

Inhalt

Verzeichnis der wichtigsten Symbole	20
Einleitung: Entwicklung der physikalischen Chemie und ihre Aufgaben	25
1. Aufbau der Atome	
1.1. Anfänge der Atomtheorie	27
1.1.1. Gesetze von der Erhaltung der Masse und der Energie	27
1.1.2. Chemische Grundgesetze	30
1.1.3. Die Daltonsche Atomhypothese	31
1.1.4. Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro	32
1.1.5. Relative Atom- und Molekülmasse	32
1.1.6. Versuche zur Ordnung der Elemente	35
1.1.7. Mendeleevs Periodensystem der Elemente	36
1.2. Das Elektron	40
1.2.1. Beziehungen zwischen Materie und Elektrizität	40
1.2.2. Entdeckung des Elektrons	41
1.2.3. Ladung des Elektrons	42
1.3. Natürliche Radioaktivität	46
1.3.1. Entdeckung der Radioaktivität	46
1.3.2. Radioaktive Strahlung	47
1.3.3. Spontane Atomumwandlungen und radioaktive Zerfallsreihen	53
1.4. Die Isotopie	58
1.4.1. Das Verschiebungsgesetz	58
1.4.2. Die Massenspektrometrie	60
1.4.3. Natürliche Nuklide	66

1.4.4.	Methoden zur Anreicherung von Isotopen	70
1.4.5.	Deuterium und schweres Wasser	72
1.4.6.	Packungsanteil, Massedefekt und Bindungsenergie der Kerne	73
1.5.	Atomkern und Kernreaktionen	77
1.5.1.	Streuung von α -Teilchen	77
1.5.2.	Das Moseleysche Gesetz	78
1.5.3.	Kernreaktionen	82
1.5.4.	Künstliche Radioaktivität	87
1.5.5.	Verschiedene Typen der Kernreaktionen	89
1.5.6.	Die Uraniumspaltung	93
1.5.7.	Kernreaktoren	95
1.5.8.	Thermonukleare Reaktionen	97
1.5.9.	Weitere Elementarteilchen	98
1.6.	Der gequantelte Energieaustausch zwischen den Atomen und ihrer Umgebung	104
1.6.1.	Das klassische Atommodell	104
1.6.2.	Die Strahlungsgesetze	105
1.6.3.	Grundlagen der Quantentheorie	109
1.6.4.	Photonen	111
1.6.5.	Atomspektren	113
1.6.6.	Die Bohrschen Postulate	115
1.6.7.	Das Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms	116
1.6.8.	Spektrallinien des ionisierten Heliums	121
1.7.	Aufbau der Elektronenhülle des Atoms	122
1.7.1.	Röntgenspektren	122
1.7.2.	Optische Spektren der Alkalimetalle	125
1.7.3.	Die Nebenquantenzahl	128
1.7.4.	Die magnetische Quantenzahl	131
1.7.5.	Der Elektronenspin	132
1.7.6.	Der Kernspin	135
1.7.7.	Das Pauli-Prinzip	136
1.7.8.	Aufbau der Elektronenhülle	136
1.7.9.	Multiplizität der Terme	142
1.7.10.	Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität	145
1.8.	Grundlagen der Wellenmechanik	146
1.8.1.	Mängel der Bohrschen Theorie	146
1.8.2.	Dualismus von Welle und Teilchen	147
1.8.3.	Das Heisenbergsche Unbestimmtheitsprinzip	148

1.8.4.	Die Schrödinger-Gleichung	150
1.8.5.	Kräftefreie Bewegung eines Teilchens in einem begrenzten Raum	152
1.8.6.	Kräftefreie Bewegung eines Teilchens auf einer Kugeloberfläche	155
1.8.7.	Der lineare harmonische Oszillator	160
1.8.8.	Wellenmechanisches Modell des Wasserstoffatoms	165
1.8.9.	Mehrelektronenatome	172

2. Die chemische Bindung

2.1.	Arten der Bindung	178
2.1.1.	Ionenbindung	178
2.1.2.	Kovalente Bindung	179
2.1.3.	Polarität der kovalenten Bindung	181
2.1.4.	Koordinative Bindung	183
2.1.5.	Wasserstoffbindung	186
2.2.	Intramolekulare Elektronenverschiebungen	190
2.2.1.	Induktiver und elektromerer Effekt	190
2.2.2.	Der mesomere Effekt	192
2.2.3.	Die Resonanzmethode	193
2.2.4.	Der elektromere Effekt	197
2.3.	Wellenmechanische Deutung der chemischen Bindung	198
2.3.1.	Das Wasserstoffmolekül	198
2.3.2.	Elektronenkonfiguration zweiatomiger Moleküle	206
2.3.3.	Bindung in komplizierteren Molekülen	212
2.3.4.	Chemische Bindung in Kristallen	216

