

SPIS TREŚCI

Konwencje	xxiii	(b) Molekularna interpretacja ciepła i pracy	39
Lista tabel	xxiv	2A.2 Definicja energii wewnętrznej	40
Lista <i>niezbędników chemika</i>	xxvi	(a) Molekularna interpretacja energii wewnętrznej	40
		(b) Sformułowanie pierwszej zasady termodynamiki	41
PROLOG Energia, temperatura i chemia	1	2A.3 Praca objętościowa	42
		(a) Ogólne równanie opisujące pracę	42
ROZDZIAŁ 1 Właściwości gazów	3	(b) Rozprężanie gazu pod stałym ciśnieniem zewnętrznym	43
1A Gaz doskonały	4	(c) Odwracalne rozprężanie gazu	44
1A.1 Zmienne stanu	4	(d) Izotermiczne odwracalne rozprężanie gazu doskonałego	45
(a) Ciśnienie	4	2A.4 Przemiany ciepłe	45
(b) Temperatura	5	(a) Kalorymetria	46
1A.2 Równania stanu	7	(b) Pojemność cieplna	47
(a) Podstawy doświadczalne	7	Lista pojęć kluczowych	49
(b) Mieszaniny gazów	9	Zestawienie równań	50
Lista pojęć kluczowych	10		
Zestawienie równań	10	2B Entalpia	51
1B Model kinetyczny gazów	11	2B.1 Definicja entalpii	51
1B.1 Model kinetyczny	11	(a) Zmiana entalpii i przepływ ciepła	51
(a) Ciśnienie a prędkość cząsteczek	11	(b) Kalorymetria	52
(b) Rozkład prędkości Maxwella–Boltzmann	13	2B.2 Zależność entalpii od temperatury	53
(c) Wartości średnie	15	(a) Pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem	53
1B.2 Zderzenia	17	(b) Związek pomiędzy pojemnościami cieplnymi	55
(a) <i>Częstość zderzeń</i>	17	Lista pojęć kluczowych	55
(b) Średnia droga swobodna	18	Zestawienie równań	55
Lista pojęć kluczowych	18		
Zestawienie równań	18	2C Termochemia	56
1C Gazy rzeczywiste	19	2C.1 Zmiany entalpii standardowej	57
1C.1 Odchylenia od zachowania gazu doskonałego	19	(a) Entalpie przemian fizycznych	57
(a) Współczynnik ściśliwości	20	(b) Entalpie przemian chemicznych	58
(b) Współczynniki wirialne	21	(c) Prawo Hessa	58
(c) Parametry krytyczne	22	2C.2 Standardowe entalpie tworzenia	59
1C.2 Równanie van der Waalsa	23	2C.3 Zależność entalpii reakcji od temperatury	60
(a) Postać równania van der Waalsa	23	2C.4 Techniki eksperymentalne	61
(b) Cechy równania	25	(a) Różnicowa kalorymetria skaningowa	61
(c) Zasada stanów odpowiadających sobie	26	(b) Izotermiczna kalorymetria miareczkowa	62
Lista pojęć kluczowych	27	Lista pojęć kluczowych	63
Zestawienie równań	28	Zestawienie równań	63
ROZDZIAŁ 2 Pierwsza zasada termodynamiki	35	2D Funkcje stanu i różniczki zupełne	64
2A Energia wewnętrzna	37	2D.1 Różniczki zupełne i niezupełne	64
2A.1 Praca, ciepło i energia	37	2D.2 Zmiany energii wewnętrznej	65
(a) Podstawowe definicje	37	(a) Rozważania ogólne	65
		(b) Zmiany energii wewnętrznej pod stałym ciśnieniem	67
		2D.3 Zmiany entalpii	68
		2D.4 Efekt Joule’a–Thomsona	69
		(a) Obserwacja efektu Joule’a–Thomsona	69
		(b) Molekularna interpretacja efektu Joule’a–Thomsona	71
		Lista pojęć kluczowych	71
		Zestawienie równań	71

2E	Przemiany adiabatyczne	73	(b) Zależność energii wewnętrznej od objętości	114
2E.1	Zmiana temperatury	73	3E.2 Właściwości entalpii swobodnej	115
2E.2	Zmiana ciśnienia	74	(a) Rozważania ogólne	115
Lista pojęć kluczowych		75	(b) Zależność entalpii swobodnej od temperatury	116
Zestawienie równań		75	(c) Zależność entalpii swobodnej od ciśnienia	117
ROZDZIAŁ 3 Druga i trzecia zasady termodynamiki		83	Lista pojęć kluczowych	118
			Zestawienie równań	119
3A	Entropia	84	ROZDZIAŁ 4 Przemiany fizyczne substancji czystych	129
3A.1	Druga zasada termodynamiki	84	4A Diagramy fazowe substancji czystych	130
3A.2	Definicja entropii	86	4A.1 Trwałość faz	130
(a)	Termodynamiczna definicja entropii	86	(a) Liczba faz	130
(b)	Statystyczna definicja entropii	87	(b) Przemiany fazowe	130
3A.3	Entropia jako funkcja stanu	88	(c) Termodynamiczne kryteria trwałości faz	131
(a)	Cykl Carnota	89	4A.2 Linie równowag faz	132
(b)	Temperatura termodynamiczna	92	(a) Charakterystyczne właściwości przemian fazowych	132
(c)	Nierówność Clausiusa	92	(b) Reguła faz	133
