

Lista tabel XXIV

Lista repetytoriów XXVI

## **Podstawy 1**

### **A Materia 2**

#### **A.1 Atomy 2**

- (a) Jądrowy model atomu 2
- (b) Układ okresowy pierwiastków 2
- (c) Jony 3

#### **A.2 Cząsteczki 3**

- (a) Wzory Lewisa 3
- (b) Teoria VSEPR 4
- (c) Wiązania spolaryzowane 4

#### **A.3 Materia w skali makro 5**

- (a) Właściwości makroskopowe materii 5
- (b) Równanie stanu gazu doskonałego 7

Lista pojęć kluczowych 8

Zestawienie równań 8

## **B Energia 9**

### **B.1 Siła 9**

- (a) Pęd 9
- (b) II zasada dynamiki Newtona 10

### **B.2 Energia: pierwsze spojrzenie 11**

- (a) Praca 11
- (b) Definicja energii 12
- (c) Elektrostatyczna energia potencjalna 12
- (d) Termodynamika 14

### **B.3 Zależność pomiędzy właściwościami cząsteczkowymi i makroskopowymi 15**

- (a) Rozkład Boltzmann 15
- (b) Ekwipartycja energii 17

Lista pojęć kluczowych 18

Zestawienie równań 18

## **C Fale 19 19**

### **C.1 Fale harmoniczne 19**

### **C.2 Pole elektromagnetyczne 20**

Lista pojęć kluczowych 21

Zestawienie równań 22

Ćwiczenia i problemy 23

## **CZĘŚĆ PIERWSZA Termodynamika 27**

### **Rozdział 1 Właściwości gazów 29**

#### **1A Gaz doskonały 30**

##### **1A.1 Zmienne stanu 30**

(a) Ciśnienie 30

(b) Temperatura 31

##### **1A.2 Równania stanu 32**

(a) Podstawy doświadczalne 32

(b) Mieszanki gazów 35

Lista pojęć kluczowych 36

Zestawienie równań 36

#### **1B Model kinetyczny gazów 37**

##### **1B.1 Model kinetyczny 37**

(a) Ciśnienie a prędkości cząsteczek 37

(b) Rozkład prędkości Maxwella–Boltzmann 39

(c) Wartości średnie 41

##### **1B.2 Zderzenia 42**

(a) Częstość zderzeń 42

(b) Średnia droga swobodna 43

Lista pojęć kluczowych 44

Zestawienie równań 44

#### **1C Gazy rzeczywiste 45**

##### **1C.1 Odchylenia od zachowania gazu doskonałego 45**

(a) Współczynnik ściśliwości 46

(b) Współczynniki wirialne 47

(c) Stałe krytyczne 48

### **1C.2 Równanie van der Waalsa 48**

(a) Postać równania 49

(b) Cechy równania 50

(c) Zasada odpowiadających sobie stanów 52

Lista pojęć kluczowych 53

Zestawienie równań 53

Ćwiczenia i problemy 54

Podstawy matematyczne 1 Różniczkowanie i całkowanie 59

## **Rozdział 2 Pierwsza zasada termodynamiki 63**

### **2A Energia wewnętrzna 64**

#### **2A.1 Praca, ciepło i energia 65**

(a) Podstawowe definicje 65

(b) Molekularna interpretacja ciepła i pracy 66

#### **2A.2 Definicja energii wewnętrznej 66**

(a) Molekularna interpretacja energii wewnętrznej 67

(b) Sformułowanie pierwszej zasady termodynamiki 67

#### **2A.3 Praca objętościowa 68**

(a) Ogólne równanie opisujące pracę 68

(b) Rozprężanie gazu pod stałym ciśnieniem zewnętrznym 69

(c) Odwracalne rozprężanie gazu 70

(d) Izotermiczne odwracalne rozprężanie gazu 71

#### **2A.4 Przemiany cieplne 72**

(a) Kalorymetria 72

(b) Pojemność cieplna 73

Lista pojęć kluczowych 75

Zestawienie równań 75

### **2B Entalpia 76**

#### **2B.1 Definicja entalpii 76**

(a) Zmiana entalpii i przepływ ciepła 76

(b) Kalorymetria 77

## **2B.2 Zależność entalpii od temperatury 79**

- (a) Pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem 79
- (b) Związek między pojemnościami cieplnymi 80

Lista pojęć kluczowych 80

Zestawienie równań 80

## **2C Termochemia 81**

### **2C.1 Zmiany entalpii standardowej 81**

- (a) Entalpie przemian fizycznych 82
- (b) Entalpie przemian chemicznych 84
- (c) Prawo Hessa 84

### **2C.2 Standardowe entalpie tworzenia 85**

- (a) Entalpia reakcji wyrażona przez entalpie tworzenia 86
- (b) Entalpie tworzenia a modelowanie molekularne 86

### **2C.3 Zależność entalpii reakcji od temperatury 87**

### **2C.4 Techniki eksperymentalne 88**

- (a) Różnicowa kalorymetria skaningowa 88
- (b) Izotermiczna kalorymetria miareczkowa 89

Lista pojęć kluczowych 90

Lista równań 90

## **2D Funkcje stanu i różniczki zupełne 91**

### **2D.1 Różniczki zupełne i niezupełne 91**

### **2D.2 Zmiany energii wewnętrznej 92**

- (a) Rozważania ogólne 93
- (b) Zmiany energii wewnętrznej pod stałym ciśnieniem 94

### **2D.3 Efekt Joule'a–Thomsona 96**

- (a) Obserwacja efektu Joule'a–Thomsona 96
- (b) Molekularna interpretacja efektu Joule'a–Thomsona 99

