

SPIS RZECZY

Część I

TEORETYCZNE PODSTAWY CHEMII FIZYCZNEJ

1. Elementy termodynamiki fenomenologicznej klasycznej — Kazimierz Gumiński	21
1.1. Doświadczenie Joule'a i energia wewnętrzna	21
1.2. Praca i ciepło. Pierwsza zasada termodynamiki	22
1.3. Znakowanie, praca objętościowa i inne rodzaje pracy	23
1.4. Równanie I zasady równaniem bilansu energii	24
1.5. Entalpia i równanie I zasady wyrażone za pomocą entalpii	25
1.6. Pojęcie fazy i składnika	26
1.7. Zastosowania I zasady termodynamiki do przypadków szczególnych	26
1.8. Prawa Hessa i Kirchhoffa	30
1.9. Procesy nieodwracalne, odwracalne i entropia. Druga zasada termodynamiki	34
1.10. Zastosowania pierwszej i drugiej zasady	36
1.11. Związki matematyczne między funkcjami termodynamicznymi. Wyrażenia na różniczki zupełne i pochodne cząstkowe funkcji termodynamicznych	41
1.12. Związki między C_p i C_v	47
1.13. Teoremat Nernsta i postulat Plancka (trzecia zasada termodynamiki)	47
1.14. Fazy o zmiennym składzie chemicznym	50
1.15. Wielkości intensywne i ekstensywne	52
1.16. Wielkości parcjalne	54
1.17. Funkcje standardowe i funkcje mieszania. Aktywności i współczynniki aktywności. Układy idealne, doskonałe i niedoskonałe. Układy nieidealne	57
1.18. Równanie Gibbsa i Duhema	59
1.19. Prawo równowagi w układzie wieloskładnikowym i wielofazowym	59
1.20. Reguła faz	61
1.21. Reakcje chemiczne	62
2. Elementy termodynamiki procesów nieodwracalnych — Kazimierz Gumiński	65
2.1. Termodynamika klasyczna jako termostatyka	65
2.2. Ciepło nieskompensowane	65
2.3. Wyrażenie na dS	66
2.4. Lokalne sformułowanie drugiej zasady	66
2.5. Źródło entropii	67
2.6. Postulat o stosowaniu równania Gibbsa na różniczkę zupełną energii wewnętrznej w procesach nieodwracalnych. Definicja parametrów stanu w tych procesach	68

2.7. Obliczanie źródła entropii	68
2.8. Bodźce i przepływy termodynamiczne	70
2.9. Równania fenomenologiczne	72
2.10. Relacje przemienności Onsagera	73
2.11. Mechanizm procesów nieodwracalnych. Stany stacjonarne	74
2.12. Termodynamika procesów nieodwracalnych a biologia	76
 3. Elementy teorii kinetyczno-cząsteczkowej — <i>Kazimierz Gumiński</i>	78
3.1. Teoria kinetyczna materii a termodynamika fenomenologiczna	78
3.2. Stan mikro i stan makro	79
3.3. Prawo rozkładu Maxwella i Boltzmanna	79
3.4. Postać różniczkowa prawa Maxwella i Boltzmanna	81
3.5. Zastosowanie prawa Maxwella i Boltzmanna do cząstek poruszających się ruchem transla- cyjnym	83
3.6. Liczba cząstek o energii zawartej w pewnym przedziale	86
3.7. Liczba cząstek o energii równej lub wyższej niż pewna wartość progowa	87
3.8. Obliczanie wartości średnich	88
3.9. Średnia wartość prędkości i jej kwadratu	88
3.10. Średnia wartość prędkości w określonym kierunku i jej kwadratu	90
3.11. Średnia wartość energii. Zasada ekwipartycji energii	91
3.12. Ciśnienie gazu	93
3.13. Wartość stałej β	95
3.14. Ciśnienie i temperatura a średnia energia translacji	95
3.15. Liczba uderzeń o ścianę naczynia	96
3.16. Liczba zderzeń podwójnych dwóch różnych rodzajów cząstek	97
3.17. Liczba zderzeń cząstek jednego rodzaju	98
3.18. Średnia droga swobodna	99
3.19. Współczynniki przewodnictwa ciepła, lepkości i dyfuzji	99
 4. Elementy mechaniki kwantowej — <i>Kazimierz Gumiński</i>	101
4.1. Podstawy doświadczalne mechaniki kwantowej	101
4.2. Relacje Heisenberga	106
4.3. Stan kwantowomechaniczny	107
4.4. Równanie Schrödingera	108
4.5. Operatorowy zapis równania Schrödingera	110
4.6. Funkcje własne i wartości własne operatora energii	111
4.7. Cząstka w pudle	112
4.8. Oscylator harmoniczny	118
4.9. Rotator sztywny ze swobodną osią obrotu	120
4.10. Atom wodoru i jony wodoropodobne	122
4.11. Metoda samouzgodnionego pola	125
4.12. Orbitale atomowe	126
4.13. Zestawienie funkcji radialnej i funkcji kątowych dla atomu wodoru i jonów wodoropo- dobnych	127
4.14. Przestrzenne rozmieszczenie orbitali	131
4.15. Spin	135
4.16. Zakaz Pauliego	136
4.17. Statystyka kwantowa	136
4.18. Porównanie statystyki kwantowej i klasycznej	141
4.19. Metoda wariacyjna	142
4.20. Metoda kombinacji liniowych	145

