

Gordon M. Barrow und Gerhard W. Herzog

**Physikalische Prinzipien und ihre Anwendung in der Chemie**

## Aus dem Programm

### Chemie

#### Grundlegende Lehrbücher

Physikalische Chemie, von G. M. Barrow

Anorganische Chemie, von U. Hofmann und W. Rüdorff

Biochemie, von L. Stryer

#### Einführende Werke

Einführung in die Allgemeine Chemie, von P. Paetzold

Kurze Einführung in die Physikalische Chemie, von H. Rau

Der feste Zustand, von W. J. Moore

#### **Physikalische Prinzipien und ihre Anwendung in der Chemie, von G. M. Barrow und G. W. Herzog**

#### Ergänzende und weiterführende Literatur

Grundlagen der makromolekularen Chemie, von B. Philipp und G. Reinisch

Elementare Einführung in die Quantenchemie und Quantenbiochemie, von I. B. Golowanow et al.

Grundlagen der Histochemie, von H. Lippa

Die Wasserstoffbrückenbindung, von G. Geiseler und H. Seidel

Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, von H. Krischner

**Vieweg**

Gordon M. Barrow  
Gerhard W. Herzog

# Physikalische Prinzipien und ihre Anwendung in der Chemie

Eine elementare Darstellung  
physikalisch-chemischer Grundlagen

Mit 158 Abbildungen



Friedr. Vieweg & Sohn    Braunschweig/Wiesbaden

Von Gerhard W. Herzog übersetzte und bearbeitete Ausgabe der amerikanischen Originalausgabe  
Gordon M. Barrow  
Physical Chemistry for the Life Sciences  
Copyright © 1974 by McGraw-Hill, Inc., New York

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

**Barrow, Gordon M.:**

Physikalische Prinzipien und ihre Anwendung in der Chemie: e. elementare Darst. physikal.-chem. Grundlagen / Gordon M. Barrow; Gerhard W. Herzog. [Von Gerhard W. Herzog übers. u. bearb. Ausg. d. amerikan. Orig.-Ausg.] – Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg, 1979.

(Uni-Text[e])

Einheitssacht.: Physical chemistry for the life sciences <dt.>

ISBN-13: 978-3-528-03579-2 e-ISBN-13: 978-3-322-86084-2

DOI: 10.1007/978-3-322-86084-2

NE: Herzog, Gerhard W.

1979

Alle Rechte der deutschen Ausgabe vorbehalten

© Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig 1979

Die Vervielfältigung und Übertragung einzelner Textabschnitte, Zeichnungen oder Bilder, auch für Zwecke der Unterrichtsgestaltung, gestattet das Urheberrecht nur, wenn sie mit dem Verlag vorher vereinbart wurden. Im Einzelfall muß über die Zahlung einer Gebühr für die Nutzung fremden geistigen Eigentums entschieden werden. Das gilt für die Vervielfältigung durch alle Verfahren einschließlich Speicherung und jede Übertragung auf Papier, Transparente, Filme, Bänder, Platten und andere Medien.

Umschlaggestaltung: Peter Kohlhase, Lübeck

---

## Vorwort

Der Beweggrund zur Herausgabe dieses Lehrbuches über die physikalischen Prinzipien und ihre Anwendung in der Chemie liegt hauptsächlich in einer Erfordernis des heutigen Chemiestudiums. Dieses besteht im zweiten Studienabschnitt vielfach aus einer allgemeinen theoretischen und andererseits chemisch-angewandten Studienausrichtung, wobei letztere oft nur auf einer minimalen physikalisch-chemischen Grundausbildung im ersten Studienabschnitt basiert. Nolens volens wird dabei auf eine quantenmechanische und statistische Beschreibung der Materie verzichtet. Nach wie vor verkörpert aber die moderne Physikalische Chemie molekulare Interpretation und ihre Anwendung auf makroskopisch beobachtbare chemische Vorgänge, so daß auf diese auch innerhalb einer angewandten Studienrichtung nicht verzichtet werden kann. Sie steht deshalb auch hier im Mittelpunkt, jedoch in einer sehr elementaren und leicht zugänglichen Präsentation und etwas mehr auf die chemische Anwendung gerichtet. Beide Prämissen führen naturgemäß zu einer wesentlich strengeren Auswahl und Illustration des Stoffes, und damit steht dieses Buch im Gegensatz zu den umfangreicheren physikalisch-chemischen Standardlehrbüchern. In diesem Sinne werden die wichtigsten physikalischen Prinzipien in einfacher und konsequenter Weise vorgestellt, dazu ist aber eine gewisse Grundausbildung in chemischen, physikalischen und mathematischen Fächern vorausgesetzt. Ist diese Voraussetzung erfüllt, so werden auch Studenten der nicht chemischen Fächer, wie Medizin, Biologie usw. beim Studium keine Schwierigkeiten haben. Darauf möchte ich hinweisen, weil die Anwendung physikalischer Untersuchungsmethoden nicht auf die Chemie beschränkt ist.

