

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie

Peter W. Atkins

Dritte Auflage

Übersetzt von

Ralf Ludwig, Andreas Appelhagen und Frank Schmauder

Inhaltsverzeichnis

Vorwort V

Vorwort zur dritten deutschen Auflage IX

0 Einführung 1

0.1 Die Aggregatzustände 2

0.2 Der physikalische Zustand 3

0.3 Der Druck 3

0.4 Die Temperatur 9

0.5 Die Stoffmenge 11

Aufgaben 13

1 Die Eigenschaften der Gase 15

Zustandsgleichungen 15

1.1 Die Zustandsgleichung des idealen Gases 16

Exkurs 1.1 Die Gasgesetze und das Wetter 21

1.2 Anwendungen der Zustandsgleichung des idealen Gases 25

1.3 Mischungen von Gasen: Der Partialdruck 27

Die kinetische Gastheorie 30

1.4 Der Druck eines Gases 31

1.5 Die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle 32

1.6 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung 33

1.7 Diffusion und Effusion 36

1.8 Intermolekulare Stöße 39

Exkurs 1.2 Die Sonne als Ball aus idealem Gas 41

Reale Gase 43

- 1.9 Intermolekulare Wechselwirkungen 43
- 1.10 Die kritische Temperatur 44
- 1.11 Der Kompressionsfaktor 47
- 1.12 Die Virialgleichung 49
- 1.13 Die van-der-Waals-Gleichung 50
- 1.14 Die Verflüssigung von Gasen 54
- Aufgaben 56

2 Thermodynamik: der Erste Hauptsatz 59

Die Erhaltung der Energie 60

- 2.1 System und Umgebung 61
- 2.2 Arbeit und Wärme 62
- 2.3 Die Messung von Arbeit 65
- 2.4 Die Messung von Wärme 72

Innere Energie und Enthalpie 76

- 2.5 Die Innere Energie 76
- 2.6 Die Enthalpie 81
- 2.7 Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie 85
- Aufgaben 88

3 Thermochemie 93

Physikalische Umwandlungen 93

- 3.1 Die Enthalpie von Phasenübergängen 93
- 3.2 Atomare und molekulare Prozesse 100

Chemische Reaktionen 108

- 3.3 Enthalpieänderungen bei Standardbedingungen 108
 - Exkurs 3.1 Nahrung und Energiereserven 111
- 3.4 Die Kombination von Reaktionsenthalpien 113
- 3.5 Standardbildungsenthalpien 115
- 3.6 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie 119
- Aufgaben 122

4 Thermodynamik: der Zweite Hauptsatz 127**Die Entropie 128**

- 4.1 Die Richtung spontaner Prozesse 128
- 4.2 Die Entropie und der Zweite Hauptsatz 130
- 4.3 Entropieänderungen für einige typische Prozesse 132
- 4.4 Entropieänderungen in der Umgebung 139
- 4.5 Absolute Entropien und der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik 142
- 4.6 Die Standardreaktionsentropie 145
- 4.7 Die Spontaneität chemischer Reaktionen 146

Die Freie Enthalpie 147

- Exkurs 4.1 Der hydrophobe Effekt 148
- 4.8 Die Beschränkung auf das System 149
- 4.9 Eigenschaften der Freien Enthalpie 150
- Aufgaben 154

5 Phasengleichgewichte reiner Substanzen 159**Die Thermodynamik von Phasenübergängen 159**

- 5.1 Die Stabilitätsbedingung 159
- 5.2 Die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie 160
- 5.3 Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie 163

Phasendiagramme 165

- 5.4 Phasengrenzlinien 166
- 5.5 Der Verlauf von Phasengrenzlinien 169
- 5.6 Charakteristische Punkte im Phasendiagramm 173
- 5.7 Die Phasenregel 176
- 5.8 Phasendiagramme ausgewählter Substanzen 178
- Aufgaben 182

6 Die Eigenschaften von Mischungen 185**Die thermodynamische Beschreibung von Mischungen 185**

- 6.1 Konzentrationsmaße 185
- 6.2 Partielle molare Größen 188
- 6.3 Spontane Mischungsprozesse 193
- 6.4 Ideale Lösungen 196
- 6.5 Ideal verdünnte Lösungen 201
- Exkurs 6.1 Die Löslichkeit von Gasen und die Atmung 206
- 6.6 Reale Lösungen: Aktivitäten 209