Lista pojęć kluczowych		93	4A.3 Trzy typowe diagramy fazowe	135
Zestawienie równań		93	(a) Ditlenek węgla	135
3B	Zmiany entropii towarzyszące wybranym procesom	94	(b) Woda	136
3B.1	Rozprężanie	94	(c) Hel	136
3B.2	Przemiany fazowe	95	Lista pojęć kluczowych	137
3B.3	Ogrzewanie	96	Zestawienie równań	138
3B.4	Procesy złożone	97	4B Termodynamiczne aspekty przemian fazowych	139
Lista pojęć kluczowych		97	4B.1 Wpływ warunków na trwałość faz	139
Zestawienie równań		98	(a) Wpływ temperatury na trwałość faz	139
3C	Wyznaczanie entropii	99	(b) Wpływ ciśnienia na topnienie	140
3C.1	Kalorymetryczny pomiar entropii	99	(c) Wpływ ciśnienia na prężność pary cieczy	141
3C.2	Trzecia zasada termodynamiki	100	4B.2 Położenie linii równowag faz	142
(a)	Teoremat ciepłny Nernsta	101	(a) Nachylenia linii równowag faz	142
(b)	Entropia absolutna	101	(b) Linia równowagi ciało stałe–ciecz	143
(c)	Zależność entropii reakcji od temperatury	102	(c) Linia równowagi ciecz–gaz	143
Lista pojęć kluczowych		103	(d) Linia równowagi ciało stałe–gaz	145
Zestawienie równań		103	Lista pojęć kluczowych	145
3D	Termodynamika układu	104	Zestawienie równań	146
3D.1	Energia swobodna i entalpia swobodna	104	ROZDZIAŁ 5 Mieszaniny proste	153
(a)	Kryteria samorzutności przemian	104	5A Termodynamiczny opis mieszanin	155
(b)	Energia swobodna	105	5A.1 Cząstkowe wielkości molowe	155
(c)	Praca maksymalna	105	(a) Cząstkowa objętość molowa	155
(d)	Entalpia swobodna	107	(b) Cząstkowe molowe entalpie swobodne	157
(e)	Maksymalna praca nieobjętościowa	107	(c) Szersze znaczenie potencjału chemicznego	158
3D.2	Standardowa entalpia swobodna reakcji	108	(d) Równanie Gibbsa–Duhema	158
(a)	Standardowe entalpie swobodne tworzenia	108	5A.2 Termodynamika mieszanin	159
(b)	Równanie Borna	109	(a) Entalpia swobodna mieszanin gazów doskonałych	159
Lista pojęć kluczowych		110	(b) Inne termodynamiczne funkcje mieszanin	161
Zestawienie równań		111	5A.3 Potencjały chemiczne cieczy	162
3E	Połączenie pierwszej i drugiej zasady termodynamiki	112	(a) Roztwory idealne	162
3E.1	Właściwości energii wewnętrznej	112	(b) Roztwory idealne rozcieńczone	164
(a)	Relacje Maxwella	113	Lista pojęć kluczowych	166
			Zestawienie równań	166

5B	Właściwości roztworów	167	Lista pojęć kluczowych	203
5B.1	Mieszaniny ciekłe	167	Zestawienie równań	203
(a)	Roztwory idealne	167		
(b)	Funkcje nadmiarowe i roztwory regularne	168		
5B.2	Wielkości koligatywne	170		
(a)	Wspólne cechy wielkości koligatywnych	170		
(b)	Podwyższenie temperatury wrzenia	171		
(c)	Obniżenie temperatury krzepnięcia	173		
(d)	Rozpuszczalność	173		
(e)	Osmoza	174		
	Lista pojęć kluczowych	177		
	Zestawienie równań	177		
5C	Diagramy fazowe układów dwuskładnikowych: ciecze	178	ROZDZIAŁ 6 Równowaga chemiczna	215
5C.1	Diagramy prężności par	178	6A	Stała równowagi
5C.2	Diagramy fazowe temperatura–skład	179	6A.1	Minimum entalpii swobodnej
(a)	Tworzenie diagramów	180	(a)	Entalpia swobodna reakcji
(b)	Interpretacja diagramów	181	(b)	Reakcje egzoergiczne i endoergiczne
5C.3	Destylacja	182	6A.2	Opis równowagi chemicznej
(a)	Destylacja prosta i frakcjonowana	182	(a)	Równowagi dla gazu doskonałego
(b)	Azeotropy	182	(b)	Ogólny przypadek reakcji chemicznej
(c)	Ciecze niemieszające się	184	(c)	Związek między stałymi równowagi
5C.4	Diagramy fazowe ciecz–ciecz	184	(d)	Interpretacja molekularna stałej równowagi
(a)	Rozdzielanie faz	184		
(b)	Temperatury krytyczne rozpuszczalności	185	Lista pojęć kluczowych	223
(c)	Destylacja częściowo mieszących się cieczy	187	Zestawienie równań	223
	Lista pojęć kluczowych	188		
	Zestawienie równań	188	6B	Wpływ warunków zewnętrznych na stan równowagi
5D	Diagramy fazowe układów dwuskładnikowych: ciała stałe	189	6B.1	Wpływ ciśnienia
5D.1	Eutektyki	189	6B.2	Wpływ temperatury
5D.2	Układy, w których przebiega reakcja	190	(a)	Równanie van't Hoffa
