

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
		(b) Rozprężanie gazu pod stałym ciśnieniem zewnętrznym	43
		(c) Odwracalne rozprężanie gazu	44
		(d) Izotermiczne odwracalne rozprężanie gazu doskonałego	45
ROZDZIAŁ 1 Właściwości gazów	3	2A.4 Przemiany cieplne	45
1A Gaz doskonały	4	(a) Kalorymetria	46
1A.1 Zmienne stanu	4	(b) Pojemność cieplna	47
(a) Ciśnienie	4	Lista pojęć kluczowych	49
(b) Temperatura	5	Zestawienie równań	50
1A.2 Równania stanu	7		
(a) Podstawy doświadczalne	7	2B Entalpia	51
(b) Mieszaniny gazów	9	2B.1 Definicja entalpii	51
Lista pojęć kluczowych	10	(a) Zmiana entalpii i przepływ ciepła	51
Zestawienie równań	10	(b) Kalorymetria	52
		2B.2 Zależność entalpii od temperatury	53
1B Model kinetyczny gazów	11	(a) Pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem	53
1B.1 Model kinetyczny	11	(b) Związek pomiędzy pojemnościami cieplnymi	55
(a) Ciśnienie a prędkość cząsteczek	11	Lista pojęć kluczowych	55
(b) Rozkład prędkości Maxwella–Boltzmana	13	Zestawienie równań	55
(c) Wartości średnie	15		
1B.2 Zderzenia	17	2C Termochemia	56
(a) Częstość zderzeń	17	2C.1 Zmiany entalpii standardowej	56
(b) Średnia droga swobodna	18	(a) Entalpie przemian fizycznych	57
Lista pojęć kluczowych	18	(b) Entalpie przemian chemicznych	58
Zestawienie równań	18	(c) Prawo Hessa	58
		2C.2 Standardowe entalpie tworzenia	59
1C Gazy rzeczywiste	19	2C.3 Zależność entalpii reakcji od temperatury	60
1C.1 Odchylenia od zachowania gazu doskonałego	19	2C.4 Techniki eksperymentalne	61
(a) Współczynnik ściśliwości	20	(a) Różnicowa kalorymetria skaningowa	61
(b) Współczynniki wirialne	21	(b) Izotermiczna kalorymetria miareczkowa	62
(c) Parametry krytyczne	22	Lista pojęć kluczowych	63
1C.2 Równanie van der Waalsa	23	Zestawienie równań	63
(a) Postać równania van der Waalsa	23		
(b) Cechy równania	25	2D Funkcje stanu i różniczki zupełne	64
(c) Zasada stanów odpowiadających sobie	26	2D.1 Różniczki zupełne i niezupełne	64
Lista pojęć kluczowych	27	2D.2 Zmiany energii wewnętrznej	65
Zestawienie równań	28	(a) Rozważania ogólne	65
		(b) Zmiany energii wewnętrznej pod stałym ciśnieniem	67
ROZDZIAŁ 2 Pierwsza zasada termodynamiki	35	2D.3 Zmiany entalpii	68
2A Energia wewnętrzna	37	2D.4 Efekt Joule’a–Thomsona	69
2A.1 Praca, ciepło i energia	37	(a) Obserwacja efektu Joule’a–Thomsona	69
(a) Podstawowe definicje	37	(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
		Lista pojęć kluczowych	118
		Zestawienie równań	119
ROZDZIAŁ 3 Druga i trzecia zasady termodynamiki	83	ROZDZIAŁ 4 Przemiany fizyczne substancji czystych	129
3A Entropia	84	4A Diagramy fazowe substancji czystych	130
3A.1 Druga zasada termodynamiki	84	4A.1 Trwałość faz	130
3A.2 Definicja entropii	86	(a) Liczba faz	130
(a) Termodynamiczna definicja entropii	86	(b) Przemiany fazowe	130
(b) Statystyczna definicja entropii	87	(c) Termodynamiczne kryteria trwałości faz	131
3A.3 Entropia jako funkcja stanu	88	4A.2 Linie równowag faz	132
(a) Cykl Carnota	89	(a) Charakterystyczne właściwości przemian fazowych	132
(b) Temperatura termodynamiczna	92	(b) Reguła faz	133
(c) Nierówność Clausiusa	92	4A.3 Trzy typowe diagramy fazowe	135
Lista pojęć kluczowych	93	(a) DITLENEK WĘGLA	135
Zestawienie równań	93	(b) Woda	136
3B Zmiany entropii towarzyszące wybranym procesom	94	(c) Hel	136
