

Spis treści

Układ jednostek i stosowane konwencje zapisu	xvii
--	------

0 Wstęp: ukierunkowanie i podstawy 1

Struktura nauki	1
Materia	2
Energia	3
0.1 Rodzaje energii	3
0.2 Jednostki energii	4
0.3 Ekwipartycja	4
0.4 Kwantowanie energii	5
0.5 Obsadzenie stanów	7
Literatura uzupełniająca	10

Część 1 Równowaga 11

1 Właściwości gazów 13

Gaz doskonały	13
1.1 Stany gazów	13
1.2 Prawa gazowe	18
1.3 Kinetyczny model gazów	24
Gazy rzeczywiste	31
1.4 Oddziaływania międzycząsteczkowe	32
1.5 Równanie van der Waalsa	34
1.6 Zasada stanów odpowiadających sobie	38
Lista pojęć kluczowych	40
Literatura uzupełniająca	40

2 Pierwsza zasada termodynamiki:

pojęcia podstawowe	43
Pojęcia podstawowe	43
2.1 Praca, ciepło i energia	44
2.2 Pierwsza zasada termodynamiki	46
Praca i ciepło	49
2.3 Praca objętościowa	49
2.4. Przemiany cieplne	54
2.5 Entalpia	56
2.6 Przemiany adiabatyczne	62

Termochemia 65

2.7 Zmiany entalpii standardowej	65
2.8 Standardowe entalpie tworzenia	70
2.9 Zależność entalpii reakcji od temperatury	72
Lista pojęć kluczowych	74
Literatura uzupełniająca	75

3 Pierwsza zasada termodynamiki:

formalizm i pogłębienie	77
Funkcje stanu i różniczki zupełne	77
3.1 Funkcje stanu	78
3.2 Zależność entalpii od temperatury	82
3.3 Związek pomiędzy C_V i C_p	87
Lista pojęć kluczowych	88
Literatura uzupełniająca	89

4 Druga zasada termodynamiki:

pojęcia podstawowe	91
Kierunek przemian samorzutnych	92
4.1 Rozproszenie energii	92
4.2 Entropia	93
4.3 Zmiana entropii towarzysząca wybranym procesom	100
4.4 Trzecia zasada termodynamiki	105
4.5 Osiąganie bardzo niskich temperatur	107
Spojrzenie od strony układu	108
4.6 Energia i entalpia swobodna	108
4.7 Standardowa molowa entalpia swobodna	114
Lista pojęć kluczowych	115
Literatura uzupełniająca	115

5 Druga zasada termodynamiki:

formalizm i pogłębienie	117
Połączenie pierwszej i drugiej zasady	117
5.1 Właściwości energii wewnętrznej	118
5.2 Właściwości entalpii swobodnej	120
5.3 Potencjał chemiczny substancji czystych	124
Gazy rzeczywiste: lotność	125
5.4 Definicja lotności	125
5.5 Stan standardowy gazów rzeczywistych	125
5.6 Związek pomiędzy lotnością i ciśnieniem	126
Lista pojęć kluczowych	129
Literatura uzupełniająca	129

6 Przemiany fizyczne substancji czystych 131

Diagramy fazowe	131
6.1 Trwałość faz	132
6.2 Linie równowag faz	132
6.3 Trzy typowe diagramy fazowe	133