5D.3	Topnienie niekongruentne	191	(b)	Wartość stałej równowagi K w różnych temperaturach
	Lista pojęć kluczowych	191		
5E	Diagramy fazowe układów trójskładnikowych	192	Lista pojęć kluczowych	228
5E.1	Trójkątne diagramy fazowe	192	Zestawienie równań	228
5E.2	Układy trójskładnikowe	193		
(a)	Ciecze mieszące się częściowo	193	6C	Ogniwa elektrochemiczne
(b)	Trójskładnikowe ciała stałe	194	6C.1	Równania półówkowe i elektrody
	Lista pojęć kluczowych	195	6C.2	Rodzaje ogni
5F	Aktywności	196	(a)	Potencjały dyfuzyjne
5F.1	Aktywność rozpuszczalnika	196	(b)	Konwencja zapisu
5F.2	Aktywność substancji rozpuszczonej	197	6C.3	Potencjał ogniwa
(a)	Roztwory idealne rozcieńczone	197	(a)	Równanie Nernsta
(b)	Roztwory rzeczywiste	197	(b)	Ogniwa w stanie równowagi
(c)	Aktywności wyrażone za pomocą molalności	198	6C.4	Wyznaczanie funkcji termodynamicznych
5F.3	Aktywności roztworów regularnych	198		
5F.4	Aktywności jonów	200	Lista pojęć kluczowych	235
(a)	Średnie współczynniki aktywności	200	Zestawienie równań	235
(b)	Graniczne prawo Debye'a–Hückla	200		
(c)	Rozszerzenia prawa granicznego	202	6D	Potencjały elektrod
			6D.1	Potencjały standardowe
			(a)	Metoda pomiaru
			(b)	Łączenie potencjałów standardowych
			6D.2	Zastosowanie potencjałów standardowych
			(a)	Szereg elektrochemiczny
			(b)	Wyznaczanie współczynników aktywności
			(c)	Wyznaczanie stałych równowagi
			Lista pojęć kluczowych	240
			Zestawienie równań	240
			ROZDZIAŁ 7 Teoria kwantów	247
			7A	Początki mechaniki kwantowej
			7A.1	Kwantowanie energii
			(a)	Promieniowanie ciała doskonale czarnego
			(b)	Pojemność cieplna
			(c)	Widma atomowe i cząsteczkowe

7A.2 Dualizm korpuskularno-falowy	255	7F.2 Rotacja w trzech wymiarach	301
(a) Korpuskularny charakter promieniowania elektromagnetycznego	255	(a) Funkcje falowe i poziomy energetyczne	301
(b) Falowy charakter cząstek	257	(b) Moment pędu	304
Lista pojęć kluczowych	258	(c) Model wektorowy	305
Zestawienie równań	258	Lista pojęć kluczowych	306
		Zestawienie równań	306
7B Funkcje falowe	259	ROZDZIAŁ 8 Struktura atomów i widma atomowe	321
7B.1 Równanie Schrödingera	259	8A Atomy wodoropodobne	322
7B.2 Interpretacja Borna funkcji falowej	260	8A.1 Struktura atomów wodoropodobnych	322
(a) Normalizacja funkcji falowej	261	(a) Rozdzielenie zmiennych	323
(b) Ograniczenia funkcji falowej	262	(b) Rozwiązanie równania radialnego	323
(c) Kwantowanie	263	8A.2 Orbitalne atomowe i ich energie	325
Lista pojęć kluczowych	263	(a) Właściwości orbitali	326
Zestawienie równań	264	(b) Poziomy energetyczne	326
		(c) Energie jonizacji	326
7C Operatory i obserwable	265	(d) Powłoki i podpowłoki	327
7C.1 Operatory	265	(e) Orbitalne s	328
(a) Równania własne	265	(f) Funkcje rozkładu radialnego	329
(b) Konstruowanie operatorów	266	(g) Orbitalne p	331
(c) Operatory hermitowskie	267	(h) Orbitalne d	332
(d) Ortogonalność	268	Lista pojęć kluczowych	332
7C.2 Superpozycje i wartości oczekiwane	269	Zestawienie równań	333
7C.3 Zasada nieoznaczoności	272		
7C.4 Postulaty mechaniki kwantowej	274	8B Atomy wieloelektronowe	334
Lista pojęć kluczowych	274	8B.1 Przybliżenie orbitalne	334
Zestawienie równań	275	8B.2 Zakaz Pauliego	335
		(a) Spin	335
7D Ruch translacyjny	276	(b) Zasada Pauliego	336
7D.1 Swobodny ruch w jednym wymiarze	276	8B.3 Zasada rozbudowy powłok elektronowych	338
7D.2 Ruch w ograniczonej przestrzeni jednowymiarowej	277	(a) Przenikanie i ekranowanie	338
(a) Rozwiązania dopuszczalne	278	(b) Reguły Hunda	339
(b) Właściwości funkcji falowych	279	(c) Promienie atomów i jonów	341
(c) Właściwości energii	280	(d) Energie jonizacji i powinowactwa elektronowe	343
7D.3 Ruch w ograniczonej przestrzeni dwu- i trójwymiarowej	281	8B.4 Orbitalne pola samouzgodnionego	344
(a) Poziomy energetyczne i funkcje falowe	282	Lista pojęć kluczowych	344
(b) Degeneracja	283	Zestawienie równań	345
7D.4 Tunelowanie	284		
Lista pojęć kluczowych	287	8C Widma atomowe	346
