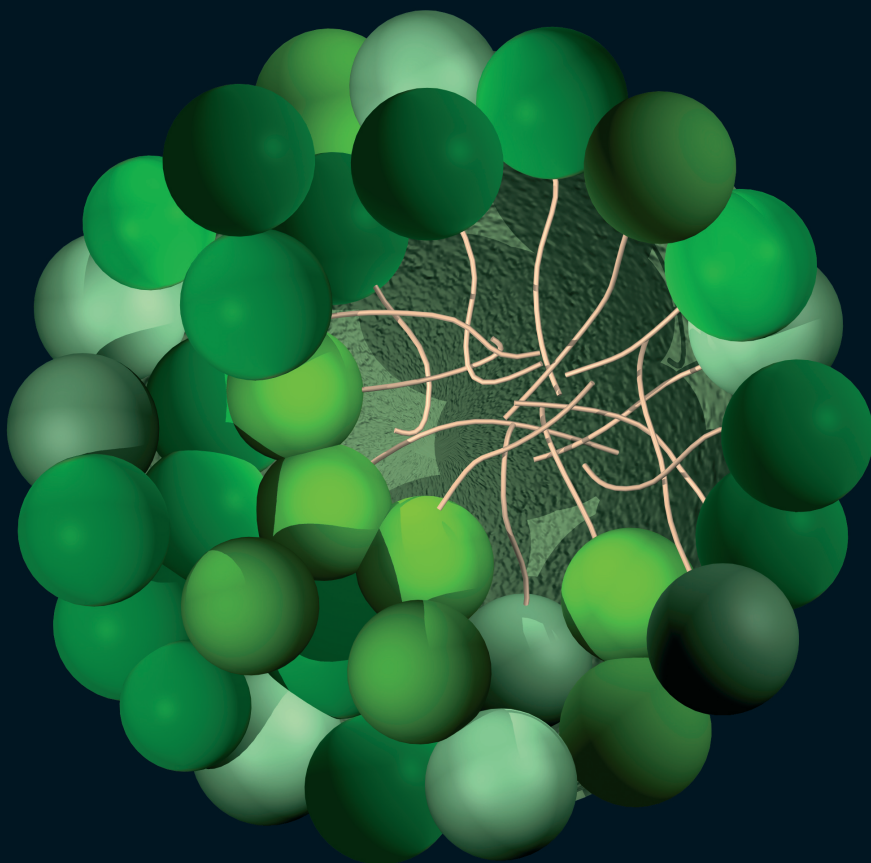


**Krzysztof Pigoń
Zdzisław Ruziewicz**



CHEMIA FIZYCZNA

1

Podstawy fenomenologiczne

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

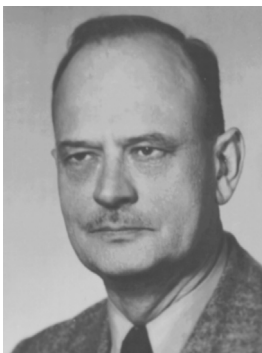
**WARTOŚCI LICZBOWE
NIEKTÓRYCH STAŁYCH FIZYCZNYCH I CHEMICZNYCH**

| 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 | $9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ |
| Objętość molowa gazu doskonałego (273,15 K, 1 atmosfera standardowa) | V° | $22,4138 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| Przenikalność elektryczna próżni | ε_0 | $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ |
| Przyspieszenie grawitacyjne | g | $9,80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ |
| 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 Faradaya | F | $9,6484 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 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 | $2,99792 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Atmosfera standardowa | p° | $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ |

CHEMIA FIZYCZNA



KRZYSZTOF PIGOŃ (1925-2001)
Profesor chemii fizycznej na Politechnice Wrocławskiej



ZDZISŁAW RUZIEWICZ (1925-1997)
Profesor chemii fizycznej na Politechnice Wrocławskiej

Z przedmowy autorów do podręcznika *Chemia fizyczna*, rok 1977:

Zdając sobie aż nadto dobrze sprawę z niedostatków swej książki, autorzy kończą przedmowę czterowierszem, który lat temu przeszło dwieście skierował do czytelnika książdz Benedykt Chmielowski na wstępie swych *Nowych Aten*.

