

Περιεχόμενα

Πρόλογος	17
Λίγα λόγια για τον συγγραφέα	18
1 Εισαγωγή	19
1.1 Άτομα και μόρια	19
1.2 Φάσεις	21
1.3 Ενέργεια	22
1.4 Χημικές αντιδράσεις	23
1.5 Επίλυση προβλημάτων	24
1.6 Μερικές συμβάσεις	27
Ασκήσεις	31
Περαιτέρω μελέτη	35
2 Ιδανικά αέρια	37
2.1 Καταστατική εξίσωση ιδανικού αερίου	38
2.2 Μοριακοί βαθμοί ελευθερίας	40
2.3 Μεταφορική ενέργεια: Κατανομή και σχέση με την πίεση	44
2.4 Κατανομή Maxwell μοριακών ταχυτήτων	46
2.5 Αρχή ισοκατανομής της ενέργειας	48
2.6 Θερμοκρασία και Μηδενικός Νόμος της Θερμοδυναμικής	49
2.7 Μείγματα αερίων	51
2.8 Μοριακές συγκρούσεις	51
Ασκήσεις	54
Περαιτέρω μελέτη	55
3 Μη ιδανικά αέρια και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις	57
3.1 Μη ιδανική συμπεριφορά	57
3.2 Αλληλεπιδράσεις της ύλης με την ύλη	58
3.3 Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις	61
3.4 Πραγματικά αέρια	66
3.5 Αντίστοιχες καταστάσεις	70
3.6 Υπερκρίσιμα ρευστά	70
Ασκήσεις	71
Περαιτέρω μελέτη	72
4 Υγρά, υγροί κρύσταλλοι και ιοντικά υγρά	73
4.1 Σχηματισμός υγρού	73
4.2 Ιδιότητες υγρών	73
4.3 Διαμοριακή αλληλεπίδραση στα υγρά	75
4.4 Δομή των υγρών	79
4.5 Εσωτερική ενέργεια και καταστατική εξίσωση ενός υγρού από άκαμπτες σφαίρες	81
4.6 Μονάδες συγκέντρωσης	83
4.7 Διάχυση	84

4.8	Ιξώδες	87
4.9	Ηλεκτρομεταφορά	89
4.10	Σχηματισμός διεπιφάνειας	90
4.11	Υγροί κρύσταλλοι	93
4.12	Ιοντικά υγρά	95
	Ασκήσεις	97
	Περαιτέρω μελέτη	99
5	Στερεά, νανοσωματίδια και διεπιφάνειες	101
5.1	Σχηματισμός στερεού	101
5.2	Ηλεκτρονιακή δομή των στερεών	103
5.3	Γεωμετρική δομή των στερεών	105
5.4	Σχηματισμός διεπιφάνειας	110
5.5	Σχηματισμός υάλου	113
5.6	Συμπλέγματα και νανοσωματίδια	113
5.7	Η οικογένεια του άνθρακα: Διαμάντι, γραφίτης, γραφένιο, φουλερένια και νανοσωληνές άνθρακα	116
5.8	Πορώδη στερεά	119
5.9	Πολυμερή και μακρομόρια	120
	Ασκήσεις	122
	Περαιτέρω μελέτη	123
6	Στατιστική μηχανική	125
6.1	Η αρχική κατάσταση του σύμπαντος	126
6.2	Μικροκαταστάσεις και μακροκαταστάσεις των μορίων	127
6.3	Η σύνδεση της εντροπίας με τις μικροκαταστάσεις	131
6.4	Η σταθερά α : Εισάγοντας τη συνάρτηση επιμερισμού	132
6.5	Χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση επιμερισμού για να εξαγάγουμε θερμοδυναμικές συναρτήσεις	133
6.6	Συναρτήσεις κατανομής για αέρια	136
6.7	Κβαντική στατιστική για κατανομές σωματιδίων	137
6.8	Κατανομή ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann	142
6.9	Εξαγωγή του νόμου των ιδανικών αερίων	143
6.10	Εξάγοντας την εξίσωση Sackur-Tetrode για την εντροπία μονοατομικού αερίου	145
6.11	Η συνάρτηση επιμερισμού ενός διατομικού μορίου	146
6.12	Συνεισφορές του κάθε βαθμού ελευθερίας στις θερμοδυναμικές συναρτήσεις	147
6.13	Η ολική συνάρτηση επιμερισμού και οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις	152
6.14	Πολυατομικά μόρια	154
	Ασκήσεις	156
	Περαιτέρω μελέτη	158
7	Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής	159
7.1	Ορισμοί και θεμελιώδεις έννοιες στη θερμοδυναμική	160
7.2	Νόμοι της θερμοδυναμικής	161
7.3	Εσωτερική ενέργεια και ο Πρώτος Νόμος	161
7.4	Έργο	164
7.5	Εντατικές και εκτατικές μεταβλητές	167
7.6	Θερμότητα	168
7.7	Η μη ιδανική συμπεριφορά μεταβάλλει το έργο	169
7.8	Θερμοχωρητικότητα	170

