

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
Εισαγωγή	1
Κεφάλαιο I. Εμπειρικές ιδιότητες των αερίων	3
1. Νόμος του BOYLE	3
2. Νόμος του GAY-LUSSAC ή Νόμος του CHARLES	5
3. Συνδυασμός των Νόμων BOYLE και GAY-LUSSAC	7
4. Υπόθεση του AVOGADRO - Γενικός Νόμος των ιδανικών αερίων	8
5. Η σταθερά R των αερίων	9
6. Νόμος των μερικών πιέσεων του DALTON	9
7. Μη ιδανική συμπεριφορά των αερίων	10
8. Συμπύκνωση των αερίων - Κρίσιμο σημείο	14
9. Νόμος των αντίστοιχων καταστάσεων	16
10. Φαινόμενα μεταφοράς	18
Διάχυση	18
Θερμική αγωγιμότητα	19
Ιξώδες των αερίων	20
Ερωτήσεις και προβλήματα	22
Κεφάλαιο II. Κινητική θεωρία των αερίων	25
1. Η επιστημονική μέθοδος	25
2. Θεμελιώδεις έννοιες της κινητικής θεωρίας των αερίων	30
3. Θεωρητικοί νόμοι	31
4. Εξήγηση των εμπειρικών νόμων των αερίων	32
5. Δύο πρώτες προβλέψεις της θεωρίας	33
6. Μηχανικοί βαθμοί ελευθερίας και αρχή ισοκατανομής της ενέργειας	35
Βαθμοί ελευθερίας περιστροφής	35
Βαθμοί ελευθερίας δονήσεως	37
Αρχή ισοκατανομής της ενέργειας	39
Η ανωμαλία των θερμοχωρητικοτήτων	40
7. Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά MAXWELL-BOLTZMANN	42
Κατανομή ταχυτήτων κατά μία διεύθυνση	42

Κατανομή ταχυτήτων κατά τρεις διευθύνσεις	42
Μέση ταχύτητα των μορίων	46
Μέση τετραγωνική ταχύτητα των μορίων	46
Πιθανώτερη ταχύτητα των μορίων	47
Διασπορά της κατανομής	47
8. Συχνότητα συγκρούσεων με τα τοιχώματα και Νόμος του GRAHAM	48
Ταχύτητα εκχύσεως αερίων	49
9. Συχνότητες συγκρούσεων των μορίων	50
10. Μέση ελεύθερη διαδρομή και η σχέση της με τη μοριακή διάμετρο	53
11. Κινητική θεωρία των φαινομένων μεταφοράς	54
Διάχυση	54
Θερμική αγωγιμότητα	55
Ιξώδες των αερίων	57
12. Θεωρία της μη ιδανικής συμπεριφοράς των αερίων - Εξίσωση VAN DER WAALS	59
13. Συμπεράσματα από την Εξίσωση VAN DER WAALS	63
14. Ισόθερμοι της εξισώσεως VAN DER WAALS - Αρχή της συνέχειας των καταστάσεων	66
15. Η Εξίσωση VAN DER WAALS και το κρίσιμο σημείο	68
16. Η Εξίσωση VAN DER WAALS και ο Νόμος των αντίστοιχων καταστάσεων	69
17. Τελικά συμπεράσματα από την Εξίσωση VAN DER WAALS	70
Ερωτήσεις και προβλήματα	71
Κεφάλαιο III. Βασικές έννοιες και νόμοι της Θερμοδυναμικής	77
1. Εισαγωγή	77
2. Σύσταση των θερμοδυναμικών συστημάτων	79
3. Καταστάσεις ισορροπίας και εκτατικές ιδιότητες	80
4. Μέτρηση της εσωτερικής ενέργειας	81
5. Ποσοτικός ορισμός της θερμότητας	83
6. Το βασικό πρόβλημα της Θερμοδυναμικής και το αξίωμα της μέγιστης εντροπίας	86
7. Εντατικές ιδιότητες	88
8. Συνθήκες ισορροπίας	92
Θερμική ισορροπία	92
Μηχανική ισορροπία	94
Ισορροπία ως προς τη ροή ύλης	96
9. Γενικά συμπεράσματα από τις συνθήκες ισορροπίας	97
10. Η Εξίσωση GIBBS-DUHEM και ο κανόνας των φάσεων	99
11. Αντιστρεπτές πηγές και δεξαμενές	101
12. Νέες θερμοδυναμικές συναρτήσεις με μετασχηματισμούς LEGENDRE	102
13. Εφαρμογές των συναρτήσεων A , H και G	105
Ενέργεια HELMHOLTZ	105

