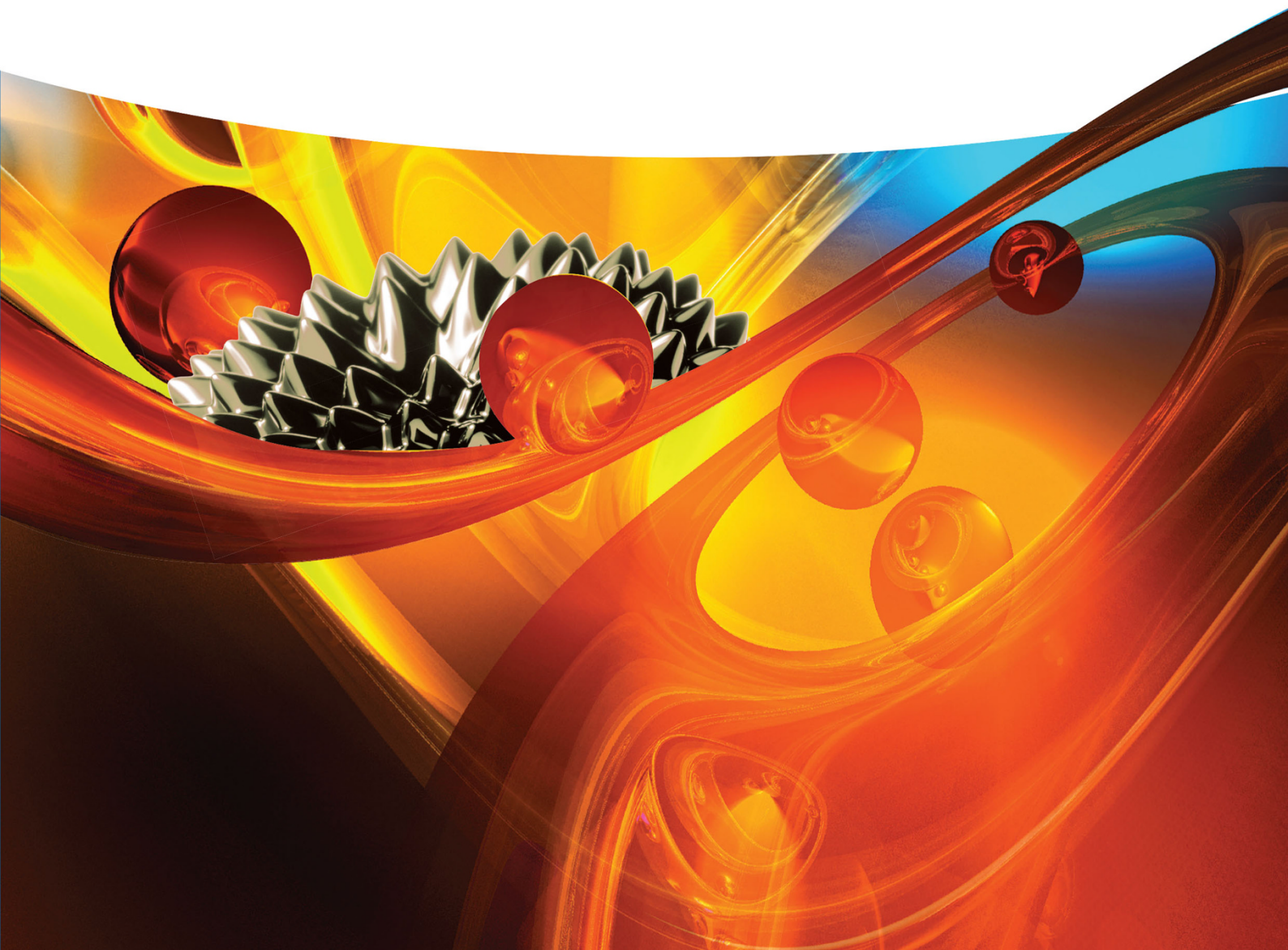


WILEY-VCH

Peter W. Atkins und Julio de Paula

Physikalische Chemie

Fünfte Auflage



Peter W. Atkins und Julio de Paula

Physikalische Chemie

Beachten Sie bitte auch weitere Lehrbücher von Wiley-VCH

Trapp, C. A., Cady, M. P., Giunta, C.

Arbeitsbuch Physikalische Chemie
Lösungen zu den Aufgaben

Fünfte Auflage

2013

ISBN-13: 978-3-527-33248-9

Vollhardt, K. P. C., Schore, N. E.

Organische Chemie

2012

ISBN: 978-3-527-31380-8

Wedler, G.

Lehrbuch der Physikalischen Chemie

2012

ISBN: 978-3-527-31066-1

Atkins, P. W.

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie

2002

ISBN: 978-3-527-30433-2

Peter W. Atkins und Julio de Paula

Physikalische Chemie

Übersetzt von Michael Bär

Fünfte Auflage



WILEY-
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Die Originalausgabe Atkins' Physical Chemistry, 9. Auflage, wurde 2009 in Englisch publiziert. Die deutsche Übersetzung erfolgt mit Genehmigung von Oxford University Press.

Atkins' Physical Chemistry, Ninth Edition, was originally published in English in 2009. This translation is published by arrangement with Oxford University Press.

© Peter Atkins and Julio de Paula 2010

Autoren

Peter W. Atkins
Oxford University
Lincoln College
Oxford OX1 3DR
United Kingdom

Julio de Paula
College of Arts and Sciences
Lewis and Clark College
Portland, OR 97219
USA

Übersetzer, auch von den Voraufagen

Michael Bär, Wiesloch
Anna Schleitzer, Hamburg
Carsten Heinisch, Kaiserslautern

5. Auflage 2013

■ Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Umschlaggestaltung Simone Benjamin, McLeese Lake, Canada

Satz le-tex publishing services GmbH, Leipzig

Druck und Bindung Appl, aprinta druck GmbH, Wemding

ISBN 978-3-527-33247-2

Printed in the Federal Republic of Germany
Gedruckt auf säurefreiem Papier

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-Overhausereffekt 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

Vorwort

Wir sind mit dieser Auflage unserer üblichen Tradition gefolgt, sowohl den Inhalt als auch die Präsentation vollständig zu überarbeiten. Das Ziel war dabei, das Buch weiterhin flexibel einsetzbar, für Studierende verständlich, umfassend und verlässlich zu halten, ohne seinen Umfang ausufern zu lassen. Andererseits darf nicht übersehen werden, dass ein großer Teil des Umfangs dieses Buchs durch die verwendeten pädagogischen Elemente verursacht wird (wie *Beispiele*, *Die wichtigsten Gleichungen auf einen Blick* oder *Tabellenanhang*), nicht unbedingt durch die reine Informationsdichte.