5. Elementy termodynamiki statystycznej — Kazimierz Gumiński	148
5.1. Prawdopodobieństwo termodynamiczne	148
5.2. Podstawowy postulat termodynamiki statystycznej	148
5.3. Szczegółowa postać wyrażenia na entropię gazu doskonałego w normalnych warunkach fizykochemicznych	149
5.4. Podstawowe wzory termodynamiki statystycznej na funkcje termodynamiczne gazu doskonałego w stanie równowagi	151
5.5. Funkcja rozdziału	152
5.6. Poziom zerowy energii i jego wpływ na wartość funkcji rozdziału i na funkcje termodynamiczne	153
5.7. Ogólna funkcja rozdziału jako iloczyn poszczególnych funkcji rozdziału	154
5.8. Szczegółowe wyrażenia na poszczególne funkcje rozdziału	155
5.9. Przedstawienie funkcji termodynamicznych jako sumy funkcji związanych z poszczególnymi funkcjami rozdziału	157
5.10. Funkcja rozdziału energii rotacji i jej sprzężenie z spinem jądrowym. Przypadek orto- i parawodoru	161
5.11. Entropia mieszania gazów doskonałych	164
5.12. Termodynamika statystyczna a nieokreślone stałe w funkcjach termodynamicznych	167
5.13. Entropia ciał nieplankowskich	168
5.14. Ogólne zasady termodynamiki statystycznej układów złożonych z cząstek oddziałujących na siebie	169
6. Elementy teorii grup — Alojzy Gołębiowski	172
6.1. Elementy symetrii i operacje symetrii	172
6.2. Definicja operatora symetrii	173
6.3. Grupa elementów symetrii	176
6.4. Reprezentacja przywiedlna i nieprzywiedlna. Baza reprezentacji	177
6.5. Przykład: reprezentacja przywiedlna i nieprzywiedlna grupy C_{4v}	180
6.6. Charaktery reprezentacji nieprzywiedlnych	183
6.7. Rozkład reprezentacji przywiedlnej na nieprzywiedlne	187
6.8. Znaczenie teorii grup w chemii i fizyce	188
Część II	
BUDOWA MATERII	
7. Budowa jądra atomowego — Lucjan Sobczyk	191
7.1. Wstęp. Wiadomości ogólne	191
7.2. Masa jąder	193
7.3. Rozdzielanie izotopów	194
7.4. Wymiary i gęstość jąder	196
7.5. Reakcje jądrowe	197
7.6. Rodziny promieniotwórcze	200
7.7. Sztuczne reakcje jądrowe	201
7.8. Teorie promieniotwórczości	205
7.9. Widmo energetyczne emitowanych cząstek	207
7.10. Rozpad β	212
7.11. Reakcje dzielenia ciężkich jąder. Reaktor atomowy	216
7.12. Reakcje termojądrowe	218
7.13. Moment pędu jąder oraz własności elektryczne i magnetyczne	221
7.14. Siły jądrowe	222

7.15. Model kropłowy jądra. Półempiryczny wzór na energię wiązania	224
7.16. Model powłokowy	226
7.17. Cząstki elementarne	229
8. Atom — Alojzy Golebiewski	231
8.1. Atom wodoru i jony wodoropodobne	231
8.2. Rozkład prawdopodobieństwa elektronu	234
8.3. Teoria Hartree–Focka atomu wieloelektronowego	236
8.4. Konfiguracja elektronowa atomu wieloelektronowego	240
8.5. Układ okresowy pierwiastków chemicznych	243
8.6. Promienie atomowe i jonowe	245
8.7. Energia jonizacji, powinowactwo elektronowe, elektroujemność	245
8.8. Wartościowość i stopień utlenienia	249
8.9. Terminy atomowe	251
8.10. Struktura subtelna i nadsubtelna termów atomowych	254
8.11. Reguły Hunda. Term podstawowy	256
8.12. Moment magnetyczny atomu	258
8.13. Widmo atomowe i jonowe	260
8.14. Spektroskopia atomowa	264
8.15. Efekt Zeemana	265
8.16. Widmo Roentgena	267
8.17. Spektroskopia rentgenowska	268
9. Cząsteczka — Alojzy Golebiewski	271
9.1. Elektronowa teoria Lewisa i Kossela	271
9.2. Przybliżenie Borna–Oppenheimera	272
9.3. Energia translacyjna cząsteczki	274
9.4. Energia rotacyjna cząsteczek	275
9.5. Energia oscylacyjna cząsteczki dwuatomowej	278
9.6. Energia oscylacyjna cząsteczki wieloatomowej	281
9.7. Energia elektronowa cząsteczki	285
9.8. Metoda wiązań walencyjnych	285
9.9. Metoda orbitali molekularnych	289
9.10. Półempiryczna prosta metoda LCAO MO	292
9.11. Cząsteczka wodoru według metody LCAO MO	293
9.12. Natura wiązania chemicznego	295
9.13. Efektywność orbitali molekularnych	296
9.14. Klasyfikacja orbitali molekularnych	297
9.15. Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe	299
9.16. Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe	301
9.17. Terminy molekularne cząsteczek dwuatomowych	302
9.18. Hybrydyzacja orbitali atomowych	304
9.19. Cząsteczki wieloatomowe	307
9.20. Reguły strukturalne	309
9.21. Przykłady stosowania reguł strukturalnych	311
9.22. Cząsteczki o wiązaniach π sprzężonych. Reguła Hückela	313
9.23. Zastosowanie metody Hückela	316
9.24. Metoda Hückela a reakcje substytucji	319
9.25. Metoda Hückela a reakcje cyklizacji i deacyklizacji	323
9.26. Związki kompleksowe. Teoria pola krystalicznego	325
9.27. Związki kompleksowe. Teoria orbitali zlokalizowanych	330

