

Claus Czeslik, Heiko Seemann, Roland Winter

Basiswissen Physikalische Chemie

2., überarbeitete Auflage



Teubner

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

V

Liste der wichtigsten Symbole

XI

1 Aggregat zustände

1

1.1	Ideale Gase	1
1.1.1	Das ideale Gasgesetz	1
1.1.2	Gasmischungen	4
1.1.3	Geschwindigkeiten von Gasteilchen	6
1.1.4	Effusion	11
1.1.5	Stöße zwischen Gasteilchen	12
1.1.6	Flüsse: Diffusion, Viskosität und Wärmeleitung	14
1.2	Reale Gase	22
1.2.1	Zwischenmolekulare Kräfte	23
1.2.2	Virial- und VAN DER WAALS-Gleichung	25
1.3	Flüssigkeiten	30
1.3.1	Niedermolekulare Flüssigkeiten	30
1.3.2	Flüssigkristalle	32
1.3.3	Lösungen von Makromolekülen	32
1.4	Kristalline Festkörper	37

2 Thermodynamik

41

2.1	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	41
2.1.1	Begriffe und Definitionen	41
2.1.2	Formulierung des ersten Hauptsatzes	42
2.1.3	Innere Energie und Enthalpie	45
2.1.4	Wärmekapazitäten	47
2.1.5	Adiabatische Prozesse	48
2.1.6	Thermochemie	52
2.2	Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	57
2.2.1	Einführung der Größe Entropie	57
2.2.2	Eigenschaften der Entropie	60
2.2.3	GLIBBS-Energie und HELMHOLTZ-Energie	65
2.3	Mischungen	70
2.3.1	Partielle molare Größen	70
2.3.2	Das chemische Potential	72
2.3.3	Mischungsgrößen	75
2.3.4	Exzessgrößen	76
2.3.5	Das RAOULTsche Gesetz	78
2.3.6	Das HENRYsche Gesetz	80
2.3.7	Kolligative Eigenschaften	83
2.4	Chemische Gleichgewichte	87
2.4.1	Gleichgewichtskonstanten	88
2.4.2	Temperatur- und Druckabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten	92

2.4.3	Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten	94
2.5	Phasendiagramme	97
2.5.1	GLIBBSsche Phasenregel	97
2.5.2	Einkomponentensysteme	98
2.5.3	Zweikomponentensysteme	101
2.5.4	Klassifikation von Phasenumwandlungen	110
3	Aufbau der Materie	113
3.1	Grenzen der klassischen Physik	113
3.2	Einführung in die Quantenmechanik	115
3.3	Mikroskopische Teilchen in Bewegung	118
3.3.1	Translation	118
3.3.2	Rotation	122
3.3.3	Schwingung	127
3.4	Atome	130
3.4.1	Das Wasserstoffatom	131
3.4.2	Der Elektronenspin	136
3.4.3	Aufbau des Periodensystems der Elemente	138
3.4.4	Termsymbole für Atome	142
3.5	Moleküle	144
3.5.1	Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung	144
3.5.2	Der LCAO-Ansatz	145
3.5.3	Die chemische Bindung	147
3.5.4	Ab-initio-Molekülorbital-Rechnungen	151
3.5.5	Die HÜCKEL-MO-Methode	160
3.6	Photoelektronenspektroskopie	162
4	Statistische Thermodynamik	165
4.1	Isolierte Systeme	165
4.2	Geschlossene Systeme	167
4.2.1	Thermodynamische Größen geschlossener Systeme	170
4.3	Offene Systeme	172
4.3.1	Thermodynamische Größen offener Systeme	174
4.4	Anwendung: Ideale Gase	176
4.4.1	Thermodynamische Größen idealer Gase	180
4.5	Das Äquipartitionstheorem	186
4.6	Anwendung: Wärmekapazitäten kristalliner Festkörper	187
5	Oberflächenerscheinungen	191
5.1	Einleitung	191
5.2	Die Oberflächenspannung	192
5.3	Gekrümmte Oberflächen	194
5.4	Benetzung fester Oberflächen	197
5.5	Thermodynamische Oberflächengrößen	198
5.6	Oberflächenerscheinungen von Mischungen	201
5.6.1	Oberflächenkonzentrationen	201
5.6.2	Der Spreitungsdruck von Oberflächenfilmen	204

