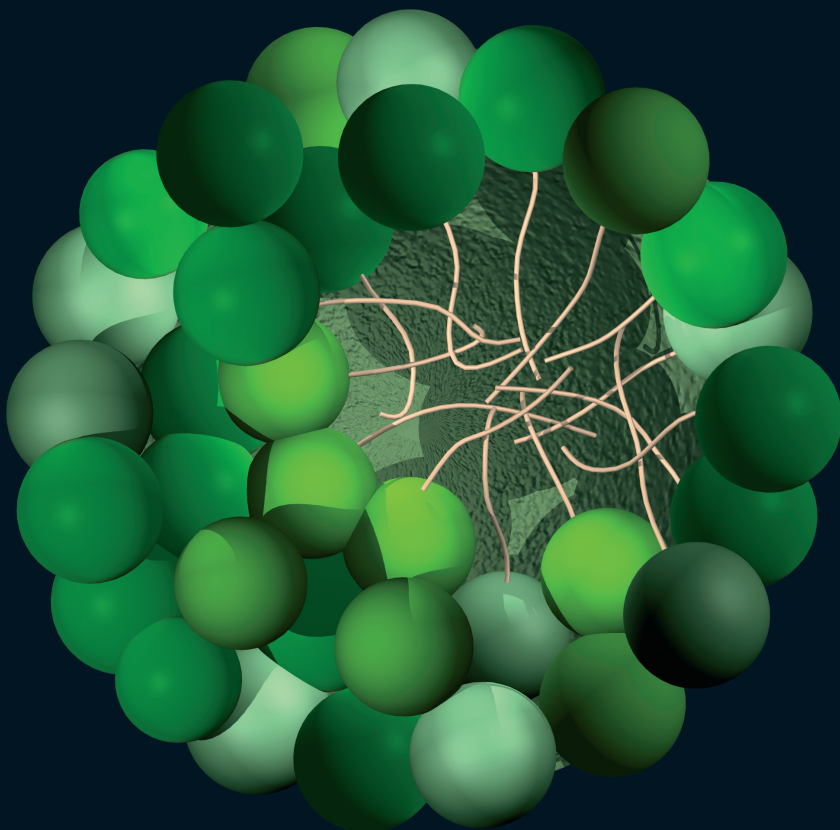


**Krzysztof Pigoń
Zdzisław Ruziewicz**



CHEMIA FIZYCZNA

2

Fizykochemia molekularna

W Y D A W N I C T W O N A U K O W E P W N

WARTOŚCI LICZBOWE NIEKTÓRYCH STAŁYCH FIZYCZNYCH I CHEMICZNYCH

Wielkość	Oznaczenie	Wartość
Liczba Avogadra	N_0	$6,0220 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Ładunek elementarny	e	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masa spoczynkowa elektronu	m_e	$9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masa spoczynkowa protonu	m_p	$1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Magneton Bohra	μ_B	$9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
Przenikalność elektryczna próżni	ε_0	$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Promień Bohra	a_0	$0,5292 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Stała Boltzmannna	k	$1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ $8,6174 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$
Stała gazowa	R	$8,31447 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Stała Plancka	h	$6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Prędkość światła w próżni	c	$2,99792 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 8,9876 \cdot 10^9 \text{ F}^{-1} \cdot \text{m} \quad \mu_0 c^2 = 1,1294 \cdot 10^{11} \text{ J} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m} \quad (\mu_0 \text{ — przenikalność magnetyczna próżni})$$

RELACJE POMIĘDZY JEDNOSTKAMI STOSOWANYMI DO OKREŚLANIA ENERGII

Jednostka	eV	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	cm^{-1}	Hz
eV	1	$9,649 \cdot 10^4$	8066	$2,418 \cdot 10^{14}$
$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$1,035 \cdot 10^5$	1	$8,347 \cdot 10^{-2}$	$2,503 \cdot 10^9$
cm^{-1}	$1,240 \cdot 10^{-4}$	11,98	1	$2,998 \cdot 10^{10}$
Hz	$4,135 \cdot 10^{-15}$	$3,995 \cdot 10^{-10}$	$3,336 \cdot 10^{-11}$	1

CHEMIA FIZYCZNA

2

Podręcznik *Chemia fizyczna*, tom 1 i 2 autorstwa profesorów Krzysztofa Pigonia i Zdzisława Ruziewicza ukazał się po raz pierwszy w 1973 roku jako skrypt uczelniany. W roku 1980 został wydany nakładem wydawnictwa PWN i od tego czasu ukazywał się z niewielkimi zmianami do roku 1993.

Obecne wydanie (piąte zmienione i uaktualnione) zostało przygotowane przez zespół specjalistów z dziedziny fizykochemii – uczniów profesorów Pigonia i Ruziewicza, którzy podjęli się trudnego zadania aktualizacji książki zgodnie z najnowszą wiedzą z zakresu chemii fizycznej, przy niezmiennym podejściu do podstaw przedmiotu, prezentowanym w pierwszych wydaniach podręcznika.