Das Buch ist immer noch in drei Teile gegliedert, allerdings wurde Material zwischen den Kapiteln verschoben und die Kapitel wurden neu organisiert. Auf die Tatsache, dass die Thermodynamik weniger im Fokus steht als früher, haben wir durch Zusammenfassen mehrerer Kapitel aus Teil 1 (Gleichgewicht) reagiert, wobei wir auch im Blick hatten, dass manche der angesprochenen Themen bereits in einführenden Vorlesungen behandelt werden. So erhält die Behandlung der Phasendiagramme nun kein eigenes Kapitel mehr, sondern erfolgt in den Kapiteln 4 (*Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe*) und 5 (*Die Eigenschaften einfacher Mischungen*). Neue *Anwendungen* beleuchten die Anwendung grundlegender thermodynamischer Prinzipien in den Materialwissenschaften, einem Gebiet von wachsender Bedeutung für die Chemie.

In Teil 2 (Struktur) wurden die einzelnen Kapitel um die Beschreibung aktueller Methoden der Materialwissenschaften (einschließlich der Nanowissenschaften) und der Spektroskopie ergänzt. Auch die Abdeckung der modernen Rechenverfahren in der Chemie insbesondere in Kapitel 10 wurde verbessert.

In Teil 3 sind die Kapitel über die Kinetik komplexer Reaktionen sowie Oberflächenprozesse verschwunden, nicht jedoch die entsprechenden Inhalte. Wir halten diese Themen gerade heutzutage für sehr wichtig. Um sie besser in die anderen Themen des Buchs einzugliedern, erfolgt die Beschreibung von Polymerisationen, der Photochemie sowie enzym- und oberflächenkatalysierter Reaktionen jetzt in den Kapiteln 21 (*Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen*) und 22 (*Reaktionsdynamik*), die bereits aus früheren Auflagen bekannt sind, sowie einem neuen Kapitel 23 über *Katalyse*.

Die Anhänge aus früheren Auflagen haben wir abgeschafft. Die zuvor in den Anhängen versteckte Behandlung elementarer mathematischer Methoden erfolgt jetzt in Form von *Mathematischen Exkursen* an geeigneten Stellen über das gesamte Buch verteilt. Jeder dieser Exkurse entwickelt und vertieft genau die mathematischen Methoden, die im jeweiligen Kapitel gerade erforderlich sind. Der Beschreibung chemischer und physikalischer Grundlagen, die früher ebenfalls in den Anhängen zu finden war, ist jetzt ein eigenes Kapitel *Grundlagen* zu Beginn des Buchs gewidmet; spezielle Punkte werden gelegentlich in Form einer *Anmerkung* oder *Zusatzinformation* im Text vertieft. Wir glauben, dass sich durch die Auflösung der Anhänge und die Präsentation der Inhalte an der Stelle im Text, an der sie wirklich benötigt werden, die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass diese gelesen und wahrgenommen werden.

Die Diskussion in der Physikalischen Chemie, ob Vorlesungen über Physikalische Chemie eher die Quantenmechanik oder doch die Thermodynamik an den Anfang stellen sollten, geht unvermindert weiter. Als Konsequenz haben wir versucht, die Einteilung des Buchs so flexibel wie möglich zu halten. Das Ziel war dabei, unterschiedliche Wege durch das Buch möglich zu machen. Am Ende dieses Vorworts machen wir zwei Vorschläge, in welcher Reihenfolge die einzelnen Kapitel durch-

gearbeitet werden könnten. Für all diejenigen, die einen vertieften Kurs ausgehend von der Quantenmechanik wünschen oder benötigen, empfehlen wir einen Blick in unser Buch *Quanta, matter, and change* (mit Ron Friedman), das ein ähnliches Spektrum von Themen abdeckt wie das vorliegende Buch, aber wegen des anderen Ansatzes eine ganz unterschiedliche Philosophie verfolgt.

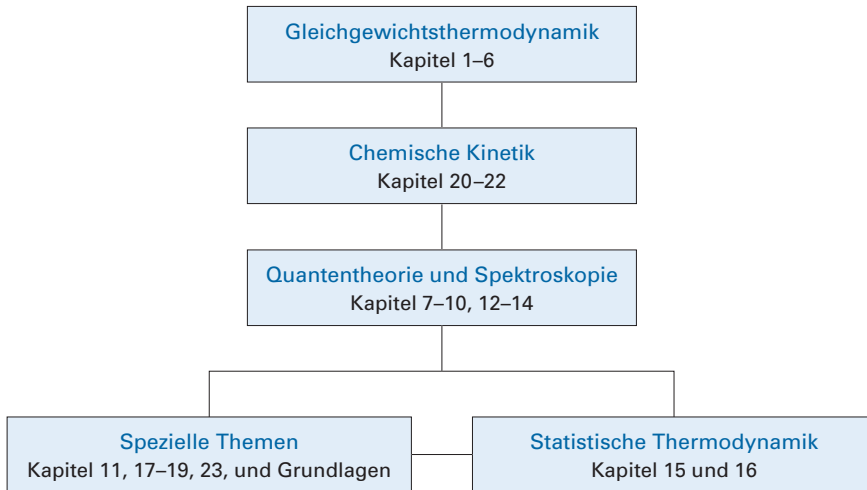
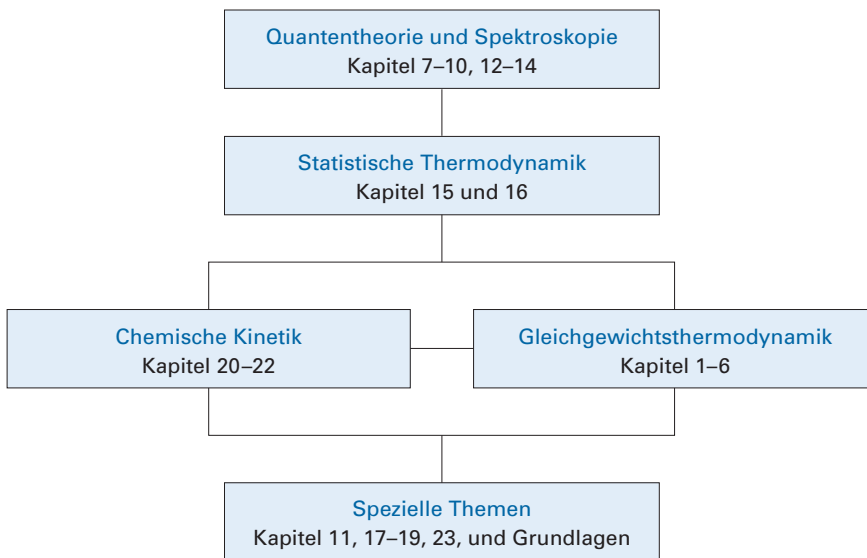
Unsere in den Voraufgaben geäußerte Besorgnis hinsichtlich der mathematischen Voraussetzungen der Studenten ist nicht geringer geworden. Wir haben versucht, weitere Strategien zu entwickeln, um die absolute Notwendigkeit der Mathematik für die Physikalische Chemie deutlich zu machen und gleichzeitig diese Mathematikkenntnisse zu vermitteln. Zusätzlich zu den *Mathematischen Exkursen* im Anschluss an eine Reihe von Kapiteln leiteten wir Gleichungen noch ausführlicher her, begründeten ihren Sinn und ihre Notwendigkeit und kommentieren jeden einzelnen Schritt. Wir haben versucht, uns in die Studenten zu versetzen, und versuchen ihnen so viel Hilfe wie möglich beim Kampf mit der Mathematik zu geben.