3B.1 Rozprężanie	94	Lista pojęć kluczowych	137
3B.2 Przemiany fazowe	95	Zestawienie równań	138
3B.3 Ogrzewanie	96	4B Termodynamiczne aspekty przemian fazowych	139
3B.4 Procesy złożone	97	4B.1 Wpływ warunków na trwałość faz	139
Lista pojęć kluczowych	97	(a) Wpływ temperatury na trwałość faz	139
Zestawienie równań	98	(b) Wpływ ciśnienia na topnienie	140
3C Wyznaczanie entropii	99	(c) Wpływ ciśnienia na prężność pary cieczy	141
3C.1 Kalorymetryczny pomiar entropii	99	4B.2 Położenie linii równowag faz	142
3C.2 Trzecia zasada termodynamiki	100	(a) Nachylenia linii równowag faz	142
(a) Teoremat ciepłny Nernsta	101	(b) Linia równowagi ciało stałe–ciecz	143
(b) Entropia absolutna	101	(c) Linia równowagi ciecz–gaz	143
(c) Zależność entropii reakcji od temperatury	102	(d) Linia równowagi ciało stałe–gaz	145
Lista pojęć kluczowych	103	Lista pojęć kluczowych	145
Zestawienie równań	103	Zestawienie równań	146
3D Termodynamika układu	104	ROZDZIAŁ 5 Mieszaniny proste	153
3D.1 Energia swobodna i entalpia swobodna	104	5A Termodynamiczny opis mieszanin	155
(a) Kryteria samorzutności przemian	104	5A.1 Cząstkowe wielkości molowe	155
(b) Energia swobodna	105	(a) Cząstkowa objętość molowa	155
(c) Praca maksymalna	105	(b) Cząstkowe molowe entalpie swobodne	157
(d) Entalpia swobodna	107	(c) Szersze znaczenie potencjału chemicznego	158
(e) Maksymalna praca nieobjętościowa	107	(d) Równanie Gibbsa–Duhema	158
3D.2 Standardowa entalpia swobodna reakcji	108	5A.2 Termodynamika mieszanin	159
(a) Standardowe entalpie swobodne tworzenia	108	(a) Entalpia swobodna mieszanin gazów doskonałych	159
(b) Równanie Borna	109	(b) Inne termodynamiczne funkcje mieszanin	161
Lista pojęć kluczowych	110	5A.3 Potencjały chemiczne cieczy	162
Zestawienie równań	111	(a) Roztwory idealne	162
3E Połączenie pierwszej i drugiej zasady termodynamiki	112	(b) Roztwory idealne rozcieńczone	164
3E.1 Właściwości energii wewnętrznej	112	Lista pojęć kluczowych	166
(a) Relacje Maxwella	113	Zestawienie równań	166

5B Właściwości roztworów	167	Lista pojęć kluczowych	203
5B.1 Mieszanki ciekle	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		
5C.1 Diagramy prężności par	178		
5C.2 Diagramy fazowe temperatura–skład	179		
(a) Tworzenie diagramów	180		
(b) Interpretacja diagramów	181		
5C.3 Destylacja	182		
(a) Destylacja prosta i frakcjonowana	182		
(b) Azeotropy	182		
(c) Ciecze niemieszające się	184		
5C.4 Diagramy fazowe ciecz–ciecz	184		
(a) Rozdzielanie faz	184		
(b) Temperatury krytyczne rozpuszczalności	185		
(c) Destylacja częściowo mieszających się cieczy	187		
Lista pojęć kluczowych	188		
Zestawienie równań	188		
5D Diagramy fazowe układów dwuskładnikowych: ciała stałe	189		
5D.1 Eutektyki	189		
5D.2 Układy, w których przebiega reakcja	190		
5D.3 Topnienie niekongruentne	191		
Lista pojęć kluczowych	191		
5E Diagramy fazowe układów trójskładnikowych	192		
5E.1 Trójkątne diagramy fazowe	192		
5E.2 Układy trójskładnikowe	193		
(a) Ciecze mieszające się częściowo	193		
(b) Trójskładnikowe ciała stałe	194		
Lista pojęć kluczowych	195		
5F Aktywności	196		
5F.1 Aktywność rozpuszczalnika	196		
5F.2 Aktywność substancji rozpuszczonej	197		
(a) Roztwory idealne rozcieńczone	197		
(b) Roztwory rzeczywiste	197		
(c) Aktywności wyrażone za pomocą molalności	198		