9.28. Związki kompleksowe. Teoria orbitali spektroskopowych	331
9.29. Związki kompleksowe. Teoria pola ligandów	333
9.30. Związki kompleksowe. Efekt Jahna-Tellera	333
9.31. Wiązanie wodorowe	334
9.32. Ogólna charakterystyka widma cząsteczkowego	335
9.33. Widmo rotacyjne	336
9.34. Widmo oscylacyjno-rotacyjne cząsteczek dwuatomowych	338
9.35. Spektroskopia oscylacyjna cząsteczek wieloatomowych	339
9.36. Ogólna charakterystyka widma elektronowego	344
9.37. Widmo elektronowe związków kompleksowych	346
9.38. Widmo elektronowe związków o sprzężonych wiązaniach π	350
9.39. Spektroskopia elektronowa	354
10. Budowa przestrzenna i fizyczne własności cząsteczek	357
Budowa przestrzenna cząsteczek — Lucjan Sobczyk	357
10.1. Objętości cząsteczek	357
10.2. Rozproszenie promieniowania rentgenowskiego i elektronów na atomach. Metody określania budowy przestrzennej cząsteczek	359
10.3. Długości wiązań i kąty walencyjne	363
10.4. Symetria cząsteczek	366
10.5. Wewnątrzcząsteczkowa rotacja i izomeria rotacyjna	369
Własności dielektryczne materii — Lucjan Sobczyk	371
10.6. Dielektryk w stałym polu	371
10.7. Molekularny mechanizm polaryzacji dielektrycznej	372
10.8. Związek między makroskopowymi (ϵ) i molekularnymi własnościami materii (α)	374
10.9. Polaryzacja dipolowa (orientacji)	376
10.10. Dielektryk w zmiennym polu elektrycznym	379
10.11. Zmienne pole a relaksacja dielektryczna	380
10.12. Wpływ zmiennego pola na polaryzację elektronową i atomową	381
10.13. Wyznaczanie momentów dipolowych	385
10.14. Moment dipolowy a struktura cząsteczek	388
10.15. Teoretyczne aspekty polarności wiązań	394
10.16. Czas relaksacji dipolowej a struktura cząsteczek	396
10.17. Dielektryki w silnym polu elektrycznym	398
Magnetyczne własności cząsteczek — Bohdan Staliński	400
10.18. Namagnesowanie, podatność magnetyczna i jej pomiar	400
10.19. Diamagnetyzm	403
10.20. Paramagnetyzm	405
10.21. Związki metali przejściowych	409
10.22. Związki lantanowców	413
10.23. Magnetyczny rezonans jądrowy	413
10.24. Elektronowy rezonans paramagnetyczny	420
Aktywność optyczna — Lucjan Sobczyk	424
10.25. Związki optycznie aktywne	424
10.26. Oddziaływania pomiędzy związkami optycznie aktywnymi a światłem spolaryzowanym	425
10.27. Dyspersja skręcalności optycznej (ORD) i dichroizm kołowy (CD)	427
11. Oddziaływania międzycząsteczkowe — Lucjan Sobczyk	429
11.1. Przejawy i znaczenie oddziaływań międzycząsteczkowych	429