Ein paar Worte zum Aufbau des Buches. Es ist dem Schwierigkeitsgrad nach aufbauend geschrieben, also kein physikalisches Nachschlagewerk, in dem man unter einem Stichwort Grundkenntnisse nachlesen kann. Es appelliert vielmehr an das physikalische Gefühl und Verständnis, das jeder Student einer naturwissenschaftlichen Disziplin heute mitbringen muß. Am stärksten äußert sich dies wahrscheinlich in den mathematischen Formulierungen, ohne die jedoch Physik und Chemie undenkbar sind. Ganz im Gegenteil, sie vereinfachen ihre Darstellung. Um die Scheu davon abzuweichen, war ich bemüht, es nicht bei solchen Formulierungen bewenden zu lassen, sondern kleidete diese so gut es ging in Worte. Um den stofflichen Rahmen nicht zu sprengen, wurde auch öfters auf exakte Ableitungen verzichtet (dazu sei z. B. auf die Physikalische Chemie von G. M. Barrow hingewiesen) und diese durch Plausibilitätserklärungen ersetzt.

Den roten Leitfaden durch dieses Buch verkörpert der Begriff Energie, heute zu einem viel gebrauchten und oft mißverstandenen Schlagwort geworden. Energie ist ein sehr strenges Kriterium und zusammen mit der Entropie eine in der Chemie unumgängliche Größe. Energie steht aber auch in direktem Zusammenhang mit dem Aufbau bzw. der Struktur der Materie, einem Thema, mit dem das Buch beginnt (Beschreibung von Gasen, Festkörpern, Flüssigkeiten und Lösungen). Nach diesem Thema wird das statistische und thermodynamische Konzept erläutert und auf chemische Reaktionen angewendet. In den

letzten Kapiteln kommen elektrochemische Aspekte, Phasengrenzflächen sowie die chemische Kinetik zur Sprache. Einzelne Passagen wurden dazu aus den Lehrbüchern Physikalische Chemie und Physical Chemistry of Life Sciences von G. M. Barrow übernommen. Mit Ausnahme der Druckeinheit Pa und bar wird generell das SI-Einheitensystem verwendet.

Graz, im Februar 1978

*G. W. Herzog*

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	V
<b>Verzeichnis der Symbole</b> .....	X

## Kapitel 1 Gasmoleküle und ihre Bewegungen

1.1 Das ideale Gasgesetz $pV = nRT$ .....	2
1.2 Der Partialdruck .....	4
1.3 Molekulare Herleitung des idealen Gasgesetzes .....	5
1.4 Mittlere kinetische Energie und Gleichverteilungssatz .....	8
1.5 Reale Gase und Molekülgröße .....	10
1.6 Die quantenmechanische Beschreibung von atomaren Teilchen .....	14
1.7 Translationsenergie .....	20
1.8 Rotationsenergie .....	21
1.9 Schwingungsenergie .....	25
1.10 Elektronische Energie .....	30
1.11 Rotationspektren von Gasmolekülen .....	41

## Kapitel 2 Kristalle und ihr atomarer Aufbau

2.1 Kristallgestalt und Symmetrie .....	48
2.2 Kristallgitter und Elementarzelle .....	51
2.3 Die Röntgenbeugung .....	54
2.4 Reflexintensitäten und Strukturfaktoren .....	65
2.5 Fouriersynthese der Elektronendichte .....	69
2.6 Ionenkristalle .....	74
2.7 Metalle .....	81
2.8 Valenzkristalle .....	87
2.9 Molekülkristalle .....	90

**Kapitel 3 Flüssigkeiten**

3.1	Flüssigkeitsstruktur und Beugung . . . . .	95
3.2	Van der Waalssche Wechselwirkungen . . . . .	104
3.3	Schwingungsspektren von Flüssigkeitsmolekülen . . . . .	113
3.4	nmr-Spektroskopie . . . . .	117

