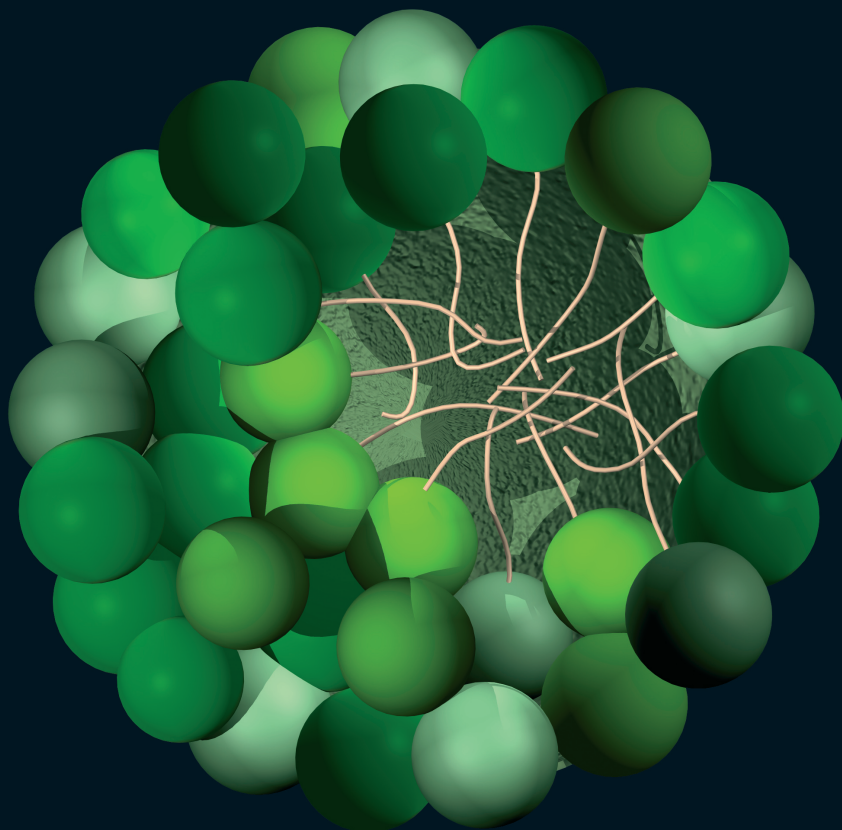


**Krzysztof Pigoń  
Zdzisław Ruziewicz**



# **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	$\mu_B$	$9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
Przenikalność elektryczna próżni	$\varepsilon_0$	$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Promień Bohra	$a_0$	$0,5292 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Stała Boltzmanna	$k$	$1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ $8,6174 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$
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	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	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	$8,347 \cdot 10^{-2}$	$2,503 \cdot 10^9$
$\text{cm}^{-1}$	$1,240 \cdot 10^{-4}$	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 Pigoń i Zdzisława Ruzewicza 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 Pigoń i Ruzewicza, 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

*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; Iona 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

# Spis treści

Przedmowa . . . . .	XIII
<b>8. PODSTAWY MECHANIKI KWANTOWEJ I STRUKTURA ELEKTRONOWA ATOMÓW . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>8.1. Podstawy doświadczalne teorii kwantów . . . . .</b>	<b>1</b>
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
<b>8.2. Dualistyczny charakter cząstek materii i podstawy mechaniki kwantowej . . . . .</b>	<b>12</b>
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
<b>8.3. Atom wodoru i jony wodoropodobne . . . . .</b>	<b>30</b>
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
<b>8.4. Struktura elektronowa atomów wieloelektronowych . . . . .</b>	<b>46</b>
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 <i>LS</i> . . . . .	59
<b>8.5.</b>	<b>Przybliżone metody mechaniki kwantowej</b> . . . . .	61
8.5.1.	Przybliżenie adiabatyczne 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
<b>8.6.</b>	<b>Widma atomowe</b> . . . . .	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
<b>9.</b>	<b>WIĄZANIA CHEMICZNE I ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE</b>	90
<b>9.1.</b>	<b>Wiązania jonowe i kowalencyjne</b> . . . . .	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
<b>9.2.</b>	<b>Elementy teorii wiązania kowalencyjnego</b> . . . . .	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
<b>9.3.</b>	<b>Wiązanie chemiczne w cząsteczkach dwuatomowych i ich struktura elektronowa</b> . . . . .	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
<b>9.4.</b>	<b>Zlokalizowane wiązania w cząsteczkach wieloatomowych</b> . . . . .	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