Jeśli Autor w czym zbłądził, choć ostrożny, raczy

Dyssymulować Mądry, Nieuk nie obaczy.

W Druku też bez errorów nie jest Xięga żadna:

Te mądrymu poprawić, lub przebaczyć snadna.

Nie proszą jednak o dyssymulację, lecz przeciwnie, wdzięczni będą za wszelkie uwagi krytyczne, propozycje zmian i wskazanie przeoczonych błędów.

Krzysztof Pigoń i Zdzisław Ruziewicz

**Krzysztof Pigoń
Zdzisław Ruziewicz**

**CHEMIA
FIZYCZNA**
Podstawy fenomenologiczne

Wydanie piąte
zmienione i poprawione

1



WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN
WARSZAWA 2005

Chemia fizyczna. Tom I. Podstawy fenomenologiczne

Autorzy nowych tekstów dołączonych do wydania V:

Antoni Chyla — 4.5, 4.3.4; Jerzy T. Jodkowski — 7.4.4, 7.6.2, 7.6.5, 7.6.6, 7.6.8, 7.9.3; Paweł Kędzierski — komentarze 1.7, 1.18; Ludwik Komorowski — 3.1.3, 5.1.3, 6.2, 7.7.4, 7.7.5, komentarze 1.15, 2.15, 4.1, 7.14, D.3, biogramy; Antoni Kozioł — 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4; Bogdan Kuchta — 4.2.4; Józef Lipiński — 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4, 2.2.5, 2.2.6, 2.3.1, 2.3.3, 3.5, komentarz 2.16; Mirosław Miller — 5.3.9; Szczepan Roszak — D.1; Adam Sokołowski — 4.4.3, 4.6; Krzysztof Strasburger — komentarz 7.20; Kazimiera A. Wilk — 4.7.1, 4.7.3.

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

Antoni Chyla — 4.3.6; Paweł Kędzierski — 7.7.3, 7.8; Ludwik Komorowski — 2.1.1, 2.1.4, 3.1, 6.1; Tomasz Misiaszek — 5.6; Andrzej Olszowski — 5; Kazimiera A. Wilk — 4.7.2, 4.7.4, 4.7.5, 4.7.6, 4.7.7.

Wykonawcy uzupełnień i zmian w istniejącym tekście pierwotnym autorów:

Stanisław Bartkiewicz — 5.4. Katarzyna Brudnik — 7.6.5; Antoni Chyla — 4.1, 4.3, 4.4; Robert Góra — 1; Ludwik Komorowski — opracowanie rozdziałów 6 i 7; Bogdan Kuchta — 4.2; Józef Lipiński — opracowanie rozdziału 2; Jan Masalski — 5.4; Andrzej Olszowski — opracowanie rozdziału 5; Szczepan Roszak — opracowanie rozdziału 1; Krzysztof Strasburger — 7.4, 7.5; Juliusz Sworakowski — opracowanie rozdziału 4; M. Magdalena Szostak — 2.4, opracowanie rozdziału 3; Grażyna Wójcik — 7.9, 7.10.

Projekt okładki i stron tytułowych STEFAN SZCZYPKA

Redaktor MAŁGORZATA GALUS

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA
Warszawa 2005

ISBN 83-01-14484-X t. 1
ISBN 83-01-14485-8 t. 1–2

Wydawnictwo Naukowe PWN SA
00-251 Warszawa, ul. Miodowa 10
tel. (0 22) 69 54 321
faks (0 22) 69 54 031
e-mail: pwn@pwn.com.pl
www.pwn.pl

