von der Zusammensetzung	298
7.3	Reaktionen im Gleichgewichtszustand	300
7.4	Die Freie Standardreaktionsenthalpie	304
7.5	Die Zusammensetzung im Gleichgewicht	308
7.6	Die Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstante und Konzentrationen	313
7.7	Gekoppelte Reaktionen	314
	Der Einfluss äußerer Bedingungen auf das Gleichgewicht	318
7.8	Die Gegenwart eines Katalysators	318
7.9	Der Einfluss der Temperatur	319
7.10	Der Einfluss des Drucks	322
	Exkurs 7.1 Die Bindung von Sauerstoff an Myoglobin und Hämoglobin	323
	Zusammenfassung	328
	Verständnisfragen	329
	Aufgaben	329
8	Konsequenzen des chemischen Gleichgewichts	335
	Säure-Base-Gleichgewichte	335
8.1	Die Brønsted-Lowry-Theorie	335
8.2	Protonierung und Deprotonierung	337
8.3	Mehrwertige Säuren	343
8.4	Amphotere Systeme	349
	Wässrige Salzlösungen	350
8.5	Säure-Base-Titrationen	351
8.6	Puffer	356
	Exkurs 8.1 Die Pufferung von menschlichem Blut	358
8.7	Indikatoren	360

- Löslichkeitsgleichgewichte** 362
- 8.8 Das Löslichkeitsprodukt 363
- 8.9 Der Einfluss gemeinsamer Ionen auf die Löslichkeit 365
Zusammenfassung 366
Verständnisfragen 366
Aufgaben 367
- 9 Elektrochemie** 371
- Ionen in Lösung** 371
- 9.1 Die Debye-Hückel-Theorie 372
- 9.2 Die Wanderung von Ionen 377
Exkurs 9.1 Ionenkanäle und Ionenpumpen 384
Elektrochemische Zellen 387
Exkurs 9.2 Brennstoffzellen 388
- 9.3 Halbreaktionen und Elektroden 391
- 9.4 Reaktionen an Elektroden 394
- 9.5 Zelltypen 398
- 9.6 Die Zellreaktion 399
- 9.7 Die Zellspannung 400
- 9.8 Zellen im Gleichgewicht 403
- 9.9 Standardpotenziale 404
- 9.10 Die pH-Abhängigkeit des Potentials 407
- 9.11 Die Bestimmung des pH-Werts 409
Anwendungen von Standardpotenzialen 410
- 9.12 Die elektrochemische Reihe 410
- 9.13 Die Bestimmung von thermodynamischen Funktionen 410
Zusammenfassung 414
Verständnisfragen 415
Aufgaben 416
- 10 Chemische Kinetik** 423
- Empirische chemische Kinetik** 424
- 10.1 Spektralphotometrie 425
- 10.2 Anwendungen der Spektralphotometrie 428
Reaktionsgeschwindigkeiten 429
- 10.3 Die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit 430
- 10.4 Geschwindigkeitsgesetze und Geschwindigkeitskonstanten 431
- 10.5 Die Reaktionsordnung 433
- 10.6 Die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes 435
- 10.7 Integrierte Geschwindigkeitsgesetze 439
- 10.8 Halbwertszeiten und Zeitkonstanten 447
Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 449
- 10.9 Die Arrhenius-Parameter 450
- 10.10 Die Stoßtheorie 454
- 10.11 Die Theorie des Übergangszustands 459

	Exkurs 10.1 Femtosekundenchemie	461
	Zusammenfassung	465
	Verständnisfragen	467
	Aufgaben	467
11	Die Interpretation von Geschwindigkeitsgesetzen	473
	Reaktionsschemata	473
11.1	Das Erreichen des Gleichgewichtszustands	473
11.2	Relaxationsmethoden	477
	Exkurs 11.1 Die Kinetik der Proteinfaltung	478
11.3	Folgereaktionen	482
	Reaktionsmechanismen	484
11.4	Elementarreaktionen	484
11.5	Die Aufstellung von Geschwindigkeitsgesetzen	486
11.6	Die Näherung des stationären Zustands	488
11.7	Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt	490
11.8	Kinetische Kontrolle	492
11.9	Unimolekulare Reaktionen	492
	Reaktionen in Lösung	494
11.10	Aktivierungskontrolle und Diffusionskontrolle	494
11.11	Diffusion	497
	Katalyse	503
11.12	Homogene Katalyse	504
11.13	Enzyme	505
	Kettenreaktionen	511
11.14	Das Prinzip der Kettenreaktion	511
	Exkurs 11.2 Explosionen	512
11.15	Geschwindigkeitsgesetze von Kettenreaktionen	514
	Zusammenfassung	516
	Zusatzinformation 11.1 Die Fick'schen Gesetze der Diffusion	517
	Verständnisfragen	519
	Aufgaben	520
12	Quantentheorie	525
	Das Versagen der klassischen Physik	525
12.1	Die Strahlung des Schwarzen Körpers	526
12.2	Wärmekapazitäten	532
12.3	Der photoelektrische Effekt	536
12.4	Beugung von Elektronen	539
12.5	Atomare und molekulare Spektren	541
	Die Dynamik mikroskopischer Systeme	543
12.6	Die Schrödinger-Gleichung	544
12.7	Die Born'sche Interpretation	545
12.8	Die Unschärferelation	547