Trwałość faz a przemiany fazowe	136
6.4 Termodynamiczne kryterium równowagi	136
6.5 Wpływ warunków na trwałość faz	137
6.6 Położenie linii równowag faz	140
6.7 Klasyfikacja przemian fazowych według Ehrenfesta	143
Powierzchnia cieczy	145
6.8 Napięcie powierzchniowe	145
6.10 Zakrzywienie powierzchni	146
6.10 Zjawiska kapilarne	149
Lista pojęć kluczowych	150
Literatura uzupełniająca	151
7 Mieszaniny proste	153
Termodynamiczny opis mieszanin	153
7.1 Częstkowe wielkości molowe	154
7.2 Termodynamika mieszania	159
7.3 Potencjał chemiczny składnika cieczy	162
Właściwości roztworów	167
7.4 Mieszaniny ciekłe	167
7.5 Właściwości koligatywne	168
Aktywność	174
7.6 Aktywność rozpuszczalnika	174
7.7 Aktywność substancji rozpuszczonej	175
Lista pojęć kluczowych	179
Literatura uzupełniająca	179
8 Diagramy fazowe	181
Fazy, składniki i stopnie swobody	181
8.1 Definicje	182
8.2 Reguła faz	183
Układy dwuskładnikowe	185
8.3 Diagramy prężności par	186
8.4 Diagramy fazowe temperatura–skład	189
8.5 Diagramy fazowe ciecz–ciecz	192
8.6 Diagramy fazowe ciecz–ciało stałe	192
8.7 Materiały ultraczyste i domieszkowanie kontrolowane	198
Lista pojęć kluczowych	199
Literatura uzupełniająca	199
9 Równowaga chemiczna	201
Samorzutne reakcje chemiczne	201
9.1 Minimum entalpii swobodnej	201
Wpływ warunków zewnętrznych na stan równowagi	209
9.2 Wpływ ciśnienia na stan równowagi	209
9.3 Wpływ temperatury na stan równowagi	211
Przykładowe zastosowania	215
9.4 Otrzymywanie metali z ich tlenków	215
9.5 Kwasy i zasady	216
9.6 Aktywność biologiczna: termodynamika ATP	224
Lista pojęć kluczowych	226
Literatura uzupełniająca	227
10 Elektrochemia układów równowagowych	229
Właściwości termodynamiczne jonów w roztworach	230
10.1 Termodynamiczne funkcje tworzenia	230
10.2 Aktywność jonów	234
Ogniwa elektrochemiczne	240
10.3 Reakcje półokwowe i półogniwa	241
10.4 Rodzaje ogniw	243
10.5 Potencjały standardowe	249
Zastosowanie potencjałów standardowych	253
10.6 Szereg elektrochemiczny	253
10.7 Stała rozpuszczalności	254
10.8 Pomiar pH i pK	255
10.9 Wyznaczanie wielkości termodynamicznych z pomiarów napięcia ogniwa	256
Lista pojęć kluczowych	259
Literatura uzupełniająca	260
Mikroprojekty 1	261
Część 2 Struktura	267
11 Teoria kwantów: wstęp i postulaty	269
Początki mechaniki kwantowej	269
11.1 Niepowodzenia fizyki klasycznej	270
11.2 Dualizm falowo-korpuskularny	274
Dynamika układów mikroskopowych	278
11.3 Równanie Schrödingera	278
11.4 Interpretacja Borna funkcji falowej	279
Postulaty mechaniki kwantowej	284
11.5 Informacja zawarta w funkcji falowej	284
11.6 Zasada nieoznaczoności	291
Lista pojęć kluczowych	293
Literatura uzupełniająca	294
12 Teoria kwantów: techniki i zastosowania	295
Ruch translacyjny	295
12.1 Częstka w pudle	296
12.2 Ruch w dwóch wymiarach	301
12.3 Tunelowanie	304