Viele weitere Änderungen dienen dem Zweck, das Buch effizienter und nützlicher zu machen und gleichzeitig die Themen unterhaltsamer und lebendiger zu präsentieren. Beispielsweise haben wir fast jede der über 1000 Grafiken neu gezeichnet, um ihre Darstellung konsistenter zu machen. Der Abschnitt *Die wichtigsten Gleichungen auf einen Blick* am Ende jedes Kapitels bieten einen kondensierten Überblick über die wichtigsten der im jeweiligen Kapitel auftretenden Gleichungen. Ein weiteres neues Element sind die *Wegweiser* im Anhang, die den Zusammenhang zwischen verschiedenen Beziehungen und die Herkunft wichtiger Gleichungen veranschaulichen sollen.

Alles in allem haben wir den Text komplett überarbeitet, aktualisiert und stärker auf Anwendungen der physikalischen Chemie in anderen Fachgebieten ausgerichtet, haben den Einsatz elektronischer Hilfsmittel verstärkt und das Buch insgesamt flexibler und natürlich aktueller gemacht.

Oxford
Portland

P. W. A.
J. de P.

Makroskopischer Ansatz**Mikroskopischer Ansatz**

Die Arbeit mit diesem Buch

Diese Auflage enthält zahlreiche Elemente, die helfen sollen, das Erlernen der physikalischen Chemie angenehmer und einfacher zu gestalten. Einer der Punkte, die die physikalische Chemie so schwierig machen, ist die schiere Menge an Information; wir haben daher verschiedene Elemente entwickelt, um das Material zu gliedern (siehe Abschnitt *Die Gliederung der Information*). Wir verstehen, dass besonders die Mathematik oft Schwierigkeiten bereitet, und haben versucht, dem Rechnung zu tragen und das Erlernen dieses wichtigen Bestandteils der physikalischen Chemie so einfach wie möglich zu machen (siehe Abschnitt *Erste Hilfe in Mathematik*). Das Lösen von Aufgaben – vor allem die Frage: Wie fange ich an? – erweist sich oft als weitere Herausforderung, und wir haben unser Bestes getan, um diese Hürde überwinden zu helfen (siehe „Das Lösen von Aufgaben“). Die folgenden Abschnitte erklären die einzelnen Elemente genau.

Die Gliederung der Information

Das Wichtigste in Kürze

Hier fassen wir alle wichtigen Begriffe stichwortartig zusammen, die in einem Kapitel eingeführt werden. Diese Liste soll Sie auf die wesentlichen Punkte hinweisen, die im folgenden Abschnitt neu hinzukommen.

1.1.1 Die Zustände der Gase

■ **Das Wichtigste in Kürze:** Jede Substanz wird durch eine Zustandsgleichung beschrieben. (a) Der Druck – eine Kraft dividiert durch eine Fläche – liefert ein Kriterium für das mechanische Gleichgewicht von Systemen, die ihr Volumen ändern können. (b) Zur Messung von Drücken verwendet man ein Manometer. (c) Die Temperatur liefert über den Nullten Hauptsatz der Thermodynamik ein Kriterium für das thermische Gleichgewicht.

Der **physikalische Zustand** eines Stoffes ist durch seine physikalischen Eigenschaften definiert: Zwei Proben einer Substanz mit gleichen physikalischen Eigenschaften be-

Begründungen

Beim ersten Durcharbeiten des Buchs mag es ausreichen, die wesentlichen Schlussfolgerungen zu verstehen, ohne sich durch alle Einzelheiten der Herleitung eines mathematischen Ausdrucks zu arbeiten. Andererseits sind mathematische Herleitungen ein integraler Bestandteil der physikalischen Chemie, und es ist wichtig zu verstehen, auf welchem Weg eine bestimmte Beziehung erhalten wird. Die *Begründungen* ermöglichen es dem Leser, das Niveau der Behandlung und die Menge an Details an seine jeweiligen Absichten anzupassen, und machen es dadurch einfacher, Abschnitte zur Einarbeitung oder zur Wiederholung des Stoffs zügig durchzulesen.

Begründung 5-5 Die Margules-Gleichungen

Die Freie Mischungsenthalpie bei der Bildung einer nicht idealen Mischung ist

$$\Delta_M G = nRT \{x_A \ln a_A + x_B \ln a_B\}.$$

Man erhält diese Beziehung, wenn man Gl. (5-16) für Aktivitäten anstelle von Molbrüchen herleitet. Wir ersetzen nun alle Aktivitäten durch γx :

$$\Delta_M G = nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B\}.$$

Jetzt setzen wir die beiden Beziehungen aus Gl. (5-64) ein und erhalten (mit $x_A + x_B = 1$)

$$\begin{aligned} \Delta_M G &= nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B^2 + \xi x_B x_A^2\} \\ &= nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B (x_A + x_B)\} \\ &= nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B\}, \end{aligned}$$

wie von Gl. (5-29) gefordert. Die Aktivitätskoeffizienten zeigen das korrekte Verhalten für verdünnte Lösungen: $\gamma_A \rightarrow 1$ für $x_B \rightarrow 0$ und $\gamma_B \rightarrow 1$ für $x_A \rightarrow 0$.