Spis treści

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Przedmowa | XI |
| Wstęp | 1 |
| 1. TERMODYNAMIKA CHEMICZNA | 3 |
| 1.1. Pojęcia podstawowe | 3 |
| 1.2 Pierwsza zasada termodynamiki | 8 |
| 1.2.1. Sformułowanie pierwszej zasady termodynamiki | 8 |
| 1.2.2. Praca | 10 |
| 1.2.3. Energia wewnętrzna | 12 |
| 1.3. Podstawy termochemii | 16 |
| 1.3.1. Ciepło reakcji w stałej objętości i pod stałym ciśnieniem; entalpia | 16 |
| 1.3.2. Związek między C_p a C_v oraz między ΔH_r a ΔU_r | 20 |
| 1.3.3. Zależność ciepła reakcji od ciśnienia (objętości) i od temperatury | 23 |
| 1.3.4. Prawo Hessa. Standardowe ciepło reakcji | 25 |
| 1.3.5. Doświadczalne metody wyznaczania ciepła reakcji | 29 |
| 1.4. Druga zasada termodynamiki | 31 |
| 1.4.1. Procesy odwracalne i nieodwracalne | 31 |
| 1.4.2. Entropia | 32 |
| 1.4.3. Energia swobodna i entalpia swobodna | 36 |
| 1.4.4. Produkcja entropii w reakcji chemicznej. Powinowactwo chemiczne | 39 |
| 1.4.5. Związki między funkcjami termodynamicznymi | 41 |
| 1.5. Statyka chemiczna | 45 |
| 1.5.1. Układy otwarte. Potencjał chemiczny | 45 |
| 1.5.2. Potencjał chemiczny i powinowactwo. Równowaga chemiczna i fazowa | 47 |
| 1.5.3. Funkcje termodynamiczne gazu doskonałego | 49 |
| 1.5.4. Roztwory doskonałe i idealne | 53 |
| 1.5.5. Prawo działania mas | 53 |
| 1.5.6. Zależność stałych równowagi od temperatury i ciśnienia. Reguła przekory | 58 |
| 1.5.7. Roztwory rzeczywiste | 61 |
| 1.5.8. Powinowactwo standardowe i stała równowagi | 69 |
| 1.5.9. Twierdzenie Nernsta-Plancka | 71 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.5.10. Obliczanie wartości standardowego powinowactwa i stałej równowagi reakcji | 74 |
| 1.5.11. Obliczanie stężeń reagentów w stanie równowagi | 76 |
| 2. UKŁADY JEDNOSKŁADNIKOWE: GAZY I FAZY SKONDENSOWANE | 81 |
| 2.1. Teoria kinetyczna gazów | 81 |
| 2.1.1. Rozkład prędkości cząsteczek gazu | 82 |
| 2.1.2. Równanie stanu gazu | 85 |
| 2.1.3. Molowa pojemność cieplna gazu doskonałego | 86 |
| 2.1.4. Zderzenia cząsteczek gazu | 89 |
| 2.2. Gazy rzeczywiste | 92 |
| 2.2.1. Właściwości gazów rzeczywistych — gaz van der Waalsa | 92 |
| 2.2.2. Równania stanu gazów rzeczywistych | 99 |
| 2.2.3. Skraplanie gazów i zjawiska krytyczne | 107 |
| 2.2.4. Zredukowane równanie stanu. Teoremat o stanach odpowiadających sobie | 111 |
| 2.2.5. Współczynniki lotności | 115 |
| 2.2.6. Funkcje termodynamiczne gazów rzeczywistych | 118 |
| 2.3. Fazy skondensowane | 120 |
| 2.3.1. Funkcja rozkładu w fazach skondensowanych | 120 |
| 2.3.2. Stan ciekły | 121 |
| 2.3.3. Równania stanu cieczy | 123 |
| 2.4. Równowagi fazowe w układach jednoskładnikowych | 126 |
| 2.4.1. Przemiany fazowe pierwszego i drugiego rodzaju | 127 |
| 2.4.2. Prawo Clausiusa–Clapeyrona | 133 |
| 2.4.3. Wykresy fazowe układów jednoskładnikowych | 139 |
| 2.4.4. Przemiany monotropowe i enancjotropowe | 143 |
| 3. RÓWNOWAGI FAZOWE W UKŁADACH WIELOSKŁADNIKOWYCH | 147 |
| 3.1. Reguła faz Gibbsa | 147 |
| 3.1.1. Stopnie swobody | 148 |
| 3.1.2. Składniki niezależne | 150 |