Ruch oscylacyjny	306
12.4 Poziomy energetyczne	307
12.5 Funkcja falowa	308
Ruch rotacyjny	312
12.6 Rotacja w dwóch wymiarach	312
12.7 Rotacja w trzech wymiarach	316
12.8 Spin	320
Lista pojęć kluczowych	322
Literatura uzupełniająca	322
13 Struktura atomowa i widma atomowe	323
Struktura i widma atomów wodoropodobnych	324
13.1 Struktura atomów wodoropodobnych	325
13.2 Orbitale atomowe i ich energie	330
13.3 Przejścia spektralne i reguły wyboru	340
Struktura atomów wieloelektronowych	342
13.4 Przybliżenie orbitalne	342
13.5 Orbitale pola samouzgodnionego	350
Widma złożonych atomów	351
13.6 Defekty kwantowe i granice jonizacji	352
13.7 Stany singletowe i trypletowe	352
13.8 Sprzężenie spinowo-orbitalne	354
13.9 Symbole termów i reguły wyboru	357
13.10 Wpływ pól magnetycznych	362
Lista pojęć kluczowych	363
Literatura uzupełniająca	364
14 Struktura cząsteczek	367
Przybliżenie Borna–Oppenheimera	367
Teoria wiązań walencyjnych	368
14.1 Cząsteczka wodoru	368
14.2 Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe	370
14.3 Cząsteczki wieloatomowe	371
Teoria orbitali molekularnych	376
14.4 Zjonizowana cząsteczka wodoru	376
14.5 Struktura cząsteczek dwuatomowych	380
14.6 Więcej na temat notacji	386
14.7 Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe	388
Orbitale molekularne układów wieloatomowych	394
14.8 Diagramy Walsha	394
14.9 Przybliżenie Hückla	396
14.10 Teoria pasmowa ciała stałego	402
Lista pojęć kluczowych	407
Literatura uzupełniająca	408
15 Symetria cząsteczek	409
Elementy symetrii obiektów	409
15.1 Operacje symetrii i elementy symetrii	410
15.2 Klasyfikacja cząsteczek ze względu na ich symetrię	412
15.3 Niektóre bezpośrednie konsekwencje symetrii	417
Tabele charakterów	418
15.4 Tabele charakterów i oznaczenia symetrii	418
15.5 Znikanie całek a nakładanie się orbitali	425
15.6 Znikanie całek a reguły wyboru	429
Lista pojęć kluczowych	432
Literatura uzupełniająca	432
16 Spektroskopia 1: widma rotacyjne i oscylacyjne	433
Ogólne cechy spektroskopii	434
16.1 Techniki eksperymentalne	435
16.2 Intensywność linii widmowych	438
16.3 Szerokość linii widmowej	443
Widma czysto rotacyjne	444
16.4 Momenty bezwładności	445
16.5 Poziomy energii rotacyjnej	447
16.6 Przejścia rotacyjne	451
16.7 Rotacyjne widma ramanowskie	454
16.8 Statystyka jądrowa i stany rotacyjne	456
Oscylacje cząsteczek dwuatomowych	458
16.9 Oscylacje cząsteczek	458
16.10 Reguły wyboru	460
16.11 Anharmoniczność	462
16.12 Widma oscylacyjno-rotacyjne	464
16.13 Ramanowskie widma oscylacyjne cząsteczek dwuatomowych	466
Oscylacje cząsteczek wieloatomowych	467
16.14 Drgania normalne	467
16.15 Widma oscylacyjne cząsteczek wieloatomowych	470
16.16 Ramanowskie widma oscylacyjne cząsteczek wieloatomowych	472
Lista pojęć kluczowych	476
Literatura uzupełniająca	477
17 Spektroskopia 2: przejścia elektronowe	479
Charakterystyka przejść elektronowych	480
17.1 Struktura oscylacyjna	480
17.2 Rodzaje przejść	483