11.2. Oddziaływania van der Waalsa	429
11.3. Oddziaływania specyficzne. Kompleksy EDA	433
11.4. Właściwości fizyczne kompleksów EDA	435
11.5. Wiązanie wodorowe	436
11.6. Teoria wiązania wodorowego	440
11.7. Znaczenie wiązania wodorowego w przyrodzie	442
12. Gazy i ciecze — Lucjan Sobczyk	449
12.1. Gaz idealny	449
12.2. Odstępstwa od właściwości gazów idealnych	455
12.3. Równanie van der Waalsa	457
12.4. Zredukowane równanie van der Waalsa. Twierdzenie o stanach odpowiadających sobie	460
12.5. Inne przybliżone równania stanu gazu rzeczywistego	461
12.6. Funkcja stanu gazu rzeczywistego a oddziaływania międzycząsteczkowe	462
12.7. Lotność gazów	469
12.8. Ciepło molowe gazów	471
12.9. Stan ciekły	474
12.10. Ścisłość cieczy	476
12.11. Lepkość cieczy	477
12.12. Teoria lepkości	479
12.13. Napięcie powierzchniowe cieczy	481
12.14. Teoria stanu ciekłego	485
12.15. Ciekłe kryształy	485
13. Ciało stałe	488
Budowa ciała stałego — Adam Bielański	488
13.1. Anizotropia kryształów	488
13.2. Podstawowe prawa krystalografii geometrycznej	489
13.3. Sieć przestrzenna	490
13.4. Dyfrakcja promieni rentgenowskich na kryształach	493
13.5. Równanie Braggów	493
13.6. Badanie kryształów promieniami rentgenowskimi	495
13.7. Elektronografia i neutronografia kryształów	498
13.8. Rodzaje wiązań w sieci przestrzennej kryształów	499
13.9. Wyznaczanie promieni atomowych i jonowych w ciałach krystalicznych	500
13.10. Sieci przestrzenne pierwiastków	501
13.11. Sieci przestrzenne związków o składzie AB	504
13.12. Sieci przestrzenne związków o składzie AB ₂	507
13.13. Sieci przestrzenne soli kwasów tlenowych i innych związków kompleksowych	508
13.14. Sieci przestrzenne krystalicznych związków organicznych	509
13.15. Izomorfizm kryształów	511
13.16. Stopy metali i fazy międzymetaliczne	512
13.17. Ciepło molowe ciał stałych	514
13.18. Energia sieciowa kryształów jonowych	518
13.19. Kryształy rzeczywiste i defekty sieciowe	521
13.20. Teoria elektronowa metali	524
13.21. Teoria pasmowa ciała stałego	527
Magnetyczne własności ciał stałych — Bohdan Staliński	533
13.22. Klasyfikacja własności magnetycznych ciał stałych	533
13.23. Własności magnetyczne substancji krystalicznych	537

13.24. Ferromagnetyzm	539
13.25. Analiza termomagnetyczna	543
13.26. Antyferromagnetyzm	544
13.27. Ferrimagnetyzm	545
13.28. Elektronowy rezonans paramagnetyczny w ciałach stałych	546
13.29. Magnetyczny rezonans jądrowy w ciałach stałych	548
13.30. Jądrowy rezonans kwadrupolowy	550
13.31. Efekt Mössbauera	552

Część III

PRZEMIANY FAZOWE I REAKCJE CHEMICZNE

14. Termodynamika fazy jedno- i wieloskładnikowej — Henryk Buchowski	556
Faza jednoskładnikowa	556
14.1. Wirialne równanie stanu	556
14.2. Lotność	558
14.3. Równanie stanu fazy skondensowanej i wpływ ciśnienia na potencjał chemiczny	559
Faza wieloskładnikowa	561
14.4. Sposoby wyrażania składu roztworów	561
14.5. Funkcje mieszania i wielkości cząstkowe molowe	563
Doskonała mieszanina gazów doskonałych	567
14.6. Definicja i prawo Daltona	567
14.7. Entalpia swobodna	568
14.8. Inne funkcje termodynamiczne	569
14.9. Potencjały chemiczne składników	570
Niedoskonałe mieszaniny gazowe	571
14.10. Drugi współczynnik wirialny i współczynniki aktywności	571
Roztwory doskonałe — ciekłe mieszaniny doskonałe	573
14.11. Funkcje mieszania roztworu doskonałego	573
14.12. Związek między potencjałami chemicznymi rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej	574
14.13. Własności termodynamiczne roztworów doskonałych rozcieńczonych	576
Roztwory niedoskonałe — opis formalny	576
14.14. Funkcje nadmiarowe	576
14.15. Aktywność i współczynniki aktywności w symetrycznym układzie odniesienia	577
14.16. Niesymetryczny układ odniesienia	578
14.17. Molalny współczynnik aktywności	579
14.18. Współczynnik osmotyczny	580
Wyrażenia analityczne na współczynniki aktywności i funkcje nadmiarowe	582
14.19. Graniczne wartości współczynników aktywności	582
14.20. Najprostsze typy roztworów niedoskonałych	583
15. Stabilność i równowaga — Henryk Buchowski	586
15.1. Stabilność mechaniczna	586
15.2. Fazy w równowadze	589
15.3. Stabilność względem dyfuzji	590