Die wichtigsten Gleichungen auf einen Blick

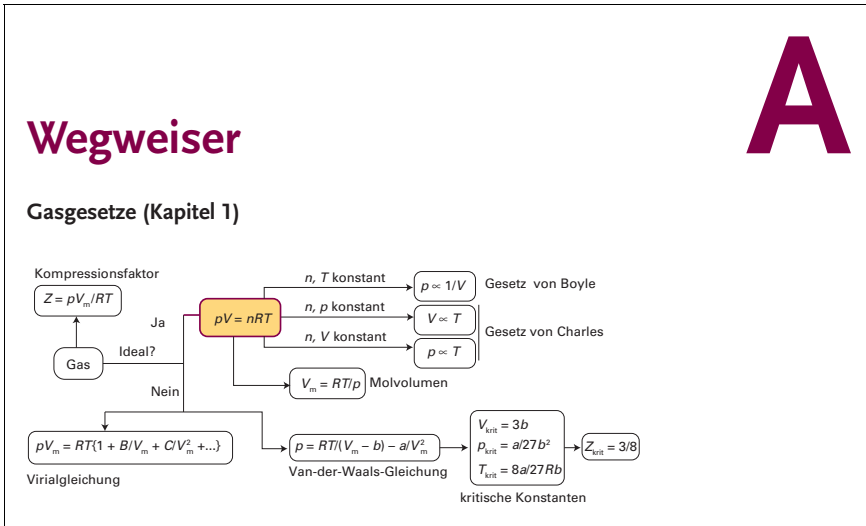
Am Ende jedes Kapitels findet sich eine Checkliste mit den wichtigsten in diesem Kapitel eingeführten Gleichungen. Wo nötig, geben wir in der Liste auch die Voraussetzungen an, unter denen bestimmte Gleichungen gelten.

Die wichtigsten Gleichungen auf einen Blick

Stichwort	Gleichung	Anmerkung
Lambert-Beer-Gesetz	$I = I_0 10^{-\epsilon c l}$	für homogene Proben
Transmission	$T = I/I_0$	Definition
Absorption	$A = \log(I_0/I)$	Definition
Integraler Absorptionskoeffizient	$\mathcal{A} = \int_{\text{Bande}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$	ϵ ist der molare Absorptionskoeffizient
Elektronische Auswahlregeln	$\Delta l = 0, \pm 1, \Delta S = 0, \Delta \Sigma = 0, \Delta \Omega = 0, \pm 1$	für lineare Moleküle
Übergangswahrscheinlichkeiten	$w = B_{\rho}, w' = A + B'\rho$	A: spontan, B und B': induziert
Beziehungen zwischen den Einsteinkoeffizienten	$A = (8\pi h\nu^3/c^3)B, B = B'$	

Wegweiser

Es ist oft nützlich, die Beziehungen zwischen verschiedenen Gleichungen parat zu haben, ihren „Familienstammbaum“. Diesem Zweck dient die Sammlung von *Wegweisern* am Beginn des Anhangs.



Anwendungen

Wo es uns sinnvoll erschien, haben wir die Grundlagen von ihren Anwendungen abgetrennt: Die Grundlagen bleiben immer gleich und sind verhältnismäßig überschaubar, die Anwendungen wandeln sich mit fortschreitendem Stand der Wissenschaft. Die Anwendungsblöcke zeigen, wie die in diesem Kapitel erarbeiteten Grundlagen zum aktuellen Zeitpunkt in anderen Fachgebieten angewendet werden.

Anwendung 8-1 Quantenpunkte

Die Untersuchung von atomaren oder molekularen Systemen mit Dimensionen zwischen 1 nm und 100 nm bezeichnet man oft als *Nanowissenschaft* und die Versuche, solche System technisch nutzbar zu machen, als Nanotechnologie. Die wirtschaftliche Bedeutung der Nanotechnologie könnte in der Zukunft gewaltig sein. Beispielsweise führt die steigende Nachfrage nach immer kleineren elektronischen Geräten zu einem großen Bedarf an immer kleineren und leistungsfähigeren Mikroprozessoren. Die Dichte an elektronischen Schaltkreisen, die sich mit den existierenden Herstellungsverfahren auf siliciumbasierten Chips integrieren lässt, ist jedoch begrenzt. Da die Leistungsfähigkeit eines Chips aber mit der Zahl seiner Komponenten steigt,

Hinweise

Präzision in der Methodik wie in der Sprache ist ein wichtiges Thema in der Wissenschaft. Wir haben daher dieses Element eingeführt, um auf die korrekte und präzise Verwendung von Sprache oder bestimmten Prozeduren in der Wissenschaft hinzuweisen (entsprechend der Empfehlungen der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC)) und um zu helfen, häufige Fehler zu vermeiden.

Hinweis

Um Rundungs- und andere numerische Fehler möglichst klein zu halten, ist es in solchen Berechnungen immer sinnvoll, zuerst nur algebraische Umformungen anzuwenden und die Zahlenwerte erst ganz am Ende in eine einzige Formel einzusetzen. Außerdem kann ein solches analytisches Ergebnis für andere Fälle wiederverwendet werden, ohne dass man die ganze Rechnung wiederholen muss.

Vorgehen Jedes Photon trägt die Energie $h\nu$, also ist die Zahl der Photonen, die zusammen eine Energie E ergeben, gleich $E/h\nu$. Wir brauchen jetzt noch die Frequenz der Strahlung, die wir aus $\nu = c/\lambda$ berechnen können, und die gesamte von der Lampe abgestrahlte Energie. Letztere ist das Produkt aus der Leistung P (in Watt) und der Zeit, während der die Lampe leuchtet ($E = P\Delta t$).

Antwort Die Zahl der Photonen ist

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{P\Delta t}{h(c/\lambda)} = \frac{\lambda P\Delta t}{hc}$$

Einsetzen ergibt

$$N = \frac{(5.60 \times 10^{-7} \text{ m})(100 \text{ J s}^{-1})(1.0 \text{ s})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})} = 2.8 \times 10^{20}$$

Interaktive Übung

Zu vielen der Grafiken in diesem Buch gibt es eine interaktive Übung, in der Vorschläge gemacht werden, wie Sie die Auswirkung einer Veränderung verschiedener Parameter veranschaulichen oder eine vertiefte Analyse des dargestellten Systems vornehmen können. In vielen Fällen können Sie dazu die Werkzeuge auf der Website auf WileyPLUS zu diesem Buch einsetzen.

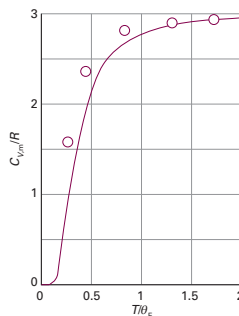


Abb. 7-8 Experimentelle Wärmekapazitäten bei tiefen Temperaturen und die von Einsteins Theorie vorhergesagte Temperaturabhängigkeit. Seine Gleichung (Gl. (7-11)) gibt das allgemeine Verhalten recht gut wieder, liefert aber stets zu kleine Werte.

