

Physikalische Chemie

Peter W. Atkins

Zweite Auflage

Herausgegeben von
Arno Höpfner

Übersetzt von
Anna Schleitzer und Michael Bär



Weinheim • New York •
Basel • Cambridge • Tokyo

Inhaltsübersicht

Inhalt

- 0 Einführung: Überblick und Hintergrund

Teil I: Gleichgewicht

- 1 Die Eigenschaften der Gase
- 2 Der Erste Hauptsatz: Grundlagen
- 3 Der Erste Hauptsatz: Hilfsmittel
- 4 Der Zweite Hauptsatz: Grundlagen
- 5 Der Zweite Hauptsatz: Hilfsmittel
- 6 Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe
- 7 Die Eigenschaften einfacher Mischungen
- 8 Phasendiagramme
- 9 Das Chemische Gleichgewicht
- 10 Elektrochemie im Gleichgewicht

Teil II: Struktur

- 11 Quantentheorie: Einführung und Grundlagen
- 12 Quantentheorie: Methoden und Anwendungen
- 13 Atomstruktur und Atomspektren
- 14 Molekülstruktur
- 15 Molekülsymmetrie
- 16 Spektroskopie 1: Rotations- und Schwingungsübergänge
- 17 Spektroskopie 2: Elektronenübergänge

- 18 Spektroskopie 3: Magnetische Resonanz
- 19 Statistische Thermodynamik: Grundlagen
- 20 Statistische Thermodynamik: Anwendungen
- 21 Strukturaufklärung mit Beugungsmethoden
- 22 Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Molekülen
- 23 Makromoleküle

Teil III: Veränderung

- 24 Die Bewegung von Molekülen
- 25 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen
- 26 Die Kinetik komplexer Reaktionen
- 27 Molekulare Reaktionsdynamik
- 28 Die Eigenschaften von Oberflächen
- 29 Dynamische Elektrochemie
- 30 Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse

Weiterführende Informationen

Tabellenanhang

Register

Inhalt

0	Einführung: Überblick und Hintergrund	1
0.1	Grundbegriffe	1
0.2	Gleichgewicht	10
0.3	Struktur	11
0.4	Veränderung	18
0.5	Zusammenfassung	19

Teil I: Gleichgewicht

1	Die Eigenschaften der Gase	23
1.1	Das ideale Gas	23
1.1.1	Die Zustände der Gase	24
1.1.2	Die Gasgesetze	28
1.1.3	Die kinetische Gastheorie	34
1.2	Reale Gase	40
1.2.1	Zwischenmolekulare Wechselwirkungen	40
1.2.2	Die van-der-Waalssche Gleichung	43
1.2.3	Das Prinzip der übereinstimmenden Zustände	46
2	Der Erste Hauptsatz: Grundlagen	53
2.1	Grundbegriffe	53
2.1.1	Arbeit, Wärme und Energie	54
2.1.2	Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik	55
2.2	Arbeit und Wärme	60
2.2.1	Volumenarbeit	60
2.2.2	Wärme und Enthalpie	64
2.3	Thermochemie	72
2.3.1	Die Standardenthalpie	73
2.3.2	Bildungsenthalpien	80
2.3.3	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien	84