15.4. Stabilność fazy wieloskładnikowej	591
15.5. Stabilność cieplna	592
15.6. Przemiana fazowa — przemiana pierwszego rzędu	593
Przemiany po linii równowagi	594
15.7. Wpływ ciśnienia na temperaturę przemiany fazy jednoskładnikowej	595
15.8. Prężność pary nasyconej jako funkcja temperatury	596
15.9. Skład faz w równowadze jako funkcja temperatury i ciśnienia	599
15.10. Rozpuszczalność ciał stałych w cieczach	601
15.11. Związki między temperaturą, ciśnieniem i składem faz w stanie równowagi	605
16. Równowagi fazowe — Henryk Buchowski	609
Diagramy fazowe układów jednoskładnikowych	609
16.1. Zasady konstrukcji diagramów fazowych	609
16.2. Diagram fazowy wody	610
16.3. Diagram fazowy dwutlenku węgla	612
16.4. Diagram fazowy siarki — układ enancjotropowy	613
16.5. Diagram fazowy fosforu — układ monotropowy	614
Równowagi ciecz — para w układach dwuskładnikowych z jedną fazą ciekłą	615
16.6. Diagramy fazowe układów dwuskładnikowych	615
16.7. Prężność pary nad roztworem doskonałym — prawo Raoult'a i prawo Henry'ego	616
16.8. Prężność pary układów niedoskonałych	619
16.9. Izotermy wrzenia i kondensacji	623
16.10. Izobary wrzenia i kondensacji	625
16.11. Diagramy fazowe układów zeotropowych	628
16.12. Układy azeotropowe	631
16.13. Destylacja	634
Równowagi ciecz — ciecz w układach dwuskładnikowych	637
16.14. Warunek powstawania luki mieszalności	637
16.15. Krzywe mieszalności z jednym punktem krytycznym	638
16.16. Diagramy równowag ciecz—ciecz	642
16.17. Krzywe mieszalności z dwoma punktami krytycznymi	643
16.18. Asymetria krzywych mieszalności	646
Równowagi ciecz — para w układach z luką mieszalności	647
16.19. Heteroazeotropy, homoazeotropy i heteroazeotropy	647
Równowagi ciecz — kryształy w układach dwuskładnikowych	651
16.20. Eutektyki proste	651
16.21. Krzywe stygnięcia	654
16.22. Układy eutektyczne z dwiema fazami ciekłymi	655
16.23. Związki cząsteczkowe	656
16.24. Roztwory stałe	658
Układy trójskładnikowe	661
16.25. Trójkąt Gibbsa	661
16.26. Układy trzech cieczy	664
16.27. Równowaga ciecz — ciało stałe w układach trójskładnikowych — trójskładnikowy prosty układ eutektyczny	666
16.28. Wodne roztwory soli	671

Równowagi w roztworach rozcieńczonych	672
16.29. Temperatura krzepnięcia roztworu rozcieńczonego — kriometria	672
16.30. Temperatura wrzenia rozcieńczonego roztworu nielotnej substancji — ebulliometria	675
16.31. Równowaga w układzie dwóch faz rozdzielonych błoną półprzepuszczalną — równowaga osmotyczna	676
16.32. Prawo podziału	678
16.33. Rozpuszczalność gazów w cieczach	679
17. Procesy nierównowagowe w fazach i kinetyka przejść fazowych — Andrzej Fuliński	681
17.1. Wstęp	681
17.2. Dyfuzja	682
17.3. Termodyfuzja	686
17.4. Szybkość przemian fazowych — kondensacja	687
17.5. Wpływ procesów dyfuzyjnych na szybkość reakcji heterofazowych	691
17.6. Teoria Nernsta	693
17.7. Wpływ konwekcji na procesy heterofazowe. Wirujący dysk	694
17.8. Energia aktywacji procesu mieszanego	696
18. Zjawiska powierzchniowe	699
Zjawiska na granicy faz ciecz — gaz oraz ciecz — ciało stałe — Bogdan Kamiński	699
18.1. Równanie Gibbsa	699
18.2. Równanie Szyszkowskiego	701
18.3. Własności elektrochemiczne substancji rozpuszczonej a napięcie powierzchniowe i elektryczne powierzchni swobodnej roztworu	702
18.4. Warstwy jednocząsteczkowe	705
18.5. Przepona, membranowa równowaga Donnana	706
18.6. Adsorpcja z roztworu	707
18.7. Chromatografia	708
18.8. Flotacja	708
Zjawiska na granicy faz ciało stałe — gaz — Adam Bielański	709
18.9. Wiadomości wstępne	709
18.10. Adsorpcja fizyczna	711
18.11. Adsorpcja chemiczna	715
19. Koloidy — Antoni Basiński	719
19.1. Pojęcie stanu koloidalnego	719
19.2. Rozpowszechnienie układów koloidalnych	720
19.3. Podział koloidów według stanu skupienia ośrodka dyspersyjnego i fazy rozproszonej	721
19.4. Koloidy liofobowe i liofilowe	722
19.5. Koloidy fazowe i cząsteczkowe	722
19.6. Koloidy asocjacyjne	724
19.7. Metody otrzymywania koloidów	725
19.8. Metody dyspersyjne	725
19.9. Metody kondensacyjne	726
19.10. Metody oczyszczania koloidów	727
19.11. Własności mechaniczne układów koloidalnych	729
19.12. Własności optyczne układów koloidalnych	730
19.13. Własności elektryczne. Ładunek elektryczny cząstek koloidalnych	732
19.14. Lepkość koloidów	736