5F.3 Aktywności roztworów regularnych	198		
5F.4 Aktywności jonów	200		
(a) Średnie współczynniki aktywności	200		
(b) Graniczne prawo Debye'a–Hückla	200		
(c) Rozszerzenia prawa granicznego	202		
		ROZDZIAŁ 6 Równowaga chemiczna	215
		6A Stała równowagi	216
		6A.1 Minimum entalpii swobodnej	216
		(a) Entalpia swobodna reakcji	216
		(b) Reakcje egzoergiczne i endoergiczne	217
		6A.2 Opis równowagi chemicznej	218
		(a) Równowagi dla gazu doskonałego	218
		(b) Ogólny przypadek reakcji chemicznej	219
		(c) Związek między stałymi równowagi	221
		(d) Interpretacja molekularna stałej równowagi	222
		Lista pojęć kluczowych	223
		Zestawienie równań	223
		6B Wpływ warunków zewnętrznych na stan równowagi	224
		6B.1 Wpływ ciśnienia	224
		6B.2 Wpływ temperatury	225
		(a) Równanie van't Hoffa	225
		(b) Wartość stałej równowagi K w różnych temperaturach	227
		Lista pojęć kluczowych	228
		Zestawienie równań	228
		6C Ogniwa elektrochemiczne	229
		6C.1 Równania półokowe i elektrody	229
		6C.2 Rodzaje ogniw	230
		(a) Potencjały dyfuzyjne	230
		(b) Konwencja zapisu	231
		6C.3 Potencjał ogniwa	231
		(a) Równanie Nernsta	232
		(b) Ogniwa w stanie równowagi	234
		6C.4 Wyznaczanie funkcji termodynamicznych	234
		Lista pojęć kluczowych	235
		Zestawienie równań	235
		6D Potencjały elektrod	236
		6D.1 Potencjały standardowe	236
		(a) Metoda pomiaru	237
		(b) Łączenie potencjałów standardowych	238
		6D.2 Zastosowanie potencjałów standardowych	238
		(a) Szereg elektrochemiczny	238
		(b) Wyznaczanie współczynników aktywności	239
		(c) Wyznaczanie stałych równowagi	239
		Lista pojęć kluczowych	240
		Zestawienie równań	240
		ROZDZIAŁ 7 Teoria kwantów	247
		7A Początki mechaniki kwantowej	249
		7A.1 Kwantowanie energii	249
		(a) Promieniowanie ciała doskonale czarnego	249
		(b) Pojemność cieplna	253
		(c) Widma atomowe i cząsteczkowe	254

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

9A.2 Rezonans	366	(a) Grupy C_1 , C_i i C_s	416
9A.3 Cząsteczki wieloatomowe	366	(b) Grupy C_{nv} , C_{nh} i C_{nh}	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) Cząsteczki 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) Odształcenie 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	ROZDZIAŁ 12 Rezonans magnetyczny	517
11B.4 Statystyka jądrowa i stany rotacyjne	466	12A Ogólne zasady	518
Lista pojęć kluczowych	468	12A.1 Jądrowy rezonans magnetyczny	518
Zestawienie równań	468	(a) Energie jąder w polach magnetycznych	518
11C Spektroskopia oscylacyjna		(b) Spektrometr NMR	520
cząsteczek dwuatomowych	469	12A.2 Elektronowy rezonans paramagnetyczny	521
11C.1 Ruch oscylacyjny	469	(a) Energia elektronu w polu magnetycznym	521
11C.2 Spektroskopia w podczerwieni	470	(b) Spektrometr EPR	522
11C.3 Anharmoniczność	471	Lista pojęć kluczowych	523
(a) Zbieżność poziomów energii	471	Zestawienie równań	524
(b) Wykresy Birgego–Sponera	473		
11C.4 Widma rotacyjno-oscylacyjne	474	12B Cechy widm NMR	525
(a) Gałęzie widmowe	474	12B.1 Przesunięcie chemiczne	525
(b) Różnice kombinacji	475	12B.2 Czynniki wpływające na stałą ekranowania	527
11C.5 Ramanowskie widma oscylacyjne	476	(a) Udział lokalny	527
Lista pojęć kluczowych	477	(b) Udział grup sąsiadujących	528
Zestawienie równań	477	(c) Udział rozpuszczalnikowy	529
		12B.3 Struktura subtelna	530