3. Aggregatzustände der Stoffe

3.1.	Ideale Gase	222
3.1.1.	Zustandsgleichung der idealen Gase	222
3.1.2.	Molare Masse und Dichte eines Gases	228
3.1.3.	Bestimmung der molaren Masse von Flüssigkeiten	229
3.1.4.	Anomale Dichten	231
3.1.5.	Das Daltonsche Gesetz	232
3.1.6.	Mittlere molare Masse einer Gasmischung	234
3.1.7.	Das Grahamsche Gesetz	234

3.2.	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	235
3.2.1.	Die Innere Energie	235
3.2.2.	Abhängigkeit der Inneren Energie vom Volumen und vom Druck	237
3.2.3.	Reversible isotherme Expansion und Kompression eines idealen Gases	238
3.2.4.	Abhängigkeit der Inneren Energie von der Temperatur.	240
3.2.5.	Die Enthalpie.	242
3.2.6.	Adiabatische Zustandsänderung eines idealen Gases	243
3.3.	Kinetische Theorie der idealen Gase	245
3.3.1.	Grundgleichung der kinetischen Theorie idealer Gase	245
3.3.2.	Der Gleichverteilungssatz und die molare Wärmekapazität der Gase	248
3.3.3.	Das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz	252
3.3.4.	Anzahl der Zusammenstöße und mittlere freie Weglänge der Moleküle	258
3.3.5.	Von der mittleren freien Weglänge des Moleküls abhängende Eigenschaften	261
3.4.	Reale Gase	265
3.4.1.	Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz	265
3.4.2.	Joule-Thomson-Effekt	267
3.4.3.	Van-der-Waalsche Gleichung	268
3.4.4.	Verflüssigung der Gase	272
3.4.5.	Bestimmung der kritischen Konstanten	274
3.4.6.	Kritische und van-der-Waalsche Konstanten	276
3.4.7.	Reduzierte van-der-Waalsche Gleichung	278
3.4.8.	Methoden zur Verflüssigung von Gasen.	279
3.5.	Verdampfung von Flüssigkeiten	282
3.5.1.	Der Dampfdruck	282
3.5.2.	Messung von Dampfdrücken	283
3.5.3.	Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes. Theorem der korrespondierenden Zustände	284
3.5.4.	Die Verdampfungsenthalpie	289
3.5.5.	Clausius-Clapeyronsche Gleichung	292
3.6.	Weitere Eigenschaften der Flüssigkeiten	293
3.6.1.	Die Oberflächenspannung	293
3.6.2.	Messung der Oberflächenspannung.	294
3.6.3.	Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung	296
3.6.4.	Viskosität und Fluidität	296
3.6.5.	Messung der Viskosität.	299

3.7.	Der kristalline Zustand	300
3.7.1.	Merkmale des festen Zustands	300
3.7.2.	Flüssige Kristalle	301
3.7.3.	Struktur der Kristalle	302
3.7.4.	Strukturanalyse von Kristallen mittels Röntgenstrahlen	306
3.7.5.	Netzebenen der kubischen Gitter	310
3.7.6.	Gittertypen des kubischen Systems	312
3.7.7.	Abstand der Gitterebenen	313
3.7.8.	Weitere Methoden zur Untersuchung der Kristallstruktur	313
3.7.9.	Verschiedene Gittertypen	319
3.7.10.	Polymorphie und Allotropie	323
3.7.11.	Isomorphie	323
3.8.	Thermodynamische Eigenschaften fester Stoffe	324
3.8.1.	Schmelzen und Sublimieren	324
3.8.2.	Molare Wärmekapazitäten der Elemente	327
3.8.3.	Mittlere Energie eines linearen Oszillators	330
3.8.4.	Die Einstein-Funktion	332
3.8.5.	Die Debye-Funktion	334
4.	Lösungen	
4.1.	Allgemeine Eigenschaften der Lösungen	338
4.1.1.	Definition einer Lösung	338
4.1.2.	Intensive und extensive Eigenschaften	339
4.1.3.	Partielle molare Größen, Gibbs-Duhemsche Gleichung	340
4.1.4.	Das partielle molare Volumen	342
4.1.5.	Das Raoult'sche Gesetz	344
4.2.	Verdünte Lösungen nichtflüchtiger Stoffe	345
4.2.1.	Dampfdruckerniedrigung	345
4.2.2.	Siedepunkterhöhung	346
4.2.3.	Gefrierpunktserniedrigung	349
4.2.4.	Der osmotische Druck	351
4.2.5.	Osmotischer Druck und Dampfdruckerniedrigung	354
4.2.6.	Osmotische Erscheinungen in Lösungen von Elektrolyten	357