Zestawienie równań	287	8C.1 Widma atomów wodoropodobnych	346
		8C.2 Widma atomów wieloelektronowych	347
7E Ruch oscylacyjny	289	(a) Termi singletowe i trypletowe	347
7E.1 Oscylator harmoniczny	289	(b) Sprzężenie spinowo-orbitalne	348
(a) Poziomy energetyczne	290	(c) Symbole termów	351
(b) Funkcje falowe	291	(d) Reguły Hunda	354
7E.2 Właściwości oscylatora harmonicznego	293	(e) Reguły wyboru	355
(a) Wartości średnie	294	Lista pojęć kluczowych	355
(b) Tunelowanie	295	Zestawienie równań	355
Lista pojęć kluczowych	296		
Zestawienie równań	296	ROZDZIAŁ 9 Struktura cząsteczek	361
		Wstęp Przybliżenie Borna–Oppenheimera	363
7F Ruch rotacyjny	297	9A Teoria wiązań walencyjnych	364
7F.1 Rotacja w dwóch wymiarach	297	9A.1 Cząsteczki dwuatomowe	364
(a) Rozwiązanie równania Schrödingera	299		
(b) Kwantowanie momentu pędu	300		

9A.2 Rezonans	366	(a) Grupy C_1 , C_i i C_s	416
9A.3 Częsteczki wieloatomowe	366	(b) Grupy C_{nv} , C_{nh} i $C_{\infty h}$	416
(a) Promocja	367	(c) Grupy D_n , D_{nh} i D_{nd}	417
(b) Hybrydyzacja	368	(d) Grupy S_n	417
Lista pojęć kluczowych	370	(e) Grupy układu regularnego	417
Zestawienie równań	371	(f) Grupa obrotów sfery	418
9B Teoria orbitali molekularnych: zjonizowana cząsteczka wodoru	372	10A.3 Niektóre bezpośrednie konsekwencje symetrii	418
9B.1 Liniowa kombinacja orbitali atomowych	372	(a) Polarność	418
(a) Konstruowanie kombinacji liniowych	372	(b) Chiralność	419
(b) Orbitale wiążące	374	Lista pojęć kluczowych	419
(c) Orbitale antywiążące	375	Zestawienie operacji symetrii i elementów symetrii	420
9B.2 Oznaczenia orbitali	377	10B Teoria grup	421
Lista pojęć kluczowych	377	10B.1 Podstawy teorii grup	421
Zestawienie równań	377	10B.2 Reprezentacja macierzowa	423
9C Teoria orbitali molekularnych: dwuatomowe cząsteczki homojądrowe	378	(a) Macierz transformacji	423
9C.1 Konfiguracje elektronowe	378	(b) Macierzowa reprezentacja grupy	423
(a) Orbitale σ i π	378	(c) Reprezentacja nieprzywiedlna	424
(b) Całka nakładania	380	(d) Charaktery macierzy transformacji	425
(c) Częsteczki dwuatomowe pierwiastków drugiego okresu	381	10B.3 Tabele charakterów	426
9C.2 Spektroskopia fotoelektronów	383	(a) Typy symetrii orbitali atomowych	427
Lista pojęć kluczowych	384	(b) Typy symetrii liniowych kombinacji orbitali	428
Zestawienie równań	385	(c) Tabele charakterów a degeneracja	428
9D Teoria orbitali molekularnych: dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe	386	Lista pojęć kluczowych	429
9D.1 Wiązanie polarne i elektroujemność	386	Zestawienie równań	430
9D.2 Zasada wariacyjna	387	10C Zastosowania symetrii	431
(a) Procedura	388	10C.1 Zerowanie się całek	431
(b) Charakterystyka rozwiązań	390	(a) Całka iloczynu dwóch funkcji	432
Lista pojęć kluczowych	391	(b) Rozkład reprezentacji	433
Zestawienie równań	392	10C.2 Zastosowanie w teorii orbitali molekularnych	434
9E Teoria orbitali molekularnych: cząsteczki wieloatomowe	393	(a) Nakładanie się orbitali	434
9E.1 Przybliżenie Hückla	394	(b) Orbitale SALC	435
(a) Wstępny opis metody	394	10C.3 Reguły wyboru	436
(b) Macierzowe sformułowanie metody	395	Lista pojęć kluczowych	437
9E.2 Zastosowania	397	Zestawienie równań	437
(a) Energia wiązania π -elektronowego	397	ROZDZIAŁ 11 Spektroskopia molekularna	443
(b) Trwałość układów aromatycznych	399	11A Podstawy spektroskopii molekularnej	445
9E.3 Chemia komputerowa	400	11A.1 Absorpcja i emisja promieniowania	446
(a) Metody półempiryczne i metody <i>ab initio</i>	401	(a) Samorzutne i wymuszone procesy promieniste	446
(b) Teoria funkcjonału gęstości	402	(b) Reguły wyboru i moment przejścia	447
(c) Graficzna reprezentacja cząsteczek	402	(c) Prawo Lamberta–Beera	447
Lista pojęć kluczowych	403	11A.2 Szerokość linii widmowej	449
Zestawienie równań	403	(a) Poszerzenie dopplerowskie	449
ROZDZIAŁ 10 Symetria cząsteczek	411	(b) Poszerzenie związane z czasem życia	451