Lista pojęć kluczowych 100

Zestawienie równań 100

## **2E Przemiany adiabatyczne 101**

### **2E.1 Zmiana temperatury gazów 101**

## **2E.2 Zmiana ciśnienia gazu 102**

Lista pojęć kluczowych 103

Zestawienie równań 104

Ćwiczenia i problemy 105

Podstawy matematyczne 2 Analiza funkcji wielu zmiennych 111

## **Rozdział 3 Druga i trzecia zasada termodynamiki 115**

### **3A Entropia 117**

#### **3A.1 Druga zasada termodynamiki 117**

#### **3A.2 Definicja entropii 119**

(a) Termodynamiczna definicja entropii 119

(b) Statystyczna definicja entropii 121

#### **3A.3 Entropia jako funkcja stanu 122**

(a) Cykl Carnota 122

(b) Temperatura termodynamiczna 125

(c) Nierówność Clausiusa 125

#### **3A.4 Zmiany entropii towarzyszące wybranym procesom 126**

(a) Rozprężanie 126

(b) Przemiany fazowe 127

(c) Ogrzewanie 128

(d) Procesy złożone 128

Lista pojęć kluczowych 129

Zestawienie równań 130

### **3B Wyznaczanie entropii 131**

#### **3B.1 Kalorymetryczny pomiar entropii 131**

#### **3B.2 Trzecia zasada termodynamiki 132**

(a) Teoremat cieplny Nernsta 133

(b) Entropia absolutna 134

Lista pojęć kluczowych 135

Zestawienie równań 135

### **3C Termodynamika układu 136**

#### **3C.1 Energia swobodna i entalpia swobodna 136**

- (a) Kryteria samorzutności przemian 136
- (b) Energia swobodna 138
- (c) Praca maksymalna 138
- (d) Entalpia swobodna 140
- (e) Maksymalna praca nieobjętościowa 140

### **3C.2 Standardowa molowa entalpia swobodna 141**

- (a) Entalpie swobodne tworzenia 141
- (b) Równanie Borna 142

Lista pojęć kluczowych 143

Zestawienie równań 144

### **3D Połączenie pierwszej i drugiej zasady termodynamiki 145**

#### **3D.1 Właściwości energii wewnętrznej 145**

- (a) Relacje Maxwella 146
- (b) Zależność energii wewnętrznej od objętości 147

#### **3D.2 Właściwości entalpii swobodnej 147**

- (a) Rozważania ogólne 147
- (b) Zależność entalpii swobodnej od temperatury 149
- (c) Zależność entalpii swobodnej od ciśnienia 149
- (d) Lotność 151

Lista pojęć kluczowych 153

Zestawienie równań 153

Ćwiczenia i problemy 155

## **ROZDZIAŁ 4 Przemiany fizyczne substancji czystych 161**

### **4A Diagramy fazowe substancji czystych 162**

#### **4A.1 Trwałość faz 162**

- (a) Liczba faz 162
- (b) Przemiany fazowe 163
- (c) Termodynamiczne kryteria trwałości faz 164

#### **4A.2 Linie równowag faz 164**

- (a) Właściwości charakterystyczne związane z przemianami fazowymi 165
- (b) Reguła faz 166

#### **4A.3 Trzy typowe diagramy fazowe 167**

- (a) Ditlenek węgla 167
- (b) Woda 168
- (c) Hel 169

Lista pojęć kluczowych 170

Zestawienie równań 170

#### **4B Termodynamiczne aspekty przemian fazowych 171**

##### **4B.1 Wpływ warunków na trwałość faz 171**

- (a) Wpływ temperatury na trwałość faz 172
- (b) Wpływ ciśnienia na topnienie 172
- (c) Wpływ ciśnienia na prężność pary cieczy 173

##### **4B.2 Położenie linii równowag faz 174**

- (a) Nachylenia linii równowag faz 174
- (b) Linia równowagi ciało stałe–ciecz 175
- (c) Linia równowagi ciecz–gaz 176
- (d) Linia równowagi ciało stałe–gaz 177

##### **4B.3 Klasyfikacja przemian fazowych według Ehrenfesta 178**

- (a) Podstawy termodynamiczne 178
- (b) Interpretacja molekularna 179

Lista pojęć kluczowych 180

Zestawienie równań 180

Ćwiczenia i problemy 181

#### **ROZDZIAŁ 5 Mieszanimy proste 185**

##### **5A Termodynamiczny opis mieszanin 187**

###### **5A.1 Częstkowe wielkości molowe 187**

- (a) Częstkowa objętość molowa 188
- (b) Częstkowa molowa entalpia swobodna 189
- (c) Szersze znaczenie potencjału chemicznego 190
- (d) Równanie Gibbsa–Duhema 190

###### **5A.2 Termodynamika mieszania 192**

- (a) Entalpia swobodna mieszania gazów doskonałych 192

(b) Inne termodynamiczne funkcje mieszania 193

### **5A.3 Potencjały chemiczne cieczy 194**

(a) Roztwory idealne 194

(b) Roztwory idealne rozcieńczone 196

Lista pojęć kluczowych 197

Zestawienie równań 198

### **5B Właściwości roztworów 199**

#### **5B.1 Mieszaniny ciekłe 199**

(a) Roztwory idealne 199

(b) Funkcje nadmiarowe i roztwory regularne 201

#### **5B.2 Właściwości koligatywne 202**

(a) Wspólne cechy właściwości koligatywnych 202

(b) Podwyższenie temperatury wrzenia 203

(c) Obniżenie temperatury krzepnięcia 204

(d) Rozpuszczalność 205

(e) Osmoza 206

Lista pojęć kluczowych 208

Zestawienie równań 209

### **5C Diagramy fazowe układów dwuskładnikowych 210**

#### **5C.1 Diagramy prężności par 210**

(a) Skład pary 211

(b) Interpretacja diagramów fazowych 212

(c) Reguła dźwigni 213

#### **5C.2 Diagramy fazowe temperatura–skład 214**

(a) Destylacja mieszanin 214

(b) Azeotropy 215

(c) Ciecze niemieszające się 216

#### **5C.3 Diagramy fazowe ciecz–ciecz 216**

(a) Rozdzielanie faz 216

(b) Temperatury krytyczne rozpuszczalności 217

(c) Destylacja cieczy częściowo się mieszających 219



#### **5C.4 Diagramy fazowe ciecz–ciało stałe 220**

- (a) Eutektyki 221
- (b) Układy, w których przebiega reakcja 222
- (c) Topnienie niekongurentne 222

Lista pojęć kluczowych 223

Zestawienie równań 223

#### **5D Diagramy fazowe układów trójskładnikowych 224**

##### **5D.1 Trójkątne diagramy fazowe 224**

##### **5D.2 Układy trójskładnikowe 225**

- (a) Ciecze mieszające się częściowo 225
- (b) Trójskładnikowe ciała stałe 226

Lista pojęć kluczowych 227

#### **5E Aktywności 228**

##### **5E.1 Aktywność rozpuszczalnika 228**

##### **5E.2 Aktywność substancji rozpuszczonej 229**

- (a) Roztwory idealne rozcieńczone 229
- (b) Roztwory rzeczywiste 230
- (c) Aktywność wyrażona za pomocą molalności 230
- (d) Biologiczny stan standardowy 231