**Krzysztof Pigoń
Zdzisław Ruziewicz**

CHEMIA FIZYCZNA

Fizykochemia molekularna

Wydanie piąte
zmienione i poprawione

pod redakcją
**Ludwika Komorowskiego
Józefa Lipińskiego**

2



WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN
WARSZAWA 2012

[Kup książkę](#)

Chemia fizyczna. Tom II. Fizykochemia molekularna

Autorzy nowych tekstów dołączonych do wydania V:

Piotr Drożdżewski — 11.5.3, D.10; Roman Gancarz — 11.8.5, 11.9.3, 11.9.4, komentarze 11.11, 11.12, 11.13; Bolesław Jakubowski — 12.7; Jerzy T. Jodkowski — 14.5.5; Małgorzata Komorowska — 11.8.4, 11.9.5, 11.10; Ludwik Komorowski — 8.4.4, 9.1.3, 9.1.4, 9.1.5, 9.1.6, 9.1.7, komentarz 12.1, D.7, D.8, biogramy; Bogdan Kuchta — 14.8; Włodzimierz Kusto — 12.9; Aleksandra Lewanowicz — 11.7.9; Józef Lipiński — 11.2, 11.7.10, 11.8.3, 14.3, 14.8; komentarze 11.1, 11.7, 11.8, 11.14, D.10; Andrzej Miniewicz — 10.2.1, 10.2.4, 12.9, 12.11, komentarze 10.5, 10.1; Czesław Mora — 13.5; Piotr Nowak — 13.5; Andrzej Olszowski — 11.1.3, 11.1.4, 11.7.5, 11.7.7, 11.7.8; Krystyna Palewska — 13.3.2; W. Andrzej Sokalski — 9.7.3, 9.7.4; Krzysztof Strasburger — 8.5, 8.5.1, 8.5.3, 8.5.4, 8.5.5, 8.5.6; Juliusz Sworakowski — 12.4, 12.8, 12.10, D.11, D.12; Iłona Turowska-Tyrk — 12.2; Grażyna Wójcik — 12.1; Elżbieta Zienkiewicz — 14.3, 14.7, komentarze 14.1, 14.2.

Współautorzy (z K. Pigoniem i Z. Ruziewiczem) tekstów znacznie zmienionych:

Piotr Drożdżewski — 11.5.1, 11.5.2; Roman Gancarz — 11.9.2; Małgorzata Komorowska — 11.8.1, 11.8.2; Włodzimierz Kusto — 12.6; Józef Lipiński — 9.7.2; Andrzej Miniewicz — 10.1.2, 10.3; Krystyna Palewska — 13.3.3; Juliusz Sworakowski — 12.3.

Wykonawcy uaktualnień i zmian w istniejącym tekście pierwotnym autorów:

Henryk Chojnacki — opracowanie rozdziału 8; Ludwik Komorowski — 11.8–11.10; Józef Lipiński — 11.1–11.7; Tadeusz Luty — opracowanie rozdziału 14; Andrzej Miniewicz i Wojciech Bartkowiak — opracowanie rozdziału 10; Krystyna Palewska — opracowanie rozdziału 13; Szczepan Roszak i Andrzej Sokalski — opracowanie rozdziału 9; Juliusz Sworakowski — opracowanie rozdziału 12; Magdalena Szostak — 11.4.

Projekt okładki i stron tytułowych STEFAN SZCZYPKA

Redaktor MAŁGORZATA GALUS

Skład i łamanie: ARTGRAPH, Warszawa

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA
Warszawa 2005

ISBN 978-83-01-14568-2 t. 2

ISBN 978-83-01-14485-2 t. 1–2

Wydanie V zmienione i uaktualnione – 4 dodruk

Wydawnictwo Naukowe PWN SA
tel. 22 69 54 321; faks 22 69 54 288
infolinia 801 33 33 88
e-mail: pwn@pwn.com.pl; www.pwn.pl

[Kup książkę](#)

Spis treści

Przedmowa	XIII
8. PODSTAWY MECHANIKI KWANTOWEJ I STRUKTURA ELEKTRONOWA ATOMÓW	1
8.1. Podstawy doświadczalne teorii kwantów	1
8.1.1. Promieniowanie ciała doskonale czarnego i hipoteza kwantów energii	1
8.1.2. Zewnętrzny efekt fotoelektryczny. Efekt Comptona	4
8.1.3. Widma atomowe i teoria Bohra	7
8.2. Dualistyczny charakter cząstek materii i podstawy mechaniki kwantowej	12
8.2.1. Hipoteza de Broglie'a	12
8.2.2. Zasada nieoznaczoności Heisenberga	14
8.2.3. Funkcja falowa i pierwszy postulat mechaniki kwantowej	16
8.2.4. Drugi postulat mechaniki kwantowej	18
8.2.5. Trzeci postulat mechaniki kwantowej. Równanie Schrödingera	19
8.2.6. Wartości spodziewane. Czwarty postulat mechaniki kwantowej	20
8.2.7. Znaczenie fizyczne komutacyjnych właściwości operatorów kwantowo-mechanicznych	22
8.2.8. Cząstka w pudle potencjału	23
8.2.9. Efekt tunelowy	28
8.3. Atom wodoru i jony wodoropodobne	30
8.3.1. Równanie Schrödingera dla atomu wodoru i jonów wodoropodobnych	30
8.3.2. Liczby kwantowe n , l i m . Kwantowanie przestrzenne	34
8.3.3. Orbitale atomowe i ich rozmieszczenie w przestrzeni	36
8.3.4. Spin elektronu	41
8.3.5. Momenty magnetyczne elektronu w atomie	43
8.3.6. Sprzężenie spinowo-orbitalne i wewnętrzna liczba kwantowa j	44
8.4. Struktura elektronowa atomów wieloelektronowych	46
8.4.1. Orbitale atomowe wieloelektronowych atomów	46
8.4.2. Zakaz Pauliego	48
8.4.3. Rozbudowa powłok elektronowych i konfiguracje elektronowe atomów	49
8.4.4. Energia jonizacji i powinowactwo elektronowe	53
8.4.5. Wypadkowy orbitalny moment pędu i wypadkowy spin elektronów atomu. Liczby kwantowe L i S	54