| 3.1.3. Prawo przesunięć równowagi | 154 |
| 3.2. Układy dwuskładnikowe | 155 |
| 3.2.1. Rozpuszczalność wzajemna dwóch cieczy | 155 |
| 3.2.2. Prężność pary nasyconej nad roztworem. Prawo Raoult'a i prawo Henry'ego | 160 |
| 3.2.3. Skład pary nad roztworem. Destylacja izotermiczna i izobaryczna | 166 |
| 3.2.4. Azeotropia | 170 |
| 3.2.5. Heteroazeotropia i heteroazeotropia | 173 |
| 3.2.6. Rozpuszczalność gazów w cieczach | 177 |
| 3.2.7. Równowaga cieczy i fazy stałej w układzie dwuskładnikowym | 179 |
| 3.3. Zjawiska osmotyczne w układach dwuskładnikowych | 189 |
| 3.3.1. Ebulliometria i kriometria | 189 |
| 3.3.2. Ciśnienie osmotyczne roztworu | 195 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4. Układy trójskładnikowe | 199 |
| 3.4.1. Trójkąt stężeń Gibbsa | 199 |
| 3.4.2. Rozpuszczalność wzajemna trzech cieczy | 200 |
| 3.4.3. Prawo podziału Nernsta | 203 |
| 3.4.4. Równowagi między fazami ciekłymi i stałymi | 206 |
| 3.5. Współczynniki aktywności składnika w roztworze | 210 |
| 3.6. Kinetyka i mechanizm przemian fazowych | 218 |
| 4. FAZY POWIERZCHNIOWE I UKŁADY DYSPERSYJNE | 224 |
| 4.1. Molekularna struktura warstwy powierzchniowej | 224 |
| 4.2. Adsorpcja | 227 |
| 4.2.1. Adsorpcja fizyczna i chemiczna | 227 |
| 4.2.2. Izoterma adsorpcji Langmuira | 230 |
| 4.2.3. Izotermy adsorpcji w układach rzeczywistych | 233 |
| 4.2.4. Adsorpcja w materiałach porowatych | 234 |
| 4.2.5. Zastosowania | 236 |
| 4.3. Zjawiska powierzchniowe w fazach jednoskładnikowych | 239 |
| 4.3.1. Termodynamika fazy powierzchniowej | 239 |
| 4.3.2. Ciśnienie pęcherzykowe | 241 |
| 4.3.3. Prężność pary nad zakrzywioną powierzchnią | 244 |
| 4.3.4. Napięcie powierzchniowe czystych cieczy | 246 |
| 4.3.5. Napięcie międzyfazowe. Praca adhezji, kąt zwilżania | 246 |
| 4.3.6. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego | 249 |
| 4.4. Zjawiska powierzchniowe w roztworach | 252 |
| 4.4.1. Napięcie powierzchniowe roztworów. Równanie Szyszkowskiego | 252 |
| 4.4.2. Równanie adsorpcji Gibbsa i równanie stanu gazu dwuwymiarowego | 253 |
| 4.4.3. Adsorpcja z roztworów | 257 |
| 4.5. Struktura warstw powierzchniowych | 259 |
| 4.5.1. Warstwy monomolekularne na powierzchniach ciekłych | 259 |
| 4.5.2. Materiały do otrzymywania warstw Langmuira | 263 |
| 4.5.3. Otrzymywanie i właściwości warstw Langmuira–Blodgett | 264 |
| 4.5.4. Samoorganizujące się warstwy molekularne | 266 |
| 4.6. Procesy agregacji w układach wielofazowych | 268 |
| 4.7. Układy dyspersyjne | 275 |
| 4.7.1. Klasyfikacja układów dyspersyjnych | 277 |
| 4.7.2. Metody otrzymywania układów dyspersyjnych | 280 |
| 4.7.3. Trwałość układów dyspersyjnych | 283 |
| 4.7.4. Funkcje rozkładu mas molowych i średnie masy molowe | 289 |
| 4.7.5. Właściwości molekularno-kinetyczne | 291 |
| 4.7.6. Właściwości optyczne | 297 |
| 4.7.7. Zjawiska elektrokinetyczne | 301 |
| 5. ELEKTROCHEMIA | 307 |
| 5.1. Równowagi jonowe w roztworach | 308 |
| 5.1.1. Aktywności jonów i aktywność elektrolitu | 308 |
| 5.1.2. Teoria elektrolitów mocnych | 310 |