	Kolligative Eigenschaften	210
6.7	Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung	211
6.8	Osmose	213
	Exkurs 6.2 Dialyse und der Aufbau von Proteinen	215
	Phasendiagramme von Mischungen	222
6.9	Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten	223
6.10	Flüssig/Flüssig-Phasendiagramme	227
6.11	Flüssig/Fest-Phasendiagramme	232
6.12	Ultrareinheit und kontrollierte Verunreinigung	234
	Aufgaben	236
7	Die Grundlagen des chemischen Gleichgewichts	243
	Thermodynamische Grundlagen	243
7.1	Die Freie Reaktionsenthalpie	245
7.2	Die Abhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie von der Zusammensetzung	248
7.3	Reaktionen im Gleichgewichtszustand	250
7.4	Die Freie Standardreaktionsenthalpie	254
7.5	Gekoppelte Reaktionen	258
	Exkurs 7.1 Anaerober und aerober Stoffwechsel	262
7.6	Die Zusammensetzung im Gleichgewicht	263
	Exkurs 7.2 Myoglobin und Hämoglobin	266
	Der Einfluss äußerer Bedingungen auf das Gleichgewicht	271
7.7	Die Gegenwart eines Katalysators	271
7.8	Der Einfluss der Temperatur	272
7.9	Der Einfluss des Drucks	275
	Aufgaben	276
8	Das Chemische Gleichgewicht	283
	Säure-Base-Gleichgewichte	283
8.1	Die Brønsted-Lowry-Theorie	283
8.2	Protonierung und Deprotonierung	285
8.3	Mehrwertige Säuren	290
8.4	Amphotere Systeme	296
	Wässrige Salzlösungen	297
8.5	Säure-Base-Titrationen	298
8.6	Puffer	303
8.7	Indikatoren	305

- Lösungsgleichgewichte** 307
- 8.8 Das Löslichkeitsprodukt 308
- 8.9 Der Einfluss gemeinsamer Ionen auf die Löslichkeit 310
Aufgaben 311
- 9 Elektrochemie** 315
- Die Wanderung von Ionen** 315
- 9.1 Die Leitfähigkeit 316
- 9.2 Die Ionenbeweglichkeit 319
- Elektrochemische Zellen** 322
- 9.3 Halbreaktionen und Elektroden 323
- 9.4 Reaktionen an Elektroden 327
- 9.5 Zelltypen 331
Exkurs 9.1 Aktionspotenziale 332
- 9.6 Die Zellreaktion 333
- 9.7 Das Zellpotenzial 334
- 9.8 Zellen im Gleichgewicht 337
Exkurs 9.2 Die chemiosmotische Theorie 338
- 9.9 Standardpotenziale 340
- 9.10 Die pH-Abhängigkeit des Potenzials 343
- 9.11 Die Bestimmung des pH-Werts 346
- Anwendungen von Standardpotenzialen** 347
Exkurs 9.3 Cytochrom-Kaskaden 348
- 9.12 Die elektrochemische Reihe 349
- 9.13 Die Bestimmung von thermodynamischen Funktionen 350
Aufgaben 354
- 10 Chemische Kinetik** 359
- Empirische chemische Kinetik** 360
- 10.1 Experimentelle Methoden 360
- 10.2 Anwendung der Methoden 361
Exkurs 10.1 Ultraschnelle Reaktionen: Femtosekundenchemie 363
- Reaktionsgeschwindigkeiten** 365
- 10.3 Die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit 365
- 10.4 Geschwindigkeitsgesetze und Geschwindigkeitskonstanten 366
- 10.5 Die Reaktionsordnung 367
- 10.6 Die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes 369
- 10.7 Integrierte Geschwindigkeitsgesetze 373
- 10.8 Halbwertszeiten 380

	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	382
10.9	Die Arrhenius-Parameter	383
10.10	Die Stoßtheorie	387
10.11	Die Theorie des aktivierten Komplexes	391
10.12	Katalyse	394
	Aufgaben	397
11	Die Interpretation von Geschwindigkeitsgesetzen	401
	Reaktionsschemata	401
11.1	Das Erreichen des Gleichgewichtszustands	401
11.2	Folgereaktionen	404
	Reaktionsmechanismen	406
11.3	Elementarreaktionen	406
11.4	Die Aufstellung von Geschwindigkeitsgesetzen	408
11.5	Die Näherung des stationären Zustands	410
11.6	Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt	411
11.7	Reaktionen auf Oberflächen	413
11.8	Unimolekulare Reaktionen	416
	Enzymreaktionen	417
	Exkurs 11.1 Katalytische Aktivität und katalytische Antikörper	418
11.9	Die Wirkung von Enzymen	421
11.10	Enzyminhibierung	425
	Kettenreaktionen	431
11.11	Das Prinzip der Kettenreaktion	432
11.12	Geschwindigkeitsgesetze von Kettenreaktionen	433
11.13	Explosionen	435
	Photochemische Prozesse	436
11.14	Die Quantenausbeute	437
	Exkurs 11.2 Photobiologie	438
11.15	Geschwindigkeitsgesetze photochemischer Reaktionen	442
	Aufgaben	442