8.4.6.	Całkowity moment pędu elektronów w atomie i związany z nim moment magnetyczny	57
8.4.7.	Poziomy energetyczne atomów w przypadku sprzężenia LS	59
8.5.	Przybliżone metody mechaniki kwantowej	61
8.5.1.	Przybliżenie adiatyczne i przybliżenie Borna–Oppenheimera	61
8.5.2.	Metoda wariacyjna i metoda kombinacji liniowych	63
8.5.3.	Rachunek zaburzeń Rayleigha–Schrödingera	64
8.5.4.	Rachunek zaburzeń zależnych od czasu	66
8.5.5.	Funkcja falowa układu wieloelektronowego. Wyznacznik Slatera	68
8.5.6.	Równania metody Hartree–Focka dla układu zamkniętopowłokowego. Energia korelacji	70
8.6.	Widma atomowe	72
8.6.1.	Absorpcja i emisja promieniowania. Momenty przejścia	72
8.6.2.	Reguły wyboru dla przejść promienistych w atomach	77
8.6.3.	Nadsubtelna struktura linii w widmach atomowych	78
8.6.4.	Widma atomów metali alkalicznych	79
8.6.5.	Widma atomów o konfiguracji ns^2 w stanie podstawowym	81
8.6.6.	Zjawiska Zeemana i Starka	83
8.6.7.	Widma rentgenowskie atomów	85
9.	WIĄZANIA CHEMICZNE I ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE	90
9.1.	Wiązania jonowe i kowalencyjne	90
9.1.1.	Wiązania jonowe	91
9.1.2.	Energia wiązań kowalencyjnych	93
9.1.3.	Długość i stałe siłowe wiązań	94
9.1.4.	Elektroujemność	98
9.1.5.	Elektronowa funkcja energii i jej pochodne	101
9.1.6.	Gęstość elektronowa	105
9.2.	Elementy teorii wiązania kowalencyjnego	108
9.2.1.	Metoda orbitali molekularnych i metoda wiązań walencyjnych	109
9.2.2.	Metoda LCAO MO na przykładzie jonu H_2^+	113
9.2.3.	Metoda wiązań walencyjnych w zastosowaniu do cząsteczki H_2	119
9.3.	Wiązanie chemiczne w cząsteczkach dwuatomowych i ich struktura elektronowa	122
9.3.1.	Charakterystyka orbitali molekularnych i ich korelacja z orbitalami atomowymi	122
9.3.2.	Orbitale molekularne H_2^+ i innych cząsteczek homojądrowych	124
9.3.3.	Konfiguracja elektronowa, wiązania i stany elektronowe cząsteczek homojądrowych	127
9.3.4.	Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe. Wiązania spolaryzowane	130
9.4.	Zlokalizowane wiązania w cząsteczkach wieloatomowych	133
9.4.1.	Kierunkowe właściwości wiązań	134
9.4.2.	Hybrydyzacja $s-p$ orbitali atomu C i innych atomów	135
9.4.3.	Hybrydyzacja z udziałem orbitali d i wiązania w kompleksowych związkach metali przejściowych	140

9.5. Zdelokalizowane wiązania w układach sprzężonych	143
9.5.1. Opis cząsteczki benzenu metodą wiązań walencyjnych	144
9.5.2. Przybliżenie π -elektronowe i przybliżenie Hückla w metodzie orbitali molekularnych	146
9.5.3. Cząsteczka etylenu w przybliżeniu Hückla	147
9.5.4. Cząsteczka benzenu w przybliżeniu Hückla	149
9.5.5. Diagramy molekularne	151
9.5.6. Wiązania wielocentrowe	153
9.6. Związki międzycząsteczkowe	156
9.6.1. Wiązanie wodorowe	156
9.6.2. Kompleksy donorowo-akceptorowe	161
9.6.3. Klatraty	163
9.7. Oddziaływania międzycząsteczkowe	164
9.7.1. Cząsteczka w polu elektrycznym	166
9.7.2. Oddziaływania van der Waalsa	168
9.7.3. Perturbacyjna metoda obliczania energii oddziaływań międzycząsteczkowych	174
9.7.4. Rozwinięcie multipolowe	178
10. ELEKTRYCZNE, OPTYCZNE I MAGNETYCZNE WŁAŚCIWOŚCI CZĄSTECZEK	181
10.1. Polaryzowalność i momenty dipolowe cząsteczek	181
10.1.1. Polaryzacja indukowana i polaryzowalność cząsteczek	184
10.1.2. Polaryzacja orientacyjna i polaryzowalność molowa substancji o cząsteczkach polarnych	189
10.1.3. Polaryzowalność w zmiennych polach elektrycznych. Refrakcja molowa	193
10.1.4. Pomiary momentów dipolowych	197
10.1.5. Moment dipolowy a struktura cząsteczek	198
10.2. Anizotropia polaryzowalności cząsteczek i związane z nią zjawiska optyczne	200
10.2.1. Nieliniowe zjawiska optyczne	201
10.2.2. Zjawisko Kerra	206
10.2.3. Polaryzowalność cząsteczek a zjawisko rozpraszania światła	208
10.2.4. Efekty magnetoptyczne	211
10.2.5. Czynność optyczna i dyspersja skręcalności optycznej. Efekt Faradaya	214
10.3. Właściwości magnetyczne cząsteczek	219
10.3.1. Diamagnetyki, paramagnetyki, ferromagnetyki i ferrimagnetyki	220
10.3.2. Diamagnetyzm	223
10.3.3. Paramagnetyzm	226
11. SPEKTROSKOPIA MOLEKULARNA	231
11.1. Przegląd widm cząsteczkowych	232
11.1.1. Poziomy energetyczne cząsteczek a struktura ich widm	235
11.1.2. Prawa absorpcji Bouguera–Lamberta i Lamberta–Beera	239
11.1.3. Pomiary spektrofotometryczne	241
11.1.4. Spektrometria Fouriera	243