Interaktive Übung: Verwenden Sie Gl. (7-11) und tragen $C_{v,m}$ für mehrere Werte der Einsteintemperatur θ_E gegen T auf. Bewirkt ein Anstieg von θ_E bei kleinen Temperaturen einen Anstieg oder ein Absinken von $C_{v,m}$? Schätzen Sie die Temperatur ab, für die $C_{v,m}$ den klassischen Wert entsprechend Gl. (7-10) erreicht.

Wie zuvor wollen wir uns auch die Aussage dieses Ausdrucks vor Augen führen:

1. Bei hohen Temperaturen (für $T \gg \theta_E$) können wir die in f_E enthaltenen Exponentialterme als $1 + \theta_E/T + \dots$ entwickeln und höhere Terme vernachlässigen. So erhalten wir

$$f_E(T) = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \left\{ \frac{1 + \frac{\theta_E}{2T} + \dots}{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} + \dots\right) - 1} \right\}^2 \approx 1. \quad (7-12a)$$

Für hohe Temperaturen erhalten wir also das klassische Resultat $C_{v,m} = 3R$.

2. Bei tiefen Temperaturen ist $T \ll \theta_E$ und wir erhalten

$$f_E(T) \approx \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \left(\frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T}}\right)^2 = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}. \quad (7-12b)$$

Die Exponentialfunktion in diesem Ausdruck strebt schneller gegen null als $1/T$ gegen unendlich, daher gilt $f_E \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$, und die Wärmekapazität geht somit ebenfalls gegen null.

Einsteins Gleichung erklärt also den Rückgang der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen. Der physikalische Grund für diesen Erfolg ist, dass bei tiefen Temperaturen nur wenige Oszillatoren genügend Energie erhalten, um signifikant zur Schwingung angeregt zu werden; der Festkörper verhält sich also, als ob er viel weniger Atome enthielte als dies tatsächlich der Fall ist. Bei hohen Temperaturen ist genügend Energie vorhanden, sodass alle Oszillatoren schwingen können; nun tragen alle $3N$ Oszillatoren bei und können viele ihrer Energieniveaus tatsächlich besetzen, sodass die Wärmekapazität ihren klassisch erwarteten Wert erreicht.

Die von der Einsteingleichung vorhergesagte Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität ist in Abb. 7-8 gezeigt. Die generelle Form der Kurve stimmt, die numerische Übereinstimmung ist aber noch schlecht. Die Ursache liegt in Einsteins Annahme, dass alle Atome mit einer einzigen Frequenz schwingen. Tatsächlich muss man einen ganzen Bereich von möglichen Frequenzen von null bis zu einem Maximalwert ν_D berücksichtigen. Man kann dies tun, indem man über alle vorkommenden Frequenzen mittelt; so gelangt man schließlich zur **Debye-Gleichung**:

Zusatzinformation

Manchmal hatten wir den Eindruck, dass eine Herleitung zu lang, zu ausführlich oder im Niveau zu verschieden vom Rest des Buchs ist, um sie sinnvoll in den Text integrieren zu können. In diesen Fällen haben wir die Herleitung an das Ende des Kapitels gestellt, wo sie den Lesefluss nicht stört.

Zusatzinformationen

Zusatzinformation 7-1: Klassische Mechanik

Die klassische Mechanik beschreibt die Bewegung von Objekten mithilfe zweier Gleichungen. Die eine formuliert die Tatsache, dass die Gesamtenergie eines Körpers in Abwesenheit äußerer Kräfte konstant ist, die andere beschreibt die Reaktion eines Körpers auf die Kräfte, die auf ihn wirken.

Der Zusammenhang zwischen Trajektorie und Energie

Die **Geschwindigkeit** v eines Teilchens ist die zeitliche Änderung seines Ortes,

$$v = \frac{dr}{dt} \tag{7-44}$$

Die Geschwindigkeit ist ebenso wie der Ort ein Vektor mit Betrag und Richtung (Vektoren werden im *Mathematischen Exkurs 5* erläutert). Der Betrag der Geschwindigkeit v wird mit v bezeichnet. Der Impuls p eines Teilchens ergibt sich aus seiner Geschwindigkeit v und seiner Masse m gemäß

$$p = mv \tag{7-45}$$

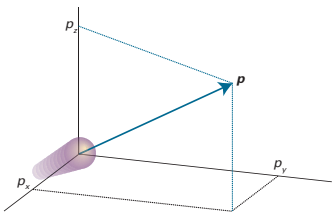


Abb. 7-31 Der Impuls eines Teilchens ist eine Vektorgröße; er zeigt in Richtung der Bewegung.

Teilchen, das sich in einer Dimension (entlang der x -Achse) frei (d. h. $V = 0$, die potenzielle Energie hängt nicht vom Ort ab) bewegen kann. Mit der Definition $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$ der kinetischen Energie und $v = dx/dt$ erhalten wir aus Gl. (7-45) und Gl. (7-46)

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{2E_{\text{kin}}}{m}\right)^{1/2} \tag{7-47}$$

Tabellenanhang

Ausführliche *Tabellen* mit Daten sind nützlich, um Aufgaben zu stellen und zu lösen, unterbrechen aber den Lesefluss. Wir stellen den Hauptteil der Daten daher im *Tabellenanhang* am Ende des Buchs zur Verfügung und präsentieren im Text an den entsprechenden Stellen nur Kurztabeln, die einen schnellen Überblick über typische Werte der jeweiligen physikalischen Größen geben.

Tabelle 1-6 Van-der-Waals-Koeffizienten.*

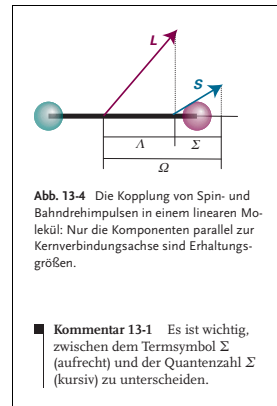
	$a/$ (MPa dm ⁶ mol ⁻²)	$b/$ (10 ⁻² dm ³ mol ⁻¹)
Ar	0.1355	3.20
CO ₂	0.3658	4.29
He	0.00376	2.38
Xe	0.4192	5.16

* Weitere Werte im Tabellenteil am Ende des Buches.

Erste Hilfe in Mathematik

Kommentare

An vielen Stellen verwenden wir mathematische Verfahren oder bestimmte Konzepte aus der Physik; ein *Kommentar* ruft das jeweilige Verfahren oder Konzept kurz in Erinnerung.