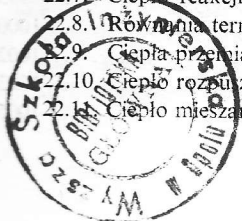
19.15. Wielkość cząstek koloidalnych	736
19.16. Koagulacja	738
20. Statyka chemiczna — <u>Jadwiga Pigońska</u> i Kazimierz Gumiński	743
20.1. Równowaga chemiczna prawdziwa i pozorna	743
20.2. Ogólne wyprowadzenie prawa działania mas	744
20.3. Prawo działania mas wyrażone za pomocą stężeń molowych	745
20.4. Prawo działania mas dla układu gazowego	747
20.5. Izobara van't Hoffa i izoterma van Laara i Plancka. Zasada Le Chateliera i Brauna	750
20.6. Związek między ΔG i ΔF a stałymi równowagi	752
20.7. Obliczanie stałej równowagi metodami termodynamiki fenomenologicznej	754
20.8. Obliczanie stałej równowagi metodami termodynamiki statystycznej	759
20.9. Obliczanie stałej równowagi za pomocą izobary van't Hoffa	765
20.10. Zastosowanie prawa działania mas	768
21. Kinetyka chemiczna — <u>Andrzej Barański</u>	776
21.1. Uwagi wstępne. Mechanizm reakcji chemicznych	776
21.2. Stopień przemiany	778
21.3. Szybkość reakcji chemicznej	779
21.4. Podstawowe prawa kinetyki chemicznej	781
21.5. Reaktory	783
21.6. Periodyczny i ciągły sposób pracy reaktorów	784
21.7. Podstawowe równania reaktorów chemicznych	786
21.8. Podstawowe wzory kinetyki chemicznej. Kinetyka a inżynieria reakcji chemicznych	787
21.9. Pomiary w reaktorach zamkniętych. Uwagi ogólne	788
21.10. Pomiary w reaktorach zamkniętych. Interpretacja wyników metodą różniczkową	789
21.11. Pomiary w reaktorach zamkniętych. Interpretacja wyników metodą całkową	789
21.12. Metody wyznaczania rzędów reakcji	790
21.13. Reakcje rzędu zerowego	792
21.14. Reakcje rzędu pierwszego	793
21.15. Reaktory przepływowe rurowe	794
21.16. Reaktory przepływowe cysternowe	795
21.17. Metody badania reakcji szybkich	796
21.18. Prawdziwy rząd reakcji, rząd reakcji względem stężenia i rząd reakcji względem czasu	799
21.19. Wpływ temperatury na szybkość reakcji	801
21.20. Akty elementarne. Reakcje proste i złożone	802
21.21. Teoria zderzeń	803
21.22. Teoria absolutnej szybkości reakcji. Pojęcia podstawowe	807
21.23. Teoria absolutnej szybkości reakcji, c.d. Obliczanie stałej szybkości reakcji	810
21.24. Teoria absolutnej szybkości reakcji, c.d. Zastosowanie wzoru na stałą szybkości reakcji	814
21.25. Termodynamiczna postać teorii absolutnej szybkości reakcji	816
21.26. Ocena absolutnej szybkości reakcji	817
21.27. Reakcje złożone. Doświadczalne metody wykrywania produktów pośrednich	817
21.28. Reakcje złożone. Klasyfikacja	820
21.29. Reakcje równoległe	821
21.30. Reakcje odwracalne	822
21.31. Ogólny przypadek reakcji odwracalnych	824
21.32. Równania kinetyczne reakcji odwracalnych	825
21.33. Reakcje następce	826
21.34. Teoria stanu stacjonarnego	829
21.35. Zastosowanie zasady stanu stacjonarnego do badania kinetyki reakcji jednocząsteczkowych	831

21.36. Etap decydujący o szybkości reakcji	833
21.37. Etap limitujący. Przykłady	833
21.38. Zmiana etapu limitującego	834
21.39. Liczba stechiometryczna etapu limitującego	836
21.40. Równanie Horiutiego	837
21.41. Równanie Arrheniusa w przypadku reakcji złożonych	838
21.42. Zamknięte i otwarte sekwencje aktów elementarnych	839
21.43. Reakcje łańcuchowe	840
21.44. Reakcje łańcuchowe rozgałęzione. Wybuch	841
21.45. Kinetyka reakcji łańcuchowych	843
21.46. Kinetyka reakcji polimeryzacji	846
21.47. Ogólne wiadomości o katalizie. Aktywność i selektywność katalizatora	848
21.48. Kataliza homogeniczna	850
21.49. Autokataliza	854
21.50. Kataliza heterogeniczna. Uwagi ogólne	855
21.51. Kataliza heterogeniczna. Typy reakcji	858
21.52. Kataliza heterogeniczna. Czynniki geometryczny i elektronowy	859
21.53. Kinetyka reakcji kontaktowych. Uwagi ogólne	860
21.54. Kinetyka reakcji kontaktowych na powierzchni jednorodnej	862
21.55. Metoda Hougena i Watsona.	865
21.56. Kinetyka reakcji kontaktowych na powierzchni niejednorodnej	865
21.57. Energia aktywacji reakcji kontaktowych	866
21.58. Efekt kompensacyjny	867
21.59. Etap transportowy i etap kinetyczny. Wpływ dyfuzji na przebieg reakcji chemicznych	868
21.60. Wpływ dyfuzji na szybkość reakcji kontaktowych	870
21.61. Kinetyka reakcji w fazie ciekłej. Uwagi ogólne	871
21.62. Kinetyka reakcji w układach nieidealnych	874
21.63. Kinetyka reakcji w roztworach elektrolitów	875
21.64. Równanie Hammetta	876
21.65. Reakcje S_N1 i S_N2	879
21.66. Reakcje z udziałem fazy stałej. Uwagi ogólne	881
21.67. Kinetyka reakcji między ciałem stałym i substancją gazową	882
21.68. Termiczny rozpad ciał stałych	886
21.69. Reakcja pomiędzy ziarnami ciał stałych	889