11.2. Kwantowochemiczny opis oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materia	246
11.2.1. Przejścia promieniste — absorpcja i emisja promieniowania	247
11.2.2. Przejścia bezpromieniste	252
11.2.3. Rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego	254
11.2.4. Natężenie pasm absorpcyjnych a prawdopodobieństwo przejść widmowych	257
11.3. Absorpcyjne widma rotacyjne	259
11.3.1. Częsteczka dwuatomowa jako rotator sztywny o swobodnej osi obrotu	259
11.3.2. Równanie Schrödingera dla rotatora sztywnego o swobodnej osi obrotu. Poziomy energetyczne rotatora	261
11.3.3. Reguły wyboru dla absorpcyjnych przejść rotacyjnych	262
11.3.4. Widma rotacyjne cząsteczek dwuatomowych i liniowych cząsteczek wieloatomowych	263
11.3.5. Pomiary absorpcji w obszarze mikrofalowym	265
11.3.6. Widma rotacyjne cząsteczek nieliniowych	266
11.3.7. Niektóre zastosowania spektroskopii mikrofalowej	267
11.4. Absorpcyjne widma oscylacyjne i oscylacyjno-rotacyjne	269
11.4.1. Częsteczka dwuatomowa jako klasyczny oscylator harmoniczny	270
11.4.2. Oscylator harmoniczny prosty w ujęciu kwantowym	271
11.4.3. Częsteczka dwuatomowa jako oscylator anharmoniczny i jej widmo oscylacyjne	275
11.4.4. Widma oscylacyjno-rotacyjne cząsteczek dwuatomowych	278
11.4.5. Drgania i widma oscylacyjne cząsteczek wieloatomowych	280
11.4.6. Zastosowania spektroskopii w podczerwieni	284
11.5. Efekt Ramana i widma ramanowskie	286
11.5.1. Powstawanie i pochodzenie widm ramanowskich	286
11.5.2. Reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych i drgania aktywne w widmie Ramana	292
11.5.3. Rezonansowy efekt Ramana	295
11.5.4. Rotacyjne widma Ramana	297
11.5.5. Zastosowania spektroskopii ramanowskiej	298
11.6. Elektronowe widma cząsteczek dwuatomowych	299
11.6.1. Sprzężenie ruchów elektronów z rotacją cząsteczek i reguły wyboru w przypadku przejść elektronowych	299
11.6.2. Struktura rotacyjna pasm elektronowo-oscyłacyjnych	301
11.6.3. Struktura oscylacyjna widm elektronowych. Zasada Francka–Condon	305
11.6.4. Ciągłe i rozmyte widma elektronowe. Dysocjacja, jonizacja i predysocjacja cząsteczek	310
11.7. Widma elektronowe cząsteczek wieloatomowych	314
11.7.1. Ogólna charakterystyka pasm elektronowych	314
11.7.2. Podział przejść elektronowych i ich charakterystyka	318
11.7.3. Elektronowe widma absorpcyjne a budowa cząsteczek	324
11.7.4. Diagram Jabłońskiego	326

11.7.5.	Przejścia bezpromieniste, konwersja wewnętrzna, konwersja międzysystemowa	327
11.7.6.	Fluorescencja, fosforescencja, kinetyka procesów fotofizycznych	331
11.7.7.	Widma substancji w roztworach i ich zastosowania	341
11.7.8.	Matryce niskotemperaturowe i ich zastosowania w spektroskopii	345
11.7.9.	Widma cząsteczek w nadźwźwiękowych wiązkach molekularnych	349
11.7.10.	Spektroskopia elektronów	354
11.8.	Spektroskopia rezonansów magnetycznych	367
11.8.1.	Zjawisko rezonansu magnetycznego	368
11.8.2.	Eksperyment fali ciągłej	372
11.8.3.	Kwantowochemiczny opis rezonansu magnetycznego	376
11.8.4.	Fenomenologiczny model relaksacji spinów. Równania Blocha	392
11.8.5.	Eksperyment impulsowy	398
11.9.	Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)	402
11.9.1.	Przesunięcie chemiczne	402
11.9.2.	Sprzężenie spinowo-spinowe i subtelna struktura linii rezonansowych	407
11.9.3.	Wpływ dynamiki cząsteczki na widma NMR	413
11.9.4.	Dwuwymiarowe widma NMR	416
11.9.5.	Obrazowanie NMR	419
11.10.	Paramagnetyczny rezonans elektronowy (EPR)	424
11.10.1.	Widmo EPR	424
11.10.2.	Oddziaływanie spin-jądro: sprzężenie nadsubtelne	427
11.10.3.	Anizotropowe widma EPR	434
11.10.4.	Sprzężenie subtelne. Widma EPR cząsteczek w stanach trypletowych	438
12.	STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI CIAŁ STAŁYCH I CIEKŁYCH	
	KRYSTAŁÓW	444
12.1.	Struktura i symetria kryształów	445
12.2.	Metody dyfrakcyjne	451
12.2.1.	Dyfrakcja promieni rentgenowskich	451
12.2.2.	Analiza strukturalna	454
12.3.	Energia spójności kryształu. Kryształy metaliczne, jonowe, kowalencyjne i molekularne	457
12.3.1.	Kryształy metaliczne	458
12.3.2.	Kryształy jonowe	459
12.3.3.	Kryształy kowalencyjne	462
12.3.4.	Kryształy molekularne	463
12.3.5.	Energia sieci	466
12.4.	Kryształy rzeczywiste. Defekty struktury krystalicznej	468
12.4.1.	Defekty punktowe	468
12.4.2.	Defekty liniowe	472
12.4.3.	Defekty płaskie	472
12.5.	Pojemność cieplna ciał stałych	473
12.6.	Anizotropia fizycznych właściwości kryształów	475
12.7.	Rozszerzalność termiczna kryształów	478

