

Gerd Wedler

Lehrbuch der Physikalischen Chemie

Fünfte, vollständig überarbeitete
und aktualisierte Auflage



**WILEY-
VCH**

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Inhaltsverzeichnis

<i>Liste der verwendeten Symbole</i>	XXIII
<i>Einführung</i>	XXVII
1 Einführung in die physikalisch-chemischen Betrachtungsweisen, Grundbegriffe und Arbeitstechniken	1
1.1 Einführung in die chemische Thermodynamik	2
1.1.1 Zustand	2
1.1.2 System und Umgebung	2
1.1.3 Phase	3
1.1.4 Gleichgewicht	4
1.1.5 Arbeit	5
1.1.6 Temperatur - Nullter Hauptsatz der Thermodynamik	7
1.1.7 Wärmeaustausch und Wärmekapazität	10
1.1.8 Isotherme und adiabatische Prozesse	11
1.1.9 Intensive und extensive Größen	11
1.1.10 Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases	13
1.1.11 Mischungen idealer Gase, Partialdruck und Molenbruch	22
1.1.12 Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik und die kalorische Zustandsgleichung	23
1.1.13 Die partiellen Ableitungen von U und H nach T , die molaren Wärmekapazitäten	27
1.1.14 Die partiellen Ableitungen von U und H nach ξ , die Reaktionsenergie und die Reaktionsenthalpie	33
1.1.15 Der Heßsche Satz	41
1.1.16 Die Standard-Bildungsenthalpien	42
1.1.17 Die Umsetzung von Wärme und Arbeit bei Volumenänderungen	44
1.1.18 Der Carnotsche Kreisprozeß	55
1.1.19 Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die Entropie	59
1.1.20 Die Entropie	69
4.1.21 Kernpunkte des Abschnitts 1.1.	75
t.1.22 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.1.	76
: t.1.23 Literatur zu Abschnitt 1.1.	79

i

1.2	<i>Einführung in die kinetische Gastheorie</i>	80
1.2.1	Das Modell des idealen Gases.	80
1.2.2	Kinetische Energie und Temperatur.	82
1.2.3	Die molare Wärmekapazität der Gase.	84
1.2.4	Kernpunkte des Abschnitts 1.2.	88
1.2.5	Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.2.	88
1.2.6	Literatur zu Abschnitt 1.2.	89
1.3	<i>Einführung in die statistische Thermodynamik</i>	89
1.3.1	Wahrscheinlichkeitsrechnung und Verteilungsfunktion.	90
1.3.2	Die Boltzmann-Statistik.	93
1.3.3	Innere Energie und Zustandssumme.	97
1.3.4	Spezielle Aussagen des Boltzmannschen e-Satzes.	98
1.3.5	Die Entropie in der statistischen Betrachtungsweise.	99
1.3.6	Kernpunkte des Abschnitts 1.3.	102
1.3.7	Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.3.	102
1.4	<i>Einführung in die Quantentheorie</i>	104
1.4.1	Hinweise auf den Aufbau der Atome aus Atomkern und Elektronenhülle	104
1.4.2	Bestimmung der Ladung des Elektrons.	106
1.4.3	Bestimmung der Masse des Elektrons.	107
1.4.4	Die Wellennatur des Elektrons.	108
1.4.5	Die Eigenschaften des Lichtes.	111
1.4.6	Der Dualismus Welle - Partikel	119
1.4.7	Nachweis niedriger Energieniveaus in Gasen.	126
1.4.8	Die Spektrallinien der Atome.	127
1.4.9	Das Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms.	130
1.4.10	Die Schrödinger-Gleichung	134
1.4.11	Die Behandlung eines freien Teilchens.	140
1.4.12	Die Behandlung eines Teilchens im eindimensionalen Kasten.	143
1.4.13	Die Behandlung eines Teilchens im dreidimensionalen Kasten.	147
1.4.14	Die Behandlung eines Teilchens im Potentialtopf.	151
1.4.15	Die Behandlung der Durchtunnelung eines Potential wall s.	159
1.4.16	Kernpunkte des Abschnitts 1.4.	163
1.4.17	Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.4.	163
1.4.18	Literatur zu Abschnitt 1.4.	165
1.5	<i>Einführung in die chemische Kinetik</i>	166
1.5.1	Einführung neuer Begriffe.	166
1.5.2	Reaktionen erster Ordnung.	168
1.5.3	Reaktionen zweiter Ordnung.	171
1.5.4	Reaktionen dritter Ordnung.	173
1.5.5	Reaktionen nullter Ordnung.	174
1.5.6	Die Bestimmung der Reaktionsordnung.	175
1.5.7	Unvollständig verlaufende Reaktionen.	179
1.5.8	Folge- und Parallelreaktionen.	180
1.5.9	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	182