##### **5E.3 Aktywność roztworów regularnych 231**

Lista pojęć kluczowych 233

Zestawienie równań 233

#### **5F Aktywności jonów 234**

##### **5F.1 Średnie współczynniki aktywności 234**

- (a) Graniczne prawo Debye'a–Hückla 235
- (b) Rozszerzenia prawa granicznego 236

##### **5F.2 Teoria Debye'a–Hückla 237**

- (a) Praca tworzenia jonów 237
- (b) Potencjał związany z rozkładem ładunków 237
- (c) Współczynnik aktywności 239

Lista pojęć kluczowych 240

Zestawienie równań 240

Ćwiczenia i problemy 241

## **ROZDZIAŁ 6 Równowaga chemiczna 253**

### **6A Stała równowagi 254**

#### **6A.1 Minimum entalpii swobodnej 254**

- (a) Entalpia swobodna reakcji 254
- (b) Reakcje egzoergiczne i endoergiczne 255

#### **6A.2 Opis równowagi chemicznej 256**

- (a) Równowagi dla gazu doskonałego 256
- (b) Ogólny przypadek reakcji chemicznej 257
- (c) Związek między stałymi równowagi 260
- (d) Interpretacja molekularna stałej równowagi 261

Lista pojęć kluczowych 262

Zestawienie równań 262

### **6B Wpływ warunków zewnętrznych na stan równowagi 263**

#### **6B.1 Wpływ ciśnienia 263**

#### **6B.2 Wpływ temperatury 264**

- (a) Równanie van't Hoffa 265
- (b) Wartość stałej równowagi K w różnych temperaturach 266

Lista pojęć kluczowych 267

Zestawienie równań 267

### **6C Ogniw elektrochemiczne 268**

#### **6C.1 Reakcje półwkowe i elektrody 269**

#### **6C.2 Rodzaje ogniw 269**

- (a) Potencjały dyfuzyjne 269
- (b) Konwencja zapisu 270

#### **6C.3 Potencjał ogniwa 271**

- (a) Równanie Nernsta 271
- (b) Ogniwa w stanie równowagi 273

#### **6C.4 Wyznaczanie funkcji termodynamicznych 273**

Lista pojęć kluczowych 275

Zestawienie równań 275

## **6D Potencjały elektrod 276**

### **6D.1 Potencjały standardowe 276**

- (a) Metoda pomiaru 277
- (b) Relacje między potencjałami 278

### **6D.2 Zastosowania potencjałów standardowych 279**

- (a) Szereg elektrochemiczny 279
- (b) Wyznaczanie współczynników aktywności 279
- (c) Wyznaczanie stałych równowagi 280

Lista pojęć kluczowych 280

Zestawienie równań 280

Ćwiczenia i problemy 281

## **CZĘŚĆ DRUGA Struktura 287**

## **ROZDZIAŁ 7 Wstęp do teorii kwantów 289**

### **7A Początki mechaniki kwantowej 290**

#### **7A.1 Kwantowanie energii 290**

- (a) Promieniowanie ciała doskonale czarnego 290
- (b) Pojemności cieplne 293
- (c) Widma atomowe i cząsteczkowe 295

#### **7A.2 Dualizm falowo-korpuskularny 296**

- (a) Korpuskularny charakter promieniowania elektromagnetycznego 296
- (b) Falowa natura cząstek 297

Lista pojęć kluczowych 299

Zestawienie równań 299

### **7B Dynamika układów mikroskopowych 300**

#### **7B.1 Równanie Schrödingera 300**

#### **7B.2 Interpretacja Borna funkcji falowej 301**

- (a) Normalizacja 303
- (b) Ograniczenia dla funkcji falowej 304
- (c) Kwantowanie 305

#### **7B.3 Gęstość prawdopodobieństwa 305**

Lista pojęć kluczowych 306

Zestawienie równań 306

## **7C Podstawy teorii kwantów 307**

### **7C.1 Operatory 307**

- (a) Równania własne 307
- (b) Tworzenie operatorów 308
- (c) Operatory hermitowskie 310
- (d) Ortogonalność 311

### **7C.2 Superpozycje i wartości spodziewane 312**

### **7C.3 Zasada nieoznaczoności 313**

### **7C.4 Postulaty mechaniki kwantowej 315**

Lista pojęć kluczowych 316

Zestawienie równań 316

Ćwiczenia i problemy 317

Podstawy matematyczne 3 Liczby zespolone 321

## **ROZDZIAŁ 8 Kwantowomechaniczny opis ruchu 323**

### **8A Ruch translacyjny 324**

#### **8A.1 Swobodny ruch w jednym wymiarze 324**

#### **8A.2 Cząstka w jednowymiarowym pudle 325**

- (a) Rozwiązania dopuszczalne 325
- (b) Właściwości funkcji falowych 327
- (c) Właściwości wielkości obserwowanych (obserwabili) 328

#### **8A.3 Ruch w pudle o dwu lub trzech wymiarach 329**

- (a) Rozdzielenie zmiennych 329
- (b) Degeneracja 331

#### **8A.4 Tunelowanie 332**

Lista pojęć kluczowych 335

Zestawienie równań 335

### **8B Ruch oscylacyjny 336**

#### **8B.1 Oscylator harmoniczny 336**

- (a) Poziomy energetyczne 337

(b) Funkcje falowe 338

## **8B.2 Właściwości oscylatorów 340**

(a) Wartości średnie 341

(b) Tunelowanie 342

Lista pojęć kluczowych 343

Zestawienie równań 343

## **8C Ruch rotacyjny 344**

### **8C.1 Rotacja w dwóch wymiarach 344**

(a) Jakościowe uzasadnienie kwantowania momentu pędu i energii rotacji 344

(b) Rozwiązanie równania Schrödingera 345

(c) Kwantowanie momentu pędu 347

### **8C.2 Rotacja w trzech wymiarach 349**

(a) Funkcje falowe 349

(b) Energie 351

(c) Moment pędu 352

(d) Kwantowanie przestrzenne 353

(e) Model wektorowy 353

Lista pojęć kluczowych 354

Zestawienie równań 355

Ćwiczenia i problemy 356

Podstawy matematyczne 4 Równania różniczkowe 361

## **ROZDZIAŁ 9 Struktura atomów i widma atomowe 363**

### **9A Atomy wodoropodobne 364**

#### **9A.1 Struktura atomów wodoropodobnych 365**

(a) Rozdzielenie zmiennych 365

(b) Rozwiązanie równania radialnego 366

#### **9A.2 Orbitale atomowe i ich energie 368**

(a) Specyfikacja orbitali 368

(b) Poziomy energetyczne 369

(c) Energie jonizacji 369

(d) Powłoki i podpowłoki 370

- (e) Orbitale s 371
- (f) Funkcje rozkładu radialnego 372
- (g) Orbitale p 374
- (h) Orbitale d 375