12.7.1. Model mikroskopowy	480
12.7.2. Zależności termodynamiczne	481
12.8. Zjawiska piezo-, piro- i ferroelektryczne	482
12.8.1. Efekt piezoelektryczny	483
12.8.2. Efekt piroelektryczny	484
12.8.3. Ferroelektryczność i ferroelektryki	486
12.8.4. Piezo-, piro- i ferroelektryczne materiały polikrystaliczne i częściowo krystaliczne	489
12.9. Właściwości optyczne ośrodków uporządkowanych	492
12.9.1. Rozchodzenie się fali elektromagnetycznej w ośrodkach izotropowych	493
12.9.2. Ośrodki optyczne anizotropowe	495
12.10. Właściwości elektryczne ciał stałych	504
12.10.1. Podstawowe pojęcia i zależności	505
12.10.2. Metale, półprzewodniki, izolatory	505
12.10.3. Domieszkiwanie półprzewodników, stany lokalne	512
12.10.4. Przewodzące materiały organiczne	515
12.11. Ciekłe kryształy	521
12.11.1. Budowa cząsteczek tworzących fazy ciekłokrystaliczne	522
12.11.2. Fazy ciekłokrystaliczne	523
12.11.3. Oddziaływania między cząsteczkami ciekłego kryształu	527
12.11.4. Nematyczny ciekły kryształ w polu elektrycznym	529
12.11.5. Niektóre zastosowania ciekłych kryształów wykorzystujące ich właściwości optyczne	533
13. FOTOCHEMIA	538
13.1. Podstawowe pojęcia i prawa fotochemii	538
13.1.1. Reakcje fotochemiczne a absorpcja promieniowania. Prawo Grotthusa–Drapera	539
13.1.2. Etapy reakcji fotochemicznej	539
13.1.3. Prawo równoważności fotochemicznej Einsteina–Starka. Wydajność kwantowa reakcji fotochemicznych	541
13.1.4. Procesy jednofotonowe i dwufotonowe	542
13.1.5. Reakcje fotochemiczne a reakcje termiczne	544
13.2. Doświadczalne metody fotochemii	546
13.2.1. Źródła promieniowania wzbudzającego	547
13.2.2. Lasery	548
13.2.3. Fotoliza błyskowa	553
13.2.4. Pomiary wydajności kwantowej i aktynometria chemiczna	557
13.2.5. Pomiary czasów życia i wydajności luminescencji	560
13.3. Przekazywanie energii elektronowej i sensybilizowane reakcje fotochemiczne	562
13.3.1. Promieniste przekazywanie energii	563
13.3.2. Bezpromieniste przekazywanie energii	563
13.3.3. Mechanizm kulombowski bezpromienistego przeniesienia energii	566
13.3.4. Mechanizm wymienny bezpromienistego przeniesienia energii	569

13.3.5.	Wewnątrzcząsteczkowe przekazywanie energii	572
13.3.6.	Sensybilizowane reakcje fotochemiczne	573
13.4.	Kinetyka reakcji fotochemicznych	576
13.4.1.	Szybkość pierwotnych reakcji fotochemicznych	576
13.4.2.	Kinetyka reakcji fotochemicznych o mechanizmie łańcuchowym	578
13.4.3.	Fotochemiczne stany stacjonarne	579
13.4.4.	Wpływ temperatury i długości fali promieniowania wzbudzającego na kinetykę reakcji fotochemicznych	580
13.4.5.	Wpływ rozpuszczalnika na kinetykę reakcji fotochemicznych	582
13.5.	Fotografia	583
13.5.1.	Halogenosrebrowy proces fotograficzny	583
13.5.2.	Mechanizm wywoływania fotograficznego	587
13.5.3.	Fotografia barwna	589
13.5.4.	Procesy fotograficzne bezsrebrowe	592
13.5.5.	Elektrofotografia	594
14.	ELEMENTY TERMODYNAMIKI STATYSTYCZNEJ	596
14.1.	Podstawowe pojęcia termodynamiki statystycznej	596
14.1.1.	Prawdopodobieństwo	597
14.1.2.	Rozkład statystyczny	599
14.1.3.	Zespół statystyczny Gibbsa	601
14.1.4.	Przestrzeń fazowa	602
14.2.	Funkcje rozkładu	606
14.2.1.	Funkcja rozkładu Fermiego–Diraca	606
14.2.2.	Funkcja rozkładu Bosego–Einsteina	608
14.2.3.	Funkcja rozkładu Maxwella–Boltzmanna. Suma stanów	610
14.2.4.	Poziom Fermiego	611
14.3.	Zespoły statystyczne	612
14.3.1.	Zespół mikrokanoniczny	612
14.3.2.	Zespół kanoniczny	613
14.3.3.	Zespół wielki kanoniczny	616
14.3.4.	Suma stanów	619
14.3.5.	Równanie stanu gazu	620
14.4.	Funkcje termodynamiczne i suma stanów gazu doskonałego	623
14.4.1.	Związki pomiędzy sumą stanów a funkcjami termodynamicznymi	623
14.4.2.	Suma stanów dla cząsteczek gazu doskonałego	625
14.4.3.	Suma stanów translacji	625
14.4.4.	Suma stanów rotacji	627
14.4.5.	Suma stanów oscylacji	629
14.4.6.	Suma stanów dla wzbudzeń elektronowych	630
14.4.7.	Całkowita suma stanów i równanie stanu gazu doskonałego	631
14.4.8.	Maxwellowski rozkład energii cząsteczek	632
14.4.9.	Molowa energia wewnętrzna gazu	633
14.4.10.	Molowa entropia gazu	633
14.4.11.	Ortowodór i parawodór	635
14.4.12.	Entropia mieszania gazów	638