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.1.3. | Iloczyn rozpuszczalności | 319 |
| 5.1.4. | Równowagi kwasowo-zasadowe. Teoria Brønsteda | 322 |
| 5.1.5. | Inne teorie kwasów i zasad | 331 |
| 5.1.6. | Wykładnik jonów wodorowych (pH) | 332 |
| 5.2. | Różnice potencjałów na granicach faz | 334 |
| 5.2.1. | Potencjał Volty i potencjał Galwaniego | 337 |
| 5.2.2. | Elektryczna warstwa podwójna | 339 |
| 5.2.3. | Potencjał elektrochemiczny i różnica potencjałów na granicy faz | 341 |
| 5.3. | Ogniwa elektrochemiczne | 345 |
| 5.3.1. | Termodynamika ogniwa | 345 |
| 5.3.2. | Potencjał półogniwa. Potencjał standardowy | 349 |
| 5.3.3. | Rodzaje półogniw | 352 |
| 5.3.4. | Wyznaczanie standardowych potencjałów półogniw i współczynników aktywności elektrolitu | 356 |
| 5.3.5. | Szereg napięciowy metali | 358 |
| 5.3.6. | Pomiar siły elektromotorycznej | 360 |
| 5.3.7. | Potencjał dyfuzyjny. Ogniwa stężeniowe | 362 |
| 5.3.8. | Potencjał membranowy. Elektrody jonoselektywne. Pomiary pH | 365 |
| 5.3.9. | Ogniwa jako źródła energii | 370 |
| 5.4. | Polaryzacja elektrod i procesy elektrodowe | 376 |
| 5.4.1. | Energetyczne i kinetyczne warunki elektrolizy. Nadpotencjał | 377 |
| 5.4.2. | Nadpotencjał dyfuzyjny | 380 |
| 5.4.3. | Nadpotencjał aktywacyjny | 383 |
| 5.4.4. | Nadpotencjał wydzielania wodoru | 385 |
| 5.4.5. | Pasywacja i korozja metali. Wykresy Pourbaix'go | 388 |
| 5.5. | Przewodnictwo elektryczne elektrolitów | 390 |
| 5.5.1. | Wędrówka jonów | 391 |
| 5.5.2. | Przewodność elektrolityczna i przewodność molowa | 391 |
| 5.5.3. | Zależność przewodnictwa roztworu od stężenia | 398 |
| 5.5.4. | Wpływ temperatury, ciśnienia i rodzaju rozpuszczalnika na przewodnictwo roztworów elektrolitów | 405 |
| 5.5.5. | Liczby przenoszenia jonów | 408 |
| 5.5.6. | Zastosowanie pomiarów przewodnictwa roztworów elektrolitów | 413 |
| 5.5.7. | Przewodnictwo stopionych soli | 415 |
| 5.5.8. | Przewodnictwo elektryczne kryształów jonowych | 418 |
| 5.6. | Elektrochemiczne metody analizy | 419 |
| 5.6.1. | Potencjometria i pehametria | 420 |
| 5.6.2. | Kulometria | 422 |
| 5.6.3. | Konduktometria | 423 |
| 5.6.4. | Polarografia, voltamperometria i amperometria | 424 |
| 5.6.5. | Metody inwersyjne | 431 |
| 6. | ZJAWISKA TRANSPORTU I PROCESY NIEODWRACALNE | 433 |
| 6.1. | Zjawiska transportu | 434 |
| 6.1.1. | Efuzja | 434 |
| 6.1.2. | Przewodzenie ciepła | 435 |
| 6.1.3. | Dyfuzja | 437 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.1.4. Termodyfuzja | 440 |