3	Der Erste Hauptsatz: Hilfsmittel	91
3.1	Zustandsfunktionen und totale Differentiale	92
3.1.1	Zustandsfunktionen	92
3.1.2	Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie	97
3.1.3	Der Zusammenhang zwischen C_V und C_p	102
3.2	Adiabatische Volumenarbeit	105
3.2.1	Spezialfälle	105
3.2.2	Die Adiabaten idealer Gase	107
4	Der Zweite Hauptsatz: Grundlagen	113
4.1	Die Richtung freiwilliger Prozesse	114
4.1.1	Die Verteilung der Energie	114
4.1.2	Die Entropie	116
4.1.3	Entropieänderungen bei irreversiblen Prozessen	125
4.1.4	Entropieänderungen bei speziellen Prozessen	127
4.1.5	Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik	132
4.2	Der Wirkungsgrad thermischer Prozesse	134
4.2.1	Der Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen	134
4.2.2	Energetische Aspekte der Kälteerzeugung	136
4.3	Die Beschränkung auf das System	139
4.3.1	Freie Energie und Freie Enthalpie	140
4.3.2	Die molare Freie Standardenthalpie	145
5	Der Zweite Hauptsatz: Hilfsmittel	153
5.1	Die Verbindung von Erstem und Zweitem Hauptsatz	153
5.1.1	Eigenschaften der Inneren Energie	154
5.1.2	Eigenschaften der Freien Enthalpie	156
5.2	Das chemische Potential	161
5.2.1	Das chemische Potential eines reinen Stoffes	162
5.2.2	Das chemische Potential einer Mischungskomponente	163
5.2.3	Weitere Bedeutung von μ	164
5.3	Reale Gase: Die Fugazität	165
5.3.1	Standardzustände realer Gase	166
5.3.2	Die Beziehung zwischen Fugazität und Druck	166
6	Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe	173
6.1	Phasendiagramme	174
6.1.1	Phasengrenzklinien	174
6.1.2	Phasendiagramme spezieller Stoffe	176
6.2	Die Stabilität von Phasen: Phasenübergänge	179
6.2.1	Die Abhängigkeit der Stabilität von den Bedingungen	180
6.2.2	Die Lage der Phasengrenzklinien	184
6.2.3	Die Klassifikation der Phasenübergänge nach Ehrenfest	188
7	Die Eigenschaften einfacher Mischungen	195
7.1	Die thermodynamische Beschreibung von Mischungen	196
7.1.1	Partielle molare Größen	196
7.1.2	Thermodynamik von Mischphasen	201
7.1.3	Das chemische Potential flüssiger Phasen	203
7.2	Die Eigenschaften von Lösungen	208
7.2.1	Flüssige Mischungen	208
7.2.2	Kolligative Eigenschaften	209
7.3	Aktivitäten	216
7.3.1	Die Aktivität des Lösungsmittels	216
7.3.2	Die Aktivität des gelösten Stoffes	217

8	Phasendiagramme	225
8.1	Phasen, Komponenten, Freiheitsgrade	226
8.1.1	Definitionen	226
8.1.2	Die Phasenregel	228
8.2	Zweikomponentensysteme	230
8.2.1	Die Druckabhängigkeit der Zusammensetzung: Dampfdruckdiagramme	231
8.2.2	Die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung: Siedediagramme	234
8.2.3	Flüssig/Flüssig-Phasendiagramme	236
8.2.4	Flüssig/Fest-Phasendiagramme	239
8.2.5	Ultrareinheit und kontrollierte Verunreinigung	241
8.3	Dreikomponentensysteme	243
8.3.1	Phasendiagramme in Dreieckskoordinaten	243
8.3.2	Begrenzt mischbare Flüssigkeiten	245
8.3.3	Der Einfluß gelöster Salze	246
9	Das Chemische Gleichgewicht	255
9.1	Freiwillig ablaufende chemische Reaktionen	256
9.1.1	Das Minimum der Freien Enthalpie	256
9.1.2	Die Zusammensetzung von Reaktionsgemischen im Gleichgewicht	258
9.2	Die Verschiebung des Gleichgewichts bei Änderung der Reaktionsbedingungen	266
9.2.1	Der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht	266
9.2.2	Der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht	268
9.3	Ausgewählte Anwendungen	272
9.3.1	Die Gewinnung von Metallen aus ihren Oxiden	272
9.3.2	Säuren und Basen	274
9.3.3	Biologische Prozesse: Die Thermodynamik des ATP	286
10	Elektrochemie im Gleichgewicht	293
10.1	Thermodynamische Eigenschaften von Ionen in Lösung	294
10.1.1	Thermodynamische Bildungsfunktionen	294
10.1.2	Ionenaktivitäten	300
10.2	Elektrochemische Zellen	304
10.2.1	Elektrodenreaktionen und Elektroden	305
10.2.2	Zelltypen	309
10.2.3	Standard-Elektrodenpotentiale	314
10.3	Anwendungen der Standardpotentiale	321
10.3.1	Die elektrochemische Spannungsreihe	321
10.3.2	Löslichkeitskonstanten	322
10.3.3	Messung von pH- und pK-Werten	323
10.3.4	Potentiometrische Titrationsen	325
10.3.5	Thermodynamische Funktionen aus der Messung des Zellpotentials	326