Lista pojęć kluczowych 375

Zestawienie równań 376

## **9B Atomy wieloelektronowe 377**

### **9B.1 Przybliżenie orbitalne 377**

- (a) Atom helu 378
- (b) Spin 378
- (c) Zasada Pauliego 379
- (d) Przenikanie i ekranowanie 381

### **9B.2 Zasada rozbudowy powłok elektronowych 382**

- (a) Reguły Hunda 383
- (b) Energie jonizacji i powinowactwa elektronowe 384

### **9B.3 Orbitale pola samouzgodnionego 386**

Lista pojęć kluczowych 387

Zestawienie równań 387

## **9C Widma atomowe 388**

### **9C.1 Widma atomów wodoropodobnych 388**

### **9C.2 Widma złożonych atomów 389**

- (a) Stany singletowe i trypletowe 389
- (b) Sprzężenie spinowo-orbitalne 390
- (c) Symbole termów 393
- (d) Reguły Hunda 396
- (e) Reguły wyboru 396

Lista pojęć kluczowych 396

Zestawienie równań 397

Ćwiczenia i problemy 398

Podstawy matematyczne 5 Wektory 402

## **Rozdział 10 Struktura cząsteczek 405**

## **10A Teoria wiązań walencyjnych 407**

### **10A.1 Cząsteczki dwuatomowe 408**

(a) Podstawy 408

(b) Rezonans 410

### **10A.2 Cząsteczki wieloatomowe 410**

(a) Promocja 411

(b) Hybrydyzacja 411

Lista pojęć kluczowych 414

Zestawienie równań 414

## **10B Podstawy teorii orbitali molekularnych 415**

### **10B.1 Liniowa kombinacja orbitali atomowych 415**

(a) Konstruowanie kombinacji liniowych 415

(b) Orbitale wiążące 417

(c) Orbitale antywiążące 419

### **10B.2 Oznaczenia orbitali 420**

Lista pojęć kluczowych 421

Zestawienie równań 421

## **10C Homojądrowe cząsteczki dwuatomowe 422**

### **10C.1 Konfiguracja elektronowa 422**

(a) Orbitale  $\sigma$  i  $\pi$  422

(b) Całki nakładania 424

(c) Dwuatomowe cząsteczki pierwiastków drugiego okresu 425

### **10C.2 Spektroskopia fotoelektronów 427**

Lista pojęć kluczowych 429

Zestawienie równań 429

## **10D Heterojądrowe cząsteczki dwuatomowe 430**

### **10D.1 Wiązania polarne 430**

(a) Ujęcie według teorii orbitali molekularnych 430

(b) Elektryczność 431

### **10D.2 Zasada wariacyjna 432**

(a) Procedura 433

(b) Charakterystyka rozwiązań 434

Lista pojęć kluczowych 436

Zestawienie równań 436

### **10E Częsteczki wieloatomowe 437**

#### **10E.1 Przybliżenie Hückla 438**

(a) Prezentacja metody 438

(b) Macierzowe sformułowanie metody 439

#### **10E.2 Zastosowania 441**

(a) Butadien i energia wiązania  $\pi$ -elektronowego 441

(b) Benzen i stabilność układów aromatycznych 442

#### **10E.3 Chemia komputerowa 443**

(a) Metody półempiryczne i metody ab initio 443

(b) Teoria funkcjonału gęstości 444

(c) Graficzna reprezentacja cząsteczek 445

Lista pojęć kluczowych 446

Zestawienie równań 446

Ćwiczenia i problemy 447

Podstawy matematyczne 6 Macierze 454

### **Rozdział 11 Symetria cząsteczek 457**

#### **11A Elementy symetrii 458**

##### **11A.1 Operacje symetrii i elementy symetrii 459**

##### **11A.2 Klasyfikacja cząsteczek ze względu na symetrię 460**

(a) Grupy  $C_1$ ,  $C_i$  i  $C_s$  461

(b) Grupy  $C_n$ ,  $C_{nv}$  i  $C_{nh}$  462

(c) Grupy  $D_n$ ,  $D_{nh}$  i  $D_{nd}$  463

(d) Grupy  $S_n$  463

(e) Grupy układu regularnego 464

(f) Grupa obrotów sfery 465

##### **11A.3 Niektóre bezpośrednie konsekwencje symetrii 465**

(a) Polarność 465

(b) Chiralność 466



Lista pojęć kluczowych 466

Zestawienie operacji i elementów symetrii 467

### **11B Teoria grup 468**

#### **11B.1 Podstawy teorii grup 468**

#### **11B.2 Reprezentacja macierzowa 470**

- (a) Macierz transformacji 470
- (b) Macierzowa reprezentacja grupy 470
- (c) Reprezentacja nieprzywiedlna 471
- (d) Charaktery reprezentacji i typy symetrii 471

#### **11B.3 Tabele charakterów 472**

- (a) Tabele charakterów i degeneracja orbitali 472
- (b) Typy symetrii orbitali atomowych 473
- (c) Typy symetrii liniowych kombinacji orbitali 474

Lista pojęć kluczowych 475

Zestawienie równań 475

### **11C Zastosowania symetrii 476**

#### **11C.1 Znikanie całek 476**

- (a) Całka iloczynu dwóch funkcji 477
- (b) Rozkład iloczynu prostego 478
- (c) Całka iloczynu trzech funkcji 478