10A Kształt i symetria	412	11A.3 Techniki eksperymentalne	451
10A.1 Operacje symetrii i elementy symetrii	412	(a) Źródła promieniowania	452
10A.2 Klasyfikacja cząsteczek ze względu na symetrię	414	(b) Analiza widma	452
		(c) Detektory	454
		(d) Przykłady spektrometrów	455
		Lista pojęć kluczowych	455
		Zestawienie równań	456
		11B Spektroskopia rotacyjna	457
		11B.1 Poziomy energii rotacyjnej	457

(a) Rotatory sferyczne	459	11G Dezaktywacja stanów wzbudzonych	498
(b) Rotatory symetryczne	459	11G.1 Fluorescencja i fosforescencja	498
(c) Rotatory liniowe	461	11G.2 Dysocjacja i predysocjacja	500
(d) Odkształcenie odśrodkowe	461	11G.3 Lasery	501
11B.2 Spektroskopia mikrofalowa	462	Lista pojęć kluczowych	503
(a) Reguły wyboru	462		
(b) Postać widm mikrofalowych	463		
11B.3 Rotacyjna spektroskopia ramanowska	464		
11B.4 Statystyka jądrowa i stany rotacyjne	466		
Lista pojęć kluczowych	468		
Zestawienie równań	468		
11C Spektroskopia oscylacyjna cząsteczek dwuatomowych	469		
11C.1 Ruch oscylacyjny	469		
11C.2 Spektroskopia w podczerwieni	470		
11C.3 Anharmoniczność	471		
(a) Zbieżność poziomów energii	471		
(b) Wykresy Birgego-Sponera	473		
11C.4 Widma rotacyjno-oscylacyjne	474		
(a) Gałęzie widmowe	474		
(b) Różnice kombinacji	475		
11C.5 Ramanowskie widma oscylacyjne	476		
Lista pojęć kluczowych	477		
Zestawienie równań	477		
11D Spektroskopia oscylacyjna cząsteczek wieloatomowych	478		
11D.1 Drgania normalne	478		
11D.2 Absorpcyjne widma w podczerwieni	480		
11D.3 Ramanowskie widma oscylacyjne	481		
Lista pojęć kluczowych	482		
Zestawienie równań	482		
11E Analiza symetrii przejść oscylacyjnych	483		
11E.1 Klasyfikacja drgań normalnych zgodnie z ich symetrią	483		
11E.2 Symetria oscylacyjnych funkcji falowych	485		
(a) Aktywność drgań normalnych w podczerwieni	485		
(b) Aktywność drgań normalnych w widmie ramanowskim	486		
(c) Związek reguły wykluczenia z symetrią	486		
Lista pojęć kluczowych	486		
11F Widma elektronowe	487		
11F.1 Cząsteczki dwuatomowe	487		
(a) Symbole termów	487		
(b) Reguły wyboru	490		
(c) Subtelna struktura oscylacyjna	491		
(d) Subtelna struktura rotacyjna	494		
11F.2 Cząsteczki wieloatomowe	495		
(a) Kompleksy metali bloku d	495		
(b) Przejścia $\pi^* \leftarrow \pi$ oraz $\pi^* \leftarrow n$	496		
Lista pojęć kluczowych	497		
Zestawienie równań	497		
		ROZDZIAŁ 12 Rezonans magnetyczny	517
		12A Ogólne zasady	518
		12A.1 Jądrowy rezonans magnetyczny	518
		(a) Energie jąder w polach magnetycznych	518
		(b) Spektrometr NMR	520
		12A.2 Elektronowy rezonans paramagnetyczny	521
		(a) Energia elektronu w polu magnetycznym	521
		(b) Spektrometr EPR	522
		Lista pojęć kluczowych	523
		Zestawienie równań	524
		12B Cechy widm NMR	525
		12B.1 Przesunięcie chemiczne	525
		12B.2 Czynniki wpływające na stałą ekranowania	527
		(a) Udział lokalny	527
		(b) Udział grup sąsiadujących	528
		(c) Udział rozpuszczalnikowy	529
		12B.3 Struktura subtelna	530
		(a) Wygląd widma	530
		(b) Wielkości stałych sprzężenia	533
		(c) Mechanizm sprzężenia spinowo-spinowego	533
		(d) Jądra równoważne	535
		(e) Silne sprzężenie jąder	536
		12B.4 Procesy wymiany	537
		12B.5 NMR substancji stałych	538
		Lista pojęć kluczowych	539
		Zestawienie równań	539
		12C Techniki impulsowe w NMR	540
		12C.1 Wektor namagnesowania	540
		(a) Wpływ pola promieniowania o częstotliwości radiowej	541
		(b) Sygnały w domenie czasowej i domenie częstotliwości	542
		12C.2 Relaksacja spinowa	544
		(a) Mechanizm relaksacji	544
		(b) Pomiar T_1 i T_2	545
		12C.3 Rozprężanie spinów	547
		12C.4 Jądrowy efekt Overhausera	547
		Lista pojęć kluczowych	549
		Zestawienie równań	550
		12D Elektronowy rezonans paramagnetyczny	551
		12D.1 Czynniki	551
		12D.2 Struktura nadsubtelna widma EPR	552
		(a) Wpływ spinu jądrowego na widmo EPR	552
		(b) Równanie McConnella	553