14.5. Statystyczno-termodynamiczne metody obliczania stałej równowagi i stałej szybkości reakcji	639
14.5.1. Suma stanów i stała równowagi reakcji	639
14.5.2. Stała równowagi reakcji tworzenia dwuatomowej cząsteczki z atomów	640
14.5.3. Stała równowagi reakcji podwójnej wymiany między cząsteczkami dwuatomowymi	642
14.5.4. Statystyczno-termodynamiczna metoda obliczania stałej szybkości reakcji w doskonałym układzie gazowym	643
14.5.5. Stałe szybkości reakcji jednocząsteczkowych w ujęciu termodynamiki statystycznej	644
14.6. Statystyczno-termodynamiczny model roztworu	655
14.6.1. Entropia mieszania cieczy	655
14.6.2. Ciepło mieszania	656
14.6.3. Potencjał chemiczny składnika w roztworze. Roztwory doskonałe i prawidłowe	658
14.6.4. Ograniczona mieszalność w roztworach prawidłowych	660
14.7. Elementy statystyczno-termodynamicznego opisu przemian fazowych	662
14.7.1. Model Isinga	662
14.7.2. Przybliżenie średniego pola	666
14.8. Metoda symulacji komputerowej w modelowaniu molekularnym	668
Dodatki	673
D.4. Wodoropodobne orbitale atomowe	673
D.5. Konfiguracje elektronowe atomów	674
D.6. Operatory	677
D.7. Funkcjonał i pochodna funkcjonalna	678
D.8. Mnożenie wektorów i tensorów	679
D.9. Konfiguracja elektronowa i wiązania w niektórych homojądrowych cząsteczkach dwuatomowych w stanie podstawowym	681
D.10. Drgania i współrzędne normalne	682
D.11. Wielkości opisywane tensorami. Konwencja sumacyjna Einsteina	685
D.12. Redukcja liczby składników tensora	688
Literatura uzupełniająca	690
Skorowidz nazwisk	694
Skorowidz rzeczowy	698

Przedmowa

Tom drugi podręcznika „Chemia fizyczna” Krzysztofa Pigonia i Zdzisława Ruzewicza prezentujemy w obecnym wydaniu pod wyodrębnionym tytułem „Fizykochemia molekularna”. Wspólnym mianownikiem dla różnorodnego materiału zawartego w siedmiu rozdziałach tej części jest molekularny obraz materii: jego opis oraz eksperymentalnie obserwowalne konsekwencje. Ten molekularny punkt wyjścia zasadniczo odróżnia fizykochemię molekularną od klasycznej chemii fizycznej prezentowanej w części pierwszej, której podstawą jest metoda fenomenologiczna: wyjaśnienie reguł rządzących przebiegiem zjawisk istotnych w chemii na podstawie zasad fizyki klasycznej. Obraz molekularny przywoływany był tam na ogół w celach ilustracji, a kwantowa natura oddziaływań nie ujawniała się w opisywanych zjawiskach.

Podstawą fizykochemii molekularnej jest kwantowy opis struktury atomów i cząsteczek, zawarty w rozdziałach 8 i 9. Kolejnym zasadniczym elementem wiedzy o atomach i cząsteczkach jest opis ich wzajemnych oddziaływań (rozd. 9) oraz oddziaływań z polem zewnętrznym, elektrycznym lub magnetycznym (rozd. 10). Spektroskopia molekularna, czyli obserwacja i opis oddziaływania cząsteczek z polem fali elektromagnetycznej, najważniejsza dzisiaj metoda obserwacji kwantowych właściwości cząsteczek, przedstawiona jest w obszernym rozdz. 11. Właściwości faz uporządkowanych (kryształów) zbudowanych z atomów i cząsteczek zebrane są w rozdz. 12, a ich opis koncentruje się na odkryciu powiązań między właściwościami pojedynczych cząsteczek i właściwościami materiału. Elementy fotochemii zaprezentowane w rozdz. 13 ilustrują powszechnie dziś obserwowane i wykorzystywane reakcje chemiczne inicjowane promieniowaniem. Termodynamika statystyczna, której jedynie zarys zawiera rozdz. 14, pokazuje możliwości fizycznego opisu zachowania zbiorów złożonych z ogromnej liczby cząsteczek; rozdział ten łączy fizykochemię molekularną z podstawami fenomenologicznymi chemii fizycznej w tomie 1. Prawa termodynamiki stanowiące podstawę analizy fenomenologicznej znajdują swoje uzasadnienie oraz alternatywne ujęcie w metodzie statystycznej.

„Fizykochemia molekularna”, tom 2. podręcznika „Chemia fizyczna”, wymaga od Czytelnika znacznie poważniejszego przygotowania w dziedzinach fizyki oraz matematyki niż było to konieczne w przypadku tomu 1. Prezentacja materiału jest bowiem utrzymana na poziomie pełnej i samowystarczalnej analizy problemów, w których metody

matematyczne odgrywają poważną rolę. Aby nie zaciemniać obrazu fizycznego, który w tym podręczniku ma znaczenie kluczowe, w wielu przypadkach pomijano szczegóły wywodów matematycznych, lecz zadbane, aby każdej opisywanej metodzie i wszystkim faktom eksperymentalnym towarzyszyła ścisła interpretacja ilościowa. Liczne związki w obrębie materiału opisywanego w rozdziałach tego tomu wymagają od Czytelnika systematyczności: spektroskopii molekularnej nie sposób studiować bez uprzedniej wiedzy o kwantowych podstawach budowy cząsteczek, a właściwości materiałów skondensowanych pozostaną tajemnicze bez znajomości wzajemnych oddziaływań cząsteczek. Jednak poziom „Fizykochemii molekularnej” został tak wyważony, aby nie przekraczał możliwości studenta wyższych lat studiów chemicznych. W znacznej części podręcznik jest także przystępny dla studentów innych kierunków przyrodniczych i technicznych, mających elementarne wykształcenie w zakresie chemii.