1.5.10	Kernpunkte des Abschnitts 1.5.	184
1.5.11	Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.5.	184
1.5.12	Literatur zu Abschnitt 1.5.	187
1.6	<i>Einführung in die Elektrochemie.</i>	187
1.6.1	Grundbegriffe der Elektrochemie.	188
1.6.2	Die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld und die elektrische Leitfähigkeit	197
1.6.3	Die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten und eines Ions.	201
1.6.4	Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit und der molaren Leitfähigkeit	202
1.6.5	Elektrische Beweglichkeiten, molare Leitfähigkeiten der Ionen und Überführungszahlen.	206
1.6.6	Die Hydratation der Ionen.	212
1.6.7	Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der molaren Ionengrenzleitfähigkeit	215
1.6.8	Schwache Elektrolyte.	216
1.6.9	Starke Elektrolyte, die Debye-Hückel-Onsager-Theorie.	218
	Modell der Elektrolytlösung.	219
	Quantitative Behandlung der interionischen Wechselwirkung	220
	Berechnung des Leitfähigkeitskoeffizienten f_A	225
1.6.10	Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen.	227
1.6.11	Kernpunkte des Abschnitts 1.6.	228
1.6.12	Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.6.	229
1.6.13	Literatur zu Abschnitt 1.6.	230
2	<i>Chemische Thermodynamik</i>	231
2.1	<i>Das reale Verhalten der Materie.</i>	232
2.1.1	Die thermische Zustandsgleichung des realen Gases.	232
2.1.2	Das Zweiphasengebiet	240
2.1.3	Der kritische Punkt	243
2.1.4	Das Theorem der übereinstimmenden Zustände	247
2.1.5	Die thermische Zustandsgleichung kondensierter Stoffe.	248
2.1.6	Der Joule-Thomson-Effekt.	248
2.1.7	Kernpunkte des Abschnitts 2.1.	252
2.1.8	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.1.	252
2.2	<i>Mischphasen.</i>	253
2.2.1	Thermodynamische Größen von Mischphasen, partielle molare Größen.	254
2.2.2	Die Gibbs-Duhemsche Gleichung	259
2.2.3	Kalorische Effekte bei der Herstellung realer Mischphasen.	262
2.2.4	Mischungsentropie.	267
2.2.5	Kernpunkte des Abschnitts 2.2.	269
2.2.6	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.2.	270
2.3	<i>Die Grundgleichungen der Thermodynamik.</i>	271

2.3.1	Einführung der Freien Energie und der Freien Enthalpie	272
2.3.2	Die charakteristischen Funktionen	276
2.3.3	Die Gibbsschen Fundamentalgleichungen	281
2.3.4	Das chemische Potential	283
2.3.5	Temperatur- und Druckabhängigkeit des chemischen Potentials.	285
2.3.6	Abhängigkeit des chemischen Potentials in Mischphasen vom Molenbruch	288
2.3.7	Mischungseffekte in idealen Mischphasen	290
2.3.8	Kernpunkte des Abschnitts 2.3.	292
2.3.9	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.3.	293
2.4	<i>Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik</i>	294
2.4.1	Das Theorem von Nernst	294
2.4.2	Ermittlung absoluter Entropien	296
2.4.3	Kernpunkte des Abschnitts 2.4.	298
2.4.4	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.4.	298
2.5	<i>Phasengleichgewichte</i>	299
2.5.1	Allgemeine Betrachtungen	300
2.5.2	Die Gibbssche Phasenregel	301
2.5.3	Phasengleichgewichte in Einkomponentensystemen	303
2.5.4	Phasengleichgewichte in Zweikomponentensystemen zwischen einer Mischphase und einer reinen Phase	309
	Die Dampfdruckerniedrigung (Raoult'sches Gesetz).	309
	Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung	313
	Osmotischer Druck	318
	Beeinflussung des Dampfdrucks kondensierter Stoffe durch Fremdgase.	322
	Löslichkeit von Gasen	324
	Löslichkeit fester Stoffe	327
2.5.5	Aktivität und Aktivitätskoeffizient	329
	Normierung der Aktivitätskoeffizienten	330
	Experimentelle Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten	336
	Gegenseitige Umrechnung der Aktivitätskoeffizienten einer binären Mischung oder Lösung	340
	Berechnung von Aktivitätskoeffizienten nach der Debye-Hückelschen Theorie	341
2.5.6	Phasengleichgewichte in Zweistoffsystemen zwischen Flüssigkeit und Dampf	345
	Dampfdruckdiagramme	346
	Siedediagramme	352
	Gleichgewichtsdiagramme	357
2.5.7	Schmelzdiagramme binärer Systeme	362
	Schmelzdiagramme bei lückenloser Mischkristallbildung	362
	Schmelzdiagramme mit partieller Mischungslücke	364
	Schmelzdiagramm ohne Mischkristallbildung	365
	Schmelzdiagramm mit Dystektikum	366
	Thermische Analyse	367
2.5.8	Ternäre Systeme	368