5.7	Gasadsorption an Festkörperoberflächen	206
5.7.1	Theorien der Gasadsorption	207
5.7.2	Isostere Adsorptionseenthalpie	209
6	Elektrochemie	211
6.1	Ionentransport in Elektrolytlösungen	211
6.1.1	Mikroskopische Beschreibung der Ionenwanderung im elektrischen Feld	215
6.1.2	Diffusion in Elektrolytlösungen	218
6.1.3	FARADAY-Gesetze (Coulombmeter).	220
6.1.4	Überführungszahlen	221
6.1.5	Leitfähigkeit schwacher Elektrolyte	225
6.2	Thermodynamische Eigenschaften von Ionen in Lösung	226
6.3	Aktivitätskoeffizienten von Elektrolytlösungen	229
6.3.1	DEBYE-HÜCKEL-Theorie	231
6.4	Elektrochemische Thermodynamik	236
6.4.1	Die elektromotorische Kraft	236
6.4.2	Bestimmung von Standard-Potentialen, Aktivitätskoeffizienten und pH-Werten	244
6.4.3	Diffusionspotentiale	250
6.4.4	Konzentrationsketten	250
6.5	Technisch wichtige Zellen (Galvanische Elemente).	254
6.6	Elektrolyse und Potentiale von Zellen unter Belastung	256
7	Reaktionskinetik	261
7.1	Grundbegriffe und Messmethoden	261
7.2	Einfache Geschwindigkeitsgesetze (Formalkinetik).	264
7.3	Bestimmung der Geschwindigkeitsgleichung	270
7.4	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	272
7.5	Komplexe Reaktionen	274
7.5.1	Reversible Reaktionen	275
7.5.2	Parallelreaktionen 1. Ordnung	277
7.5.3	Folgereaktionen	278
7.5.4	Kettenreaktionen	281
7.5.5	Explosionen	282
7.5.6	Enzymreaktionen	283
7.6	Theorien der Elementarreaktionen	285
7.6.1	Stoßtheorie bimolekularer Reaktionen	286
7.6.2	Theorie des Übergangszustandes	287
7.6.3	Katalysatoren	295
7.7	Reaktionen in Lösung	295
7.7.1	Reaktionen zwischen Ionen	298
7.8	Relaxationsverfahren	299

8	Molekülspektroskopie	301
8.1	Elektrische Eigenschaften der Materie	301
8.1.1	Messung von elektrischen Dipolmomenten	303
8.2	Prinzipien der Spektroskopie	306
8.3	Reine Rotationsspektren	310
8.3.1'	Der unstarre lineare Rotator	313
8.4	Schwingungsspektroskopie	313
8.4.1	Rotations-Schwingungsspektren	314
8.4.2	Schwingungen mehratomiger Moleküle	318
8.5	RAMAN-Spektroskopie	319
8.5.1	Rotations-RAMAN-Spektren	321
8.5.2	Schwingungs-RAMAN-Spektren	323
8.6	Elektronenschwingungsspektren von Molekülen	325
8.6.1	Elektronenschwingungsspektren in der Gasphase	326
8.6.2	Desaktivierung elektronisch angeregter Zustände	331
8.7	NMR-Spektroskopie	333
8.7.1	Grundlagen	333
8.7.2	Die chemische Verschiebung	338
8.7.3	Spin-Spin-Wechselwirkung	342
8.7.4	Chemischer Austausch	345
8.8	Elektronen-Spin-Resonanz (ESR).	346
A	Literaturauswahl	351
B	SI-Einheiten und abgeleitete Größen	355
C	Naturkonstanten	357