Losy stanów wzbudzonych elektronowo	486	20 Termodynamika statystyczna: formalizm i zastosowania	573
17.3 Fluorescencja i fosforescencja	486	Podstawowe równania termodynamiki statystycznej	573
17.4 Dysocjacja i predysocjacja	490	20.1 Funkcje termodynamiczne	573
Lasery	490	20.2 Częsteczkowa funkcja rozdziału	576
17.5 Ogólne zasady akcji laserowej	491	Zastosowania termodynamiki statystycznej	584
17.6 Lasery stosowane w praktyce	495	20.3 Średnie energie	584
17.7 Zastosowanie laserów w chemii	499	20.4 Pojemności cieplne	585
Spektroskopia fotoelektronów	503	20.5 Równania stanu	587
17.8 Technika	504	20.6 Entropie resztkowe	589
17.9 Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem nadfioletowym	505	20.7 Stałe równowagi	590
17.10 Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim	506	Lista pojęć kluczowych	595
Lista pojęć kluczowych	507	Literatura uzupełniająca	596
Literatura uzupełniająca	508	21 Techniki dyfrakcyjne	597
18 Spektroskopia 3: rezonans magnetyczny	509	Struktura kryształu	598
Jądrowy rezonans magnetyczny	509	21.1 Sieci i komórki elementarne	598
18.1 Jądrowe momenty magnetyczne	510	21.2 Identyfikacja płaszczyzn sieciowych	601
18.2 Energie jąder w polach magnetycznych	510	Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego	603
18.3 Przesunięcie chemiczne	512	21.3 Prawo Bragga	604
18.4 Struktura subtelna	519	21.4 Metoda proszkowa	606
Techniki impulsowe w NMR	528	21.5 Dyfrakcja rentgenowska na monokryształach	611
18.5 Wektor namagnesowania	529	Informacje uzyskiwane metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej	615
18.6 Szerokość linii a szybkość procesów	532	21.6 Upakowanie jednakowych sztywnych kul: kryształy metali	616
18.7 Jądrowy efekt Overhausera	537	21.7 Kryształy jonowe	618
18.8 Dwuwymiarowy NMR	538	21.8 Konfiguracja absolutna	620
18.9 NMR w ciele stałym	538	Dyfrakcja neutronów i elektronów	621
Elektronowy rezonans paramagnetyczny	540	21.9 Dyfrakcja neutronów	622
18.10 Czynniki g	541	21.10 Dyfrakcja elektronów	623
18.11 Struktura nadsubtelna	542	Lista pojęć kluczowych	624
Lista pojęć kluczowych	546	Literatura uzupełniająca	625
Literatura uzupełniająca	547	22 Elektryczne i magnetyczne właściwości cząsteczek	627
19 Termodynamika statystyczna: zagadnienia	549	Właściwości elektryczne	627
Rozkład stanów cząsteczkowych	550	22.1 Trwałe i indukowane elektryczne momenty dipolowe	628
19.1 Stany makro układu i prawdopodobieństwo termodynamiczne	550	22.2 Współczynnik załamania	636
19.2 Częsteczkowa funkcja rozdziału	555	Siły międzycząsteczkowe	638
Energia wewnętrzna i entropia	561	22.3 Oddziaływania między dipolami	638
19.3 Energia wewnętrzna	561	22.4 Oddziaływania odpychające i sumaryczne	646
19.4 Entropia statystyczna	563	22.5 Oddziaływania cząsteczkowe w wiązkach	647
Funkcja rozdziału dla zespołu kanonicznego	565		
19.5 Zespół kanoniczny	565		
19.6 Informacja termodynamiczna a funkcja rozdziału	567		
19.7 Cząsteczki niezależne	567		
Lista pojęć kluczowych	571		
Literatura uzupełniająca	571		