		(c) Mechanizm oddziaływania nadsubtelnego	554
		Lista pojęć kluczowych	555
		Zestawienie równań	555

ROZDZIAŁ 13	Termodynamika statystyczna	563	13F	Pochodne funkcje termodynamiczne	600
13A	Rozkład Boltzmann	564	13F.1	Wyprowadzenia	600
13A.1	Stany makro układu i prawdopodobieństwo termodynamiczne	564	13F.2	Stałe równowagi	603
(a)	Stany makro układu	564	(a)	Związek między stałą równowagi K a funkcją rozdziału	603
(b)	Najbardziej prawdopodobny stan makro	565	(b)	Równowaga reakcji dysocjacji	603
(c)	Wartości stałych	567	(c)	Składowe stałe równowagi	604
13A.2	Względne obsadzenie stanów	568		Lista pojęć kluczowych	606
	Lista pojęć kluczowych	569		Zestawienie równań	606
	Zestawienie równań	569	ROZDZIAŁ 14	Oddziaływania międzycząsteczkowe	617
13B	Cząsteczkowe funkcje rozdziału	570	14A	Elektryczne właściwości cząsteczek	619
13B.1	Znaczenie funkcji rozdziału	570	14A.1	Elektryczny moment dipolowy	619
13B.2	Składowe funkcje rozdziału	572	14A.2	Polaryzowalność	621
(a)	Składowa translacyjna	572	14A.3	Polaryzacja	623
(b)	Składowa rotacyjna	574	(a)	Zależność polaryzacji od częstości zewnętrznego pola elektrycznego	623
(c)	Składowa oscylacyjna	578	(b)	Polaryzacja molowa	624
(d)	Składowa elektronowa	579		Lista pojęć kluczowych	626
	Lista pojęć kluczowych	580		Zestawienie równań	627
	Zestawienie równań	580	14B	Oddziaływania międzycząsteczkowe	628
13C	Energie cząsteczek	581	14B.1	Oddziaływania między dipolami	628
13C.1	Podstawowe równania	581	(a)	Oddziaływania ładunek–dipol	628
13C.2	Udziały poszczególnych rodzajów ruchu	582	(b)	Oddziaływanie dipol–dipol	629
(a)	Udział translacyjny	582	(c)	Oddziaływania dipol–dipol indukowany	632
(b)	Udział rotacyjny	582	(d)	Oddziaływania dipol indukowany—dipol indukowany	632
(c)	Udział oscylacyjny	583	14B.2	Wiązanie wodorowe	633
(d)	Udział elektronowy	584	14B.3	Oddziaływanie całkowite	634
(e)	Udział spinowy	584		Lista pojęć kluczowych	637
	Lista pojęć kluczowych	585		Zestawienie równań	637
	Zestawienie równań	585	14C	Ciecze	638
13D	Zespół kanoniczny	586	14C.1	Oddziaływania cząsteczkowe w cieczech	638
13D.1	Pojęcie zespołu	586	(a)	Funkcja rozkładu radialnego	638
(a)	Najbardziej prawdopodobne stany makro	587	(b)	Obliczanie funkcji $g(r)$	639
(b)	Fluktuacje wokół najbardziej prawdopodobnego rozkładu	587	(c)	Wielkości termodynamiczne charakteryzujące ciecze	640
13D.2	Średnia energia układu	588	14C.2	Granica faz ciecz–para	641
13D.3	Cząsteczki nieoddziałujące ze sobą – ciąg dalszy	588	(a)	Napięcie powierzchniowe	641
13D.4	Zależność energii od objętości	589	(b)	Powierzchnie zakrzywione	642
	Lista pojęć kluczowych	591	(c)	Aktywność kapilarna	643
	Zestawienie równań	591	14C.3	Filmy powierzchniowe	645
13E	Energia wewnętrzna i entropia	592	(a)	Ciśnienie powierzchniowe	645
13E.1	Energia wewnętrzna	592	(b)	Termodynamika warstw powierzchniowych	646
(a)	Obliczanie energii wewnętrznej	592	14C.4	Kondensacja	647
(b)	Pojemność cieplna	593		Lista pojęć kluczowych	648
13E.2	Entropia	594		Zestawienie równań	649
(a)	Entropia i funkcja rozdziału	594	14D	Makrocząsteczki	650
(b)	Składowa translacyjna	596	14D.1	Średnie masy molowe	650
(c)	Składowa rotacyjna	597	14D.2	Różne poziomy struktury makrocząsteczek	651
(d)	Składowa oscylacyjna	597	14D.3	Kłębki statystyczne	652
(e)	Entropie resztkowe	598	(a)	Miary rozmiarów	653
	Lista pojęć kluczowych	599	(b)	Łańcuchy nieswobodne	656
	Zestawienie równań	599	(c)	Częściowo sztywne kłębki	656

14D.4 Właściwości mechaniczne	656	15E Właściwości elektryczne ciał stałych	710
(a) Entropia konformacyjna	656	15E.1 Przewodniki metaliczne	710
(b) Elastomery	657	15E.2 Izolatory i półprzewodniki	711
14D.5 Właściwości termiczne	658	15E.3 Nadprzewodniki	713
Lista pojęć kluczowych	659	Lista pojęć kluczowych	715
Zestawienie równań	659	Zestawienie równań	715
14E Samoorganizujące się układy	661	15F Właściwości magnetyczne ciał stałych	716