Część IV

EFEKTY FIZYCZNE PROCESÓW CHEMICZNYCH

22. Termochemia — Władysław Wóycicki	891
22.1. Termochemia	891
22.2. Metody pomiarów porównawczych	891
22.3. Wzorce termochemiczne	893
22.4. Metody badań kalorymetrycznych	894
22.5. Metody badań termochemicznych	895
22.6. Tablice termochemiczne	896
22.7. Ciepło reakcji w stałej objętości i pod stałym ciśnieniem	896
22.8. Równania termochemiczne i obliczanie ciepła reakcji	897
22.9. Ciepła przemian fazowych	899
22.10. Ciepło rozpuszczania i rozcieńczania	901
22.11. Ciepło mieszania	902



65016

22.12. Ciepło zobojętnienia i termoneutralność soli	904
22.13. Zasada addytywności w termochemii	905
22.14. Ciepło uwodornienia	906
22.15. Ciepło chlorowania	909
22.16. Ciepło polimeryzacji	909
22.17. Ciepło spalania	911
22.18. Ciepło spalania jako własność addytywna	915
22.19. Charakterystyki termochemiczne wiązań $C-H$ i $C-C$	921
22.20. Charakterystyki termochemiczne wiązań $C=C$ i $C\equiv C$	922
22.21. Analiza termochemiczna związków o najprostszej budowie i składzie	924
22.22. Analiza termochemiczna niektórych związków organicznych	925
22.23. Ciepło przegrupowań tautomerycznych	925
22.24. Ciepło tworzenia związków z pierwiastków	926
22.25. Ciepło tworzenia związków z atomów	930
22.26. Energia wiązania	932
22.27. Energia dysocjacji wiązania	934
23. Roztwory elektrolitów — Włodzimierz Libuś i Stefan Minc	937
23.1. Klasyfikacja przewodników elektryczności	937
23.2. Zjawisko elektrolizy	938
23.3. Kulometria	942
23.4. Przewodnictwo elektrolitów i metody jego wyznaczania	943
23.5. Zależność przewodnictwa od stężenia	946
23.6. Liczby przenoszenia i ruchliwości jonów	950
23.7. Wyznaczanie liczb przenoszenia	953
23.8. Wyznaczanie liczb przenoszenia metodą poruszającej się powierzchni granicznej	955
23.9. Zależność liczb przenoszenia od stężenia i temperatury	956
23.10. Graniczne przewodnictwo jonowe	957
23.11. Miareczkowanie konduktometryczne	960
23.12. Teoria dysocjacji elektrolitycznej	962
23.13. Zastosowanie prawa działania mas do reakcji jonowych	963
23.14. Podstawy doświadczalne koncepcji elektrolitów mocnych	965
23.15. Aktywność i współczynniki aktywności	966
23.16. Prawo siły jonowej	969
23.17. Atmosfera jonowa	970
23.18. Graniczne prawo Debye'a	973
23.19. Teoria roztworów bardziej stężonych	975
23.20. Asocjacja jonów	978
23.21. Teoria przewodnictwa elektrolitów	980
23.22. Wpływ dużych gradientów potencjału oraz wielkich częstotliwości na przewodnictwo elektrolitów	983
23.23. Ciepło i energia solwatacji	984
23.24. Entropia jonów i entropia solwatacji	988
23.25. Struktura solwatów	990
23.26. Rodzaje równowag ustalających się w roztworach elektrolitów	991
23.27. Teorie kwasów i zasad	993
23.28. Równowagi kwasowo-zasadowe	995
23.29. Metody wyznaczania stałych równowag kwasowo-zasadowych	1000
23.30. Autojonizacja wody	1002
23.31. Roztwory buforowe	1003
23.32. Skala pH	1005