7.9	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της C_p	171
7.10	Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας υπό σταθερό όγκο	173
7.11	Ενθαλπία	174
7.12	Σχέση μεταξύ των C_V και C_p και μερικά διαφορικά	176
7.13	Αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση/συμπίεση	179
	Ασκήσεις	182
	Περαιτέρω μελέτη	184
8	Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής	185
8.1	Ο Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής	187
8.2	Θερμοδυναμική ενός τυφώνα	188
8.3	Θερμικές μηχανές, ψύξη και αντλίες θερμότητας	192
8.4	Ορισμός της εντροπίας	195
8.5	Υπολογίζοντας τις μεταβολές της εντροπίας	197
8.6	Σχέσεις του Maxwell	201
8.7	Υπολογίζοντας τη φυσική κατεύθυνση της μεταβολής	203
	Ασκήσεις	207
	Περαιτέρω μελέτη	209
9	Τρίτος Νόμος της Θερμοδυναμικής και η θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας, της ενθαλπίας και της εντροπίας	211
9.1	Πότε και γιατί μεταβάλλεται το σύστημα;	211
9.2	Φυσικές μεταβλητές της εσωτερικής ενέργειας	212
9.3	Ενέργειες Helmholtz και Gibbs	213
9.4	Πρότυπες μολαρικές ενέργειες Gibbs	215
9.5	Ιδιότητες της ενέργειας Gibbs	216
9.6	Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των $\Delta_r C_p$ και H	220
9.7	Τρίτος Νόμος της Θερμοδυναμικής	222
9.8	Το ανέφικτο του απόλυτου μηδενός	224
9.9	Απόλυτες εντροπίες	225
9.10	Μεταβολές της εντροπίας στις χημικές αντιδράσεις	226
9.11	Υπολογισμός του $\Delta_r S^\circ$ σε κάθε θερμοκρασία	229
	Ασκήσεις	230
	Περαιτέρω μελέτη	234
10	Θερμοχημεία: Ο ρόλος της θερμότητας στις χημικές και φυσικές μεταβολές	235
10.1	Στοιχειομετρία και έκταση της αντίδρασης	235
10.2	Μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας	236
10.3	Θερμιδομετρία	239
10.4	Μετατροπές φάσης	243
10.5	Διάσπαση δεσμών και ατομοποίηση	245
10.6	Διάλυμα	247
10.7	Ενθαλπία σχηματισμού	247
10.8	Νόμος του Hess	248
10.9	Ενθαλπία της αντίδρασης από τις ενθαλπίες σχηματισμού	249
10.10	Υπολογισμός της ενθαλπίας της αντίδρασης από τις ενθαλπίες καύσης	251
10.11	Το μέγεθος της ενθαλπίας της αντίδρασης	251
	Ασκήσεις	253
	Περαιτέρω μελέτη	258