14E.1 Koloidy	661	15F.1 Podatność magnetyczna	716
(a) Klasyfikacja i otrzymywanie	661	15F.2 Trwałe i indukowane momenty magnetyczne	717
(b) Struktura i trwałość	662	15F.3 Magnetyczne właściwości nadprzewodników	718
(c) Podwójna warstwa elektryczna	662	Lista pojęć kluczowych	719
14E.2 Micele i błony biologiczne	664	Zestawienie równań	719
(a) Oddziaływanie hydrofobowe	664	15G Właściwości optyczne ciał stałych	720
(b) Tworzenie micell	665	15G.1 Ekscytyny	720
(c) Dwuwarstwy, pęcherzyki i membrany	667	15G.2 Właściwości optyczne metali i półprzewodników	721
Lista pojęć kluczowych	668	(a) Absorpcja światła	721
Zestawienie równań	669	(b) Diody emitujące światło i lasery diodowe	722
ROZDZIAŁ 15 Ciała stałe	677	15G.3 Nieliniowe zjawiska optyczne	722
15A Struktura kryształu	679	Lista pojęć kluczowych	723
15A.1 Sieci krystaliczne	679	ROZDZIAŁ 16 Cząsteczki w ruchu	733
15A.2 Oznaczenia płaszczyzn sieciowych	682	16A Wielkości transportowe gazu doskonałego	734
(a) Wskaźniki Millera	682	16A.1 Równania fenomenologiczne	734
(b) Odległości międzypłaszczyznowe	682	16A.2 Parametry transportu	736
Lista pojęć kluczowych	684	(a) Współczynnik dyfuzji	737
Zestawienie równań	684	(b) Współczynnik przewodności cieplnej	738
15B Metody dyfrakcyjne	685	(c) Lepkość	740
15B.1 Rentgenografia strukturalna	685	(d) Efuzja	741
(a) Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego	685	Lista pojęć kluczowych	741
(b) Równanie Braggów	687	Zestawienie równań	742
(c) Czynniki rozpraszania	688	16B Ruch cząsteczek w cieczach	743
(d) Gęstość elektronowa	689	16B.1 Wyniki doświadczalne	743
(e) Wyznaczanie struktury	692	(a) Lepkość cieczy	743
15B.2 Dyfrakcja neutronów i elektronów	693	(b) Roztwory elektrolitów	744
Lista pojęć kluczowych	695	16B.2 Ruchliwość jonów	745
Zestawienie równań	695	(a) Prędkość migracji	745
15C Wiązania w ciałach stałych	696	(b) Ruchliwość i przewodność właściwa	747
15C.1 Metale	696	(c) Relacje Einsteina	748
(a) Gęste ułożenie	696	Lista pojęć kluczowych	749
(b) Struktura elektronowa metali	698	Zestawienie równań	749
15C.2 Kryształy jonowe	700	16C Dyfuzja	750
(a) Struktura	700	16C.1 Ujęcie termodynamiczne	750
(b) Energia i entalpia sieci	701	16C.2 Równanie dyfuzji	752
15C.3 Kryształy kowalencyjne i molekularne	704	(a) Prosta dyfuzja	752
Lista pojęć kluczowych	705	(b) Dyfuzja połączona z konwekcją	754
Zestawienie równań	706	(c) Rozwiązania równania dyfuzji	755
15D Właściwości mechaniczne ciał stałych	707	16C.3 Opis statystyczny	756
Lista pojęć kluczowych	709	Lista pojęć kluczowych	758
Zestawienie równań	709	Zestawienie równań	758

ROZDZIAŁ 17 Kinetyka chemiczna	765	17G Fotochemia	807
17A Szybkość reakcji chemicznych	767	17G.1 Procesy fotochemiczne	807
17A.1 Monitorowanie postępu reakcji	767	17G.2 Wydajność kwantowa procesu pierwotnego	808
(a) Rozważania ogólne	767	17G.3 Mechanizm dezaktywacji wzbudzonego stanu singletowego	809
(b) Metody specjalne	768	17G.4 Wygaszanie	810
17A.2 Szybkości reakcji	769	17G.5 Rezonansowe przeniesienie energii	812
(a) Definicja szybkości	769	Lista pojęć kluczowych	813
(b) Równania kinetyczne i stałe szybkości	770	Zestawienie równań	813
(c) Rząd reakcji	771		
(d) Wyznaczanie równania kinetycznego	772		
Lista pojęć kluczowych	774		
Zestawienie równań	774		
17B Scałkowane równania kinetyczne	775	ROZDZIAŁ 18 Dynamika reakcji	825
17B.1 Reakcje zerowego rzędu	775	18A Teoria zderzeń	827
17B.2 Reakcje pierwszego rzędu	775	18A.1 Zderzenia aktywne	827
17B.3 Reakcje drugiego rzędu	777	(a) Częstość zderzeń w gazach	828
Lista pojęć kluczowych	780	(b) Warunek energetyczny	828
Zestawienie równań	780	(c) Ograniczenia steryczne	831
17C Reakcje bliskie stanu równowagi	781	18A.2 Model Rice'a–Ramspergera–Kassela	832
17C.1 Reakcje pierwszego rzędu bliskie stanu równowagi	781	Lista pojęć kluczowych	833
17C.2 Metody relaksacyjne	782	Zestawienie równań	833
Lista pojęć kluczowych	784		