Właściwości magnetyczne	650
22.6 Podatność magnetyczna	650
22.7 Trwały moment magnetyczny	651
22.8 Indukowane momenty magnetyczne	652
Lista pojęć kluczowych	653
Literatura uzupełniająca	654
23 Makrocząsteczki i koloidy	655
Rozmiar i kształt	656
23.1 Średnie masy molowe	656
23.2 Właściwości koligatywne	658
23.3 Sedymentacja	662
23.4 Lepkość	667
23.5 Rozpraszanie światła	669
Konformacja i konfiguracja	672
23.6 Kłębki statystyczne	673
23.7 Helisy i harmonijki	677
23.8 Struktury wyższego rzędu	679
Koloidy i surfaktanty	680
23.9 Właściwości koloidów	680
23.10 Filmy powierzchniowe	686
Lista pojęć kluczowych	689
Literatura uzupełniająca	690
Mikroprojekty 2	691
Część 3 Przemiana	695
24 Cząsteczki w ruchu	697
Ruch cząsteczek w gazach	697
24.1 Zderzenia z powierzchnią	698
24.2 Szybkość efuzji	699
24.3 Migracja wywołana gradientami	701
24.4 Właściwości transportowe gazu doskonałego	702
Ruch cząsteczek i jonów w cieczach	707
24.5 Struktura cieczy	707
24.6 Ruch cząsteczek w cieczach	711
24.7 Przewodnictwo roztworów elektrolitów	712
24.8 Ruchliwość jonów	715
24.9 Przewodność właściwa a oddziaływania międzyjonowe	721
Dyfuzja	722
24.10 Ujęcie termodynamiczne	722
24.11 Równanie dyfuzji	727
24.12 Ujęcie probabilistyczne	729
24.13 Opis statystyczny	730
Lista pojęć kluczowych	732
Literatura uzupełniająca	733
25 Szybkość reakcji chemicznych	735
Empiryczna kinetyka chemiczna	735
25.1 Metody doświadczalne	736
25.2 Szybkość reakcji	738
25.3 Całkowa postać równania kinetycznego	742
25.4 Reakcje w pobliżu stanu równowagi	746
25.5 Zależność szybkości reakcji od temperatury	750
Wyjaśnienie równań kinetycznych	752
25.6 Reakcje elementarne	752
25.7 Następne reakcje elementarne	753
25.8 Reakcje jednocząsteczkowe	759
Lista pojęć kluczowych	762
Literatura uzupełniająca	763
26 Kinetyka reakcji złożonych	765
Reakcje łańcuchowe	765
26.1 Mechanizm reakcji łańcuchowych	765
26.2 Wybuch	769
26.3 Reakcje fotochemiczne	771
Kinetyka reakcji polimeryzacji	775
26.4 Polimeryzacja łańcuchowa	776
26.5 Polimeryzacja stopniowa	778
Kataliza i reakcje oscylujące	780
26.6 Kataliza homogeniczna	780
26.7 Autokataliza	781
26.8 Reakcje oscylujące	782
26.9 Chaos chemiczny	786
Lista pojęć kluczowych	787
Literatura uzupełniająca	787
27 Dynamika molekularna reakcji chemicznych	789
Zderzenia reaktywne	790
27.1 Teoria zderzeń	790
27.2 Reakcje kontrolowane przez dyfuzję	796
27.3 Równanie bilansu materiałowego	799
Teoria kompleksu aktywnego	800
27.4 Współrzędna reakcji i stan przejściowy	800
27.5 Równanie Eyringa	801
27.6 Aspekty termodynamiczne	805
Dynamika zderzeń molekularnych	808
27.7 Zderzenia reaktywne	808
27.8 Powierzchnie energii potencjalnej	809
27.9 Wybrane wyniki doświadczeń i obliczeń	811
Lista pojęć kluczowych	815
Literatura uzupełniająca	815

28 Procesy zachodzące na powierzchniach ciał stałych	817		
Wzrost i struktura powierzchni ciał stałych	817		
28.1 Wzrost powierzchni	817		
28.2 Skład powierzchni	819		
Adsorpcja	826		
28.3 Adsorpcja fizyczna i chemiczna	826		
28.4 Izotermy adsorpcji	827		
28.5 Szybkość procesów powierzchniowych	832		
Aktywność katalityczna powierzchni	836		
28.6 Adsorpcja i kataliza	836		
28.7 Przykłady reakcji katalitycznych	839		
Lista pojęć kluczowych	842		
Literatura uzupełniająca	843		
29 Dynamika procesów elektrochemicznych	845		
Procesy elektrodowe	846		
29.1 Elektryczna warstwa podwójna	846		
		29.2 Szybkość przeniesienia ładunku	848
		29.3 Polaryzacja	854
		Procesy elektrochemiczne	859
		29.4 Elektroliza	859
		29.5 Charakterystyka ogniwa pracującego	860
		Wytwarzanie energii i korozja	862
		29.6 Ogniwa paliwowe i akumulatory	862
		29.7 Korozja	863
		Lista pojęć kluczowych	865
		Literatura uzupełniająca	866
		Mikroprojekty 3	867
		Uzupełnienia	873
		Dane fizykochemiczne	885
		Częściowe odpowiedzi do mikroprojektów	921
		Skorowidz	923