Mathematische Exkurse

Im Text werden häufig vertiefte Kenntnisse bestimmter mathematische Methoden oder Konzepte benötigt, um entweder ein bestimmtes Verfahren verstehen oder eine neue Gleichung mithilfe dieser Methoden herleiten zu können. Ein *Mathematischer Exkurs* soll diese Kenntnisse vermitteln oder wieder in Erinnerung rufen. Diese Abschnitte sind zwischen den Kapiteln angeordnet – im Wesentlichen dort, wo sie zum ersten Mal benötigt werden – und ausführlich illustriert, um das Verständnis der erläuterten Konzepte zu erleichtern.

Mathematischer Exkurs 1: Differenziation und Integration

Die Veränderungen von Funktionen – die Steigungen ihrer Kurven – lassen sich am einfachsten mithilfe der Differenzialrechnung diskutieren. Die Steigung einer Kurve (ebenso wie die Steigung eines Berges) erhalten wir, indem wir den Anstieg innerhalb eines bestimmten Intervalls durch die Breite des Intervalls teilen (Abb. ME1-1). Da die Steigung sich aber von Punkt zu Punkt verändert, müssen wir das Intervall dabei so klein wie möglich machen, am besten unendlich klein – daher der Name *Infinitesimalrechnung*. Die Werte einer Funktion f an den Punkten x und $x + \delta x$ seien $f(x)$ bzw. $f(x + \delta x)$. Dann ist die Steigung von f am Punkt x gleich der Höhendifferenz (Differenz der Funktionswerte) δf dividiert durch die horizontale Entfernung (Differenz der Argumente) δx ,

$$\begin{aligned} \text{Steigung} &= \frac{\text{Anstieg der Funktion}}{\text{horizontale Entfernung}} \\ &= \frac{\delta f}{\delta x} = \frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x}. \end{aligned} \quad (\text{ME1-1})$$

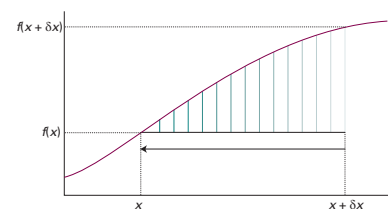


Abb. ME1-1 Die Ableitung $df(x)/dx$ ist die Steigung der Funktion $f(x)$ am Punkt x . Sie wird berechnet, indem man Näherungen $[f(x + \delta x) - f(x)]/\delta x$ berechnet und δx gegen null gehen lässt (durch die kleiner werdenden Abstände der vertikalen Linien vom Punkt x angedeutet).

Das Lösen von Aufgaben

Praktische Beispiele

Ein *praktisches Beispiel* zeigt kurz, wie eine Gleichung zu verwenden oder zu interpretieren ist, die im Text angegeben wird. Insbesondere zeigen wir hier, wie Daten verwendet oder Einheiten korrekt gehandhabt werden.

Ein praktisches Beispiel

Die Wellenfunktionen $\sin x$ und $\sin 2x$ sind Eigenfunktionen des hermiteschen Operators d^2/dx^2 zu den Eigenwerten -1 bzw. -4 . Um zu zeigen, dass die beiden Wellenfunktionen zueinander orthogonal sind, integrieren wir das Produkt $(\sin x)(\sin 2x)$ über den gesamten Raum, den wir jedoch auf das Intervall von 0 bis 2π einschränken können, da die Funktionen sich außerhalb dieses Bereichs periodisch wiederholen. Wenn wir also beweisen, dass das Integral über dieses Intervall null ist, dann muss das auch für das Intervall über den gesamten Raum gelten (Abb. 7-28). Ein nützliches Integral ist dabei (für $a^2 \neq b^2$)

$$\int \sin ax \sin bx \, dx = \frac{\sin(a-b)x}{2(a-b)} - \frac{\sin(a+b)x}{2(a+b)} + \text{Konstante}.$$

Für $a = 1$ und $b = 2$ und mit $\sin 0 = 0$, $\sin 2\pi = 0$ und $\sin 6\pi = 0$ folgt

$$\int_0^{2\pi} \sin x \sin 2x \, dx = 0,$$

die beiden Funktionen sind also orthogonal.

Beispiele

Ein *Beispiel* ist stärker strukturiert als ein *praktisches Beispiel* und bezieht sich meist auf eine komplizierte Aufgabenstellung. Zu jedem Beispiel gehört ein Abschnitt „Vorgehen“, der zeigt, wie man das Problem am besten angeht; danach kommt die komplett durchgerechnete Antwort.

Beispiel 12-5 Die Birge-Sponer-Extrapolation

Die beobachteten Abstände der Energieniveaus von H_2^+ betragen (in cm^{-1}): 2191, 2064, 1941, 1821, 1705, 1591, 1479, 1368, 1257, 1145, 1033, 918, 800, 677, 548 und 411 (in der Reihenfolge $1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$ usw.). Wie groß ist die Dissoziationsenergie des Moleküls?

Vorgehen Wir müssen die Abstände gegen $v + 1/2$ auftragen, die Kurve linear bis zum Schnittpunkt mit der horizontalen Achse extrapolieren und die eingeschlossene Fläche bestimmen.

Antwort Die angegebenen Punkte sind in Abb. 12-30 eingezeichnet; die gestrichelte Linie stellt die lineare Extrapolation dar. Die Fläche unter der Kurve (entweder mithilfe der Formel für den Flächeninhalt eines Dreiecks oder durch Auszählen der Quadrate bestimmt) beträgt 214 Quadrate. Jedes Quadrat entspricht 100 cm^{-1} (wie man an der Abszisse ablesen kann), daher beträgt die Dissoziationsenergie $21\,400 \text{ cm}^{-1}$ oder etwa 256 kJ mol^{-1} .

Übungen

Zu jedem *Beispiel* gehört eine *Übung*, deren korrekte Antwort angegeben ist, als Prüfung für das Verstehen des jeweiligen Problems. Es gibt auch alleinstehende *Übungen* an den Stellen, wo wir es für sinnvoll hielten, mit einer Frage das Verständnis der vorgestellten Konzepte zu prüfen. Übungen sind so etwas Ähnliches wie Aufgaben innerhalb des Kapitels, die helfen sollen, die eigenen Fortschritte kontinuierlich zu überwachen.