Ενθαλπία :	106
Ενέργεια GIBBS	107
14. Εξισώσεις MAXWELL	108
15. Μερικές εφαρμογές της Θερμοδυναμικής στα αέρια	110
Η εσωτερική ενέργεια ιδανικού αερίου	110
Φαινόμενο JOULE-THOMSON	111
Διαφορά των θερμοχωρητικότητων $C_p - C_v$	112
Ερωτήσεις και προβλήματα	114
Κεφάλαιο IV. Ισορροπίες φάσεων	119
1. Συστήματα ενός συστατικού	119
Σταθερότητα των φάσεων μιας καθαρής ουσίας	119
Διαγράμματα φάσεων	122
Μεταβολές των θερμοδυναμικών συναρτήσεων κατά τις μετατροπές των φάσεων	124
Η Εξίσωση CLAPEYRON	126
Η Εξίσωση CLAUSIUS-CLAPEYRON	129
Μετατροπές φάσεων δευτέρας τάξεως	130
2. Εισαγωγή στα συστήματα πολλών συστατικών	131
Σύσταση των φάσεων	131
Μερικές γραμμομοριακές ποσότητες	132
3. Χημικά δυναμικά ιδανικών αερίων	133
4. Ιδανικά διαλύματα - Νόμος του RAOULT	135
5. Μεταβολές των θερμοδυναμικών συναρτήσεων κατά το σχηματισμό ιδανικού μίγματος	136
Μεταβολή της ενέργειας GIBBS	137
Μεταβολή της εντροπίας	138
Μεταβολή του όγκου	138
Μεταβολή της ενθαλπίας	138
6. Ισορροπίες ιδανικού διαλύματος με άλλη φάση από καθαρό διαλύτη	138
Ιδανικό διάλυμα σε ισορροπία με αέριο καθαρό διαλύτη	139
Ιδανικό διάλυμα σε ισορροπία με στερεό καθαρό διαλύτη	142
Προσδιορισμός της γραμμικής μάζας σε αραιά διαλύματα	143
Ιδανικό διάλυμα σε ισορροπία με υγρό καθαρό διαλύτη	143
7. Ισορροπίες μεταξύ υγρής και αέριας φάσεως με δύο συστατικά	146
Διαγράμματα πίεσεως-συστάσεως υπό σταθερή θερμοκρασία	146
Διαγράμματα θερμοκρασίας-συστάσεως υπό σταθερή πίεση	148
Μεταβολές καταστάσεων κατά την αύξηση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση	149
Κλασματική απόσταση	150
Αποκλίσεις από το Νόμο του RAOULT -	
Αζεοτροπικά μίγματα	151
Αραιά ιδανικά διαλύματα	154