| 6.1.5. Przepływ lepki | 442 |
| 6.2. Termodynamika procesów nieodwracalnych | 447 |
| 6.2.1. Lokalny opis termodynamiczny | 447 |
| 6.2.2. Źródło entropii | 449 |
| 6.2.3. Sprzężenia procesów | 455 |
| 6.2.4. Efekty krzyżowe | 458 |
| 6.2.5. Stany stacjonarne | 460 |
| 6.2.6. Zasada ewolucji. Struktury dysypacyjne | 462 |
| 6.2.7. Stabilność stanów stacjonarnych. Samoorganizacja | 464 |
| 7. KINETYKA CHEMICZNA | 467 |
| 7.1. Podstawy kinetyki chemicznej | 468 |
| 7.1.1. Szybkość i rząd reakcji | 468 |
| 7.1.2. Reakcje elementarne | 470 |
| 7.2. Doświadczalne metody badań kinetycznych | 473 |
| 7.2.1. Metody pomiarów kinetycznych | 473 |
| 7.2.2. Badanie kinetyki szybkich reakcji | 476 |
| 7.2.3. Wykrywanie przejściowych produktów reakcji | 479 |
| 7.3. Podstawowe równania kinetyczne | 481 |
| 7.3.1. Reakcje pierwszego rzędu | 481 |
| 7.3.2. Reakcje drugiego rzędu | 485 |
| 7.3.3. Reakcje trzeciego rzędu | 486 |
| 7.3.4. Reakcje n -tego rzędu | 488 |
| 7.3.5. Metody wyznaczania rzędu reakcji | 490 |
| 7.3.6. Równania kinetyczne reakcji biegnących w reaktorach przepływowych | 493 |
| 7.4. Kinetyka reakcji złożonych | 495 |
| 7.4.1. Reakcje odwracalne | 495 |
| 7.4.2. Reakcje równoległe | 499 |
| 7.4.3. Reakcje następcze | 500 |
| 7.4.4. Równowaga wstępna | 504 |
| 7.4.5. Przykłady mechanizmów reakcji złożonych | 507 |
| 7.5. Reakcje łańcuchowe | 512 |
| 7.5.1. Zarys mechanizmu reakcji łańcuchowych | 512 |
| 7.5.2. Proste przykłady kinetyki nierozgałęzionych reakcji łańcuchowych | 515 |
| 7.5.3. Reakcja syntezy HBr | 517 |
| 7.5.4. Rozgałęzione reakcje łańcuchowe i reakcje wybuchowe | 518 |
| 7.6. Mechanizm reakcji elementarnych | 523 |
| 7.6.1. Zależność szybkości reakcji od temperatury. Równanie Arrheniusa | 523 |
| 7.6.2. Energia aktywacji reakcji złożonych | 526 |
| 7.6.3. Teoria zderzeń aktywnych dla reakcji dwucząsteczkowych | 529 |
| 7.6.4. Podstawowe pojęcia teorii stanu przejściowego | 532 |
| 7.6.5. Powierzchnia energii potencjalnej i współrzędna reakcji | 535 |
| 7.6.6. Rola oscylacji w molekularnym przebiegu reakcji | 541 |
| 7.6.7. Stała szybkości reakcji w teorii stanu przejściowego | 544 |
| 7.6.8. Reakcje jednocząsteczkowe: mechanizm Lindemanna | 548 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.6.9. Reakcje trójcząsteczkowe | 554 |
| 7.6.10. O mechanizmie reakcji w roztworach | 555 |
| 7.7. Kataliza i autokataliza | 559 |
| 7.7.1. Katalizatory | 559 |
| 7.7.2. Kataliza homogeniczna | 561 |
| 7.7.3. Katalityczne działanie enzymów | 564 |