2.5.9	Kernpunkte des Abschnitts 2.5.	370
2.5.10	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.5.	371
2.6	<i>Das chemische Gleichgewicht.</i>	372
2.6.1	Allgemeine Betrachtungen.	373
2.6.2	Standardreaktion, Restreaktion und Gleichgewichtskonstante.	374
	Homogene Gasgleichgewichte.	380
	Homogene Lösungsgleichgewichte.	382
	Heterogene Gleichgewichte.	383
2.6.3	Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.	386
2.6.4	Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.	389
2.6.5	Experimentelle Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten.	391
2.6.6	Berechnung von Gleichgewichtskonstanten.	395
	Berechnung von K über Freie Standard-Bildungsenthalpien.	396
	Berechnungen von K über eine exakte Integration der van't Hoff sehen Gleichung.	397
	Berechnung von K über die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung.	399
2.6.7	Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes.	403
	Berechnung der Ausbeute.	403
	Berechnung der Druckabhängigkeit des Dissoziationsgrades.	406
	Berechnung der Zersetzungsgleichgewichte von Hydraten.	406
2.6.8	Kernpunkte des Abschnitts 2.6.	408
2.6.9	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.6.	409
2.6.10	Literatur zu den Abschnitten 1.1 und 2.1 bis 2.6.	411
2.7	<i>Grenzflächengleichgewichte.</i>	411
2.7.1	Allgemeine Betrachtungen.	412
2.7.2	Die Oberflächenspannung.	413
	Benetzung.	419
	Dampfdruck kleiner Teilchen.	420
2.7.3	Thermodynamik der Grenzflächen in Mehrstoff Systemen.	421
2.7.4	Zweidimensionale Oberflächenfilme.	425
2.7.5	Adsorption an Festkörperoberflächen.	428
2.7.6	Die Chromatographie.	434
2.7.7	Die elektrischen Doppelschichten.	435
2.7.8	Die Elektrokapillarität.	440
2.7.9	Kolloide.	443
	Einteilung der Kolloide.	443
	Bildung von Kolloiden.	443
	Lyosole und ihre Stabilität.	444
2.7.10	Kernpunkte des Abschnitts 2.7.	446
2.7.11	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.7.	446
2.8	<i>Elektrochemische Thermodynamik.</i>	448
2.8.1	Die Thermodynamik und die reversiblen Zellspannungen.	449
2.8.2	Definition der elektrischen Potentiale und des elektrochemischen Potentials.	453