12 Quantentheorie 447**Das Versagen der klassischen Physik 447**

- 12.1 Die Strahlung des Schwarzen Körpers 448
- 12.2 Wärmekapazitäten 454
- 12.3 Der photoelektrische Effekt 457
- 12.4 Beugung von Elektronen 460
- 12.5 Atomare und molekulare Spektren 461

Die Dynamik mikroskopischer Systeme 463

- 12.6 Die Schrödinger-Gleichung 463
- 12.7 Die Bornsche Interpretation 466
- 12.8 Die Unschärferelation 468

Anwendungen der Quantenmechanik 472

- 12.9 Translation: Teilchen im Kasten 472
- 12.10 Rotation: Teilchen auf einer Kreisbahn 476
- 12.11 Schwingung: der harmonische Oszillator 480
 - Exkurs 12.1 Rastertunnelmikroskop 484
 - Aufgaben 486

13 Der Aufbau der Atome 491**Wasserstoffähnliche Atome 491**

- 13.1 Die Spektren wasserstoffähnlicher Atome 492
- 13.2 Der Aufbau wasserstoffähnlicher Atome 493
- 13.3 Quantenzahlen 496
- 13.4 Wellenfunktionen: s-Orbitale 498
- 13.5 Wellenfunktionen: p- und d-Orbitale 503
- 13.6 Der Elektronenspin 505
- 13.7 Spektrale Übergänge und Auswahlregeln 507

Der Aufbau von Mehrelektronenatomen 509

- 13.8 Die Orbitalnäherung 510
- 13.9 Das Pauli-Prinzip 510
- 13.10 Durchdringung und Abschirmung 511
- 13.11 Das Aufbauprinzip 513
- 13.12 Die Besetzung der d-Orbitale 515
- 13.13 Die Konfiguration von Kationen und Anionen 516

Die Periodizität der atomaren Eigenschaften 517

- 13.14 Der Atomradius 517
 - Exkurs 13.1 Atomradius und Atmung 519
- 13.15 Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität 521

- Die Spektren von Mehrelektronenatomen** 523
- 13.16 Termsymbole 524
- 13.17 Die Spin-Bahn-Kopplung 526
 - Aufgaben 527

- 14 Die chemische Bindung** 531

- Einführende Konzepte** 531
- 14.1 Bindungstypen 532
- 14.2 Potenzialkurven 532

- Die Valence-Bond-Theorie** 533
- 14.3 Zweiatomige Moleküle 534
- 14.4 Mehratomige Moleküle 537
- 14.5 Promotion und Hybridisierung 538
- 14.6 Resonanz 542

- Molekülorbitale** 544
- 14.7 Linearkombinationen von Atomorbitalen 544
- 14.8 Bindende Orbitale 546
- 14.9 Antibindende Orbitale 546
- 14.10 Der Aufbau zweiatomiger Moleküle 548
- 14.11 Wasserstoff- und Heliummolekül 548
- 14.12 Zweiatomige Moleküle der zweiten Periode 551
- 14.13 Symmetrie und Überlappung 554
- 14.14 Die elektronische Struktur homonuklearer zweiatomiger Moleküle 557
- 14.15 Die Parität 561
- 14.16 Heteronukleare zweiatomige Moleküle 562
- 14.17 Polare kovalente Bindungen 564
- 14.18 Der Aufbau mehratomiger Moleküle 567
 - Exkurs 14.1 Computerchemie 568
 - Aufgaben 573

- 15 Metallische und ionische Festkörper** 577

- Die chemische Bindung in Festkörpern** 577
- 15.1 Die Bändertheorie 579
- 15.2 Die Besetzung der Bänder 580
- 15.3 Das ionische Bindungsmodell 583
- 15.4 Die Gitterenthalpie 584
- 15.5 Coulomb-Beiträge zu Gitterenthalpien 588