Zestawienie równań	784	18B Reakcje kontrolowane przez dyfuzję	834
17D Równanie Arrheniusa	785	18B.1 Reakcje w roztworze	834
17D.1 Zależność szybkości reakcji od temperatury	785	(a) Rodzaje reakcji	834
17D.2 Interpretacja parametrów równania Arrheniusa	787	(b) Dyfuzja a reakcje	835
(a) Wymogi energetyczne reakcji chemicznej	787	18B.2 Równanie bilansu materiałowego	836
(b) Wpływ katalizatora na energię aktywacji	788	(a) Sformułowanie równania	836
Lista pojęć kluczowych	789	(b) Rozwiązanie równania	837
Zestawienie równań	789	Lista pojęć kluczowych	837
		Zestawienie równań	838
17E Mechanizmy reakcji	790	18C Teoria stanu przejściowego	839
17E.1 Reakcje elementarne	790	18C.1 Równanie Eyringa	839
17E.2 Następcze reakcje elementarne	791	(a) Sformułowanie równania	839
17E.3 Przybliżenie stanu stacjonarnego	792	(b) Szybkość rozpadu kompleksu aktywnego	840
17E.4 Etap limitujący szybkość reakcji	794	(c) Stężenie kompleksu aktywnego	840
17E.5 Równowagi wstępne	795	(d) Stała szybkości	841
17E.6 Kinetyczna i termodynamiczna kontrola reakcji	796	18C.2 Aspekty termodynamiczne	842
Lista pojęć kluczowych	796	(a) Parametry aktywacji	842
Zestawienie równań	797	(b) Reakcje między jonami	844
17F Przykłady mechanizmów reakcji	798	18C.3 Kinetyczny efekt izotopowy	845
17F.1 Reakcje jednocząsteczkowe	798	Lista pojęć kluczowych	847
17F.2 Kinetyka polimeryzacji	799	Zestawienie równań	847
(a) Polimeryzacja stopniowa	800		
(b) Polimeryzacja łańcuchowa	801	18D Dynamika zderzeń molekularnych	848
17F.3 Reakcje katalizowane enzymatycznie	803	18D.1 Wiązki molekularne	848
Lista pojęć kluczowych	806	(a) Techniki	848
Zestawienie równań	806	(b) Wyniki eksperymentalne	849
		18D.2 Zderzenia aktywne	851
		(a) Badania zderzeń aktywnych	851
		(b) Dynamika reakcji między określonymi stanami	851
		18D.3 Powierzchnie energii potencjalnej	852
		18D.4 Przykłady wyników doświadczalnych i obliczeniowych	854
		(a) Kierunek ataku i rozpadu	854
		(b) Powierzchnie atraktywne i repulsywne	855

(c) Kwantowomechaniczna teoria rozpraszania	856	(a) Stan prekursorowy	887
Lista pojęć kluczowych	857	(b) Adsorpcja i desorpcja na poziomie cząsteczkowym	887
Zestawienie równań	857	(c) Ruchliwość adsorbatu na powierzchni	889
18E Przeniesienie elektronu w układach homogenicznych	858	Lista pojęć kluczowych	889
18E.1 Równanie kinetyczne	858	Zestawienie równań	890
18E.2 Znaczenie tunelowania elektronu	859	19C Kataliza heterogeniczna	891
18E.3 Stała szybkości	860	19C.1 Mechanizmy katalizy heterogenicznej	891
18E.4 Doświadczalne badania potwierdzające teorię	861	(a) Reakcje jednocząsteczkowe	891
Lista pojęć kluczowych	863	(b) Mechanizm Langmuira–Hinshelwooda	892
Zestawienie równań	863	(c) Mechanizm Eleya–Rideala	893
ROZDZIAŁ 19 Procesy zachodzące na powierzchniach ciał stałych	871	19C.2 Aktywność katalityczna powierzchni	893
19A Wprowadzenie	872	Lista pojęć kluczowych	894
19A.1 Wzrost powierzchni	872	Zestawienie równań	894
19A.2 Adsorpcja fizyczna i chemiczna	873	19D Procesy elektrodowe	895
19A.3 Techniki eksperymentalne	874	19D.1 Granica faz elektroda–roztwór	895
(a) Mikroskopia	875	19D.2 Gęstość prądu elektrodowego	896
(b) Metody jonizacyjne	876	(a) Równanie Butlera–Volmera	896
(c) Techniki dyfrakcyjne	877	(b) Wykres Tafela	900
(d) Wyznaczanie stopnia i szybkości adsorpcji i desorpcji	879	19D.3 Woltamperometria	901
Lista pojęć kluczowych	880	19D.4 Elektroliza	903
Zestawienie równań	880	19D.5 Pracujące ogniwa galwaniczne	903
19B Adsorpcja i desorpcja	881	Lista pojęć kluczowych	904
19B.1 Izotermy adsorpcji	881	Zestawienie równań	905
(a) Izoterma Langmuira	881	Uzupełnienia	913
(b) Izosteryczna entalpia adsorpcji	883	1 Często obliczane całki	914
(c) Izoterma BET	884	2 Jednostki	916
(d) Izotermy Tiomkina i Freundlicha	886	3 Dane fizykochemiczne	917
19B.2 Szybkość adsorpcji i desorpcji	887	4 Tabele charakterów	945
		Skorowidz	949