- Anwendungen der Quantenmechanik** 551
- 12.9 Translation: Bewegung in einer Dimension 551
- 12.10 Rotation: Teilchen auf einer Kreisbahn 557
- 12.11 Schwingung: der harmonische Oszillator 560
Zusammenfassung 564
Zusatzinformation 12.1 Die Schrödinger-Gleichung 566
Verständnisfragen 567
Aufgaben 567
- 13 Der Aufbau der Atome** 571
- Wasserstoffähnliche Atome** 571
- 13.1 Die Spektren wasserstoffähnlicher Atome 572
- 13.2 Der Aufbau wasserstoffähnlicher Atome 573
- 13.3 Quantenzahlen 576
- 13.4 Wellenfunktionen: *s*-Orbitale 580
- 13.5 Wellenfunktionen: *p*- und *d*-Orbitale 586
- 13.6 Der Elektronenspin 588
- 13.7 Spektrale Übergänge und Auswahlregeln 590
Der Aufbau von Mehrelektronenatomen 592
- 13.8 Die Orbitalnäherung 592
- 13.9 Das Pauli-Prinzip 593
- 13.10 Durchdringung und Abschirmung 594
- 13.11 Das Aufbauprinzip 596
- 13.12 Die Besetzung der *d*-Orbitale 598
- 13.13 Die Konfiguration von Kationen und Anionen 599
Die Periodizität der atomaren Eigenschaften 600
- 13.14 Der Atomradius 600
- 13.15 Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität 602
Die Spektren von Mehrelektronenatomen 605
- 13.16 Termsymbole 605
Exkurs 13.1 Spektroskopie der Sterne 606
- 13.17 Die Spin-Bahn-Kopplung 610
- 13.18 Auswahlregeln 611
Zusammenfassung 611
Zusatzinformation 13.1 Das Pauli-Prinzip 613
Verständnisfragen 614
Aufgaben 614
- 14 Die chemische Bindung** 617
- Einführende Konzepte** 618
- 14.1 Bindungstypen 618
- 14.2 Potenzialkurven 618
Die Valence-Bond-Theorie 620
- 14.3 Zweiatomige Moleküle 620
- 14.4 Mehratomige Moleküle 624

14.5	Promotion und Hybridisierung	625
14.6	Resonanz	630
	Molekülorbitale	632
14.7	Linearkombinationen von Atomorbitalen	632
14.8	Bindende und antibindende Orbitale	634
14.9	Der Aufbau zweiatomiger Moleküle	636
14.10	Wasserstoff- und Heliummolekül	637
14.11	Zweiatomige Moleküle der zweiten Periode	639
14.12	Symmetrie und Überlappung	643
14.13	Die elektronische Struktur homonuklearer zweiatomiger Moleküle	648
14.14	Heteronukleare zweiatomige Moleküle	652
14.15	Der Aufbau mehratomiger Moleküle	656
	Computerchemie	659
14.16	Semiempirische Methoden	660
14.17	Ab-initio-Methoden und Dichtefunktionaltheorie	662
14.18	Graphische Darstellungen	663
14.19	Anwendungen der Computerchemie	665
	Zusammenfassung	667
	Verständnisfragen	667
	Aufgaben	667
15	Metallische, ionische und kovalente Festkörper	671
	Die chemische Bindung in Festkörpern	671
15.1	Die Bändertheorie	673
15.2	Die Besetzung der Bänder	675
15.3	Optische Eigenschaften von Kontakten	677
15.4	Supraleitung	678
15.5	Das Modell der ionischen Bindung	680
15.6	Die Gitterenthalpie	681
15.7	Der Ursprung der Gitterenthalpie	685
15.8	Kovalente Festkörper	687
	Exkurs 15.1 Nanodrähte	689
15.9	Magnetische Eigenschaften von Festkörpern	692
	Kristallstrukturen	694
15.10	Die Elementarzelle	695
15.11	Die Identifizierung von Kristallebenen	698
15.12	Die Bestimmung von Kristallstrukturen	701
15.13	Das Bragg'sche Gesetz	704
15.14	Experimentelle Techniken	706
15.15	Die kristalline Struktur der Metalle	710
15.16	Ionenkristalle	713
	Zusammenfassung	716
	Verständnisfragen	717
	Aufgaben	717