2.8.3	Das Zustandekommen der elektrischen Potentialdifferenz einer galvanischen Zelle, Elektrodenpotentiale und deren Messung	458
2.8.4	Die verschiedenen Typen von Halbzellen	462
	Metallionenelektroden	462
	Gaselektroden	463
	Elektroden zweiter Art	465
	Redoxelektroden	468
2.8.5	Konventionen über die Darstellung einer galvanischen Zelle und das Vorzeichen elektrischer Potentialdifferenzen	469
2.8.6	Elektrodenpotentiale	472
2.8.7	Das Flüssigkeits- oder Diffusionspotential	475
2.8.8	Verschiedene Typen von galvanischen Zellen	478
	Chemische Zellen	478
	Konzentrationszellen	480
2.8.9	Anwendungen von Potentialmessungen	485
	Ermittlung von Standard-Elektrodenpotentialen	485
	Bestimmung von Freien Standard-Reaktionsenthalpien, Standard-Reaktionsentropien, Standard-Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten	487
	Bestimmung des Löslichkeitsproduktes eines schwerlöslichen Salzes	487
	Elektrometrische pH_a -Bestimmung	488
	Potentiometrische Titration	490
2.8.10	Kernpunkte des Abschnitts 2.8	492
2.8.11	Rechenbeispiele zu Abschnitt 2.8	493
2.8.12	Literatur zu Abschnitt 2.8	494
3	<i>Aufbau der Materie</i>	495
3.1	<i>Quantenmechanische Behandlung einfacher Systeme</i>	496
3.1.1	Behandlung des starren Rotators	496
	Starrer Rotator mit raumfester Achse	498
	Starrer Rotator mit raumfreier Achse	501
3.1.2	Behandlung des harmonischen Oszillators	505
	Klassische Behandlung	505
	Quantenmechanische Behandlung	508
3.1.3	Behandlung des Wasserstoffatoms	514
	Separation der Variablen	515
	Die Kugelflächenfunktion	516
	Die radiale Schrödinger-Gleichung	517
	Die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms	519
	Graphische Darstellung der Eigenfunktionen	528
	Graphische Darstellung des Quadrats der Eigenfunktionen	531
	Radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung	533
3.1.4	Drehimpuls, Bahndrehimpuls, Spin, Gesamtdrehimpuls und Quantenzahlen	535
	Der Drehimpuls	536
	Der Bahndrehimpuls	540
	Der Elektronenspin	545

Der Gesamtdrehimpuls	547
3.1.5 Kernpunkte des Abschnitts 3.1.	549
3.1.6 Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.1.	550
3.1.7 Literatur zu den Abschnitten 1.4 und 3.2.	552
3.2 <i>Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen — Atomaufbau und Periodensystem.</i>	552
3.2.1 Die Spektren der im engeren Sinne wasserstoffähnlichen Teilchen.	554
3.2.2 Die optischen Spektren der Alkalimetalle.	556
3.2.3 Die optischen Spektren der Mehrelektronenatome.	560
3.2.4 Die Röntgenspektren.	562
3.2.5 Das Auger-Spektrum.	567
3.2.6 Die quantenmechanische Behandlung von Mehrelektronenatomen.	570
3.2.7 Pauli-Prinzip, Hundesche Regeln und Aufbauprinzip.	571
3.2.8 Kernpunkte des Abschnitts 3.2.	573
3.2.9 Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.2.	574
3.2.10 Literatur zu Abschnitt 3.2.	574
3.3 <i>Materie im elektrischen und im magnetischen Feld.</i>	575
3.3.1 Das Verhalten der Materie im elektrischen Feld. Dielektrizitätskonstante und elektrische Polarisation.	576
Die verschiedenen Arten der Polarisation.	579
Induziertes Dipolmoment und Polarisierbarkeit	581
Die Orientierungspolarisation	583
Trennung der verschiedenen Polarisationsarten.	586
3.3.2 Das Verhalten der Materie im magnetischen Feld. Definitionen.	588
Diamagnetismus.	591
Paramagnetismus.	592
Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus.	593
Messung und numerische Werte der magnetischen Suszeptibilität	595
3.3.3 Kernpunkte des Abschnitts 3.3.	597
3.3.4 Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.3.	597
3.3.5 Literatur zu Abschnitt 3.3.	598
3.4 <i>Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekülen.</i>	598
3.4.1 Das Lambert-Beersche Gesetz	600
3.4.2 Quantenmechanische Behandlung der Absorption.	601
3.4.3 Das Rotationsspektrum.	611
3.4.4 Das Schwingungsspektrum	613
3.4.5 Das Rotations-Schwingungsspektrum	619
3.4.6 Das Raman-Spektrum.	623
3.4.7 Die Elektronen-Bandenspektren.	628
3.4.8 Emission aus elektronisch angeregten Zuständen.	634
Fluoreszenz.	634
Phosphoreszenz.	635
Laser.	636
3.4.9 Photoelektronen-Spektroskopie.	639