XVIII

8. Ισορροπίες υγρής φάσεως δύο συστατικών με στερεές φάσεις	155
Καμπύλες σημείου πήξεως και καμπύλες διαλυτότητας	155
Διαγράμματα σημείου πήξεως-συστάσεως	156
Αποχωρισμός καθαρών ουσιών	157
Αποχωρισμός μικτών κρυστάλλων	159
Καμπύλες ψύξεως-Θερμική ανάλυση	161
9. Ισορροπίες μεταξύ υγρών φάσεων, όταν αμφότερες αποτελούνται από δύο συστατικά	163
Μερικώς αναμιγνυόμενα υγρά	163
Απόσταξη μη αναμιγνυόμενων υγρών	165
10. Συστήματα τριών συστατικών	167
Τριγωνικά διαγράμματα φάσεων	167
Κατανομή διαλυμένης ουσίας μεταξύ δύο φάσεων	170
11. Χρωματογραφία	171
Προσρόφηση	171
Βασικές αρχές του χρωματογραφικού διαχωρισμού	174
Θεωρία της χρωματογραφίας	176
Ερωτήσεις προβλήματα	180
Κεφάλαιο V. Χημική ισορροπία και Θερμοχημεία	187
1. Συνθήκη της χημικής ισορροπίας	187
2. Θερμότητα αντιδράσεως	191
Θερμότητα αντιδράσεως υπό σταθερή πίεση και θερμότητα αντιδράσεως υπό σταθερό όγκο	191
Προσδιορισμός θερμοτήτων αντιδράσεων	193
3. Θερμοχημικοί νόμοι	195
Νόμος των LAVOISIER και LAPLACE	195
Νόμος του HESS	196
4. Μεταβολή της θερμότητας αντιδράσεως με τη θερμοκρασία	197
5. Ενέργειες δεσμών	200
6. Ενθαλπία διαλύσεως και ενθαλπία σχηματισμού ιόντων	202
7. Θερμότητα της αντιδράσεως και αυθόρμητη επιτέλεσή της	204
8. Χημική ισορροπία σε αντιδράσεις ιδανικών αερίων	205
Νόμος της χημικής ισορροπίας	205
Εξαγωγή του Νόμου της χημικής ισορροπίας θερμοδυναμικώς .	206
Οι σταθερές χημικής ισορροπίας K_x και K_c	207
9. Πρότυπες ενέργειες σχηματισμού	210
10. Μεταβολή της σταθεράς χημικής ισορροπίας με την πίεση και τη θερμοκρασία	212
Αρχή του LE CHATELIER	212
Εξάρτηση της σταθεράς χημικής ισορροπίας από την πίεση	212
Εξάρτηση της σταθεράς χημικής ισορροπίας από τη θερμοκρασία	212
Ολοκλήρωση της Εξισώσεως VAN'T HOFF	213

11. Σταθερές χημικής ισορροπίας από θερμικά δεδομένα	217
12. Χημική ισορροπία σε ιδανικά και αραιά ιδανικά διαλύματα	222
13. Χημική ισορροπία σε μη ιδανικά αέρια	224
Πτητικότητα και ενεργότητα	224
Σχέση της πτητικότητας προς την πίεση του αερίου	226
Προσδιορισμός του συντελεστή ενεργότητας και της πτητικότητας	227
Ο Νόμος της χημικής ισορροπίας σε μη ιδανικά αέρια	229
14. Χημική ισορροπία σε μη ιδανικά διαλύματα	229
Ενεργότητες και συντελεστές ενεργότητας σε μη ιδανικά διαλύματα	229
Προσδιορισμός της ενεργότητας σε διαλύματα	233
Ο Νόμος της χημικής ισορροπίας σε μη ιδανικά διαλύματα	234
Γενική παρατήρηση για τις ενεργότητες	235
15. Ετερογενείς χημικές ισορροπίες	235
16. Εφαρμογές του Νόμου της χημικής ισορροπίας στους ηλεκτρολύτες	237
Διάσταση οξέων και βάσεων	237
Υδρόλυση των αλάτων	240
Ρυθμιστικά διαλύματα	242
Δείκτες	243
Προσδιορισμός της σταθεράς διαστάσεως	244
Ερωτήσεις και Προβλήματα	248
Κεφάλαιο VI. Κβαντική Χημεία και Φασματοσκοπία	255
1. Εισαγωγή	256
2. Το ατομικό φάσμα του υδρογόνου και η θεωρία του BOHR	256
Ατομικό φάσμα του υδρογόνου	256
Το άτομο του RUTHERFORD	257
Η θεωρία του BOHR για το άτομο του υδρογόνου	257
3. Θεμελιώδεις αρχές της Κβαντομηχανικής	261
Βασικές έννοιες της Κβαντομηχανικής	261
Βασικοί Νόμοι της Κβαντομηχανικής	264
Ωρισμένα επακόλουθα των Νόμων της Κβαντομηχανικής	265
4. Το ελεύθερο σωματίο	268
5. Σωματίο μέσα σε κιβώτιο	270
6. Αρμονικός ταλαντωτής	274
7. Περιστρεφόμενος αλτήρας	275
Η Εξίσωση Φ	276
Η Εξίσωση Θ	277
Συναρτήσεις καταστάσεως και στάθμες ενέργειας του αλτήρα	278
Στροφορμή του αλτήρα	278
8. Υδρογονοειδή άτομα	278
Η Εξίσωση Y	279