11	Χημική ισορροπία	259
11.1	Χημικό δυναμικό και ενέργεια Gibbs ενός μείγματος της αντίδρασης	259
11.2	Ενέργεια Gibbs και σύσταση ισορροπίας	260
11.3	Η απόκριση της ισορροπίας στη μεταβολή	263
11.4	Σταθερές ισορροπίας και σχετικοί υπολογισμοί	268
11.5	Ισορροπία οξέος-βάσης	272
11.6	Διάλυση και καθίζηση αλάτων	276
11.7	Σταθερές σχηματισμού συμπλόκων	280
11.8	Θερμοδυναμική της αυτο-οργάνωσης	283
	Ασκήσεις	286
	Περαιτέρω μελέτη	290
12	Σταθερότητα φάσης και μεταβάσεις φάσεων	291
12.1	Διαγράμματα φάσης και σχετική σταθερότητα στερεών, υγρών και αερίων	291
12.2	Τι καθορίζει τη σχετική σταθερότητα φάσης;	294
12.3	Το διάγραμμα φάσης p - T	297
12.4	Ο κανόνας των φάσεων του Gibbs	300
12.5	Θεωρητική βάση για το διάγραμμα φάσης p - T	302
12.6	Εξίσωση Clausius-Clapeyron	304
12.7	Επιφανειακή τάση	306
12.8	Πυρηνοποίηση	310
12.9	Κατασκευή ενός διαγράμματος φάσης υγρού-ατμού υπό σταθερή πίεση	315
12.10	Πολυμερή: Διαχωρισμός φάσεων και υαλώδης μετάβαση	317
	Ασκήσεις	320
	Περαιτέρω μελέτη	321
13	Διαλύματα και μείγματα: Μη ηλεκτρολύτες	323
13.1	Ιδανικό διάλυμα και πρότυπη κατάσταση	324
13.2	Μερικός μοριακός όγκος	324
13.3	Μερική μοριακή ενέργεια Gibbs = χημικό δυναμικό	325
13.4	Το χημικό δυναμικό μείγματος και $\Delta_{\text{mix}}G$	328
13.5	Ενεργότητα	330
13.6	Μέτρηση της ενεργότητας	332
13.7	Κατηγορίες διαλυμάτων και οι ιδιότητές τους	337
13.8	Προσθετικές ιδιότητες	342
13.9	Διαλυτότητα πολυμερών	347
13.10	Υπερκρίσιμο CO_2	348
	Ασκήσεις	351
	Περαιτέρω μελέτη	352
14	Διαλύματα ηλεκτρολυτών	353
14.1	Γιατί τα άλατα διαλύονται	353
14.2	Ιόντα σε διάλυμα	354
14.3	Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των ιόντων στο διάλυμα	358
14.4	Η ενεργότητα των ιόντων σε διάλυμα	361
14.5	Θεωρία Debye-Hückel	362
14.6	Χρήση ενεργότητας σε υπολογισμούς ισορροπίας	363
14.7	Μεταφορά φορτίου	367
	Ασκήσεις	370
	Περαιτέρω μελέτη	371

15	Ηλεκτροχημεία: Η χημεία της ανταλλαγής ελεύθερου φορτίου	373
15.1	Εισαγωγή στην ηλεκτροχημεία	374
15.2	Το ηλεκτροχημικό δυναμικό	379
15.3	Ηλεκτροχημικά στοιχεία	384
15.4	Διαφορά δυναμικού ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου	387
15.5	Επιφανειακό φορτίο και δυναμικό	393
15.6	Συσχετισμός των έργων εξόδου με την ηλεκτροχημική σειρά	395
15.7	Εφαρμογές πρότυπων δυναμικών	397
15.8	Βιολογική οξειδωση και ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίων και πρωτονίων	403
	Ασκήσεις	407
	Περαιτέρω μελέτη	409
16	Εμπειρική χημική κινητική	411
16.1	Τι είναι η χημική κινητική;	411
16.2	Ταχύτητες αντίδρασης και εξισώσεις ταχύτητας	413
16.3	Στοιχειώδεις έναντι σύνθετων αντιδράσεων	415
16.4	Κινητική και θερμοδυναμική	417
16.5	Κινητική συγκεκριμένων τάξεων	417
16.6	Προσδιορισμός ταχύτητας αντίδρασης	425
16.7	Μέθοδοι προσδιορισμού της τάξης αντίδρασης	426
16.8	Αντιστρεπτές αντιδράσεις και η σύνδεση των σταθερών ταχύτητας με τις σταθερές ισορροπίας	429
16.9	Θερμοκρασιακή εξάρτηση των ταχυτήτων και η σταθερά ταχύτητας	431
16.10	Μικροσκοπική αντιστρεπτότητα και λεπτομερές ισοζύγιο	434
16.11	Καθοριστικό της ταχύτητας στάδιο (Rate determining step – RDS)	436
	Ασκήσεις	438
	Περαιτέρω μελέτη	442
17	Δυναμική αντιδράσεων I: Μηχανισμοί και ταχύτητες	443
17.1	Σύνδεση της εμπειρικής κινητικής με τη δυναμική της αντίδρασης	444
17.2	Θεωρία κρούσεων σκληρής σφαίρας	445
17.3	Ενέργεια ενεργοποίησης και μεταβατική κατάσταση	448
17.4	Θεωρία μεταβατικής κατάστασης (Transition-state theory – TST)	450
17.5	Σύνθετες αντιδράσεις και μηχανισμοί	453
17.6	Η ταχύτητα των μονομοριακών αντιδράσεων	458
17.7	Κινητική της εκρόφησης	460
17.8	Προσρόφηση Langmuir (άμεση)	465
17.9	Προσρόφηση με φορέα πρόδρομη ένωση	468
17.10	Ισόθερμες προσρόφησης	469
17.11	Υπερνικώντας τα φράγματα ενεργοποίησης	470
	Ασκήσεις	475
	Περαιτέρω μελέτη	479
18	Δυναμική αντιδράσεων II: Κατάλυση, φωτοχημεία και μεταφορά φορτίου	481
18.1	Κατάλυση	482
18.2	Ετερογενής κατάλυση	485
18.3	Οξεοβασική κατάλυση	495
18.4	Ενζυμική κατάλυση	497
18.5	Αλυσιδωτές αντιδράσεις	501
18.6	Εκρήξεις	504