3.4.10	Die magnetische Resonanz	642
	Kernresonanz-Spektroskopie	648
	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie	653
3.4.11	Die Mößbauer-Spektroskopie	655
3.4.12	Kernpunkte des Abschnitts 3.4	658
3.4.13	Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.4	659
3.4.14	Literatur zu Abschnitt 3.4	660
3.5	<i>Die chemische Bindung</i>	661
3.5.1	Die ionische Bindung	662
3.5.2	Die kovalente Bindung	666
	Born-Oppenheimer-Näherung	667
	Linearkombination von Atomorbitalen	668
	Die Variationsmethode	669
	Die Valenzstruktur-Methode	675
	Das Wasserstoff-Molekülion	676
	Zweiatomige homonukleare Moleküle	679
	Zweiatomige heteronukleare Moleküle	683
3.5.3	Die metallische Bindung	683
3.5.4	Die van der Waalssche Bindung	686
3.5.5	Kernpunkte des Abschnitts 3.5	688
3.5.6	Rechenbeispiele zu Abschnitt 3.5	689
3.5.7	Literatur zu Abschnitt 3.5	689
3.6	<i>Molekülsymmetrie und Struktur</i>	690
3.6.1	Die Symmetrie von Molekülen	690
	Symmetrieachsen	691
	Symmetrieebenen	693
	Inversion, Identität und Drehspiegelung	694
3.6.2	Dipolmoment und optische Aktivität	696
	Permanentes Dipolmoment	696
	Chiralität	697
3.6.3	Symmetrie der Molekülorbitale	698
	Charaktertafeln	698
	H ₂ O als Beispiel für ein gewinkeltes dreiatomiges Molekül	699
	Hypothetisches, lineares Wassermolekül	702
	Walsh-Diagramme	703
	Lokalisierte und delokalisierte Molekülorbitale	704
	Hybridisierung	705
3.6.4	Struktur von Festkörpern	706
	Edelgaskristalle	706
	Ionische Festkörper	706
	Kovalente Festkörper	707
	Metallische Festkörper	707
	Festkörper mit Wasserstoffbrückenbindung	708
3.6.5	Struktur von Flüssigkeiten	709
3.6.6	Struktur von flüssigen Kristallen	709

3.6.7	Kernpunkte des Abschnitts 3.6	711
3.6.8	Aufgaben zu Abschnitt 3.6	711
3.6.9	Literatur zu Abschnitt 3.6	711
4	<i>Die statistische Theorie der Materie</i>	713
4.1	<i>Die klassische Statistik und die Quantenstatistiken</i>	714
4.1.1	Die verschiedenen Statistiken	714
4.1.2	Der Impulsraum, der Phasenraum und die Zustandsdichte	715
4.1.3	Allgemeines zur Aufstellung der Verteilungsfunktionen	720
4.1.4	Die Bose-Einstein-Statistik	721
4.1.5	Die Fermi-Dirac-Statistik	727
4.1.6	Die Boltzmann-Statistik	729
4.1.7	Vergleich der Statistiken	733
4.1.8	Kernpunkte des Abschnitts 4.1	734
4.1.9	Rechenbeispiele zu Abschnitt 4.1	735
4.2	<i>Statistische Thermodynamik</i>	736
4.2.1	Die Zustandssumme und die thermodynamischen Funktionen	736
4.2.2	Molekülzustandssumme und Systemzustandssumme	742
4.2.3	Berechnung der Zustandssumme	744
	Zustandssumme der Translation und molare Translationsenergie	745
	Zustandssumme der Rotation eines zweiatomigen Moleküls und molare Rotationsenergie	747
	Zustandssumme der Schwingung eines harmonischen Oszillators und molare Schwingungsenergie	749
	Zustandssumme der Elektronenanregung	752
4.2.4	Berechnung der thermodynamischen Daten eines idealen einatomigen Gases (ohne Elektronenanregung)	753
4.2.5	Thermodynamische Daten des idealen Kristalls	756
	Die Einsteinsche Theorie	756
	Die Debyesche Theorie	759
4.2.6	Das Elektronengas	765
4.2.7	Das Photonengas	775
4.2.8	Berechnung von Gleichgewichtskonstanten von Gasreaktionen	779
4.2.9	Kernpunkte des Abschnitts 4.2	783
4.2.10	Rechenbeispiele zu Abschnitt 4.2	784
4.3	<i>Die kinetische Gastheorie</i>	786
4.3.1	Maxwellsches Geschwindigkeits-Verteilungsgesetz	786
4.3.2	Druck eines Gases auf die Gefäßwandungen	793
4.3.3	Zahl der Stöße auf die Wand	795
#3.4	Der Gleichverteilungssatz der Energie	796
#3.5	Kernpunkte des Abschnitts 4.3	800
.6	Rechenbeispiele zu Abschnitt 4.3	800
*,U.7	Literatur zu Kapitel 4	810