11D Spektroskopia oscylacyjna		(a) Wygląd widma	530
cząsteczek wieloatomowych	478	(b) Wielkości stałych sprzężenia	533
11D.1 Drgania normalne	478	(c) Mechanizm sprzężenia spinowo-spinowego	533
11D.2 Absorpcyjne widma w podczerwieni	480	(d) Jądra równoważne	535
11D.3 Ramanowskie widma oscylacyjne	481	(e) Silne sprzężenie jąder	536
Lista pojęć kluczowych	482	12B.4 Procesy wymiany	537
Zestawienie równań	482	12B.5 NMR substancji stałych	538
		Lista pojęć kluczowych	539
11E Analiza symetrii przejść oscylacyjnych	483	Zestawienie równań	539
11E.1 Klasyfikacja drgań normalnych zgodnie			
z ich symetrią	483	12C Techniki impulsowe w NMR	540
11E.2 Symetria oscylacyjnych funkcji falowych	485	12C.1 Wektor namagnesowania	540
(a) Aktywność drgań normalnych w podczerwieni	485	(a) Wpływ pola promieniowania o częstości radiowej	541
(b) Aktywność drgań normalnych w widmie ramanowskim	486	(b) Sygnały w domenie czasowej i domenie częstości	542
(c) Związek reguły wykluczenia z symetrią	486	12C.2 Relaksacja spinowa	544
Lista pojęć kluczowych	486	(a) Mechanizm relaksacji	544
		(b) Pomiar T_1 i T_2	545
11F Widma elektronowe	487	12C.3 Rozprężanie spinów	547
11F.1 Cząsteczki dwuatomowe	487	12C.4 Jądrowy efekt Overhausera	547
(a) Symbole termów	487	Lista pojęć kluczowych	549
(b) Reguły wyboru	490	Zestawienie równań	550
(c) Subtelna struktura oscylacyjna	491		
(d) Subtelna struktura rotacyjna	494	12D Elektronowy rezonans paramagnetyczny	551
11F.2 Cząsteczki wieloatomowe	495	12D.1 Czynniki g	551
(a) Kompleksy metali bloku d	495	12D.2 Struktura nadsubtelna widma EPR	552
(b) Przejścia $\pi^* \leftarrow \pi$ oraz $\pi^* \leftarrow n$	496	(a) Wpływ spinu jądrowego na widmo EPR	552
Lista pojęć kluczowych	497	(b) Równanie McConnella	553
Zestawienie równań	497	(c) Mechanizm oddziaływania nadsubtelnego	554
		Lista pojęć kluczowych	555
		Zestawienie równań	555

ROZDZIAŁ 13	Termodynamika		
	statystyczna	563	
13A	Rozkład Boltzmanna	564	
	13A.1 Stany makro układu i prawdopodobieństwo		564
	termodynamiczne		564
	(a) Stany makro układu	564	
	(b) Najbardziej prawdopodobny stan makro	565	
	(c) Wartości stałych	567	
	13A.2 Względne obsadzenie stanów		568
	Lista pojęć kluczowych		569
	Zestawienie równań		569
13B	Cząsteczkowe funkcje rozdziału	570	
	13B.1 Znaczenie funkcji rozdziału		570
	13B.2 Składowe funkcji rozdziału		572
	(a) Składowa translacyjna	572	
	(b) Składowa rotacyjna	574	
	(c) Składowa oscylacyjna	578	
	(d) Składowa elektronowa	579	
	Lista pojęć kluczowych		580
	Zestawienie równań		580
13C	Energie cząsteczek	581	
	13C.1 Podstawowe równania		581
	13C.2 Udziały poszczególnych rodzajów ruchu		582
	(a) Udział translacyjny	582	
	(b) Udział rotacyjny	582	
	(c) Udział oscylacyjny	583	
	(d) Udział elektronowy	584	
	(e) Udział spinowy	584	
	Lista pojęć kluczowych		585
	Zestawienie równań		585
13D	Zespół kanoniczny	586	
	13D.1 Pojęcie zespołu		586
	(a) Najbardziej prawdopodobne stany makro	587	
	(b) Fluktuacje wokół najbardziej prawdopodobnego rozkładu	587	
	13D.2 Średnia energia układu		588
	13D.3 Cząsteczki nieoddziałujące ze sobą – ciąg dalszy		588
	13D.4 Zależność energii od objętości		589
	Lista pojęć kluczowych		591
	Zestawienie równań		591
13E	Energia wewnętrzna i entropia	592	
	13E.1 Energia wewnętrzna		592
	(a) Obliczanie energii wewnętrznej	592	
