

Inhaltsübersicht

G	Grundlagen	1
Teil 1	Gleichgewicht	17
1	Die Eigenschaften der Gase	19
2	Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik	45
3	Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik	97
4	Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe	141
5	Die Eigenschaften einfacher Mischungen	163
6	Das Chemische Gleichgewicht	221
Teil 2	Struktur	261
7	Quantentheorie: Einführung und Grundlagen	263
8	Quantentheorie: Methoden und Anwendungen	303
9	Atomstruktur und Atomspektren	341
10	Molekülstruktur	391
11	Molekülsymmetrie	439
12	Molekülspektroskopie 1: Rotations- und Schwingungsspektren	467
13	Molekülspektroskopie 2: Elektronenübergänge	513
14	Molekülspektroskopie 3: Magnetische Resonanz	547
15	Statistische Thermodynamik 1: Grundlagen	595
16	Statistische Thermodynamik 2: Anwendungen	625
17	Wechselwirkungen zwischen Molekülen	657
18	Materialien 1: Makromoleküle und Selbstorganisation	697
19	Materialien 2: Festkörper	735
Teil 3	Veränderung	789
20	Die Bewegung von Molekülen	791
21	Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen	831
22	Reaktionsdynamik	885
23	Katalyse	933
Anhang A	Wegweiser	971
Anhang B	Tabellen	975
Anhang C	Charaktertafeln	1013

Inhaltsverzeichnis

Vorwort XV

Die Arbeit mit diesem Buch XIX

Die Autoren XXIX

Danksagungen XXXI

G	Grundlagen	1
G.1	Atome	1
G.2	Moleküle	2
G.3	Makroskopische Materie	4
G.4	Energie	6
G.5	Die Beziehung zwischen molekularen und makroskopischen Eigenschaften	7
G.5.1	Die Boltzmannverteilung	8
G.5.2	Der Gleichverteilungssatz	9
G.6	Das elektromagnetische Feld	10
G.7	Einheiten	11
Teil 1	Gleichgewicht	17
1	Die Eigenschaften der Gase	19
1.1	Das ideale Gas	19
1.1.1	Die Zustände der Gase	19
1.1.2	Die Gasgesetze	23
1.2	Reale Gase	29
1.2.1	Zwischenmolekulare Wechselwirkungen	29
1.2.2	Die Van-der-Waals-Gleichung	32
ME 1	Mathematischer Exkurs 1: Differenziation und Integration	42
2	Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik	45
2.1	Grundbegriffe	45
2.1.1	Arbeit, Wärme und Energie	46
2.1.2	Die Innere Energie	48
2.1.3	Volumenarbeit	50
2.1.4	Wärmeübergänge	55
2.1.5	Die Enthalpie	57
2.1.6	Adiabatische Änderungen	64
2.2	Thermochemie	66
2.2.1	Standardenthalpien	67
2.2.2	Standardbildungsenthalpien	73
2.2.3	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien	75
2.3	Zustandsfunktionen und totale Differenziale	76
2.3.1	Totale und nicht totale Differenziale	76