**Kapitel 4 Lösungen**

4.1	Elektrolytlösungen und ihre Leitfähigkeit . . . . .	130
4.2	Die Hydratation der Ionen . . . . .	139
4.3	Die Ionenwolke und der Aktivitätskoeffizient . . . . .	142
4.4	Dissoziationsgleichgewichte . . . . .	148
4.5	Photometrie und Elektronenspektren . . . . .	153
4.6	Makromolekulare Lösungen . . . . .	163

**Kapitel 5 Statistische Beschreibung der Materie**

5.1	Die MB-Verteilung . . . . .	172
5.2	Die innere Energie eines idealen Gases . . . . .	177
5.3	Die MB'sche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	184
5.4	Die MB-Statistik als Grenzfall zweier Quantenstatistiken . . . . .	188
5.5	Die Entropie . . . . .	193

**Kapitel 6 Die Thermodynamik**

6.1	Zustandsfunktionen und Energieerhaltungssatz . . . . .	200
6.2	Wärme und Volumenarbeit . . . . .	204
6.3	Die Enthalpie und die spezifische Wärme bei konstantem Druck . . . . .	207
6.4	Entropie und 2. Hauptsatz . . . . .	211
6.5	Die freie Enthalpie . . . . .	221

**Kapitel 7 Phasengleichgewichte**

7.1	Das Zustandsdiagramm einkomponentiger Systeme . . . . .	226
7.2	Zustandsdiagramme zweikomponentiger Systeme . . . . .	232
7.3	Das chemische Potential von Komponenten in Mischphasen . . . . .	238
7.4	Ideale und nichtideale Mischungen . . . . .	240
7.5	Kolligative Eigenschaften von Lösungen . . . . .	244



**Kapitel 8 Die thermodynamische Behandlung chemischer Reaktionen**

8.1	Die Reaktionswärme . . . . .	256
8.2	Die Standardbildungsenthalpie . . . . .	259
8.3	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie . . . . .	261
8.4	Die freie Reaktionsenthalpie . . . . .	263
8.5	Die Gleichgewichtskonstante . . . . .	265
8.6	Statistische Interpretation der Gleichgewichtskonstanten . . . . .	269

**Kapitel 9 Das elektrochemische Gleichgewicht**

9.1	Die elektrochemische Zelle . . . . .	275
9.2	Die EMK und das Elektrodenpotential . . . . .	279
9.3	Konzentrationszellen mit und ohne Überführung . . . . .	286
9.4	Spezielle Elektroden und ihre Anwendung . . . . .	289
9.5	Membrangleichgewichte und elektrochemisches Potential . . . . .	295
9.6	Das Donngleichgewicht . . . . .	300

**Kapitel 10 Phasengrenzfläche**

10.1	Die elektrische Doppelschicht . . . . .	305
10.2	Elektrodenkinetik . . . . .	312
10.3	Festkörperkontakte . . . . .	321
10.4	Adsorption von Gasmolekülen an Festkörperoberflächen . . . . .	326
10.5	Adsorptionsgleichgewicht und Langmuirisotheorie . . . . .	328

**Kapitel 11 Chemische Kinetik**

11.1	Die phänomenologischen Begriffe der chemischen Kinetik . . . . .	333
11.2	Diffusionsvorgänge . . . . .	339
11.3	Die Geschwindigkeitskonstante . . . . .	347
11.4	Theorie des Übergangszustandes . . . . .	350

<b>Tabellenanhang</b> . . . . .	357
---------------------------------	-----

<b>Sachwortverzeichnis</b> . . . . .	369
--------------------------------------	-----