#### **11C.2 Zastosowanie do orbitali 479**

- (a) Nakładanie orbitali 479
- (b) Orbitale symetrii 479

#### **11C.3 Reguły wyboru 480**

Lista pojęć kluczowych 481

Zestawienie równań 481

Ćwiczenia i problemy 482

## **Rozdział 12 Widma rotacyjne i oscylacyjne 485**

### **12A Podstawy spektroskopii molekularnej 487**

#### **12A.1 Absorpcja i emisja promieniowania 488**

- (a) Samorzutne i wymuszone procesy radiacyjne 488

(b) Reguły wyboru i moment przejścia 489

(c) Prawo Lamberta–Beera 490

### **12A.2 Szerokość linii widmowej 492**

(a) Poszerzenie dopplerowskie 492

(b) Poszerzenie związane z czasem życia 493

### **12A.3 Techniki eksperymentalne 493**

(a) Źródła promieniowania 494

(b) Analiza widma 494

(c) Detektory 496

(d) Przykłady spektrometrów 497

Lista pojęć kluczowych 498

Zestawienie równań 498

### **12B Rotacje cząsteczek 499**

#### **12B.1 Moment bezwładności 499**

#### **12B.2 Poziomy energii rotacyjnej 501**

(a) Rotator sferyczny 501

(b) Rotator symetryczny 502

(c) Rotator liniowy 504

(d) Odkształcenie odśrodkowe 504

Lista pojęć kluczowych 505

Zestawienie równań 505

### **12C Spektroskopia rotacyjna 506**

#### **12C.1 Spektroskopia mikrofalowa 506**

(a) Reguły wyboru 506

(b) Postać widm mikrofalowych 508

#### **12C.2 Rotacyjna spektroskopia ramanowska 509**

#### **12C.3 Statystyka jądrowa i stany rotacyjne 511**

Lista pojęć kluczowych 513

Zestawienie równań 513

### **12D Spektroskopia oscylacyjna cząsteczek dwuatomowych 515**

#### **12D.1 Ruch oscylacyjny 515**

## **12D.2 Spektroskopia w podczerwieni 517**

### **12D.3 Anharmoniczność 518**

(a) Zbieżność poziomów energii 519

(b) Wykresy Birgego–Sponera 520

### **12D.4 Widma rotacyjno-oscylacyjne 521**

(a) Gałęzie spektralne 521

(b) Różnice kombinacji 522

### **12D.5 Ramanowskie widma oscylacyjne 523**

Lista pojęć kluczowych 524

Zestawienie równań 525

## **12E Spektroskopia oscylacyjna cząsteczek wieloatomowych 526**

### **12E.1 Drgania normalne 526**

### **12E.2 Absorpcyjne widma w podczerwieni 528**

### **12E.3 Ramanowskie widma oscylacyjne 530**

(a) Depolaryzacja 530

(b) Rezonansowe widma ramanowskie 531

(c) Koherentna antystokesowska spektroskopia Ramana 531

### **12E.4 Aspekt symetrii drgań normalnych 532**

(a) Aktywność drgań normalnych w podczerwieni 533

(b) Aktywność drgań normalnych w widmie ramanowskim 533

Lista pojęć kluczowych 534

Zestawienie równań 534

Ćwiczenia i problemy 535

## **Rozdział 13 Przejścia elektronowe 545**

### **13A Widma elektronowe 546**

#### **13A.1 Cząsteczki dwuatomowe 547**

(a) Symbole termów 547

(b) Reguły wyboru 549

(c) Struktura oscylacyjna 550

(d) Struktura rotacyjna 552

#### **13A.2 Cząsteczki wieloatomowe 553**

- (a) Kompleksy metali bloku d 554
- (b) Przejścia  $\pi^* \leftarrow \pi$  oraz  $\pi^* \leftarrow n$  555
- (c) Dichroizm kołowy 556

Lista pojęć kluczowych 556

Zestawienie równań 557

### **13B Dezaktywacja stanów wzbudzonych 558**

#### **13B.1 Fluorescencja i fosforescencja 558**

#### **13B.2 Dysocjacja i predysocjacja 561**

Lista pojęć kluczowych 562

### **13C Lasery 563**

#### **13C.1 Inwersja obsadzeń 563**

#### **13C.2 Wnęka i charakterystyka modów 565**

#### **13C.3 Lasery impulsowe 566**

#### **13C.4 Spektroskopia czasowo-rozdzielcza 568**

#### **13C.5 Przykłady laserów stosowanych w praktyce 569**

- (a) Lasery gazowe 569
- (b) Lasery ekscypleksowe 570
- (c) Lasery barwnikowe 571
- (d) Lasery wibronowe 571

Lista pojęć kluczowych 571

Zestawienie równań 572

Ćwiczenia i problemy 573

### **Rozdział 14 Rezonans magnetyczny 577**

#### **14A Podstawy 578**

##### **14A.1 Jądrowy rezonans magnetyczny 578**

- (a) Energie jąder w polach magnetycznych 578
- (b) Spektrometr jądrowego rezonansu magnetycznego 580

##### **14A.2 Elektronowy rezonans paramagnetyczny 582**

- (a) Energie elektronów w polach magnetycznych 582
- (b) Spektrometr elektronowego rezonansu paramagnetycznego 582

Lista pojęć kluczowych 584

Zestawienie równań 584

## **14B Cechy widm NMR 585**

### **14B.1 Przesunięcie chemiczne 585**

### **14B.2 Pochodzenie stałych ekranowania 587**

- (a) Udział lokalny 587
- (b) Udziały grup sąsiadujących 588
- (c) Udziały rozpuszczalnikowe 590

### **14B.3 Struktura subtelna 590**

- (a) Wygląd widma 591
- (b) Wielkości stałych sprzężenia 593
- (c) Mechanizm sprzężenia spinowo-spinowego 593
- (d) Jądra równoważne 595
- (e) Silne sprzężenie jąder 596

### **14B.4 Zmiany konformacji i procesy wymiany 597**

Lista pojęć kluczowych 598

Zestawienie równań 598

## **14C Techniki impulsowe NMR 599**

### **14C.1 Wektor namagnesowania 599**

- (a) Wpływ pola promieniowania o częstotliwości radiowej 600
- (b) Widma w domenie czasowej i domenie częstotliwości 601