2.3.2	Änderungen der Inneren Energie	78
2.3.3	Der Joule–Thomson-Effekt	81
ME 2	Mathematischer Exkurs 2: Differenzialrechnung von Funktionen mehrerer Variablen	94
ME2.1	Partielle Ableitungen	94
ME2.2	Exakte Differenziale	94
3	Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik	97
3.1	Die Richtung freiwilliger Prozesse	98
3.1.1	Die Dissipation der Energie	98
3.1.2	Die Entropie	99
3.1.3	Entropieänderungen bei speziellen Prozessen	107
3.1.4	Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik	113
3.2	Die Beschränkung auf das System	116
3.2.1	Freie Energie und Freie Enthalpie	116
3.2.2	Freie Standardreaktionsenthalpien	122
3.3	Die Verbindung von Erstem und Zweitem Hauptsatz	124
3.3.1	Die Fundamentalgleichung	124
3.3.2	Eigenschaften der Inneren Energie	125
3.3.3	Eigenschaften der Freien Enthalpie	127
4	Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe	141
4.1	Phasendiagramme	141
4.1.1	Die Stabilität von Phasen	141
4.1.2	Phasengrenzen	144
4.1.3	Drei typische Phasendiagramme	146
4.2	Thermodynamische Betrachtung von Phasenübergängen	149
4.2.1	Die Abhängigkeit der Stabilität von den Bedingungen	150
4.2.2	Die Lage der Phasengrenzlinien	153
4.2.3	Die Klassifikation der Phasenübergänge nach Ehrenfest	156
5	Die Eigenschaften einfacher Mischungen	163
5.1	Die thermodynamische Beschreibung von Mischungen	163
5.1.1	Partielle molare Größen	164
5.1.2	Thermodynamik von Mischphasen	169
5.1.3	Das chemische Potenzial flüssiger Phasen	171
5.2	Die Eigenschaften von Lösungen	175
5.2.1	Flüssige Mischungen	175
5.2.2	Kolligative Eigenschaften	177
5.3	Phasendiagramme von Zweikomponentensystemen	185
5.3.1	Dampfdruckdiagramme	185
5.3.2	Siedediagramme	188
5.3.3	Flüssig/Flüssig-Phasendiagramme	190
5.3.4	Flüssig/Fest-Phasendiagramme	194
5.4	Aktivitäten	198
5.4.1	Die Aktivität des Lösungsmittels	199
5.4.2	Die Aktivität des gelösten Stoffs	200
5.4.3	Aktivitäten in regulären Lösungen	203
5.4.4	Aktivitäten von Ionen in Lösung	204
6	Das Chemische Gleichgewicht	221
6.1	Freiwillig ablaufende chemische Reaktionen	221
6.1.1	Das Minimum der Freien Enthalpie	222
6.1.2	Die Beschreibung des chemischen Gleichgewichts	224
6.2	Die Verschiebung des Gleichgewichts bei Änderung der Reaktionsbedingungen	233
6.2.1	Der Einfluss des Drucks auf das Gleichgewicht	233
6.2.2	Der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht	234

6.3	Elektrochemie im Gleichgewicht	239
6.3.1	Elektrodenreaktionen und Elektroden	240
6.3.2	Zelltypen	241
6.3.3	Die Zellspannung	242
6.3.4	Standard-Elektrodenpotenziale	245
6.3.5	Anwendungen der Standardpotenziale	248
Teil 2	Struktur	261
7	Quantentheorie: Einführung und Grundlagen	263
7.1	Die Anfänge der Quantenmechanik	263
7.1.1	Die Quantisierung der Energie	265
7.1.2	Der Welle–Teilchen-Dualismus	270
7.2	Die Dynamik mikroskopischer Systeme	274
7.2.1	Die Schrödingergleichung	274
7.2.2	Die bornsche Interpretation der Wellenfunktion	276
7.3	Prinzipien der Quantenmechanik	280
7.3.1	Die Informationen in der Wellenfunktion	280
7.3.2	Die Unbestimmtheitsrelation	290
7.3.3	Die Postulate der Quantenmechanik	293
ME 3	Mathematischer Exkurs 3: Komplexe Zahlen	301
ME3.1	Definitionen	301
ME3.2	Polarform	301
ME3.3	Operationen	302
8	Quantentheorie: Methoden und Anwendungen	303
8.1	Translation	303
8.1.1	Das Teilchen im Kasten	304
8.1.2	Bewegung in zwei und mehr Dimensionen	308
8.1.3	Der Tunneleffekt	312
8.2	Schwingung	315
8.2.1	Die Energieniveaus	316
8.2.2	Die Wellenfunktionen	317
8.3	Rotation	321
8.3.1	Rotation in zwei Dimensionen: Teilchen auf einem Ring	321
8.3.2	Rotation in drei Dimensionen: Teilchen auf einer Kugel	325
8.3.3	Der Spin	331
ME 4	Mathematischer Exkurs 4: Differenzialgleichungen	339
ME4.1	Die Struktur von Differenzialgleichungen	339
ME4.2	Die Lösung von gewöhnlichen Differenzialgleichungen	339
9	Atomstruktur und Atomspektren	341
9.1	Struktur und Spektren wasserstoffähnlicher Atome	341
9.1.1	Die Struktur wasserstoffähnlicher Atome	342
9.1.2	Atomorbitale und ihre Energien	347
9.1.3	Spektroskopische Übergänge und Auswahlregeln	356
9.2	Die Struktur von Mehrelektronenatomen	358
9.2.1	Die Orbitalnäherung	358
9.2.2	Selbstkonsistente Orbitale	368
9.3	Die Spektren komplexer Atome	369
9.3.1	Die Breite von Spektrallinien	369
9.3.2	Quantendefekte und Ionisierung	371
9.3.3	Singulett- und Triplettzustände	372
9.3.4	Spin–Bahn-Kopplung	373
9.3.5	Termsymbole und Auswahlregeln	376
ME 5	Mathematischer Exkurs 5: Vektoren	389
ME5.1	Addition und Subtraktion	389
ME5.2	Multiplikation	390
ME5.3	Differenziation	390