Η Εξίσωση R	279
Φυσική σημασία των Κβαντικών αριθμών n , l και m	280
Φυσική σημασία των υδρογονοειδών κυματικών συναρτήσεων ..	281
9. Εκπομπή και απορρόφηση ακτινοβολίας	285
Συντελεστές του EINSTEIN	285
Θεωρητικός υπολογισμός των συντελεστών του EINSTEIN	287
Σύγκριση των θεωρητικών σχέσεων με τα πειραματικά δεδομένα	292
Κανόνες επιλογής	294
Μοριακά φάσματα γενικώς	295
10. Φασματοσκοπία Μικροκυμάτων και Υπερύθρου	296
Φάσματα περιστροφής διατομικών μορίων	296
Φάσματα δονήσεως-περιστροφής διατομικών μορίων	299
Διορθώσεις λόγω αναρμονικότητας	301
Φάσματα δονήσεως-περιστροφής πολυατομικών μορίων	305
Συχνότητες χαρακτηριστικών ομάδων	309
11. Η μέθοδος της παραλλαγής και ωρισμένες εφαρμογές της	314
Η μέθοδος της παραλλαγής	314
Θεωρία των μοριακών τροχιακών	317
Υβριδισμένα τροχιακά	328
12. Ηλεκτρονική στροφορμή	330
Το ηλεκτρονικό spin	331
Η απαγορευτική αρχή του PAULI	332
Στροφορμή πολυ-ηλεκτρονικών ατόμων	335
Ηλεκτρονική στροφορμή διατομικών μορίων	337
13. Φασματοσκοπία ορατού και υπεριώδους	338
Ηλεκτρονικά φάσματα διατομικών μορίων	338
Ηλεκτρονικά φάσματα πολυατομικών μορίων και εφαρμογές	345
Επανεκπομπή της ενέργειας από τα διεγερμένα μόρια	347
Ερωτήσεις και προβλήματα	348
Κεφάλαιο VII. Στατιστική Μηχανική	353
1. Εισαγωγή	353
2. Η σχέση $S = k \ln \Omega$ του BOLTZMANN	354
3. Εντροπία διαμορφώσεως	357
4. Θερμική εντροπία σε ανεξάρτητα εντοπισμένα σωματία	359
Ο αριθμός Ω	359
Πιθανώτερη κατανομή των σωματίων	364
Οι τιμές των σταθερών α και β	366
Κατανομή BOLTZMANN και άθροισμα καταστάσεων	368
5. Άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες ανεξάρτητων εντοπισμένων σωματίων	370
Εσωτερική ενέργεια	370
Θερμοχωρητικότητα	371