	(b) Pojemność cieplna	593	
	13E.2 Entropia		594
	(a) Entropia i funkcja rozdziału	594	
	(b) Składowa translacyjna	596	
	(c) Składowa rotacyjna	597	
	(d) Składowa oscylacyjna	597	
	(e) Entropie resztkowe	598	
	Lista pojęć kluczowych		599
	Zestawienie równań		599
13F	Pochodne funkcje termodynamiczne	600	
	13F.1 Wyprowadzenia		600
	13F.2 Stałe równowagi		603
	(a) Związek między stałą równowagi K a funkcją rozdziału	603	
	(b) Równowaga reakcji dysocjacji	603	
	(c) Składowe stałej równowagi	604	
	Lista pojęć kluczowych		606
	Zestawienie równań		606
ROZDZIAŁ 14	Oddziaływania		
	międzycząsteczkowe	617	
14A	Elektryczne właściwości cząsteczek	619	
	14A.1 Elektryczny moment dipolowy		619
	14A.2 Polaryzowalność		621
	14A.3 Polaryzacja		623
	(a) Zależność polaryzacji od częstości zewnętrznego pola elektrycznego	623	
	(b) Polaryzacja molowa	624	
	Lista pojęć kluczowych		626
	Zestawienie równań		627
14B	Oddziaływania międzycząsteczkowe	628	
	14B.1 Oddziaływania między dipolami		628
	(a) Oddziaływania ładunek–dipol	628	
	(b) Oddziaływanie dipol–dipol	629	
	(c) Oddziaływania dipol–dipol indukowany	632	
	(d) Oddziaływania dipol indukowany–dipol indukowany	632	
	14B.2 Wiązanie wodorowe		633
	14B.3 Oddziaływanie całkowite		634
	Lista pojęć kluczowych		637
	Zestawienie równań		637
14C	Ciecze	638	
	14C.1 Oddziaływania cząsteczkowe w cieczech		638
	(a) Funkcja rozkładu radialnego	638	
	(b) Obliczanie funkcji $g(r)$	639	
	(c) Wielkości termodynamiczne charakteryzujące ciecze	640	
	14C.2 Granica faz ciecze–para		641
	(a) Napięcie powierzchniowe	641	
	(b) Powierzchnie zakrzywione	642	
	(c) Aktywność kapilarna	643	
	14C.3 Filmy powierzchniowe		645
	(a) Ciśnienie powierzchniowe	645	
	(b) Termodynamika warstw powierzchniowych	646	
	14C.4 Kondensacja		647
	Lista pojęć kluczowych		648
	Zestawienie równań		649
14D	Makrocząsteczki	650	
	14D.1 Średnie masy molowe		650
	14D.2 Różne poziomy struktury makrocząsteczek		651
	14D.3 Kłębki statystyczne		652
	(a) Miary rozmiarów	653	
	(b) Łańcuchy nieswobodne	656	
	(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 miceli	665	15G.1 Ekscytyony	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
17E Mechanizmy reakcji	790	Zestawienie równań	838
17E.1 Reakcje elementarne	790	18C Teoria stanu przejściowego	839
17E.2 Następcze reakcje elementarne	791	18C.1 Równanie Eyringa	839
17E.3 Przybliżenie stanu stacjonarnego	792	(a) Sformułowanie równania	839
17E.4 Etap limitujący szybkość reakcji	794	(b) Szybkość rozpadu kompleksu aktywnego	840
17E.5 Równowagi wstępne	795	(c) Steżenie kompleksu aktywnego	840
17E.6 Kinetyczna i termodynamiczna kontrola reakcji	796	(d) Stała szybkości	841
Lista pojęć kluczowych	796	18C.2 Aspekty termodynamiczne	842
Zestawienie równań	797	(a) Parametry aktywacji	842
17F Przykłady mechanizmów reakcji	798	(b) Reakcje między jonami	844
17F.1 Reakcje jednocząsteczkowe	798	18C.3 Kinetyczny efekt izotopowy	845
17F.2 Kinetyka polimeryzacji	799	Lista pojęć kluczowych	847
(a) Polimeryzacja stopniowa	800	Zestawienie równań	847
(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 atrakcyjne 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 adsorbentu 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 Voltamperometria	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