18.7	Φωτοχημικές αντιδράσεις	506
18.8	Μεταφορά φορτίου και ηλεκτροχημική δυναμική	510
	Ασκήσεις	526
	Περαιτέρω μελέτη	529
19	Αναπτύσσοντας κβαντομηχανική διαίσθηση	531
19.1	Κλασικά ηλεκτρομαγνητικά κύματα	532
19.2	Από την κλασική στην κβαντική μηχανική	542
19.3	Αναγκαιότητα για την κατανόηση της κβαντικής μηχανικής	544
19.4	Κβαντική φύση του φωτός	549
19.5	Κυματοσωματιδιακός δυϊσμός	550
19.6	Το άτομο του Bohr	555
	Ασκήσεις	561
	Περαιτέρω μελέτη	563
20	Η κβαντομηχανική περιγραφή της φύσης	565
20.1	Τι καθορίζει αν μια κβαντική περιγραφή είναι απαραίτητη;	566
20.2	Τα αξιώματα της κβαντικής μηχανικής	567
20.3	Κυματοσυναρτήσεις	568
20.4	Η Εξίσωση Schrödinger	572
20.5	Τελεστές και ιδιοτιμές	574
20.6	Λύνοντας την εξίσωση Schrödinger	576
20.7	Αναμενόμενες τιμές	580
20.8	Ορθοκανονικότητα και υπέρθεση	583
20.9	Συμβολισμός Dirac	587
20.10	Αναπτύσσοντας κβαντική διαίσθηση	588
	Ασκήσεις	594
	Περαιτέρω μελέτη	595
21	Πρότυπα κβαντικά συστήματα	597
21.1	Σωματίδιο σε κουτί	598
21.2	Κβαντικό φαινόμενο σήραγγας	604
21.3	Δονητική κίνηση	607
21.4	Στροφορμή	610
	Ασκήσεις	622
	Περαιτέρω μελέτη	625
22	Ατομική δομή	627
22.1	Το άτομο του υδρογόνου	628
22.2	Πώς το κάνετε καλύτερο; Η εξίσωση Dirac	631
22.3	Ατομικά τροχιακά	634
22.4	Πολυηλεκτρονιακά άτομα	639
22.5	Θεμελιώδεις και διεγερμένες καταστάσεις του He	642
22.6	Θεωρία Slater-Condon για την προσέγγιση ατομικών ενεργειακών επιπέδων	647
22.7	Ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις	650
	Ασκήσεις	653
	Περαιτέρω μελέτη	655