### **14C.2 Relaksacja spinowa 602**

- (a) Relaksacja podłużna i poprzeczna 602
- (b) Pomiar T1 i T2 604

### **14C.3 Rozprężanie spinów 606**

### **14C.4 Jądrowy efekt Overhausera 606**

### **14C.5 Dwuwymiarowy NMR 608**

### **14C.6 NMR w ciele stałym 609**

Lista pojęć kluczowych 610

Zestawienie równań 611

## **14D Elektronowy rezonans paramagnetyczny 612**

### **14D.1 Czynniki g 612**

## **14D.2 Struktura nadsubtelna 613**

- (a) Wpływ spinów jądrowych 613
- (b) Równanie McConnella 615
- (c) Mechanizm oddziaływania nadsubtelnego 615

Lista pojęć kluczowych 616

Zestawienie równań 616

Ćwiczenia i problemy 617

## **Rozdział 15 Termodynamika statystyczna 623**

### **15A Rozkład Boltzmann 624**

#### **15A.1 Stany makro układu i prawdopodobieństwo termodynamiczne 624**

- (a) Stany makro układu 624
- (b) Dominujący stan makro 626
- (c) Względne obsadzenia stanów 627

#### **15A.2 Wyprowadzenie rozkładu Boltzmann 628**

- (a) Rola ograniczeń 628
- (b) Wartości stałych 630

Lista pojęć kluczowych 630

Zestawienie równań 630

### **15B Częsteczkowe funkcje rozdziału 631**

#### **15B.1 Rola funkcji rozdziału 631**

#### **15B.2 Składowe funkcje rozdziału 633**

- (a) Składowa translacyjna 634
- (b) Składowa rotacyjna 636
- (c) Składowa oscylacyjna 639
- (d) Składowa elektronowa 641

Lista pojęć kluczowych 641

Zestawienie równań 642

### **15C Energie cząsteczek 643**

#### **15C.1 Podstawowe równania 643**

#### **15C.2 Udziały poszczególnych rodzajów ruchu 644**

- (a) Udział translacyjny 644

- (b) Udział rotacyjny 644
- (c) Udział oscylacyjny 645
- (d) Udział elektronowy 646
- (e) Udział spinowy 647

Lista pojęć kluczowych 647

Zestawienie równań 648

### **15D Zespół kanoniczny 649**

#### **15D.1 Pojęcie zespołu 649**

- (a) Dominujące stany makro 650
- (b) Fluktuacje wokół rozkładu najbardziej prawdopodobnego 650

#### **15D.2 Średnia energia układu 651**

#### **15D.3 Cząsteczki niezależne raz jeszcze 652**

#### **15D.4 Zależność energii od objętości 653**

Lista pojęć kluczowych 654

Zestawienie równań 654

### **15E Energia wewnętrzna i entropia 655**

#### **15E.1 Energia wewnętrzna 655**

- (a) Obliczanie energii wewnętrznej 655
- (b) Pojemność cieplna 656

#### **15E.2 Entropia 657**

- (a) Entropia a funkcja rozdziału 658
- (b) Składowa translacyjna 659
- (c) Składowa rotacyjna 660
- (d) Składowa oscylacyjna 661
- (e) Entropia resztkowa 661

Lista pojęć kluczowych 663

Zestawienie równań 663

### **15F Pochodne funkcje termodynamiczne 664**

#### **15F.1 Wyprowadzenia 664**

#### **15F.2 Stałe równowagi 666**

- (a) Zależność pomiędzy stałą równowagi  $K$  a funkcją rozdziału 666

(b) Równowaga reakcji dysocjacji 667

(c) Interpretacja fizyczna stałej równowagi 668

Lista pojęć kluczowych 669

Zestawienie równań 669

Ćwiczenia i problemy 671

## **Rozdział 16 Oddziaływania cząsteczkowe 679**

### **16A Elektryczne właściwości cząsteczek 680**

#### **16A.1 Elektryczne momenty dipolowe 680**

#### **16A.2 Polaryzowalności 683**

#### **16A.3 Polaryzacja 684**

(a) Zależność polaryzacji od częstości 684

(b) Polaryzacja molowa 685

Lista pojęć kluczowych 687

Zestawienie równań 688

### **16B Oddziaływania między cząsteczkami 689**

#### **16B.1 Oddziaływania między ładunkami cząstkowymi 689**

#### **16B.2 Oddziaływania między dipolami 690**

(a) Oddziaływania ładunek–dipol 690

(b) Oddziaływanie dipol–dipol 691

(c) Oddziaływania dipol–dipol indukowany 694

(d) Oddziaływania dipol indukowany–dipol indukowany 694

#### **16C.3 Wiązanie wodorowe 695**

#### **16C.4 Oddziaływania hydrofobowe 696**

#### **16C.5 Oddziaływania całkowane 697**

Lista pojęć kluczowych 700

Zestawienie równań 700

## **16C Ciecze 701**

### **16C.1 Oddziaływania cząsteczkowe w cieczach 701**

(a) Funkcja rozkładu radialnego 701

(b) Obliczanie funkcji  $g(r)$  702

(c) Termodynamiczne właściwości cieczy 703



## **16C.2 Granica faz ciecż–para 704**

- (a) Napięcie powierzchniowe 704
- (b) Powierzchnie zakrzywione 705
- (c) Zjawisko wzniesienia kapilarnego 706

## **16C.3 Filmy powierzchniowe 708**

- (a) Ciśnienie powierzchniowe 708
- (b) Termodynamika warstw powierzchniowych 709

## **16C.4 Kondensacja 710**

Lista pojęć kluczowych 711

Zestawienie równań 711

Ćwiczenia i problemy 713

## **Rozdział 17 Makrocząsteczki i samoorganizacja 719**

### **17A Struktura makrocząsteczek 720**

#### **17A.1 Różne poziomy struktury 720**

#### **17A.2 Kłębki statystyczne 721**

- (a) Miary rozmiarów 722
- (b) Łańcuchy nieswobodne 725
- (c) Częściowo sztywne kłębki 726

#### **17A.3 Makrocząsteczki biologiczne 727**

- (a) Białka 727
- (b) Kwasy nukleinowe 729

Lista pojęć kluczowych 730

Zestawienie równań 730

### **17B Właściwości makrocząsteczek 731**

#### **17B1 Właściwości mechaniczne 731**

- (a) Entropia konformacyjna 731
- (b) Elastomery 732

#### **17B.2 Właściwości termiczne 733**

#### **17B.3 Właściwości elektryczne 735**

Lista pojęć kluczowych 736

Zestawienie równań 736

## **17C Samoorganizacja 737**

### **17C.1 Koloidy 737**

- (a) Klasyfikacja i otrzymywanie 737
- (b) Struktura i stabilność 738
- (c) Podwójna warstwa elektryczna 739