Übung 17-4

Leiten Sie einen Ausdruck für die potenzielle Energie der Wechselwirkung zweier Dipole in der in (11) gezeigten Anordnung her. $[V = \mu_1 \mu_2 / 4\pi \epsilon_0 r^3]$

Diskussionsfragen

Das Material am Ende des Kapitels beginnt mit einem kurzen Katalog von Fragen, die zum Überdenken des vorgestellten Materials einladen und helfen sollen, die Konzepte in einem allgemeineren Kontext zu sehen, als dies durch das Lösen von Rechenaufgaben möglich ist.

Diskussionsfragen

- 1.1 Wie geht die Zustandsgleichung des idealen Gases aus der Kombination des Gesetzes von Boyle, des Gesetzes von Charles und des Avogadro-Prinzips hervor?
- 1.2 Erklären Sie den Begriff „Partialdruck“. Warum ist das Gesetz von Dalton ein Grenzesetz?
- 1.3 Erläutern Sie die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Kompressionsfaktors. Welche Informationen über zwischenmolekulare Wechselwirkungen gibt er?
- 1.4 Welche Bedeutung besitzen die kritischen Konstanten?
- 1.5 Erläutern Sie die Formulierung der Van-der-Waals-Gleichung. Schlagen Sie eine Begründung für eine der anderen in Tabelle 1-7 aufgeführten Zustandsgleichungen vor.
- 1.6 Wie trägt die Van-der-Waals-Gleichung dem kritischen Verhalten Rechnung?

Aufgaben

Der entscheidende Punkt für die Prüfung, ob das vorgestellte Material verstanden wurde, ist die Sammlung von Aufgaben am Ende des Kapitels. Die *leichteren Aufgaben* bestehen in der Regel nur aus dem Einsetzen von Zahlenwerten; sie sollen Übung beim Umgang mit numerischen Daten vermitteln. Die *schwereren Aufgaben* sind fordernder. Sie sind nochmals unterteilt in *Rechenaufgaben*, bei denen die Betonung auf dem Umgang mit Zahlenwerten liegt, und *theoretische Aufgaben*, die mehr Wert auf das Herleiten und Umformen von Gleichungen legen bevor am Ende (manchmal) Zahlenwerte einzusetzen sind. Ganz am Ende gibt es noch *Anwendungsaufgaben*, die sich mit praktischen Anwendung verschiedener Art befassen und die unter anderem die in den *Anwendungen* vorgestellten Themen aufgreifen.

Leichte Aufgaben

Alle Gase sollen als ideal angenommen werden und die thermodynamischen Daten beziehen sich auf 298,15 K, wenn nicht anders vermerkt.

- A3.1a Einem großen Block aus Eisen wird eine Wärmemenge von 25 kJ reversibel und isotherm bei (a) 0 °C, (b) 100 °C zugeführt. Berechnen Sie die Änderung der Entropie.
- A3.1b Einem großen Block aus Kupfer wird eine Wärmemenge von 50 kJ reversibel und isotherm bei (a) 0 °C, (b) 70 °C zugeführt. Berechnen Sie die Änderung der Entropie.
- A3.2a Die molare Entropie einer Probe Neon bei 298 K beträgt $146,22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Wie groß ist sie, nachdem das Gas bei konstantem Volumen auf 500 K erhitzt wurde?
- A3.2b Die molare Entropie einer Probe Argon bei 298 K beträgt $154,84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Wie groß ist sie, nachdem das Gas bei konstantem Volumen auf 250 K abgekühlt wurde?
- A3.3a 3,00 mol eines einatomigen idealen Gases mit $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ werden von 25 °C auf 125 °C erhitzt und gleichzeitig von
- A3.5a Zwei jeweils 10,0 kg schwere Kupferblöcke mit einer Temperatur von 0 °C bzw. 100 °C werden so in einen isolierten Behälter gelegt, dass sie miteinander in direktem Kontakt stehen. Berechnen Sie ΔH und ΔS_{gesamt} . Die spezifische Wärmekapazität von Kupfer beträgt $0,385 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ und soll im betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen werden.
- A3.5b Zwei jeweils 1,00 kg schwere Eisenblöcke mit einer Temperatur von 200 °C bzw. 25 °C werden so in einen isolierten Behälter gelegt, dass sie miteinander in direktem Kontakt stehen. Berechnen Sie ΔH und ΔS_{gesamt} . Die spezifische Wärmekapazität von Eisen beträgt $0,449 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ und soll im betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen werden.
- A3.6a Wir betrachten ein System aus 2,0 mol CO_2 in einem durch einen beweglichen Kolben abgeschlossenen zylindrischen Behälter mit einer Grundfläche von 10 cm^2 unter den Anfangsbedingungen $T = 25 \text{ °C}$ und $p = 10 \text{ atm}$.

Schwerere Aufgaben³⁾

Rechenaufgaben

- 4.1 Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von festem Schwefeldioxid wird näherungsweise durch die empirische Formel $\log(p/\text{Torr}) = 10,5916 - 1871,2/(T/\text{K})$ beschrieben. Die entsprechende Beziehung für flüssiges Schwefeldioxid lautet $\log(p/\text{Torr}) = 8,3186 - 1425,7/(T/\text{K})$. Bei welchem Druck und welcher Temperatur liegt der Tripelpunkt von Schwefeldioxid?
- 4.2 Freon-12 (CF_2Cl_2) war als Treibgas in Spraydosen sehr verbreitet, bevor seine schädigende Wirkung auf die Ozonhülle der Erde bekannt wurde. Seine Verdampfungsenthalpie am Normalsiedepunkt, $-29,2 \text{ °C}$, beträgt $20,25 \text{ kJ mol}^{-1}$. Welchen Druck muss eine Dose Haarspray aushalten, nachdem sich ihr Inhalt in der Sonne auf 40 °C erwärmt hat? Nehmen Sie $\Delta_v H$ im betrachteten Temperaturbereich als konstant an und setzen Sie den für $-29,2 \text{ °C}$ gegebenen Wert ein.
- 4.3 Experimentell wurde die Verdampfungsenthalpie einer flüssigen Probe an ihrem Normalsiedepunkt (180 K) zu $14,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Das molare Volumen der Flüssigkeit und des Dampfes am Siedepunkt beträgt $115 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bzw. $14,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. (a) Bestimmen Sie die Ableitung dp/dT aus der Clapeyron-Gleichung. (b) Wie groß ist der prozentuale Fehler, wenn Sie stattdessen die Clausius-Clapeyron-Gleichung verwenden?
- 4.4 Wie unterscheiden sich die Steigungen des chemischen Potentials als Funktion der Temperatur auf beiden Seiten (a) des Standardgefrierpunkts und (b) des Standardsiedepunkts von Wasser? Um wie viel größer ist das chemische Potenzial von auf -5 °C unterkühltem Wasser im Vergleich zu dem von Eis bei derselben Temperatur?
- 4.5 Berechnen Sie den Unterschied in der Steigung des chemischen Potentials als Funktion des Drucks auf beiden Seiten