23.33. Wskaźniki kwasowo-zasadowe	1006
23.34. Równowagi koordynacyjne	1007
Sole stopione — Leszek Suski	1010
23.35. Ciecze jonowe jako płyny	1011
23.36. Energia oddziaływań w cieczy jonowej	1012
23.37. Idealny i rzeczywisty roztwór cieczy jonowych	1014
24. Podwójna warstwa elektryczna i elektryczny potencjał międzyfazowy	1016
Podwójna warstwa elektryczna — Andrzej Pomianowski	1016
24.1. Wstęp	1016
24.2. Przyczyny i mechanizm powstawania podwójnej warstwy elektrycznej	1016
24.3. Termodynamiczne ujęcie podstaw elektrokapilarności	1020
24.4. Rozwój poglądów na strukturę podwójnej warstwy elektrycznej	1021
24.5. Nowsze modele struktury podwójnej warstwy elektrycznej	1023
24.6. Podstawowe urządzenia pomiarowe	1025
24.7. Podsumowanie	1027
Elektryczny potencjał międzyfazowy — Wacława Palczewska i Zofia Siedlecka	1030
24.8. Potencjał wewnętrzny fazy	1030
24.9. Potencjał elektrochemiczny	1031
24.10. Równowagowy skok potencjału na granicy metal-roztwór	1032
24.11. Potencjał dyfuzyjny	1034
24.12. Potencjał membranowy	1037
24.13. Zjawiska elektrokinetyczne	1038
25. Ogniwa galwaniczne — Wacława Palczewska i Zofia Siedlecka	1042
25.1. Zasadnicze typy ogniw galwanicznych	1042
25.2. Pojęcie siły elektromotorycznej ogniwa	1043
25.3. Pomiar siły elektromotorycznej	1044
25.4. Związek siły elektromotorycznej z funkcjami termodynamicznymi reakcji w ogniwie chemicznym	1046
25.5. Potencjał półogniwa	1047
25.6. SEM ogniwa jako różnica potencjałów półogniwa	1048
25.7. Szereg napięciowy	1050
25.8. Typy półogniw w ogniwach galwanicznych. Półogniwa (elektrody) metalowe I rodzaju	1050
25.9. Półogniwa gazowe	1051
25.10. Półogniwa utleniająco-redukujące	1052
25.11. Półogniwa drugiego rodzaju	1053
25.12. Ogniwa stężeniowe	1055
25.13. Zastosowania pomiaru siły elektromotorycznej	1058
25.14. Ogniwa galwaniczne jako praktyczne źródło energii elektrycznej	1069
26. Polaryzacja elektrolityczna i kinetyka procesów elektrodowych — Wacława Palczewska i Zofia Siedlecka	1075
26.1. Polaryzacja elektrod	1075
26.2. Nadpotencjał wymiany ładunku	1076
26.3. Nadpotencjał stężeniowy	1081
26.4. Polaryzacja katodowa. Nadpotencjał wodoru	1083
26.5. Katodowe wydzielanie metali	1085

26.6. Polaryzacja anodowa. Wydzielanie tlenu na anodzie	1087
26.7. Anodowe rozpuszczanie metali	1087
26.8. Reakcja elektrolitycznego utleniania-redukcji	1090
26.9. Potencjały mieszane	1091
26.10. Zastosowanie krzywych polaryzacji w procesie korozji elektrochemicznej	1092
26.11. Zastosowanie krzywych polaryzacji w procesie elektrolizy	1092
26.12. Polarografia	1095
27. Fotochemia — Wacław Hendrich i Zdzisław Ruziewicz	1098
27.1. Wstęp	1098
27.2. Podstawowe prawa fotochemiczne	1101
27.3. Promieniste i bezpromieniste przejścia elektronowe w atomach i cząsteczkach	1105
27.4. Dezaktywacja stanów wzbudzonych cząsteczek a ich własności fotochemiczne	1116
27.5. Własności fizykochemiczne wzbudzonych elektronowo cząsteczek	1119
27.6. Międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe przekazywanie energii elektronowej. Sensybi- lizowana luminescencja i sensybilizowane reakcje fotochemiczne	1122
27.7. Kinetyka reakcji fotochemicznych	1132
27.8. Przykłady reakcji fotochemicznych	1141
27.9. Procesy fotochemiczne w kryształach jonowych	1154
27.10. Proces fotograficzny	1155
27.11. Asymilacja CO ₂ przez rośliny zielone	1157
27.12. Chemiluminescencja	1157
27.13. Doświadczalne metody badań fotochemicznych	1162
28. Chemia radiacyjna — Jerzy Kroh	1170
28.1. Wstęp	1170
28.2. Podstawowe jednostki i pojęcia	1171
28.3. Ogólna charakterystyka procesów radiacyjnych	1172
28.4. Źródła promieniowania jonizującego	1177
28.5. Oddziaływanie promieni jonizujących na materię	1179
28.6. Radioliza wody	1184
28.7. Radioliza lodu i zamrożonych roztworów wodnych	1190
28.8. Dozymetria chemiczna promieniowania jonizującego	1192
28.9. Chemia radiacyjna związków organicznych	1195
29. Sonochemia — Bronisław Zapiór	1208
29.1. Wstęp	1208
29.2. Fizyczne własności ultradźwięków	1209
29.3. Działanie fizyczne ultradźwięków na środowisko	1211
29.4. Działanie chemiczne ultradźwięków i jego teorie	1213
29.5. Reakcje sonochemiczne	1215
29.6. Wpływ podstawowych parametrów na sonochemiczne procesy wzorcowe	1216
29.7. Zastosowanie ultradźwięków w fizykochemii i jego teoretyczne podstawy	1217
29.8. Zastosowanie pomiarów absorpcji ultradźwięków w fizykochemii	1221
29.9. Przykłady procesów relaksacyjnych	1226
29.10. Inne zastosowania fal akustycznych w fizykochemii	1229
Literatura	1233
Skorowidz nazwisk	1235
Skorowidz rzeczowy	1239