10	Molekülstruktur	391
10.1	Die Born–Oppenheimer-Näherung	392
10.2	Die Valenzbindungstheorie	392
10.2.1	Homoatomare zweiatomige Moleküle	393
10.2.2	Vielatomige Moleküle	394
10.3	Die Molekülorbitaltheorie	398
10.3.1	Das Wasserstoff-Molekülion	399
10.3.2	Homoatomare zweiatomige Moleküle	403
10.3.3	Heteroatomare zweiatomige Moleküle	409
10.4	Mehratomige Moleküle	416
10.4.1	Die Hückelnäherung	416
10.4.2	Quantenchemie mit Computern	422
10.4.3	Die Vorhersage molekularer Eigenschaften	425
ME 6	Mathematischer Exkurs 6: Matrizen	435
ME6.1	Definitionen	435
ME6.2	Addition und Multiplikation von Matrizen	435
ME6.3	Eigenwertgleichungen	436
11	Molekülsymmetrie	439
11.1	Die Symmetrieelemente von Körpern	439
11.1.1	Symmetrieoperationen und Symmetrieelemente	440
11.1.2	Die Klassifikation von Molekülen nach ihrer Symmetrie	442
11.1.3	Konsequenzen der Molekülsymmetrie	447
11.2	Symmetrie in der MO-Theorie und der Spektroskopie	449
11.2.1	Charaktertafeln und Symmetriebezeichnungen	449
11.2.2	Verschwindende Integrale und Orbitalüberlappung	455
11.2.3	Verschwindende Integrale und Auswahlregeln	461
12	Molekülspektroskopie 1: Rotations- und Schwingungsspektren	467
12.1	Allgemeine Merkmale spektroskopischer Methoden	468
12.1.1	Experimentelle Grundlagen	468
12.1.2	Auswahlregeln und Übergangsmomente	469
12.2	Reine Rotationsspektren	471
12.2.1	Das Trägheitsmoment	471
12.2.2	Die Energieniveaus der Rotation	474
12.2.3	Rotationsübergänge	478
12.2.4	Rotations-Ramanspektren	481
12.2.5	Kernstatistik und Rotationszustände	483
12.3	Die Schwingung zweiatomiger Moleküle	485
12.3.1	Molekülschwingungen	485
12.3.2	Auswahlregeln für Schwingungsübergänge	486
12.3.3	Anharmonizität	488
12.3.4	Rotationsschwingungsspektren	490
12.3.5	Schwingungs-Ramanspektren zweiatomiger Moleküle	492
12.4	Die Schwingungen mehratomiger Moleküle	493
12.4.1	Normalschwingungen	493
12.4.2	Infrarot-Absorptionsspektren mehratomiger Moleküle	495
12.4.3	Schwingungs-Ramanspektren mehratomiger Moleküle	497
12.4.4	Die Symmetrie von Normalschwingungen	499
13	Molekülspektroskopie 2: Elektronenübergänge	513
13.1	Die Eigenschaften elektronischer Übergänge	513
13.1.1	Transmission und Absorption	514
13.1.2	Elektronenspektren zweiatomiger Moleküle	515
13.1.3	Elektronenspektren mehratomiger Moleküle	522
13.2	Das Schicksal angeregter Zustände	528
13.2.1	Fluoreszenz und Phosphoreszenz	528
13.2.2	Dissoziation und Prädissociation	533
13.2.3	Laser	533