5	<i>Transporterscheinungen</i>	803
5.1	<i>Die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle.</i>	804
5.2	<i>Die Stoßzahlen der Gasmoleküle.</i>	812
5.3	<i>Transporterscheinungen in Gasen.</i>	814
5.3.1	Die allgemeine Transportgleichung für Gase.	814
5.3.2	Die Diffusion in Gasen.	816
5.3.3	Die innere Reibung in Gasen.	821
5.3.4	Die Wärmeleitfähigkeit in Gasen.	823
5.3.5	Vergleich der Koeffizienten der Transportgrößen bei Gasen.	824
5.4	<i>Laminare Strömung in engen Röhren.</i>	826
5.5	<i>Zusammenfassungen zu den Abschnitten 5.1 bis 5.4.</i>	829
5.5.1	Kernpunkte der Abschnitte 5.1 bis 5.4.	829
5.5.2	Rechenbeispiele zu den Abschnitten 5.1 bis 5.4.	830
5.5.3	Literatur zu den Abschnitten 5.1 bis 5.4.	830
5.6	<i>Die elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern.</i>	831
5.6.1	Das Ohmsche Gesetz.	831
5.6.2	Die elektrische und thermische Leitfähigkeit in Metallen.	832
5.6.3	Die elektrische Leitfähigkeit von elektronischen Halbleitern.	838
5.6.4	Die elektrische Leitfähigkeit von festen Ionenleitern.	841
5.6.5	Kernpunkte des Abschnitts 5.6.	843
5.6.6	Rechenbeispiele zu Abschnitt 5.6.	843
5.6.7	Literatur zu Abschnitt 5.6.	844
5.7	<i>Die elektrokinetischen Erscheinungen.</i>	844
5.7.1	Die Elektroosmose.	844
5.7.2	Das Strömungspotential.	848
5.7.3	Die Elektrophorese.	849
5.7.4	Kernpunkte des Abschnitts 5.7.	849
5.7.5	Literatur zu Abschnitt 5.7.	849
6	<i>Kinetik</i>	851
6.1	<i>Die experimentellen Methoden und die Auswertung kinetischer Messungen.</i>	852
6.1.1	Übersicht	853
6.1.2	Analysentechnik.	854
6.1.3	Langsame Reaktionen.	857
6.1.4	Schnelle Reaktionen.	860
6.1.5	Molekularstrahltechnik.	862
6.1.6	Kernpunkte des Abschnitts 6.1.	863
6.1.7	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.1.	863

6.2	<i>Formale Kinetik komplizierterer Reaktionen.</i>	865
6.2.1	Mikroskopische Reversibilität	866
6.2.2	Chemische Relaxation	867
6.2.3	Folgereaktionen	868
6.2.4	Die Quasistationarität	871
6.2.5	Kernpunkte des Abschnitts 6.2.	873
6.3	<i>Reaktionsmechanismen.</i>	873
6.3.1	Der Lindemann-Mechanismus	874
6.3.2	Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht	876
6.3.3	Kettenreaktionen ohne Verzweigung	878
	Halogen/Wasserstoff-Reaktionen	878
	Pyrolytische Reaktionen	885
	Erzeugung und Nachweis von Radikalen	885
6.3.4	Kettenreaktionen mit Verzweigung	886
6.3.5	Explosionen	887
6.3.6	Kernpunkte des Abschnitts 6.3.	890
6.3.7	Rechenbeispiele zu den Abschnitten 6.2 und 6.3.	890
6.4	<i>Die Theorie der Kinetik.</i>	892
6.4.1	Die einfache Stoßtheorie	893
6.4.2	Die verfeinerte Stoßtheorie	896
	Die Streuquerschnitte	897
	Der Reaktionsquerschnitt	902
	Die Geschwindigkeitskonstante	905
6.4.3	Die Theorie des aktivierten Komplexes	907
6.4.4	Kernpunkte des Abschnitts 6.4.	915
6.4.5	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.4.	915
6.5	<i>Die Kinetik von Reaktionen in Lösung.</i>	916
6.5.1	Bimolekulare Reaktionen in Lösung	917
	Diffusionskontrollierte Geschwindigkeit	918
	Reaktionskontrollierte Geschwindigkeit	921
6.5.2	Anwendung der Theorie des aktivierten Komplexes auf Reaktionen in Lösung	922
	Einfluß des Lösungsmittels	922
	Einfluß von Fremdelektrolyten	923
6.5.3	Kernpunkte des Abschnitts 6.5.	925
6.5.4	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.5.	926
	<i>Die Kinetik heterogener Reaktionen.</i>	926
	Kinetik der Phasenbildung	927
6.6	Auflösungsvorgänge	929
6.7	Verzunderungs- und Anlaufvorgänge	931
6.8	Kernpunkte des Abschnitts 6.6.	932
6.9	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.6.	932