Molecular Modelling und Computerchemie

In den vergangenen zwei Jahrzehnten hat sich die *Computational Chemistry* von einem Werkzeug für ausgewiesene Spezialisten zu einem mächtigen und wertvollen Hilfsmittel für alle Chemiker entwickelt. Der entscheidende Faktor für diese bemerkenswerte Veränderung war die Entwicklung der verfügbaren Rechenleistung. Was vor Jahren eine Rechenzeit von Stunden oder Tagen auf einem Großrechner beanspruchte, lässt sich heute in einem Bruchteil dieser Zeit auf einem gewöhnlichen PC erledigen. Daher ist es auch nur folgerichtig, dass diese Verfahren auch in die Ausbildung von Studenten Eingang finden, um dieses Handwerkszeug ebenso in der Praxis zu erlernen wie dies für die experimentellen Techniken im Labor geschieht.

Aus diesem Grund enthält die Website zu diesem Buch (und auch das Buch selbst) eine Reihe von Aufgaben, die mit einer entsprechenden Software für quantenchemische Berechnungen am Computer gelöst werden müssen. Diese Aufgaben wurden insbesondere mit Blick auf die Studentenversion des Programms *Spartan* entworfen, sollten aber auch mit allen anderen Programmen lösbar sein, die Hartree-Fock-, Dichtefunktional- und MP2-Rechnungen beherrschen.

Die Studenten müssen erkennen, dass eine solche Berechnung nicht dasselbe sind wie ein Experiment und dass jedes auf diesen Berechnungen aufbauende chemische Modell seine Stärken und Schwächen hat. Mit dieser Warnung im Hinterkopf können die Ergebnisse aus manchen Aufgaben direkt mit entsprechenden experimentellen Daten verglichen werden. Die meisten Aufgaben stehen jedoch für sich und verwenden die Berechnungen nur, um Erklärungen für bestimmte Phänomene zu liefern.

Begleitmaterialien

Für Dozenten

Weiterführende Informationen zu den Begleitmaterialien für Dozenten erhalten Sie auf unserer Homepage unter www.wiley-vch.de/textbooks. Hier finden sich zahlreiche Hilfen, die die Vorbereitung von Vorlesungen, Klausuren und Prüfungen mit multimedialer Unterstützung wesentlich erleichtern, z. B. die Abbildungen des Lehrbuchs sowie Fragensammlungen.

Für Studierende

Arbeitsbuch Zu diesem Lehrbuch erscheint wieder ein speziell konzipiertes Arbeitsbuch, in dem die Lösungen der ungeraden Diskussionsfragen, der leichten (a)-Aufgaben und der ungeraden schwereren Aufgaben ausführlich mit Herleitungen und Lösungswegen dargestellt werden. Damit kann der Stoff der Vorlesungen und Übungen besonders für die Prüfungsvorbereitung vertieft werden:

C. A. Trapp, M. P. Cady, C. Giunta

Arbeitsbuch Physikalische Chemie

Lösungen zu den Aufgaben

Fünfte Auflage

ISBN-13: 978-3-527-33248-9



Online-Unterstützung und Zusatzmaterial für Studenten und Dozenten

e-Learning mit WileyPLUS WileyPLUS verbindet den kompletten Buchtext mit einer intuitiv zu bedienenden Benutzeroberfläche, die in allen gängigen Webbrowsern dargestellt werden kann. WileyPLUS bietet alle nötigen Funktionalitäten, um einen kompletten Kurs mit Online-Unterstützung durchzuführen, Hausaufgaben und Klausuren eingeschlossen. Das alles kann WileyPLUS:

- Rund-um-die-Uhr-Zugriff auf den kompletten Buchinhalt im html-Format, unter Einbindung des gesamten Zusatzmaterials
- Flexible Zusammenstellung der Lerninhalte und Ergänzung mit eigenem Zusatzmaterial
- Hilfe beim Erstellen multimedialer Präsentationen für die Vorlesung, oder als Ergänzung dazu
- Kommunikation mit den Kursteilnehmern
- Austausch von Materialien mit anderen Dozenten
- Hausaufgaben und Klausuren, die in beliebiger Art aus den Testaufgaben zusammengestellt werden und von den Studenten online bearbeitet werden können. Wenn die richtigen Lösungen zu allen Fragen hinterlegt sind, können Aufgaben automatisch von WileyPLUS bewertet und die Ergebnisse im Gradebook gespeichert werden.
- Analyse des individuellen und kollektiven Lernfortschritts durch statistische Auswertung der Zahl der benötigten Lösungsversuche sowie der Inanspruchnahme von Hilfen. Auf diese Weise kann der Dozent sofort erkennen, welche Fragestellungen für die Mehrheit der Kursteilnehmer schwer zu lösen waren und kann diese Themen im weiteren Verlauf des Kurses gezielt ansprechen.

Weitere Informationen zum Zugang zu dieser e-Learning-Plattform unter college@wiley-vch.de.

Interaktive Elemente und Übungen für Studenten in WileyPLUS: In der WileyPLUS-Umgebung können die Studenten nicht nur auf den gesamten Buchtext, sondern auch auf alle interaktiven Zusatzmaterialien, wie die Applets zur Berechnung der Aufgaben, zugreifen – und das alles ganz einfach per Mausklick. Zu diesem Zusatzmaterial gehören die Aufgaben zu den Kapiteln und Unterkapiteln in den Kategorien Multiple Choice, Text und Numerisch. Die Aufgaben sind zum Text verlinkt, so dass die Grundlagen jederzeit nachgelesen und vertieft werden können.

Dozentenmaterial in WileyPLUS In der WileyPLUS-Umgebung können Dozenten auf umfangreiches Zusatzmaterial zurückgreifen, aber auch eigene Materialien einbauen und für den Kurs nutzen. Es stehen alle Abbildungen des Buches im jpeg- und PowerPoint-Format, z. B. zum Einbau in eigene Präsentationen, zur Verfügung. Die Übungsaufgaben zu den Kapiteln und Unterkapiteln liegen in den Kategorien Multiple Choice, Text und Numerisch vor. Jede Testaufgabe ist mit dem entsprechenden Textabschnitt verknüpft und nach Schwierigkeitsgrad kategorisiert. Die vorhandenen Testaufgaben können jederzeit durch selbst formulierte Aufgaben ergänzt werden.