- 14 Molekülspektroskopie 3: Magnetische Resonanz 547**
 - 14.1 Elektronen und Kerne in Magnetfeldern 547
 - 14.1.1 Die Energien von Elektronen in Magnetfeldern 548
 - 14.1.2 Die Energien von Kernen in Magnetfeldern 549
 - 14.1.3 Magnetresonanzspektroskopie 550
 - 14.2 Kernspinresonanz 551
 - 14.2.1 Das NMR-Spektrometer 551
 - 14.2.2 Die chemische Verschiebung 553
 - 14.2.3 Die Feinstruktur des Spektrums 559
 - 14.2.4 Konformationsumwandlungen und Austauschprozesse 567
 - 14.3 Pulstechniken in der NMR 568
 - 14.3.1 Der Vektor der Magnetisierung 568
 - 14.3.2 Spinrelaxation 571
 - 14.3.3 Die Entkopplung von Spins 577
 - 14.3.4 Der Kern-Overhauserereffekt 577
 - 14.3.5 Zweidimensionale NMR 579
 - 14.3.6 NMR in Festkörpern 581
 - 14.4 Elektronenspinresonanz 583
 - 14.4.1 Das ESR-Spektrometer 583
 - 14.4.2 Der g -Faktor 584
 - 14.4.3 Die Hyperfeinstruktur 585
- 15 Statistische Thermodynamik 1: Grundlagen 595**
 - 15.1 Die Verteilung von Molekülzuständen 596
 - 15.1.1 Konfigurationen und Gewichte 596
 - 15.1.2 Die molekulare Zustandssumme 599
 - 15.2 Innere Energie und Entropie 605
 - 15.2.1 Die Innere Energie 605
 - 15.2.2 Die statistische Definition der Entropie 607
 - 15.3 Die kanonische Zustandssumme 610
 - 15.3.1 Das kanonische Ensemble 610
 - 15.3.2 Die thermodynamische Information in der Zustandssumme 612
 - 15.3.3 Unabhängige Moleküle 613
- 16 Statistische Thermodynamik 2: Anwendungen 625**
 - 16.1 Grundlegende Beziehungen 625
 - 16.1.1 Die Berechnung thermodynamischer Funktionen 625
 - 16.1.2 Die molekulare Zustandssumme 627
 - 16.2 Anwendungen der statistischen Thermodynamik 635
 - 16.2.1 Mittlere Energien 635
 - 16.2.2 Wärmekapazitäten 636
 - 16.2.3 Zustandsgleichungen 638
 - 16.2.4 Wechselwirkungen in Flüssigkeiten 640
 - 16.2.5 Nullpunksentropien 643
 - 16.2.6 Gleichgewichtskonstanten 644
- 17 Wechselwirkungen zwischen Molekülen 657**
 - 17.1 Elektrische Eigenschaften 657
 - 17.1.1 Elektrische Dipolmomente 657
 - 17.1.2 Relative Permittivitäten 664
 - 17.2 Wechselwirkungen zwischen Molekülen 666
 - 17.2.1 Wechselwirkungen zwischen Dipolen 666
 - 17.2.2 Abstoßende Beiträge: Die Gesamtwechselwirkung 678
 - 17.3 Gase und Flüssigkeiten 679
 - 17.3.1 Wechselwirkungen in Gasen 680
 - 17.3.2 Die Grenzfläche Flüssigkeit–Gas 682
 - 17.3.3 Oberflächenschichten 685
 - 17.3.4 Kondensation 689