### **17C.2 Micele i błony biologiczne 740**

- (a) Tworzenie miceli 740
- (b) Dwuwarstwy, pęcherzyki i błony 742
- (c) Samoorganizujące się monowarstwy 743

Lista pojęć kluczowych 744

Zestawienie równań 744

## **17D Wyznaczanie rozmiaru i kształtu 745**

### **17D.1 Średnie masy molowe 745**

### **17D.2 Techniki 747**

- (a) Spektrometria mas 747
- (b) Rozpraszanie światła laserowego 748
- (c) Sedymentacja 750
- (d) Lepkość 752

Lista pojęć kluczowych 753

Zestawienie równań 754

Ćwiczenia i problemy 755

## **ROZDZIAŁ 18 Ciała stałe 761**

### **18A Struktura kryształu 762**

#### **18A.1 Periodyczne struktury krystaliczne 762**

#### **18A.2 Identyfikacja płaszczyzn sieciowych 765**

- (a) Wskaźniki Millera 765
- (b) Odległości międzypłaszczyznowe 766

#### **18A.3 Krystalografia rentgenowska 767**

- (a) Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego 767
- (b) Prawo Bragga 769
- (c) Czynniki rozpraszania 770

(d) Gęstość elektronowa 771

(e) Wyznaczanie struktury 773

#### **18A.4 Dyfrakcja neutronów i elektronów 775**

Lista pojęć kluczowych 776

Zestawienie równań 777

#### **18B Wiązania w ciałach stałych 778**

##### **18B.1 Metaliczne ciała stałe 778**

(a) Gęste upakowanie 778

(b) Elektronowa struktura metali 780

##### **18B.2 Kryształy jonowe 782**

(a) Struktura 782

(b) Energetyka 783

##### **18B.3 Kryształy kowalencyjne i molekularne 786**

Lista pojęć kluczowych 787

Zestawienie równań 787

#### **18C Właściwości mechaniczne, elektryczne i magnetyczne ciał stałych 788**

##### **18C.1 Właściwości mechaniczne 788**

##### **18C.2 Właściwości elektryczne 790**

(a) Przewodniki 791

(b) Izolatory i półprzewodniki 792

(c) Nadprzewodnictwo 794

##### **18C.3 Właściwości magnetyczne 795**

(a) Podatność magnetyczna 795

(b) Trwałe i indukowane momenty magnetyczne 796

(c) Magnetyczne właściwości nadprzewodników 797

Lista pojęć kluczowych 798

Zestawienie równań 798

#### **18D Właściwości optyczne ciał stałych 799**

##### **18D.1 Ekscytonowa absorpcja światła w molekularnych ciałach stałych 799**

##### **18D.2 Absorpcja światła przez metale i półprzewodniki 801**

##### **18D.3 Diody emitujące światło i lasery diodowe 802**

## **18D.4 Nieliniowe zjawiska optyczne 802**

Lista pojęć kluczowych 803

Ćwiczenia i problemy 804

Podstawy matematyczne 7 Szeregi Fouriera i transformaty Fouriera 810

## **CZĘŚĆ TRZECIA Przemiana 813**

### **ROZDZIAŁ 19 Cząsteczki w ruchu 815**

#### **19A Ruch cząsteczek w gazach 816**

##### **19A.1 Równania fenomenologiczne 816**

##### **19A.2 Parametry transportu 818**

(a) Współczynnik dyfuzji 819

(b) Przewodność cieplna 820

(c) Lepkość 821

(d) Efuzja 822

Lista pojęć kluczowych 823

Zestawienie równań 823

#### **19B Ruch cząsteczek w cieczech 824**

##### **19B.1 Wyniki doświadczalne 824**

(a) Lepkość cieczy 824

(b) Roztwory elektrolitów 825

##### **19B.2 Ruchliwość jonów 827**

(a) Prędkość migracji 827

(b) Ruchliwość i przewodność 828

(c) Relacje Einsteina 829

Lista pojęć kluczowych 830

Zestawienie równań 830

#### **19C Dyfuzja 832**

##### **19C.1 Ujęcie termodynamiczne 832**

##### **19C.2 Równanie dyfuzji 834**

(a) Prosta dyfuzja 834

(b) Dyfuzja z konwekcją 835

(c) Rozwiązania równania dyfuzji 836

### **19C.3 Opis statystyczny 837**

Lista pojęć kluczowych 838

Zestawienie równań 839

Ćwiczenia i problemy 840

## **Rozdział 20 Kinetyka chemiczna 845**

### **20A Szybkość reakcji chemicznych 847**

#### **20A.1 Monitorowanie postępu reakcji 847**

(a) Rozważania ogólne 847

(b) Metody doświadczalne 848

#### **20A.2 Szybkości reakcji 849**

(a) Definicja szybkości 849

(b) Równania kinetyczne i stałe szybkości 850

(c) Rząd reakcji 851

(d) Wyznaczanie równania kinetycznego 852

Lista pojęć kluczowych 853

Zestawienie równań 853

### **20B Całkowe postaci równań kinetycznych 854**

#### **20B.1 Reakcje pierwszego rzędu 854**

#### **20B.2 Reakcje drugiego rzędu 856**

Lista pojęć kluczowych 858

Zestawienie równań 859

### **20C Reakcje w pobliżu stanu równowagi 860**

#### **20C.1 Osiąganie stanu równowagi w reakcjach pierwszego rzędu 860**

#### **20C.2 Metody relaksacyjne 861**

Lista pojęć kluczowych 863

Zestawienie równań 863

### **20D Równanie Arrheniusa 864**

#### **20D.1 Zależność szybkości reakcji od temperatury 864**

#### **20D.2 Interpretacja parametrów równania Arrheniusa 866**

(a) Wymogi energetyczne reakcji chemicznej 866

(b) Wpływ katalizatora na energię aktywacji 867

Lista pojęć kluczowych 868

Zestawienie równań 868

## **20E Mechanizmy reakcji 869**

**20E.1 Reakcje elementarne 869**

**20E.2 Następcze reakcje elementarne 870**

**20E.3 Przybliżenie stanu stacjonarnego 871**

**20E.4 Etap limitujący szybkość reakcji 873**

**20E.5 Równowagi wstępne 874**

**20E.6 Kinetyczne i termodynamiczne ograniczenia reakcji 875**

Lista pojęć kluczowych 876