<b>9.5. Zdelokalizowane wiązania w układach sprzężonych</b>	143
9.5.1. Opis cząsteczki benzenu metodą wiązań walencyjnych	144
9.5.2. Przybliżenie $\pi$ -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
<b>9.6. Związki międzycząsteczkowe</b>	156
9.6.1. Wiązanie wodorowe	156
9.6.2. Kompleksy donorowo-akceptorowe	161
9.6.3. Klatraty	163
<b>9.7. Oddziaływania międzycząsteczkowe</b>	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
<b>10. ELEKTRYCZNE, OPTYCZNE I MAGNETYCZNE WŁAŚCIWOŚCI CZĄSTECZEK</b>	181
<b>10.1. Polaryzowalność i momenty dipolowe cząsteczek</b>	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
<b>10.2. Anizotropia polaryzowalności cząsteczek i związane z nią zjawiska optyczne</b>	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
<b>10.3. Właściwości magnetyczne cząsteczek</b>	219
10.3.1. Diamagnetyki, paramagnetyki, ferromagnetyki i ferrimagnetyki	220
10.3.2. Diamagnetyzm	223
10.3.3. Paramagnetyzm	226
<b>11. SPEKTROSKOPIA MOLEKULARNA</b>	231
<b>11.1. Przegląd widm cząsteczkowych</b>	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

<b>11.2. Kwantowochemiczny opis oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materia</b> . . . . .	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
<b>11.3. Absorpcyjne widma rotacyjne</b> . . . . .	259
11.3.1. Cząsteczka 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. Pomiar absorpcji w obszarze mikrofalowym . . . . .	265
11.3.6. Widma rotacyjne cząsteczek nieliniowych . . . . .	266
11.3.7. Niektóre zastosowania spektroskopii mikrofalowej . . . . .	267
<b>11.4. Absorpcyjne widma oscylacyjne i oscylacyjno-rotacyjne</b> . . . . .	269
11.4.1. Cząsteczka dwuatomowa jako klasyczny oscylator harmoniczny . . . . .	270
11.4.2. Oscylator harmoniczny prosty w ujęciu kwantowym . . . . .	271
11.4.3. Cząsteczka 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
<b>11.5. Efekt Ramana i widma ramanowskie</b> . . . . .	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
<b>11.6. Elektronowe widma cząsteczek dwuatomowych</b> . . . . .	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-Condona . . . . .	305
11.6.4. Ciągłe i rozmyte widma elektronowe. Dysocjacja, jonizacja i predysocjacja cząsteczek . . . . .	310
<b>11.7. Widma elektronowe cząsteczek wieloatomowych</b> . . . . .	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 naddźwiękowych wiązkach molekularnych . . . . .	349
11.7.10.	Spektroskopia elektronów . . . . .	354
<b>11.8.</b>	<b>Spektroskopia rezonansów magnetycznych . . . . .</b>	<b>367</b>
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
<b>11.9.</b>	<b>Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) . . . . .</b>	<b>402</b>
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
<b>11.10.</b>	<b>Paramagnetyczny rezonans elektronowy (EPR) . . . . .</b>	<b>424</b>
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
<b>12.</b>	<b>STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI CIAŁ STAŁYCH I CIEKŁYCH</b>	
	<b>KRYSTAŁÓW . . . . .</b>	<b>444</b>
<b>12.1.</b>	<b>Struktura i symetria kryształów . . . . .</b>	<b>445</b>
<b>12.2.</b>	<b>Metody dyfrakcyjne . . . . .</b>	<b>451</b>
12.2.1.	Dyfrakcja promieni rentgenowskich . . . . .	451
12.2.2.	Analiza strukturalna . . . . .	454
<b>12.3.</b>	<b>Energia spójności kryształu. Kryształy metaliczne, jonowe, kowalencyjne i molekularne . . . . .</b>	<b>457</b>
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
<b>12.4.</b>	<b>Kryształy rzeczywiste. Defekty struktury krystalicznej . . . . .</b>	<b>468</b>
12.4.1.	Defekty punktowe . . . . .	468
12.4.2.	Defekty liniowe . . . . .	472
12.4.3.	Defekty płaskie . . . . .	472
<b>12.5.</b>	<b>Pojemność cieplna ciał stałych . . . . .</b>	<b>473</b>
<b>12.6.</b>	<b>Anizotropia fizycznych właściwości kryształów . . . . .</b>	<b>475</b>
<b>12.7.</b>	<b>Rozszerzalność termiczna kryształów . . . . .</b>	<b>478</b>