## Verzeichnis der Symbole

a	Aktivität, Gitterkonstante	I	Intensität, Kerndrehimpuls
AO	Atomorbital	I	Kerndrehimpulsquantenzahl, Ionenstärke
B	Beweglichkeit	j	Gesamtdrehimpulsquantenzahl, Einheitsvektor
<b>B</b>	magnetische Induktion	<b>j</b>	Stromdichte, Gesamtdrehimpuls
c	molare Konzentration, Lichtgeschwindigkeit	k	Boltzmannkonstante, Kraftkonstante, Einheitsvektor
C	Molwärme	<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
C	elektrische Kapazität	K	Gleichgewichtskonstante
d	Dichte, Gitterebenenabstand	$K_L$	Löslichkeitsprodukt
e	Elementarladung	l	Drehimpulsquantenzahl, Nebenquantenzahl
E	Gesamtenergie, Elektrodenpotential	l	Drehimpuls
$\Delta E$	Energieänderung, Reaktionsenergie, EMK	m	Teilchenmasse, magnetische Quantenzahl, molale Konzentration
<b>E</b>	elektrische Feldstärke	M	Systemmasse
f	Fugazität, Atomstreu­faktor, Verteilungsfunktion	<i>M</i>	Molmasse
F	freie Energie	MO	Molekülorbital
$\Delta F$	freie Reaktionsenergie	n	Molzahl, Hauptquantenzahl
<i>F</i>	Faradaykonstante	N	Teilchenzahl
<b>F</b>	Kraft	$N_A$	Avogadro­sche oder Loschmidt­sche Zahl
<b>F</b>	Strukturfaktor	p	Druck
g	Entartungsfaktor, Zustandsdichte, Erdbeschleunigung	<b>p</b>	Bahnimpuls
G	freie Enthalpie	q	Wärme, elektrische Ladung
$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie	Q	Molekülzustandssumme
h	Plancksche Konstante oder Wirkungsquantum	Q'	reduzierte Molekülzustandssumme
H	Enthalpie, Hamiltonoperator	r	Betrag Radiusvektor
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie	r	Radiusvektor
<b>H</b>	magnetische Feldstärke	R	elektrischer Widerstand
i	elektrischer Strom, Einheitsvektor		

$R$	Gaskonstante	$\alpha$	Dissoziationsgrad, Polarisierbarkeit
$s$	Spinquantenzahl, Sedimentationskoeffizient	$\gamma$	Aktivitätskoeffizient, gyromagne- tisches Verhältnis
$s$	Eigendrehimpuls oder Spin	$\Delta$	Differenzsymbol, Laplace- operator
$S$	Entropie	$\partial$	partiell Differential
$\Delta S$	Reaktionsentropie	$\delta$	Variationssymbol, nicht exaktes Differentialsymbol
$T$	absolute Temperatur, kinetische Energie	$\epsilon$	Molekülenergie, Energieeigenwert, Dielektrizitätskonstante
$t$	Zeit, Überführungszahl	$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$u$	Molekülgeschwindigkeit	$\eta$	elektrochemisches Potential, Viskosität
$U$	innere Energie, elektrische Spannung	$\lambda$	Wellenlänge, Äquivalentleit- fähigkeit
$\Delta U$	Reaktionsenergie	$\mu$	Permeabilität, chemisches Potential, reduzierte Masse
$v$	Bahngeschwindigkeit	$\mu_0$	absolute Permeabilität des Vakuums
$v$	Schwingungsquantenzahl	$\mu$	Dipolmomentvektor
$V$	Volumen, potentielle Energie	$\mu_B$	Bohrsches Magneton
$V$	Molvolumen	$\mu_K$	Kernmagneton
$w$	Volumenarbeit	$\nu$	Frequenz
$W$	Wahrscheinlichkeit	$\nu_0$	Oszillatoreigenfrequenz
$x$	Molenbruch	$\pi$	osmotischer Druck
$Z$	Kernladungszahl	$\Pi$	Produktoperator
		$\varphi \phi \Phi \psi \Psi$	Wellenfunktion
		$\varphi$	elektrisches Potential
		$R \Theta \Phi$	H-Atomfunktionen
		$\sigma$	spezifische Leitfähigkeit
		$\Sigma$	Summensymbol
		$\rho$	spezifischer Widerstand, Elektronendichte
		$\theta$	Beugungswinkel
		$\omega$	Winkelgeschwindigkeit, Kreisfrequenz
		$r \theta \varphi$	Kugelkoordinaten

## Zur Symbolik

Nichtmolare Größen sind steil, molare Größen sind kursiv gedruckt. Vektoren sind fett gedruckt, mittlere Größen (Mittelwerte) sind mit einem Querbalken versehen. Extensive Größen haben generell Großbuchstaben und intensive Größen Kleinbuchstaben als Symbole.

## Einheitensystem

Es wird generell das SI-Einheitensystem verwendet (siehe Tabellenanhang), ausgenommen die Druckeinheit Pa bzw. bar. Es wird weiterverwendet die SI-fremde Druckeinheit atm bzw. Torr.