XX *Inhaltsverzeichnis*

6.7	<i>Die Katalyse</i>	933
6.7.1	Allgemeines zu katalytischen Reaktionen	933
6.7.2	Homogene Katalyse	936
	Redoxreaktionen in der Gasphase und in Lösung	936
	Säure-Base-Katalyse	937
	Autokatalyse	942
	Enzymatische Katalyse	944
6.7.3	Heterogene Katalyse	946
	Allgemeine Mechanismen der heterogenen Katalyse	948
	Kinetik heterogener katalytischer Reaktionen	949
	Der Zustand des Adsorbats	952
	Spezielle Reaktionsmechanismen	954
	Ammoniak-Synthese	954
	Fischer-Tropsch-Synthese	955
	Kohlenmonoxid-Oxidation	955
	Oszillierende Kohlenmonoxid-Oxidation	956
	Veränderungen in der Katalysatoroberfläche	958
6.7.4	Kernpunkte des Abschnitts 6.7	958
6.7.5	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.7	959
6.7.6	Literatur zu den Abschnitten 6.1 bis 6.7	960
6.8	<i>Die Kinetik von Elektrodenprozessen</i>	960
6.8.1	Allgemeines zur Kinetik von Elektrodenreaktionen	961
6.8.2	Die Durchtrittsüberspannung	963
6.8.3	Die Diffusionsüberspannung	970
6.8.4	Weitere Arten der Überspannung	974
6.8.5	Die Zersetzungsspannung	975
6.8.6	Kernpunkte des Abschnitts 6.8	975
6.8.7	Rechenbeispiele zu Abschnitt 6.8	976
6.8.8	Literatur zu Abschnitt 6.8	976
7	<i>Die Entwicklung der Physikalischen Chemie</i>	977
	Literatur	983
	<i>Mathematischer Anhang</i>	985
	A Stirlingsche Formel	985
	B Determinanten	985
	C Vektoren	986
	D Operatoren, Darstellung des Laplace-Operators in Polarkoordinaten	988
	E Unbestimmte Ausdrücke, Regel von de l'Hospital	992
	F Reihenentwicklung	992
	G Bestimmung von Maxima und Minima	994
	H Partialbruchzerlegung	997
	I Lösung des Integrals $\int \sin^2 x dx$	998
	J Lösung des Integrals $\int \sin^3 x dx$	998

K	Lösung der Integrale $\int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx$	999
L	Lösung des Integrals $\int_0^{\infty} x^2 e^{-x/kT} dx$	1001
M	Lösung des Integrals $\int_0^{\infty} x^3 (e^x - 1)^{-1} dx$	1002
N	Lösungen der Differentialgleichung $\frac{d^2 y}{dx^2} + k^2 y(x) = 0$	1003
O	Lösung der Differentialgleichung $\frac{d^2 p}{dx^2} - k^2 p(x) = 0$	1005
P	Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung	1005
Q	Lösung der assoziierten Legendreschen Differentialgleichung	1006
R	Lösung der Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator	1014
S	Lösung der radialen Wellenfunktion des Wasserstoff atoms	1020
T	Orthogonalitätsbeziehung der Wellenfunktionen	1026
U	Weiterführende Literatur zum Mathematischen Anhang	1027
	<i>Lösungen zu den Rechenbeispielen</i>	1029
	<i>Sachregister</i>	1053