Teil II: Struktur

11	Quantentheorie: Einführung und Grundlagen	337
11.1	Die Anfänge der Quantenmechanik	338
11.1.1	Das Versagen der klassischen Physik	338
11.1.2	Der Welle-Teilchen-Dualismus	343
11.2	Die Dynamik mikroskopischer Systeme	346
11.2.1	Die Schrödinger-Gleichung	347
11.2.2	Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation	349
11.3	Prinzipien der Quantenmechanik	353

11.3.1 Operatoren und Observablen	354
11.3.2 Superpositionen und Erwartungswerte	356
12 Quantentheorie: Methoden und Anwendungen	365
12.1 Translation	366
12.1.1 Das Teilchen im Kasten	366
12.1.2 Bewegung in zwei Dimensionen	371
12.1.3 Der Tunneleffekt	374
12.2 Schwingung	375
12.2.1 Die Energieniveaus	376
12.2.2 Die Wellenfunktionen	376
12.3 Rotation	382
12.3.1 Rotation in zwei Dimensionen	382
12.3.2 Rotation in drei Dimensionen	386
12.3.3 Der Spin	389
13 Atomstruktur und Atomspektren	395
13.1 Struktur und Spektren wasserstoffähnlicher Atome	396
13.1.1 Die Struktur wasserstoffähnlicher Atome	398
13.1.2 Atomorbitale und ihre Energien	401
13.1.3 Spektroskopische Übergänge und Auswahlregeln	409
13.2 Die Struktur von Mehrelektronenatomen	410
13.2.1 Die Orbitalnäherung	411
13.2.2 Selbstkonsistente Orbitale	417
13.3 Die Spektren von Mehrelektronenatomen	418
13.3.1 Singulett- und Triplettzustände	418
13.3.2 Spin-Bahn-Kopplung	419
13.3.3 Termsymbole und Auswahlregeln	422
13.3.4 Der Einfluß magnetischer Felder	427
14 Molekülstruktur	431
14.1 Die Valenzbindungstheorie	432
14.1.1 Das Wasserstoffmolekül	433
14.1.2 Homoatomare zweiatomige Moleküle	435
14.1.3 Vielatomige Moleküle	437
14.2 Die Molekülorbitaltheorie	443
14.2.1 Das Wasserstoffmolekül-Ion	443
14.2.2 Homoatomare zweiatomige Moleküle	448
14.2.3 Die Bezeichnung von Molekülzuständen	454
14.2.4 Heteroatomare zweiatomige Moleküle	456
14.3 Molekülorbitale in vielatomigen Molekülen	461
14.3.1 Walsh-Diagramme	462
14.3.2 Die Hückel-Näherung	464
14.3.3 Die Bändertheorie der Festkörper	469
15 Molekülsymmetrie	479
15.1 Die Symmetrieelemente von Körpern	480
15.1.1 Symmetrioperationen und Symmetrieelemente	480
15.1.2 Die Klassifikation von Molekülen nach ihrer Symmetrie	481
15.1.3 Konsequenzen der Molekülsymmetrie	484
15.2 Charaktertafeln	485
15.2.1 Charaktertafeln und Symmetriebezeichnungen	485
15.2.2 Symmetrie und Orbitalüberlappung	493
15.2.3 Auswahlregeln und Symmetrie	499