Ενέργεια HELMHOLTZ	371
6. Υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των στοιχείων σε κρυσταλλική κατάσταση	372
Άθροισμα καταστάσεων δονήσεως	372
Ενέργεια HELMHOLTZ	373
Εσωτερική ενέργεια	373
Θερμοχωρητικότητα	373
Εντροπία	374
7. Άθροισμα καταστάσεων του συστήματος	374
8. Θερμοδυναμικές ιδιότητες σε ανεξάρτητα μη εντοπισμένα σωμάτια	381
9. Εφαρμογές των τελικών εξισώσεων στα αέρια	382
Άθροισμα καταστάσεων μεταφορικής κινήσεως σε ιδανικά αέρια	383
Ενέργεια και θερμοχωρητικότητα μεταφορικής κινήσεως σε ιδανικά αέρια	384
Εντροπία μονατομικών ιδανικών αερίων	384
Πίεση ιδανικών αερίων	385
Άθροισμα καταστάσεων περιστροφής σε διατομικά αέρια	385
Ενέργεια και θερμοχωρητικότητα περιστροφής σε διατομικά αέρια	386
Ενέργεια και θερμοχωρητικότητα δονήσεως σε διατομικά αέρια	386
Εντροπία διατομικών αερίων	388
Πολυατομικά μόρια	390
10. Χημική ισορροπία σε ιδανικά αέρια	390
Ο Νόμος της χημικής ισορροπίας	390
Η συνάρτηση ελεύθερης ενέργειας	393
Ερωτήσεις και προβλήματα	397
Κεφάλαιο VIII. Χημική Κινητική	401
1. Εισαγωγή	401
2. Κινητικές εξισώσεις	403
Ταχύτητα χημικής αντιδράσεως	403
Τάξη και μοριακότητα χημικής αντιδράσεως	405
Η σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως	407
3. Προσδιορισμός της τάξεως και της σταθεράς της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων με τη διαφορική μέθοδο	408
4. Η μέθοδος της ολοκληρώσεως	410
Αντιδράσεις πρώτης τάξεως	410
Αντιδράσεις n τάξεως με ένα αντιδρών	413
Αντιδράσεις δευτέρας τάξεως με δύο αντιδρώντα	415
Αντιδράσεις τρίτης τάξεως με δύο αντιδρώντα	417
5. Ο μηχανισμός υδρολύσεως των αλκυλαλογονιδίων	418

6. Κινητικές εξισώσεις από το μηχανισμό της αντιδράσεως	420
Εμπειρικοί κανόνες	420
Ολοκλήρωση των θεωρητικών κινητικών εξισώσεων	421
7. Η μέθοδος της σταθερής καταστάσεως	427
8. Ομογενής κατάλυση	431
Κατάλυση από οξέα	432
Κατάλυση από ένζυμα	434
9. Ετερογενής κατάλυση	437
Μηχανισμός των αντιδράσεων, που καταλύονται από στερεά	437
Κινητική εξίσωση μονομοριακών αντιδράσεων	438
Κινητικές εξισώσεις διμοριακών αντιδράσεων	439
10. Κινητικές εξισώσεις σε ρέοντα συστήματα	440
11. Μεταβολή της σταθεράς της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων με τη θερμοκρασία	443
Εξίσωση του ARRHENIUS	444
12. Η θεωρία των συγκρούσεων	446
13. Η θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου	449
Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας	451
Η υπόθεση περί ισορροπίας	453
Ανάλυση με τη Στατιστική Μηχανική	454
Θερμοδυναμική ανάλυση	456
Η εντροπία ενεργοποιήσεως	458
Η ενέργεια ενεργοποιήσεως στην ετερογενή κατάλυση	458
Ερωτήσεις και προβλήματα	461
Κεφάλαιο IX. Ηλεκτροχημεία	469
1. Εισαγωγή	469
2. Αγωγιμότητα διαλυμάτων	470
Προσδιορισμός της σταθεράς διαστάσεως ασθενούς οξέος	471
Πειράματα κινητικής χημικών αντιδράσεων	472
Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις	473
3. Ενεργότητες και συντελεστές ενεργότητας σε διαλύματα ηλεκτρολυτών	475
Ορισμοί και βασικές σχέσεις	475
Ιονική ισχύς του διαλύματος	477
Η θεωρία DEBYE-HÜCKEL	477
4. Επίδραση άλατος στις ιονικές αντιδράσεις	482
5. Χημικές αντιδράσεις στις διαφασικές περιοχές	484
Αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου - Ανοδικό και καθοδικό ρεύμα	484
Ηλεκτροχημικά στοιχεία και ηλεκτρολυτικά κελία	486
Νόμοι του FARADAY	490
Διάβρωση των μετάλλων	490
6. Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα	491