Szczególną cechą fizykochemii molekularnej jest jej aktualność. Metody badań spektroskopowych, metody kwantowochemiczne, a nawet techniki obliczeniowe rozwijały się żywo w ostatnich kilku dziesięcioleciach. Fizykochemiczne metody badawcze stały się niezbywalnym narzędziem pracy w każdym laboratorium chemicznym — sztan-darowym przykładem jest rutynowe korzystanie z magnetycznego rezonansu jądrowego. Dzięki powszechnej dostępności komputerów oraz komercyjnych programów obliczeniowych również metody chemii obliczeniowej stały się rutynowym narzędziem pracy chemika w projektowaniu właściwości nowych związków chemicznych (np. projektowaniu leków). Rozpoznawane właściwości fizyczne nowych materiałów są powszechnie wykorzystywane jako technologiczna podstawa w wielu dziedzinach techniki: elektronice, fotonice, inżynierii biomedycznej.

Fizykochemiczne metody badawcze podlegają ciągłemu rozwojowi oraz komercjalizacji — narzędzia badawcze stają się powszechnie dostępnym wyposażeniem laboratoriów. Fizykochemia molekularna jest zatem niezbędnym przedmiotem wiedzy chemików i przedstawicieli innych dyscyplin, korzystających ze specjalistycznej aparatury. Bez znajomości podstaw metod eksperymentalnych i obliczeniowych oraz bez świadomości o ich ograniczeniach niemożliwe jest ich twórcze wykorzystanie. Aby Czytelnikowi dostarczyć koniecznej wiedzy w zakresie podstaw nowoczesnych metod badawczych, materiał „Fizykochemii molekularnej” został świadomie ograniczony do ich opisu fizycznego — pominięto szczegóły rozwiązań technicznych. Do obecnego wydania włączono natomiast opisy najnowszych metod i zjawisk oraz technik, które na naszych oczach stają się powszechnie znane (np. obrazowanie NMR, fotografia cyfrowa).

Nauczanie fizykochemii molekularnej w takim zakresie, jaki prezentuje obecny podręcznik, nie znalazło dotąd jednolitej podstawy w programach nauczania uczelni wyższych w Polsce; również w uczelniach światowych materiał ten bywa rozdzielany pomiędzy rozmaite odrębnie wykładane przedmioty. Metody kwantowochemiczne (budowa atomów i cząsteczek) są wykładane jako chemia kwantowa w uniwersytetach. Spektroskopia i termodynamika statystyczna oraz elementy wiedzy o oddziaływaniach cząsteczek w polach zewnętrznych wchodzi często w zakres podstawowego wykładu chemii fizycznej, niekiedy bez poprzedzającego wykładu elementów chemii kwantowej, co z konieczności spłyca poziom prezentacji. Elementy opisu struktury faz skondensowanych

bywają wykładane w chemii nieorganicznej; w wielu uczelniach niezależnie wykładanym przedmiotem jest krystalografia. Właściwości fizyczne kryształów przedstawiane są w wykładach raczej na studiach fizycznych niż chemicznych, fotochemia bardzo rzadko pojawia się poza wykładami ściśle specjalistycznymi w studiach chemicznych.

Znaczna część materiału prezentowanego tu jako fizykochemia molekularna jest w literaturze światowej klasyfikowana jako fizyka chemiczna (ang. *chemical physics*), nazwa ta jednak nie zyskała sobie prawa obywatelstwa jako przedmiot w uczelniach wyższych. Wydaje się, że zjawisko to ma przyczynę semantyczną: nazwa „fizyka chemiczna” lokuje materiał w obszarze dyscypliny „fizyka”, podczas gdy ogromna większość prezentowanego materiału stanowi niezbędny element wiedzy w zakresie nowoczesnej chemii i tam jest wykładana. Fizykochemia molekularna jest bez wątpienia obszarem łączącym obszar fizyki i chemii, jednak należy uprzedzić Czytelnika, że języki opisu zjawisk używane tu przez fizyka i przez chemika bywają różne. Łatwo to zauważyć, porównując rozdziały poświęcone teorii kwantowej lub spektroskopii w podręcznikach fizyki i chemii fizycznej. Sytuacja ta stanowi poważną trudność dla studiujących, ponieważ niekiedy bardzo zbliżone metody mają różny historycznie ukształtowany opis — inny w fizyce, inny w chemii. Ważnym przykładem jest spektroskopia rezonansów magnetycznych: NMR rozwijany głównie dla potrzeb chemików operuje innym aparatem pojęciowym niż EPR, który służy częściej potrzebom badawczym fizyków.