16	Spektroskopie 1: Rotations- und Schwingungsübergänge	507
16.1	Allgemeine Merkmale spektroskopischer Methoden	508
16.1.1	Experimentelle Grundlagen	508
16.1.2	Die Intensität von Spektrallinien	513
16.1.3	Die Breite von Spektrallinien	519
16.2	Reine Rotationsspektren	521
16.2.1	Die Energieniveaus der Rotation	523
16.2.2	Rotationsübergänge	528
16.2.3	Raman-Rotationsspektren	531
16.2.4	Kernstatistik	533
16.3	Die Schwingung zweiatomiger Moleküle	535
16.3.1	Molekülschwingungen	535
16.3.2	Auswahlregeln für Schwingungsübergänge	536
16.3.3	Anharmonizität	537
16.3.4	Rotationsschwingungsspektren	539
16.3.5	Raman-Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle	541
16.4	Die Schwingungen vielatomiger Moleküle	542
16.4.1	Normalschwingungen	542
16.4.2	Schwingungsspektren vielatomiger Moleküle	545
16.4.3	Raman-Schwingungsspektren vielatomiger Moleküle	547
17	Spektroskopie 2: Elektronenübergänge	557
17.1	Die Eigenschaften elektronischer Übergänge	558
17.1.1	Die Schwingungsstruktur von Elektronenspektren	558
17.1.2	Spezielle Arten von elektronischen Übergängen	561
17.2	Das Schicksal angeregter Zustände	563
17.2.1	Fluoreszenz und Phosphoreszenz	563
17.2.2	Dissoziation und Prädissoziation	565
17.3	Laser	566
17.3.1	Das Laserprinzip	566
17.3.2	Laserbauarten	570
17.3.3	Laseranwendungen in der Chemie	574
17.4	Photoelektronenspektroskopie	578
17.4.1	Die Grundlagen	578
17.4.2	UV-Photoelektronenspektroskopie	580
17.4.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	581
18	Spektroskopie 3: Magnetische Resonanz	587
18.1	Kernresonanz	588
18.1.1	Die Energien von Kernen in einem Magnetfeld	588
18.1.2	Die chemische Verschiebung	590
18.1.3	Die Feinstruktur des Spektrums	596
18.2	Pulstechniken in der NMR	605
18.2.1	Der Vektor der Magnetisierung	605
18.2.2	Linienbreiten und Reaktionsgeschwindigkeiten	608
18.2.3	Der Kern-Overhauser-Effekt	612
18.2.4	Zweidimensionale Kernresonanz	613
18.2.5	Kernresonanz in Festkörpern	614
18.3	Elektronenspinresonanz	616
18.3.1	Der g-Faktor	617
18.3.2	Die Hyperfeinstruktur	618
19	Statistische Thermodynamik: Grundlagen	625
19.1	Die Verteilung von Molekülzuständen	626
19.1.1	Verteilungen und Gewichte	627
19.1.2	Die molekulare Zustandssumme	632
19.2	Innere Energie und Entropie	637
19.2.1	Die Innere Energie	637

19.2.2	Die statistische Definition der Entropie	640
19.3	Die kanonische Zustandssumme	642
19.3.1	Die kanonische Gesamtheit	642
19.3.2	Die thermodynamische Information in der Zustandssumme	644
19.3.3	Unabhängige Moleküle	645
20	Statistische Thermodynamik: Anwendungen	653
20.1	Grundlegende Beziehungen	654
20.1.1	Die Berechnung thermodynamischer Funktionen	654
20.1.2	Die molekulare Zustandssumme	656
20.2	Anwendungen der statistischen Thermodynamik	664
20.2.1	Mittlere Energien	665
20.2.2	Wärmekapazitäten	666
20.2.3	Zustandsgleichungen	669
20.2.4	Nullpunktsentropien	671
20.2.5	Gleichgewichtskonstanten	672
21	Strukturaufklärung mit Beugungsmethoden	681
21.1	Die Struktur von Kristallen	682
21.1.1	Gitter und Elementarzellen	682
21.1.2	Die Identifikation von Gitterebenen	683
21.2	Die Beugung von Röntgenstrahlen	686
21.2.1	Das Braggsche Gesetz	686
21.2.2	Das Pulververfahren	687
21.2.3	Röntgenbeugung an Einkristallen	692
21.3	Die Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten	697
21.3.1	Die Struktur der Metalle: Kugelpackungen	698
21.3.2	Ionenkristalle	699
21.3.3	Absolute Konfigurationen	700
21.4	Neutronen- und Elektronenbeugung	702
21.4.1	Neutronenbeugung	703
21.4.2	Elektronenbeugung	703
22	Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Molekülen	709
22.1	Elektrische Eigenschaften	710
22.1.1	Permanente und induzierte Dipolmomente	710
22.1.2	Der Brechungsindex	717
22.2	Zwischenmolekulare Wechselwirkungen	720
22.2.1	Wechselwirkungen zwischen Dipolen	720
22.2.2	Abstoßende Beiträge: Die Gesamtwechselwirkung	728
22.2.3	Wechselwirkungen in Molekularstrahlen	729
22.3	Magnetische Eigenschaften	731
22.3.1	Die magnetische Suszeptibilität	731
22.3.2	Permanente magnetische Momente	732
22.3.3	Induzierte magnetische Momente	734
23	Makromoleküle	739
23.1	Größe und Form von Makromolekülen	740
23.1.1	Mittlere Molmassen	740
23.1.2	Kolligative Eigenschaften	742
23.1.3	Die Sedimentation	748
23.1.4	Viskosität	753
23.1.5	Lichtstreuung	755
23.2	Konformation und Konfiguration	758
23.2.1	Statistische Knäuel	759
23.2.2	Helix- und Faltblattstrukturen	761
23.2.3	Tertiär- und Quartärstrukturen	763