18	Materialien 1: Makromoleküle und Selbstorganisation	697
18.1	Struktur und Dynamik	697
18.1.1	Die Hierarchie der Strukturen	698
18.1.2	Statistische Knäuel	699
18.1.3	Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren	703
18.1.4	Die elektrischen Eigenschaften von Polymeren	705
18.1.5	Die Strukturen von biologischen Makromolekülen	706
18.2	Aggregation und Selbstorganisation	709
18.2.1	Kolloide	709
18.2.2	Mizellen und biologische Membranen	713
18.3	Größe und Form von Makromolekülen	716
18.3.1	Mittlere Molmassen	716
18.3.2	Experimentelle Methoden	719
19	Materialien 2: Festkörper	735
19.1	Kristallografie	735
19.1.1	Gitter und Elementarzellen	735
19.1.2	Die Identifikation von Gitterebenen	738
19.1.3	Strukturuntersuchungen	740
19.1.4	Neutronen- und Elektronenbeugung	749
19.1.5	Metallische Festkörper	750
19.1.6	Ionische Festkörper	752
19.1.7	Molekulare und kovalente Festkörper	756
19.2	Die Eigenschaften von Festkörpern	759
19.2.1	Mechanische Eigenschaften	759
19.2.2	Elektrische Eigenschaften	762
19.2.3	Optische Eigenschaften	767
19.2.4	Magnetische Eigenschaften	771
19.2.5	Supraleiter	774
ME 7	Mathematischer Exkurs 7: Fourierreihen und Fouriertransformationen	785
ME7.1	Fourierreihen	785
ME7.2	Fouriertransformationen	786
ME7.3	Das Faltungstheorem	787
Teil 3	Veränderung	789
20	Die Bewegung von Molekülen	791
20.1	Die Bewegung von Molekülen in Gasen	791
20.1.1	Die kinetische Gastheorie	792
20.1.2	Stöße mit Wänden und Oberflächen	800
20.1.3	Die Geschwindigkeit der Effusion	801
20.1.4	Transporteigenschaften idealer Gase	802
20.2	Die Bewegung von Molekülen in Flüssigkeiten	805
20.2.1	Experimentelle Ergebnisse	805
20.2.2	Die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	806
20.2.3	Ionenbeweglichkeiten	807
20.3	Diffusion	813
20.3.1	Die thermodynamische Sicht	813
20.3.2	Die Diffusionsgleichung	817
20.3.3	Diffusionswahrscheinlichkeiten	820
20.3.4	Eine statistische Betrachtung	821
21	Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen	831
21.1	Empirische Reaktionskinetik	831
21.1.1	Experimentelle Methoden	832
21.1.2	Die Reaktionsgeschwindigkeit	835
21.1.3	Integrierte Geschwindigkeitsgesetze	840
21.1.4	Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts	845
21.1.5	Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten	849

21.2	Geschwindigkeitsgesetze	852
21.2.1	Elementarreaktionen	852
21.2.2	Aufeinander folgende Elementarreaktionen	854
21.3	Reaktionsmechanismen	859
21.3.1	Unimolekulare Reaktionen	859
21.3.2	Die Kinetik von Polymerisationen	862
21.3.3	Photochemie	866
22	Reaktionsdynamik	885
22.1	Reaktive Stöße	885
22.1.1	Die Stoßtheorie	886
22.1.2	Diffusionskontrollierte Reaktionen	893
22.1.3	Die Stoffbilanzgleichung	897
22.2	Die Theorie des Übergangszustands	898
22.2.1	Die Eyringgleichung	898
22.2.2	Thermodynamische Aspekte	902
22.3	Die Dynamik molekularer Stöße	905
22.3.1	Reaktive Stöße	905
22.3.2	Potenzialhyperflächen	907
22.3.3	Theoretische und experimentelle Ergebnisse	908
22.4	Die Dynamik des Elektronentransfers	912
22.4.1	Elektronentransfer in homogenen Systemen	912
22.4.2	Elektronentransferprozesse an Elektroden	917
23	Katalyse	933
23.1	Homogene Katalyse	933
23.1.1	Merkmale der homogenen Katalyse	933
23.1.2	Enzyme	935
23.2	Heterogene Katalyse	942
23.2.1	Wachstum und Struktur von festen Oberflächen	942
23.2.2	Adsorption	946
23.2.3	Die Geschwindigkeit von Oberflächenprozessen	953
23.2.4	Mechanismen der heterogenen Katalyse	956
23.2.5	Die katalytische Aktivität an Oberflächen	958
Anhang A	Wegweiser	971
Anhang B	Tabellen	975
Anhang C	Charaktertafeln	1013
	Sachregister	1017