- Kristallstrukturen** 591
- 15.6 Die Elementarzelle 591
 - 15.7 Die Identifizierung von Kristallebenen 593
 - 15.8 Strukturbestimmung 598
 - 15.9 Das Braggsche Gesetz 600
 - 15.10 Experimentelle Techniken 602
- Typische Kristallstrukturen** 605
- 15.11 Die kristalline Struktur der Metalle 606
 - 15.12 Ionenkristalle 608
 - Aufgaben 611
- 16 Molekulare Systeme** 615
- Der Ursprung der Kohäsion** 615
- 16.1 Wechselwirkungen zwischen Partialladungen 615
 - 16.2 Elektrische Dipolmomente 617
 - 16.3 Die Wechselwirkung zwischen Dipolen 623
 - 16.4 Induzierte Dipolmomente 626
 - 16.5 Dispersionswechselwirkungen 627
 - 16.6 Wasserstoffbrückenbindungen 628
 - 16.7 Die Gesamtwechselwirkung 632
- Biopolymere** 635
- 16.8 Polypeptidstrukturen 636
 - Exkurs 16.1 Die Vorhersage von Proteinstrukturen 638
 - 16.9 Denaturierung 641
- Flüssigkeiten** 641
- 16.10 Die relative Anordnung von Molekülen 642
 - 16.11 Molekulare Bewegung in Flüssigkeiten 644
- Mesophasen und disperse Systeme** 650
- 16.12 Flüssigkristalle 651
 - 16.13 Unterteilung disperser Systeme 652
 - Exkurs 16.2 Zellmembranen 654
 - 16.14 Oberfläche, Struktur und Stabilität 656
 - 16.15 Die elektrische Doppelschicht 660
 - Aufgaben 662

17 Rotationen und Schwingungen von Molekülen 667

Allgemeine Aspekte der Spektroskopie 667

- 17.1 Experimentelle Methoden 670
- 17.2 Intensitäten und Linienbreiten 671

Rotationspektroskopie 674

- 17.3 Energieniveaus der Rotation von Molekülen 674
- 17.4 Rotationsübergänge: Mikrowellenspektroskopie 677
- 17.5 Raman-Rotationsspektren 681

Schwingungsspektroskopie 682

- 17.6 Schwingungen von Molekülen 683
- 17.7 Schwingungsübergänge 685
- 17.8 Raman-Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle 688
- 17.9 Schwingungen mehratomiger Moleküle 689
- 17.10 Raman-Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle 694
Aufgaben 697

18 Elektronenübergänge 701

Spektren im sichtbaren und ultravioletten 702

- 18.1 Das Franck-Condon-Prinzip 703
- 18.2 Die Messung von Intensitäten 704
- 18.3 Zirkulardichroismus 710
- 18.4 Spezielle Arten von Elektronenübergängen 712

Die Desaktivierung angeregter Zustände 714

- Exkurs 18.1 Die Photochemie des Sehvorgangs 715
- 18.5 Fluoreszenz 719
- 18.6 Fluoreszenzlöschung 720
- 18.7 Phosphoreszenz 725
- 18.8 Laser 726

Photoelektronenspektroskopie 728

- Aufgaben 731

19 Magnetische Resonanz 735***Das Prinzip der magnetischen Resonanz 735***

19.1 Kerne in Magnetfeldern 736

19.2 Technische Aspekte 738

Die Auswertung von NMR-Spektren 739

19.3 Die chemische Verschiebung 739

19.4 Die Feinstruktur 742

Exkurs 19.1 Magnetische Bildgebungsverfahren 746

19.5 Spinrelaxation 750

19.6 Der Kern-Overhauser-Effekt 753

Aufgaben 757

20 Statistische Thermodynamik 759***Die Zustandssumme 759***

20.1 Die Boltzmann-Verteilung 760

20.2 Bedeutung der Zustandssumme 763

20.3 Beispiele von Zustandssummen 766

Thermodynamische Eigenschaften 769

20.4 Innere Energie und Wärmekapazität 769

20.5 Entropie und Freie Enthalpie 772

20.6 Das Gleichgewicht auf statistischer Grundlage 777

Exkurs 20.1 Der Helix-Knäuel-Übergang in Polypeptiden 780

Aufgaben 782

Zusatzinformation 1: Mathematische Methoden 785

1.1 Algebraische Gleichungen und Graphen 785

1.2 Logarithmus- und Exponentialfunktionen 787

1.3 Ableiten und Integrieren 790

Zusatzinformation 2: Größen und Einheiten 795**Zusatzinformation 3: Energie und Kraft 798****Zusatzinformation 4: Die kinetische Gastheorie 800****Zusatzinformation 5: Die Abhängigkeit der Freien Enthalpie von Druck und Temperatur 802****Zusatzinformation 6: Begriffe der Elektrostatik 804**

Zusatzinformation 7: Elektromagnetische Strahlung und Photonen 807

Zusatzinformation 8: Oxidationszahlen 810

Zusatzinformation 9: Die Lewis-Theorie der kovalenten Bindung 812

Zusatzinformation 10: Das VSEPR-Modell 815

Anhang 1 819

Anhang 2 828

Anhang 3: Die Aminosäuren 831

Häufig verwendete Beziehungen 832

Mathematische Beziehungen 832

Ausgewählte griechische Buchstaben 832

Präfixe 832

Wichtige Zahlenwerte und Naturkonstanten 833

Periodensystem 834

Lösungen zu den Aufgaben 835

Lösungen zu den Exkursen 844

Index 845