Zestawienie równań 876

## **20F Przykłady mechanizmów reakcji 877**

**20F.1 Reakcje jednocząsteczkowe 877**

**20F.2 Kinetyka polimeryzacji 878**

(a) Polimeryzacja stopniowa 879

(b) Polimeryzacja łańcuchowa 880

Lista pojęć kluczowych 882

Zestawienie równań 882

## **20G Reakcje fotochemiczne 883**

**20G.1 Procesy fotochemiczne 883**

**20G.2 Wydajność kwantowa procesu pierwotnego 884**

**20G.3 Mechanizm dezaktywacji wzbudzonych stanów singletowych 885**

**20G.4 Wygaszanie 886**

**20G.5 Rezonansowe przekazywanie energii 888**

Lista pojęć kluczowych 890

Zestawienie równań 890

## **20H Enzymy 891**

**20H.1 Charakterystyka enzymów 891**

**20H.2 Mechanizm Michaelisa–Menten 892**

**20H.3 Sprawność katalityczna enzymów 894**

**20H.4 Mechanizmy inhibicji enzymu 894**

Lista pojęć kluczowych 897

Zestawienie równań 897

Ćwiczenia i problemy 898

## **Rozdział 21 Dynamika reakcji 907**

### **21A Teoria zderzeń 909**

#### **21A.1 Zderzenia reaktywne 909**

(a) Szybkość zderzeń w gazach 910

(b) Warunek energetyczny 911

(c) Ograniczenia steryczne 913

#### **21A.2 Model RRK 914**

Lista pojęć kluczowych 916

Zestawienie równań 916

### **21B Reakcje ograniczone dyfuzją 917**

#### **21B.1 Reakcje w roztworach 917**

(a) Rodzaje reakcji 917

(b) Dyfuzja a reakcje 918

#### **21B.2 Równanie bilansu materiałowego 919**

(a) Formułowanie równania 919

(b) Rozwiązania równania 920

Lista pojęć kluczowych 921

Zestawienie równań 921

### **21C Teoria kompleksu aktywnego 922**

#### **21C.1 Równanie Eyringa 922**

(a) Sformułowanie równania 922

(b) Szybkość rozpadu kompleksu aktywnego 923

(c) Stężenie kompleksu aktywnego 924

(d) Stała szybkości 924

(e) Obserwowanie kompleksu aktywnego i manipulowanie nim 925

#### **21C.2 Aspekty termodynamiczne 927**

(a) Parametry aktywacji 927

(b) Reakcje między jonami 928

### **21C.3 Kinetyczny efekt izotopowy 929**

Lista pojęć kluczowych 931

Zestawienie równań 931

### **21D Dynamika zderzeń molekularnych 933**

#### **21D.1 Wiązki molekularne 933**

(a) Techniki 933

(b) Wyniki eksperymentalne 934

#### **21D.2 Zderzenia reaktywne 936**

(a) Badania zderzeń reaktywnych 936

(b) Dynamika reakcji między określonymi stanami 937

#### **21D.3 Powierzchnie energii potencjalnej 937**

#### **21D.4 Wybrane wyniki doświadczeń i obliczeń 939**

(a) Kierunek ataku i rozpadu 939

(b) Powierzchnie atraktywne i repulsywne 940

(c) Trajektorie klasyczne 941

(d) Kwantowomechaniczna teoria rozpraszania 942

Lista pojęć kluczowych 942

Zestawienie równań 943

### **21E Przeniesienie elektronu w układach homogenicznych 944**

#### **21E.1 Równanie kinetyczne procesu przeniesienia elektronu 944**

#### **21E.2 Stała szybkości procesu przeniesienia elektronu 945**

(a) Rola zjawiska tunelowania elektronu 946

(b) Energia reorganizacji 947

Lista pojęć kluczowych 949

Zestawienie równań 949

### **21F Procesy elektrodowe 950**

#### **21F.1 Granica faz elektroda–roztwór 950**

#### **21F.2 Szybkość przeniesienia elektronu 951**

(a) Równanie Butlera–Volmera 951

(b) Wykres Tafela 955

#### **21F.3 Woltamperometria 955**



**21F.4 Elektroliza** 957

**21F.5 Pracujące ogniwa galwaniczne** 958

Lista pojęć kluczowych 959

Zestawienie równań 959

Ćwiczenia i problemy 960

**Rozdział 22 Procesy zachodzące na powierzchniach ciał stałych** 969

**22A Wprowadzenie** 970

**22A.1 Wzrost powierzchni** 970

**22A.2 Adsorpcja fizyczna i chemiczna** 971

**22A.3 Techniki eksperymentalne** 972

(a) Mikroskopia 973

(b) Metody jonizacyjne 974

(c) Techniki dyfrakcyjne 975

(d) Wyznaczanie stopnia i szybkości adsorpcji i desorpcji 977

Lista pojęć kluczowych 978

Zestawienie równań 978

**22B Adsorpcja i desorpcja** 979

**22B.1 Izotermy adsorpcji** 979

(a) Izoterma Langmuira 979

(b) Izosteryczna entalpia adsorpcji 981

(c) Izoterma BET 982

(d) Izotermy Tiomkina i Freundlicha 984

**22B.2 Szybkość adsorpcji i desorpcji** 984

(a) Stan prekursorowy 984

(b) Adsorpcja i desorpcja na poziomie cząsteczkowym 985

(c) Ruchliwość adsorbentu na powierzchni 987

Lista pojęć kluczowych 987

Zestawienie równań 987

**22C Kataliza heterogeniczna** 988

**22C.1 Mechanizmy katalizy heterogenicznej** 988

(a) Reakcje jednocząsteczkowe 989

(b) Mechanizm Langmuira–Hinshelwooda 989

(c) Mechanizm Eleya–Ridealala 990

## **22C.2 Aktywność katalityczna powierzchni 990**

Lista pojęć kluczowych 991

Zestawienie równań 991

Ćwiczenia i problemy 992

Uzupełnienia 997

1 Całki 998

2 Jednostki 999

3 Dane fizykochemiczne 1000

4 Tabele charakterów 1030

Skorowidz 1033