12.7.1.	Model mikroskopowy . . . . .	480
12.7.2.	Zależności termodynamiczne . . . . .	481
<b>12.8.</b>	<b>Zjawiska piezo-, piro- i ferroelektryczne . . . . .</b>	<b>482</b>
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
<b>12.9.</b>	<b>Właściwości optyczne ośrodków uporządkowanych . . . . .</b>	<b>492</b>
12.9.1.	Rozchodzenie się fali elektromagnetycznej w ośrodkach izotropowych . . . . .	493
12.9.2.	Ośrodki optycznie anizotropowe . . . . .	495
<b>12.10.</b>	<b>Właściwości elektryczne ciał stałych . . . . .</b>	<b>504</b>
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
<b>12.11.</b>	<b>Ciekłe kryształy . . . . .</b>	<b>521</b>
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
<b>13.</b>	<b>FOTOCHEMIA . . . . .</b>	<b>538</b>
<b>13.1.</b>	<b>Podstawowe pojęcia i prawa fotochemii . . . . .</b>	<b>538</b>
13.1.1.	Reakcje fotochemiczne a absorpcja promieniowania. Prawo Grotthusa–Dropera . . . . .	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
<b>13.2.</b>	<b>Doświadczalne metody fotochemii . . . . .</b>	<b>546</b>
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
<b>13.3.</b>	<b>Przekazywanie energii elektronowej i sensybilizowane reakcje fotochemiczne . . . . .</b>	<b>562</b>
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
<b>13.4.</b>	<b>Kinetyka reakcji fotochemicznych . . . . .</b>	<b>576</b>
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
<b>13.5.</b>	<b>Fotografia . . . . .</b>	<b>583</b>
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
<b>14.</b>	<b>ELEMENTY TERMODYNAMIKI STATYSTYCZNEJ . . . . .</b>	<b>596</b>
<b>14.1.</b>	<b>Podstawowe pojęcia termodynamiki statystycznej . . . . .</b>	<b>596</b>
14.1.1.	Prawdopodobieństwo . . . . .	597
14.1.2.	Rozkład statystyczny . . . . .	599
14.1.3.	Zespół statystyczny Gibbsa . . . . .	601
14.1.4.	Przestrzeń fazowa . . . . .	602
<b>14.2.</b>	<b>Funkcje rozkładu . . . . .</b>	<b>606</b>
14.2.1.	Funkcja rozkładu Fermiego–Diraca . . . . .	606
14.2.2.	Funkcja rozkładu Bosego–Einsteina . . . . .	608
14.2.3.	Funkcja rozkładu Maxwella–Boltzmana. Suma stanów . . . . .	610
14.2.4.	Poziom Fermiego . . . . .	611
<b>14.3.</b>	<b>Zespoły statystyczne . . . . .</b>	<b>612</b>
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
<b>14.4.</b>	<b>Funkcje termodynamiczne i suma stanów gazu doskonałego . . . . .</b>	<b>623</b>
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

<b>14.5. Statystyczno-termodynamiczne metody obliczania stałej równowagi i stałej szybkości reakcji</b>	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
<b>14.6. Statystyczno-termodynamiczny model roztworu</b>	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
<b>14.7. Elementy statystyczno-termodynamicznego opisu przemian fazowych</b>	662
14.7.1. Model Isinga	662
14.7.2. Przybliżenie średniego pola	666
<b>14.8. Metoda symulacji komputerowej w modelowaniu molekularnym</b>	668
<b>Dodatki</b>	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
<b>Literatura uzupełniająca</b>	690
<b>Skorowidz nazwisk</b>	694
<b>Skorowidz rzeczowy</b>	698

# Przedmowa

Tom drugi podręcznika „Chemia fizyczna” Krzysztofa Pigonia i Zdzisława Ruziewicza 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 — sztandarowym 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 służyła po prostu prezentacji. Elementy opisu struktury faz skondensowanych



bywają wykładane w chemii nieorganicznej; w wielu uczelniach niezależnie wykładanym przedmiotem jest krytalografia. 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 Ruziewiczza, stworzyli kolejne wydanie książki, która ma służyć poszerzeniu edukacji w zakresie chemii; dla przedstawicieli innych dyscyplin książka ta może mieć znaczenie pomocnicze. Zadbano o ujednoczenie 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 częstość promieniowania wynosi  $\nu$  [ $s^{-1}$ ], 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

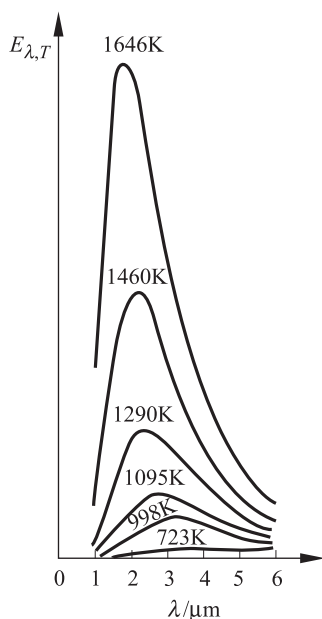
**MAX PLANCK**

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  $\lambda$ . 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 objaśnić 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