- 16 Prozesse an Festkörperoberflächen 721**
Das Wachstum und die Struktur von Oberflächen 721
- 16.1 Das Wachstum von Oberflächen 722
- 16.2 Die Zusammensetzung und Struktur von Oberflächen 723
Adsorption an Oberflächen 732
- 16.3 Physisorption und Chemisorption 733
- 16.4 Adsorptionsisothermen 735
- 16.5 Die Geschwindigkeit von Oberflächenprozessen 743
Die katalytische Aktivität von Oberflächen 746
- 16.6 Mechanismen der heterogenen Katalyse 747
- 16.7 Beispiele der heterogenen Katalyse 749
Prozesse an Elektroden 754
- 16.8 Die Grenzfläche von Elektrode und Elektrolytlösung 755
- 16.9 Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers 757
- 16.10 Voltammetrie 761
- 16.11 Elektrolyse 765
 Zusammenfassung 766
 Verständnisfragen 767
 Aufgaben 768
- 17 Molekulare Wechselwirkungen 773**
Van-der-Waals-Wechselwirkungen 773
- 17.1 Wechselwirkungen zwischen Partiaalladungen 774
- 17.2 Elektrische Dipolmomente 776
- 17.3 Wechselwirkungen zwischen Dipolen 782
- 17.4 Induzierte Dipolmomente 785
- 17.5 Dispersionswechselwirkungen 787
Die Gesamtwechselwirkung 788
- 17.6 Wasserstoffbrückenbindungen 788
 Exkurs 17.1 Molekulare Erkennung 791
- 17.7 Der hydrophobe Effekt 794
- 17.8 Die Beschreibung der Gesamtwechselwirkung 795
- 17.9 Moleküle in Bewegung 798
 Zusammenfassung 799
 Verständnisfragen 800
 Aufgaben 800
- 18 Makromoleküle und Selbstorganisation 807**
Synthetische und biologische Makromoleküle 807
- 18.1 Die Bestimmung von Größe und Form 808
- 18.2 Strukturmodelle: Zufallsknäuel 815
- 18.3 Strukturmodelle: Polypeptide und Polynucleotide 818
 Exkurs 18.1 Die Vorhersage von Proteinstrukturen 825
- 18.4 Mechanische Eigenschaften von Polymeren 829

	Mesophasen und disperse Systeme	833
18.5	Flüssigkristalle	834
18.6	Unterteilung disperser Systeme	836
18.7	Oberfläche, Struktur und Stabilität	838
	Exkurs 18.2 Biologische Membranen	841
18.8	Die elektrische Doppelschicht	844
	Zusammenfassung	845
	Verständnisfragen	847
	Aufgaben	849
19	Rotationen und Schwingungen von Molekülen	853
	Allgemeine Aspekte der Spektroskopie	853
19.1	Experimentelle Methoden	855
19.2	Die Messung von Intensitäten	859
19.3	Auswahlregeln	862
19.4	Linienbreiten	863
	Rotationsspektren	866
19.5	Energieniveaus der Rotation von Molekülen	866
19.6	Die Besetzung von Rotationszuständen	871
19.7	Rotationsübergänge: Mikrowellenspektroskopie	875
19.8	Raman-Rotationsspektren	878
	Schwingungsspektren	880
19.9	Schwingungen von Molekülen	880
19.10	Schwingungsübergänge	883
19.11	Anharmonizität	885
19.12	Raman-Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle	886
19.13	Schwingungen mehratomiger Moleküle	887
	Exkurs 19.1 Die globale Erwärmung	890
19.14	Rotationsschwingungsspektren	895
19.15	Raman-Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle	897
	Zusammenfassung	898
	Zusatzinformation 19.1 Intensitäten in der Absorptionsspektroskopie	900
	Zusatzinformation 19.2 Energieniveaus der Rotation von Molekülen	903
	Verständnisfragen	904
	Aufgaben	904
20	Elektronenübergänge und Photochemie	909
	Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich	910
20.1	Das Franck-Condon-Prinzip	911
20.2	Zirkulardichroismus	913
20.3	Spezielle Arten von Elektronenübergängen	916
	Exkurs 20.1 Der Sehvorgang	918