Teil III: Veränderung

24	Die Bewegung von Molekülen	771
24.1	Die Bewegung von Molekülen in Gasen	771
24.1.1	Stöße mit Wänden und Oberflächen	772
24.1.2	Die Geschwindigkeit der Effusion	773
24.1.3	Der Transport gegen einen Gradienten	775
24.1.4	Die Transporteigenschaften eines idealen Gases	778
24.2	Die Bewegung von Molekülen und Ionen in Flüssigkeiten	783
24.2.1	Die Struktur von Flüssigkeiten	783
24.2.2	Die Bewegung von Molekülen in Flüssigkeiten	786
24.2.3	Die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	787
24.2.4	Ionenbeweglichkeiten	792
24.2.5	Leitfähigkeit und Ion-Ion-Wechselwirkungen	798
24.3	Diffusion	798
24.3.1	Die thermodynamische Kraft	799
24.3.2	Die Diffusionsgleichung	803
24.3.3	Diffusionswahrscheinlichkeiten	805
24.3.4	Eine statistische Betrachtung der Diffusion	807
25	Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen	813
25.1	Empirische Reaktionskinetik	814
25.1.1	Experimentelle Methoden	814
25.1.2	Die Geschwindigkeit von Reaktionen	816
25.1.3	Integrierte Geschwindigkeitsgesetze	821
25.1.4	Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts	825
25.1.5	Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten	828
25.2	Theorie der Reaktionskinetik	832
25.2.1	Elementarreaktionen	832
25.2.2	Aufeinanderfolgende Elementarreaktionen	834
25.2.3	Unimolekulare Reaktionen	842
26	Die Kinetik komplexer Reaktionen	849
26.1	Kettenreaktionen	850
26.1.1	Der Verlauf von Kettenreaktionen	850
26.1.2	Explosionen	853
26.1.3	Photochemische Reaktionen	856
26.2	Polymerisationen	858
26.2.1	Kettenpolymerisation	859
26.2.2	Schrittweise Polymerisation	861
26.3	Katalyse und Oszillationen	863
26.3.1	Homogene Katalyse	864
26.3.2	Autokatalyse	865
26.3.3	Oszillierende Reaktionen	866
26.3.4	Chemisches Chaos	869
27	Molekulare Reaktionsdynamik	875
27.1	Reaktive Stöße	876
27.1.1	Die Stoßtheorie	876
27.1.2	Diffusionskontrollierte Reaktionen	881
27.1.3	Die Stoffbilanzgleichung	884
27.2	Die Theorie des aktivierten Komplexes	886
27.2.1	Die Reaktionskoordinate und der Übergangszustand	886
27.2.2	Die Eyring-Gleichung	887
27.2.3	Eine Thermodynamische Betrachtung des aktivierten Komplexes	893
27.3	Die Dynamik molekularer Stöße	896
27.3.1	Reaktive Stöße	896
27.3.2	Potentialhyperflächen	898
27.3.3	Theoretische und experimentelle Ergebnisse	899