Λεπτομερής δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας	492
Μεταβολή του δυναμικού κατά πλάτος της διπλοστοιβάδας	494
7. Δυναμικά ηλεκτροδίων και ηλεκτροχημικών στοιχείων	495
Το πρόβλημα της μετρήσεως των δυναμικών των ηλεκτροδίων	495
Μέτρηση της μεταβολής του δυναμικού των ηλεκτροδίων	496
Παραδείγματα πολώσιμου και μη πολώσιμου ηλεκτροδίου	497
Σχετικά δυναμικά ηλεκτροδίων	499
8. Ανακεφαλαίωση	501
9. Ηλεκτροχημική ισορροπία	502
Κινητική ανάλυση της ηλεκτροχημικής ισορροπίας	502
Δυναμικά ισορροπίας	504
Μέτρηση των δυναμικών ισορροπίας	505
Είδη δυναμικών ισορροπίας	507
10. Θερμοδυναμική ανάλυση του δυναμικού ισορροπίας	508
Το ηλεκτροχημικό δυναμικό	508
Θερμοδυναμική συνθήκη της ηλεκτροχημικής ισορροπίας	508
Σχέση μεταξύ του δυναμικού ισορροπίας και της ΔG της αντιδράσεως	509
Εξάρτηση του δυναμικού ισορροπίας από τη θερμοκρασία	514
Ενεργειακές μεταβολές στα ηλεκτροχημικά στοιχεία	515
11. Εξάρτηση των δυναμικών οξειδοαναγωγής από την ενεργότητα των ουσιών	517
Η Εξίσωση του NERNST	517
Η σημασία του κανονικού δυναμικού	519
Το τυπικό δυναμικό	522
Προσδιορισμός του pH των διαλυμάτων	522
12. Εξάρτηση των δυναμικών μεταλλοϊόντων από την ενεργότητα των ουσιών	524
Ηλεκτρόδια πρώτου είδους	525
Ηλεκτρόδια δεύτερου είδους	527
13. Εξάρτηση των δυναμικών DONNAN από την ενεργότητα των ουσιών	529
Ισορροπίες DONNAN	529
Δυναμικά DONNAN	531
Το ηλεκτρόδιο υάλου	532
Άλλα ηλεκτρόδια μεμβράνης	535
14. Είδη ηλεκτροχημικών (γαλβανικών) στοιχείων	535
Χημικά γαλβανικά στοιχεία χωρίς δυναμικό διαχύσεως	535
Χημικά γαλβανικά στοιχεία με δυναμικό διαχύσεως	536
Γαλβανικά στοιχεία συγκεντρώσεως	538
15. Ηλεκτροχημική κινητική	539
Εισαγωγή	539

Αιτία της υπερτάσεως	540
Η Εξίσωση BUTLER-VOLMER	542
Οι δύο οριακές περιπτώσεις της Εξίσωσης BUTLER-VOLMER	545
Πειραματική διάταξη	548
Υπέρταση συγκεντρώσεως	549
Η στοιβάδα διαχύσεως του NERNST	550
Πολαρογραφία - Το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου	552
Το ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου	555
Ερωτήσεις και προβλήματα	557
Προσάρτημα I. Στατιστικές κατανομές	563
1. Κατανομές συχνοτήτων	563
Μέση τιμή	564
Διασπορά	565
Συνεχείς κατανομές συχνοτήτων	566
2. Πιθανότητες και κατανομές πιθανοτήτων	567
Θεώρημα ολικής πιθανότητας	568
Θεώρημα σύνθετης πιθανότητας	569
Κατανομές πιθανοτήτων	569
Προσάρτημα II. Παράγωγοι και Ολοκληρώματα	571
1. Παράγωγοι	571
2. Ολοκληρώματα	572
Προσάρτημα III. Μερικές παράγωγοι	574
Προσάρτημα IV. Λύση διαφορικών εξισώσεων με μετασχηματισμούς LAPLACE	577
1. Μετασχηματισμός LAPLACE	577
2. Λύση γραμμικών διαφορικών εξισώσεων με σταθερούς συντελεστές	579
Πίνακας μετασχηματισμών LAPLACE	581
Προσάρτημα V. Το Διεθνές Σύστημα Μονάδων (SI Units)	583
Απαντήσεις προβλημάτων και ωρισμένων ερωτήσεων	587
Βιβλιογραφία	594
Ευρετήριο	598