Redaktorzy „Fizykochemii molekularnej”, kontynuując oryginalny zamysł autorów, profesorów Krzysztofa Pigonia i Zdzisława Ruziewicza, stworzyli kolejne wydanie książki, która ma służyć poszerzeniu edukacji w zakresie chemii; dla przedstawicieli innych dyscyplin książka ta może mieć znaczenie pomocnicze. Zadbano o ujednolicenie stosowanych pojęć oraz terminologii we wszystkich partiach materiału, przyjmując za podstawę ukształtowany język, aparat pojęciowy oraz symbolikę stosowane w chemii fizycznej. Konsekwentnie zastosowano układ jednostek SI, wprowadzono go również w tych częściach, w których nie jest on zwyczajowo stosowany w literaturze naukowej (chemia kwantowa, spektroskopia molekularna). Wykorzystano aparat pojęciowy chemii fizycznej także w materiale, który zazwyczaj operuje językiem fizyki (właściwości fizyczne kryształów). Redaktorzy mają nadzieję, że tak skomponowany podręcznik będzie przystępną pomocą dla studentów i doktorantów. Być może posłuży także jako punkt wyjścia do systematycznego nauczania fizykochemii molekularnej jako wyodrębnionej gałęzi chemii fizycznej.

Ludwik Komorowski
Józef Lipiński

Wrocław, 15 lipca 2005 r.

Podstawy mechaniki kwantowej i struktura elektronowa atomów

Współczesne tendencje rozwojowe chemii fizycznej zmierzają ku temu, aby makroskopowe właściwości fizykochemiczne substancji wytłumaczyć na podstawie właściwości cząsteczek i atomów, z których substancje te są zbudowane. Podstawowe znaczenie ma tu struktura elektronowa atomów, determinująca m.in. rodzaj i właściwości wiązań łączących atomy w cząsteczkach związków chemicznych. W poznaniu tej struktury, a w dalszej konsekwencji praw fizycznych rządzących mikroukładami o rozmiarach atomowych, odegrały szczególną rolę badania widm promieniowania wysyłanego i pochłanianego przez materię. Metody spektroskopowe są w dalszym ciągu najważniejszym narzędziem badania struktury materii.

8.1. Podstawy doświadczalne teorii kwantów

8.1.1. Promieniowanie ciała doskonale czarnego i hipoteza kwantów energii

U podstaw obecnych poglądów dotyczących struktury i właściwości mikroukładów atomowych leży koncepcja, że materia pochłania i emituje energię promienistą nie w sposób ciągły, lecz w porcjach zwanych **kwantami**.

Jeśli częstota promieniowania wynosi ν [s^{-1}], to **energia jednego kwantu** równa jest

$$E = h\nu \quad (8.1)$$

gdzie $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Stałą h nazywamy **stałą Plancka**, gdyż powyższą koncepcję wysunął w 1900 r. M. Planck dla objaśnienia zależności widma promieniowania wysyłanego przez ciało „doskonale czarne” od temperatury. Wymiar h odpowiada wielkości zwanej w fizyce

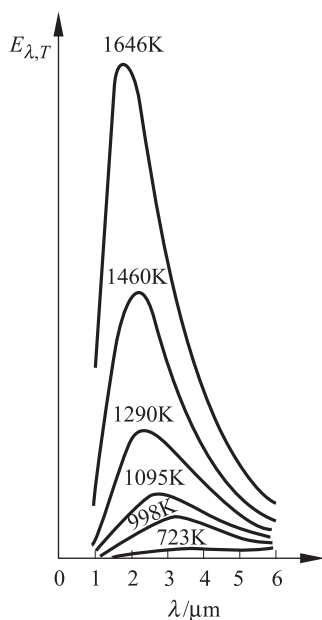
MAX PLANCK

1858–1948

Fizyk niemiecki, profesor w Kilonii i w Berlinie, autor licznych prac z termodynamiki. Twórca terminu „kwant promieniowania”, do którego nie przywiązywał znaczenia, aż zastosowali go Einstein i Bohr; Nagroda Nobla w fizyce 1918.

działaniem; h jest najmniejszą porcją, czyli **elementarnym kwantem działania**. Jak wiadomo, „doskonałe czarne” nazywamy ciało, które w każdej temperaturze T może pochłaniać i w całości emitować promieniowanie o dowolnej długości fali λ . Ciała takie nie istnieją w przyrodzie, jednak już w XIX w. konstruowano w laboratoriach modele ciała doskonale czarnego (termostatowane, próżne naczynie

o poczernionych ściankach wewnętrznych ukształtowanych tak, by promieniowanie ulegało wielokrotnym odbiciom przed wyjściem przez mały otwór na zewnątrz), co pozwoliło badać doświadczalnie promieniowanie takiego ciała (szczególnie O. Lummer i E. Pringsheim, 1896–1900). Okazało się, że tylko niektóre jego właściwości — np. zależność całkowitej energii wypromieniowanej od temperatury ciała promieniującego — można wyjaśnić na podstawie praw fizyki znanych pod koniec XIX w. Jednym z zasadniczych problemów, który pozostawał nierozwiązany, było wyjaśnienie **rozkładu energii w widmie promieniowania**. Na rysunku 8.1 przedstawiono doświadczalne krzywe rozkładu dla kilku temperatur emitującego ciała; na osi rzędnych $E_{\lambda,T}$ oznacza energię promieniowania wysyłanego w temperaturze T przez jednostkę powierzchni w ciągu 1 s, w zakresie długości fal $[\lambda, \lambda + d\lambda]$.



Rys. 8.1. Rozkład energii w widmie promieniowania ciała doskonale czarnego

Lord Rayleigh i J.H. Jeans usiłowali wyjaśnić przebieg takich krzywych na podstawie praw fizyki klasycznej, stosując zasadę ekwipartycji energii (por. rozdz. 2). Doprowadziło to do wzoru, który opisywał poprawnie rozkład widmowy badanego promieniowania dla dostatecznie długich fal, szczególnie w wysokich temperaturach. Jednakże w myśl