- Die Desaktivierung angeregter Zustände 921**
- 20.4 Fluoreszenz 922
- 20.5 Phosphoreszenz 924
- 20.6 Laser 925
- 20.7 Laseranwendungen in der Chemie 934
- Photoelektronenspektroskopie 938**
- Photochemie 941**
- 20.8 Die Quantenausbeute 941
 - Exkurs 20.2 Photosynthese 942
- 20.9 Mechanismen photochemischer Reaktionen 946
- 20.10 Die Kinetik der Desaktivierung angeregter Zustände 946
- 20.11 Fluoreszenzlöschung 948
 - Zusammenfassung 955
 - Verständnisfragen 956
 - Aufgaben 957

- 21 Magnetische Resonanz 961**
- Das Prinzip der magnetischen Resonanz 961**
- 21.1 Elektronen und Kerne in Magnetfeldern 962
- 21.2 Technische Aspekte 967
- Die Auswertung von NMR-Spektren 969**
- 21.3 Die chemische Verschiebung 970
 - Exkurs 21.1 Magnetresonanztomographie 974
- 21.4 Die Feinstruktur 978
- 21.5 Spinrelaxation 986
- 21.6 Die Entkopplung von Spins 989
- 21.7 Konformationsumwandlungen und Austauschprozesse 989
- 21.8 Der Kern-Overhauser-Effekt 991
- 21.9 Zweidimensionale Kernresonanz 995
- Die Auswertung von ESR-Spektren 996**
- 21.10 Der g-Faktor 997
- 21.11 Die Hyperfeinstruktur 998
 - Zusammenfassung 1001
 - Verständnisfragen 1003
 - Aufgaben 1003

- 22 Statistische Thermodynamik 1007**
- Die Zustandssumme 1007**
- 22.1 Die Boltzmann-Verteilung 1008
- 22.2 Die Bedeutung der Zustandssumme 1012
- 22.3 Beispiele von Zustandssummen 1016
- 22.4 Die molekulare Zustandssumme 1019

Thermodynamische Eigenschaften 1020

- 22.5 Innere Energie und Wärmekapazität 1020
- 22.6 Entropie und Freie Enthalpie 1024
- 22.7 Das chemische Gleichgewicht auf statistischer Grundlage 1029
- 22.8 Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante 1031
 - Zusammenfassung 1034
 - Zusatzinformation 22.1 Die Berechnung von Zustandssummen 1034
 - Zusatzinformation 22.2 Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante aus Zustandssummen 1034
 - Verständnisfragen 1037
 - Aufgaben 1037

Anhang 1: Größen und Einheiten 1041

Anhang 2: Mathematische Methoden 1044

Grundlegende Operationen 1044

- A2.1 Algebraische Gleichungen und Graphen 1044
- A2.2 Logarithmen, Exponentialfunktionen und Potenzen 1047
- A2.3 Vektoren 1049

Analysis 1052

- A2.4 Differenzialrechnung 1052
- A2.5 Potenzreihen und Taylor-Entwicklungen 1055
- A2.6 Integralrechnung 1055
- A2.7 Differenzialgleichungen 1057

Anhang 3: Grundlegende Konzepte der Physik 1059

Klassische Mechanik 1059

- A3.1 Die Energie 1059
- A3.2 Die Kraft 1061

Elektrostatik 1063

- A3.3 Die Coulomb-Wechselwirkung 1063
- A3.4 Das Coulomb-Potenzial 1064
- A3.5 Stromstärke, Widerstand und das Ohm'sche Gesetz 1065

Elektromagnetische Strahlung 1065

- A3.6 Das elektromagnetische Feld 1066
- A3.7 Eigenschaften von elektromagnetischer Strahlung 1067

Anhang 4: Grundlegende Konzepte der Chemie 1070

- A4.1 Oxidationszahlen 1070
- A4.2 Die Lewis-Theorie der kovalenten Bindung 1072
- A4.3 Das VSEPR-Modell 1074

Anhang 5: Thermodynamische Daten	1079
Anhang 6: Standardpotenziale	1088
Anhang 7: Die Aminosäuren	1091
Häufig verwendete Beziehungen	1092
Mathematische Beziehungen	1092
Ausgewählte griechische Buchstaben	1092
Präfixe	1092
Wichtige Zahlenwerte und Naturkonstanten	1093
Periodensystem	1094
Lösungen zu den Aufgaben	1095
Sachverzeichnis	1107