28	Die Eigenschaften von Oberflächen	907
28.1	Die Eigenschaften flüssiger Oberflächen	908
28.1.1	Oberflächenspannung	908
28.1.2	Gekrümmte Oberflächen	909
28.1.3	Die Kapillarwirkung	911
28.2	Oberflächenaktive Substanzen	913
28.2.1	Der Oberflächenüberschuß	913
28.2.2	Die experimentelle Untersuchung von Oberflächenfilmen	915
28.3	Kolloide	916
28.3.1	Klassifikation und Herstellung von Kolloiden	916
28.3.2	Struktur und Stabilität von Kolloiden	917
28.4	Struktur und Wachstum von Oberflächen	922
28.4.1	Das Wachstum von Oberflächen	922
28.4.2	Die Zusammensetzung von Oberflächen	923
28.5	Adsorption an Oberflächen	929
28.5.1	Physisorption und Chemisorption	930
28.5.2	Adsorptionsisothermen	931
28.5.3	Die Geschwindigkeit von Oberflächenprozessen	937
28.6	Die katalytische Aktivität von Oberflächen	941
28.6.1	Adsorption und Katalyse	941
28.6.2	Beispiele für Katalyse an Oberflächen	943
29	Dynamische Elektrochemie	951
29.1	Elektrodenprozesse	925
29.1.1	Die elektrische Doppelschicht	952
29.1.2	Die Geschwindigkeit der Ladungsübertragung	955
29.1.3	Die Polarisierung von Elektroden	961
29.2	Elektrochemische Prozesse	964
29.2.1	Elektrolyse	965
29.2.2	Die Eigenschaften von Zellen unter Belastung	965
29.2.3	Brennstoffzellen und sekundäre Zellen	967
29.3	Korrosion	969
29.3.1	Die Geschwindigkeit der Korrosion	969
29.3.2	Korrosionsschutz	970
30	Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse	975
30.1	Entropieproduktion	976
30.1.1	Entropieproduktion bei der Wärmeleitung	977
30.1.2	Flüsse und Kräfte	978
30.1.3	Die phänomenologischen Gleichungen	980
30.1.4	Entropieproduktion bei der Diffusion	982
30.1.5	Entropieproduktion bei chemischen Reaktionen	982
30.2	Allgemeine irreversible Thermodynamik linearer Prozesse	984
30.2.1	Alte Reziprozitätsrelationen	984
30.2.2	Die Reziprozitätsrelationen von Onsager	984
30.2.3	Anwendungen der Reziprozitätsrelationen von Onsager	985
30.2.4	Der stationäre Zustand	986
30.2.5	Anmerkungen zu linearen Prozessen	988
30.2.6	Die Kopplung von Flüssen	989
30.3	Thermodynamik nichtlinearer irreversibler Prozesse	990
30.3.1	Das Evolutionskriterium und der stationäre Zustand	991
30.3.2	Katalyse und Regelung	992
30.3.3	Das Evolutionskriterium und das kinetische Potential	994
30.3.4	Information als thermodynamische Größe	995
30.3.5	Evolution	996

Weiterführende Informationen	999
1 Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung	999
2 Beziehungen zwischen partiellen Ableitungen	1001
3 Elektrostatik	1002
4 Die Debye-Hückel-Theorie	1003
5 Klassische Mechanik	1006
6 Quantenmechanik	1009
7 Differentialgleichungen	1011
8 Der harmonische Oszillator	1013
9 Die Rotationsbewegung	1014
10 Schwerpunktskoordinaten	1016
11 Die Abtrennung der inneren Bewegung	1017
12 Das Pauli-Prinzip	1018
13 Gruppen	1019
14 Unbestimmte Multiplikatoren	1020
15 Die Elastizität von Gummi	1022
16 Die ungeordnete Bewegung	1023
Tabellenanhang	1025
Register	1071