4.3.	Diffusion in Lösungen	359
4.3.1.	Das erste Ficksche Gesetz	359
4.3.2.	Das zweite Ficksche Gesetz	362
5.	Chemische Energetik	
5.1.	Thermochemie	366
5.1.1.	Thermochemische Gleichungen	367
5.1.2.	Thermochemische Gesetze	370
5.1.3.	Standardbildungsenthalpien und Standardverbrennungsenthalpien	371
5.1.4.	Lösungs- und Verdünnungsenthalpien	376
5.1.5.	Reaktionsenthalpien von Ionenreaktionen in Lösungen	378
5.1.6.	Das Kirchhoffsche Gesetz	379
5.1.7.	Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie	382
5.1.8.	Kalorimetrie	383
5.2.	Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	386
5.2.1.	Formulierung des zweiten Hauptsatzes	386
5.2.2.	Die Entropie	393
5.2.3.	Helmholtzsche und Gibbssche Energie	397
5.2.4.	Grundbeziehungen für die Funktionen S , A und G	403
5.3.	Dritter Hauptsatz der Thermodynamik	409
5.3.1.	Das Nernstsche Wärmetheorem	409
5.3.2.	Der Plancksche Satz und die absolute Entropie	411
5.4.	Grundzüge der statistischen Thermodynamik	414
5.4.1.	Das Verteilungsgesetz	414
5.4.2.	Die Zustandssumme	419
5.4.3.	Zustandssummen der einzelnen Energiearten	421
5.4.4.	Berechnung der thermodynamischen Zustandsfunktionen aus den Zustandssummen	424
5.4.5.	Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den Zustandssummen	428
6.	Gleichgewichte	
6.1.	Das chemische Potential	430
6.1.1.	Definition des chemischen Potentials	431
6.1.2.	Chemisches Potential eines idealen Gases	431

6.1.3.	Chemisches Potential eines realen Gases; die Fugazität	433
6.1.4.	Chemisches Potential einer Komponente einer idealen Mischung	435
6.1.5.	Chemisches Potential einer Komponente einer realen Mischung; die Aktivität	437
6.1.6.	Thermodynamische Funktionen von Mehrkomponentensystemen	439
6.1.7.	Bedingungen des Phasengleichgewichts	440
6.1.8.	Das Gibbsche Phasengesetz	442
6.2.	Phasengleichgewichte von Einkomponentensystemen	445
6.2.1.	Die Clapeyronsche und die Clausius-Clapeyronsche Gleichung	445
6.2.2.	Dampfdruck über gekrümmten Oberflächen	446
6.2.3.	Phasendiagramme des Wassers und des Schwefels	449
6.2.4.	Ermittlung von Umwandlungspunkten	451
6.3.	Phasengleichgewichte von Zweikomponentensystemen	453
6.3.1.	Flüssige Lösungen von Gasen	453
6.3.2.	Flüssige Lösungen fester Stoffe	455
6.3.3.	Vollkommen mischbare Flüssigkeiten	459
6.3.4.	Teilweise mischbare Flüssigkeiten	465
6.3.5.	Gleichgewichte zwischen fester und gasförmiger Phase	470
6.3.6.	Gleichgewichte zwischen fester und flüssiger Phase	472
6.4.	Phasengleichgewichte von Dreikomponentensystemen	487
6.4.1.	Dreieckskoordinaten	487
6.4.2.	Systeme mit drei Flüssigkeiten	489
6.4.3.	Das Verteilungsgleichgewicht	491
6.4.4.	System mit drei reinen festen Phasen und einer flüssigen Phase	496
6.4.5.	Wäßrige Lösungen von zwei Salzen	497
6.5.	Das chemische Gleichgewicht	499
6.5.1.	Die Gleichgewichtskonstante	501
6.5.2.	Thermodynamik der chemischen Gleichgewichte	510
6.5.3.	Heterogene chemische Gleichgewichte	519
6.6.	Gleichgewichte an Phasengrenzflächen	524
6.6.1.	Wesen der Adsorption	524
6.6.2.	Die Adsorptionsisotherme	528
6.6.3.	Kapillarkondensation	536
6.6.4.	Adsorption gelöster Stoffe an der Oberfläche einer Lösung; Oberflächenfilme	538
6.6.5.	Chromatographie	544