23	Εισαγωγή στη φασματοσκοπία και την ατομική φασματοσκοπία	657
23.1	Βασικές αρχές φασματοσκοπίας	658
23.2	Χρονοεξαρτημένη θεωρία διαταραχών και φασματικές μεταβάσεις	664
23.3	Ο νόμος Beer-Lambert	667
23.4	Ηλεκτρονικά φάσματα των ατόμων	670
23.5	Σύζευξη σπιν-τροχιάς	672
23.6	Σύζευξη Russell-Saunders (LS)	675
23.7	Σύζευξη jj	680
23.8	Κανόνες επιλογής για ατομική φασματοσκοπία	682
23.9	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων	683
	Ασκήσεις	689
	Περαιτέρω μελέτη	692
24	Μοριακός δεσμός και δομή	693
24.1	Προσέγγιση Born-Oppenheimer	694
24.2	Θεωρία δεσμού σθένους	696
24.3	Θεωρία μοριακών τροχιακών	700
24.4	Το μοριακό ιόν υδρογόνου H_2^+	701
24.5	Λύνοντας την εξίσωση Schrödinger του H_2	705
24.6	Ομοπυρηνικά διατομικά μόρια	710
24.7	Ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια	715
24.8	Η αρχή των μεταβολών στους υπολογισμούς μοριακών τροχιακών	717
24.9	Πολυατομικά μόρια: Η προσέγγιση Hückel	720
24.10	Θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT)	725
	Ασκήσεις	727
	Περαιτέρω μελέτη	730
25	Μοριακή φασματοσκοπία και δυναμική διεγερμένης κατάστασης: Διατομικά	731
25.1	Εισαγωγή στη μοριακή φασματοσκοπία	732
25.2	Καθαρά περιστροφικά φάσματα των μορίων	734
25.3	Περιστροφοδονητικά φάσματα των μορίων	739
25.4	Φασματοσκοπία Raman	745
25.5	Ηλεκτρονικά φάσματα των μορίων	748
25.6	Δυναμική πληθυσμού διεγερμένης κατάστασης	754
25.7	Συγκρούσεις ηλεκτρονίου με μόρια	761
	Ασκήσεις	763
	Περαιτέρω μελέτη	767
26	Πολυατομικά μόρια και θεωρία ομάδων	769
26.1	Απορρόφηση και εκπομπή από πολυατομικά	770
26.2	Ηλεκτρονικοί και δονητικοί κανόνες επιλογής	773
26.3	Μοριακή συμμετρία	778
26.4	Ομάδες σημείου	782
26.5	Πίνακες χαρακτήρων	784
26.6	Διπολικές ροπές	788
26.7	Περιστροφοδονητική φασματοσκοπία πολυατομικών μορίων	790
26.8	Δυναμική διεγερμένης κατάστασης	795
	Ασκήσεις	805
	Περαιτέρω μελέτη	807

27	Αλληλεπιδράσεις φωτός-ύλης: Λείζερ, φασματοσκοπία λείζερ και φωτοδυναμική	809
27.1	Λείζερ	810
27.2	Γένεση αρμονικής (SHG και SFG)	817
27.3	Φασματοσκοπία πολυφωτονικής απορρόφησης	819
27.4	Φασματοσκοπία κοιλότητας ring-down	827
27.5	Φεμτοχημεία	830
27.6	Πέρα από το όριο της θεωρίας διαταραχών: Γένεση υψηλής αρμονικής	834
27.7	Φυσική αττοδευτερολέπτων	836
27.8	Φωτοσύνθεση	838
27.9	Χρώμα και όραση	841
	Ασκήσεις	845
	Περαιτέρω μελέτη	847
Παράρτημα 1:	Βασικός λογισμός και τριγωνομετρία	849
Παράρτημα 2:	Η μέθοδος των απροσδιόριστων συντελεστών	852
Παράρτημα 3:	Θεώρημα του Stirling	854
Παράρτημα 4:	Πυκνότητα καταστάσεων ενός σωματιδίου σε κουτί	855
Παράρτημα 5:	Ακτινοβολία μέλανος σώματος: Αντιμετωπίζοντας την ακτινοβολία ως ένα αέριο φωτονίων	857
Παράρτημα 6:	Ορισμοί των συμβόλων που χρησιμοποιούνται στην κβαντική μηχανική και στην κβαντική χημεία	859
Παράρτημα 7:	Πίνακες χαρακτήρων	861
Παράρτημα 8:	Περιοδική συμπεριφορά	863
Παράρτημα 9:	Θερμοδυναμικές παράμετροι	866