7.	Elektrochemie	
7.1.	Grundvorstellungen über Elektrolyte und Elektrolyse	550
7.2.	Stromleitung in Elektrolytlösungen	554
7.2.1.	Die Leitfähigkeit und ihre Messung	554
7.2.2.	Die molare Leitfähigkeit	556
7.2.3.	Überföhrungszahlen	564
7.2.4.	Leitfähigkeit von nichtwäßrigen Lösungen, Schmelzen und Kristallen	568
7.2.5.	Die konduktometrische Titration	571
7.3.	Aktivität und Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten	572
7.3.1.	Der Aktivitätskoeffizient	572
7.3.2.	Die Debye-Hückel-Theorie	576
7.3.3.	Der osmotische Koeffizient	583
7.3.4.	Einfluß der interionischen Wechselwirkungen auf die molare Leitfähigkeit	584
7.4.	Schwache Elektrolyte	589
7.4.1.	Die Dissoziationskonstante	589
7.4.2.	Schwache Säuren und Basen	591
7.4.3.	Ionisierung von Lösungsmitteln	597
7.4.4.	Der pH-Wert	598
7.4.5.	Hydrolyse von Salzen	601
7.4.6.	Pufferlösungen	603
7.4.7.	Ampholyte	608
7.4.8.	Tautomerie-Gleichgewichte von Elektrolyten	611
7.4.9.	Komplexe Elektrolyte	616
7.4.10.	Grundvorstellungen der Lewisschen Säure-Base-Theorie	617
7.5.	Begrenzt lösliche Elektrolyte	618
7.6.	Elektromotorische Kraft und Elektrodenpotential	621
7.6.1.	Grundvorstellungen über die elektromotorische Kraft einer galvanischen Zelle	621
7.6.2.	Inneres und elektrochemisches Potential	624
7.6.3.	Die Nernstsche Gleichung und das Elektrodenpotential	625
7.6.4.	Potentiometrie	630
7.7.	Reversible Elektroden	633
7.7.1.	Elektroden erster Art	633
7.7.2.	Elektroden zweiter Art	636

7.7.3.	Redoxelektroden	638
7.7.4.	Galvanische Zellen als elektrische Energiequellen	644
7.8.	Das Flüssigkeitsgrenzflächenpotential	645
7.8.1.	Das Diffusionspotential	645
7.8.2.	Das Donnan-Potential	640
7.8.3.	Ionenaustauscher	652
7.8.4.	Ionenselektive Elektroden	655
7.9.	Die elektrochemische Doppelschicht	657
7.9.1.	Die Helmholtzsche Doppelschicht	658
7.9.2.	Die diffuse Doppelschicht	659
7.9.3.	Elektrokapillarität	661
8.	Kolloide Systeme	
8.1.	Allgemeine Merkmale des kolloiden Zustands	664
8.2.	Kolloide Lösungen.	665
8.2.1.	Darstellung von Solen	665
8.2.2.	Dialyse, Elektrodialyse, Ultrafiltration	667
8.2.3.	Lyophile und lyophobe Sole	668
8.3.	Eigenschaften von Solen	672
8.3.1.	Die Lichtstreuung	672
8.3.2.	Brownsche Bewegung und Sedimentation im Gravitationsfeld	674
8.3.3.	Sedimentation im Zentrifugalfeld	676
8.4.	Elektrokinetische Erscheinungen	679
8.4.1.	Die Elektroosmose	680
8.4.2.	Die Elektrophorese	682
8.4.3.	Strömungspotential und Sedimentationspotential	686
8.5.	Gele, Emulsionen und Schäume	687

9.	Reaktionskinetik	
9.1.	Kinetische Grundgleichungen	691
9.1.1.	Geschwindigkeit und Ordnung einer Reaktion	691
9.1.2.	Reaktionen erster Ordnung	694
9.1.3.	Reaktionen zweiter Ordnung	697
9.1.4.	Reaktionen dritter Ordnung	701
9.1.5.	Reaktionen höherer und gebrochener Ordnungen	702
9.1.6.	Umkehrbare Reaktionen	703
9.1.7.	Nebenreaktionen	705
9.1.8.	Folgereaktionen	707
9.1.9.	Autokatalytische Reaktionen	712
9.2.	Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit	714
9.2.1.	Arrheniusche Gleichung	715
9.2.2.	Stoßtheorie	716
9.2.3.	Der Mechanismus der monomolekularen Reaktionen	719
9.2.4.	Der sterische Faktor	721
9.2.5.	Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit	722
9.2.6.	Die Potentialfläche	723
9.2.7.	Die Eyringsche Gleichung	726
9.2.8.	Die Aktivierungsentropie	729
9.3.	Kettenreaktionen freier Radikale	731
9.3.1.	Wesen der Kettenreaktion	731
9.3.2.	Bildung von Bromwasserstoff; Beispiel einer kinetischen Analyse	734
9.3.3.	Organische Reaktionen mit radikalischem Mechanismus	738
9.3.4.	Verzweigte Kettenreaktionen	741
9.3.5.	Radikalische Polymerisationen	743
9.4.	Reaktionen von Ionen in Lösungen	745
9.4.1.	Der kinetische Aktivitätsfaktor	745
9.4.2.	Der primäre Salzeffekt	747
9.5.	Die Katalyse	749
9.5.1.	Die Säure-Base-Katalyse	750
9.5.2.	Der sekundäre Salzeffekt	752
9.5.3.	Weitere Beispiele homogener Katalyse	753
9.5.4.	Heterogene Katalyse	754

9.5.5.	Der Durchflußreaktor	758
9.5.6.	Kinetik heterogener Reaktionen	761
9.5.7.	Enzymatische Reaktionen	765
9.6.	Elektrodenvorgänge	766
9.6.1.	Kinetische Theorie des Elektrodenpotentials	766
9.6.2.	Die Durchtrittsreaktion	769
9.6.3.	Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion	771
9.6.4.	Einfluß der Transportvorgänge auf Elektrodenprozesse	775
9.6.5.	Kinetische Ströme	779
9.6.6.	Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannung	780
9.6.7.	Katodische Abscheidung und anodische Auflösung von Metallen	783
9.6.8.	Die Korrosion	786
10.	Wechselwirkung zwischen Stoffen und Strahlung	
10.1.	Die dielektrische Polarisatio<u>n</u>	788
10.1.1.	Der Brechungsindex	788
10.1.2.	Die Verschiebungspolarisation	789
10.1.3.	Die Orientierungspolarisation	793
10.1.4.	Molare Refraktion und Struktur der Moleküle	795
10.1.5.	Polarisierbarkeit der Ionen	797
10.1.6.	Dipolmoment und Molekülstruktur	799
10.1.7.	Die Anisotropie der Polarisierbarkeit	805
10.2.	Optische Aktivität	806
10.2.1.	Spezifisches und molares Drehvermögen	807
10.2.2.	Temporäre optische Aktivität	808
10.2.3.	Permanente optische Aktivität	809
10.3.	Lichtabsorption	811
10.3.1.	Das Lambert-Beersche Gesetz	811
10.3.2.	Absorptionsspektren	812
10.3.3.	Farbigkeit der Stoffe	815
10.4.	Molekülspektren	816
10.4.1.	Rotationsspektren	818
10.4.2.	Rotationsschwingungsspektren	820

10.4.3.	Elektronenspektren	825
10.4.4.	Wellenmechanische Analyse der Kernbewegungen in einem zweiatomigen Molekül	832
10.5.	Magnetische Kern- und Elektronenresonanz	836
10.6.	Sekundäre Lichtstrahlung	840
10.6.1.	Fluoreszenz- und Phosphoreszenz	840
10.6.2.	Der Raman-Effekt	844
10.7.	Photochemie	845
10.7.1.	Photochemisches Äquivalenzgesetz	845
10.7.2.	Durch Photodissoziation ausgelöste Reaktionen	847
10.7.3.	Reaktionen photochemisch aktivierter Moleküle	848
10.7.4.	Der photographische Prozeß	849
10.7.5.	Die Photosynthese	851
10.7.6.	Die Chemilumineszenz	852
10.8.	Strahlenchemie	853
10.8.1.	Chemische Wirkungen der ionisierenden Strahlung	853
10.8.2.	Beispiele für strahlenchemische Reaktionen	856
10.8.3.	Wirkung der ionisierenden Strahlung auf feste Stoffe	857
	Literatur	859
	Anhang 1: Größen und Einheiten in der physikalischen Chemie	868
	Anhang 2: Einige der verwendeten mathematischen Beziehungen	873
	Anhang 3: Werte der Grundkonstanten	876
	Sach- und Namenverzeichnis	877