| 7.7.4. Reakcje autokatalityczne | 570 |
| 7.7.5. Reakcje oscylacyjne. Hipercykle | 573 |
| 7.8. Kataliza heterogeniczna | 578 |
| 7.8.1. Rola adsorpcji w reakcjach kontaktowych | 579 |
| 7.8.2. Podział stałych katalizatorów. Nośniki i promotory | 580 |
| 7.8.3. Działanie katalizatorów metalicznych | 582 |
| 7.8.4. Działanie katalityczne półprzewodników | 585 |
| 7.8.5. Tlenki metali przejściowych | 586 |
| 7.8.6. Działanie katalizatorów glinokrzemianowych | 586 |
| 7.8.7. Szybkość reakcji kontaktowych w warunkach statycznych | 587 |
| 7.8.8. Energia aktywacji reakcji kontaktowych | 592 |
| 7.9. Kinetyka reakcji jonowych i homogenicznych reakcji katalitycznych w roztworach | 593 |
| 7.9.1. Wpływ ładunków reagujących jonów na stałą szybkości | 594 |
| 7.9.2. Reakcje o szybkości ograniczonej dyfuzją | 595 |
| 7.9.3. Reakcje z wymianą elektronu: teoria Marcusa | 597 |
| 7.9.4. Efekty solne w reakcjach jonowych | 603 |
| 7.9.5. Kataliza kwasowo-zasadowa | 604 |
| 7.9.6. Związki kompleksowe w katalizie homogenicznej | 608 |
| 7.10. Kinetyka niektórych procesów w układach wielofazowych | 610 |
| 7.10.1. Kinetyka rozpuszczania i krystalizacji z roztworów | 610 |
| 7.10.2. O kinetyce reakcji z udziałem faz stałych | 612 |
| Dodatki | 617 |
| D.1. Różniczka zupełna, niezupełna, zależność Eulera | 617 |
| D.2. Wartości niektórych całek spotykanych w teorii kinetycznej i termodynamice statystycznej gazu doskonałego | 618 |
| D.3. Elementy analizy wektorowej | 618 |
| Literatura uzupełniająca | 620 |
| Skorowidz nazwisk | 624 |
| Skorowidz rzeczowy | 628 |

Przedmowa

Podręcznik „Chemia fizyczna” profesorów Krzysztofa Pigionia i Zdzisława Ruziewicza ukazał się drukiem po raz pierwszy jako skrypt w latach 1973–1977. W kolejnych wydaniach (PWN — 1980, 1981, 1986, 1993) podręcznik był stale korygowany, lecz jego zawartość pozostawała nie zmieniona. Tymczasem właśnie w tych latach chemia fizyczna rozwijała się i zmieniała w szybkim tempie. O jej rozwoju w tym okresie zdecydowały dwa czynniki. Pierwszym był jakościowy skok w dziedzinie techniki laboratoryjnej. Doskonalenie narzędzi i metod pomiarowych, szczególnie spektroskopowych i elektrochemicznych, oraz ich powszechne stosowanie we wszelkich dziedzinach nauki otworzyło drogę do precyzyjnego opisu właściwości materiałów nawet w rutynowych zastosowaniach praktycznych. Problem związku mierzalnych właściwości z chemiczną i molekularną naturą badanego materiału stał się naczelnym wyzwaniem fizykochemii w jej wymiarze poznawczym i technologicznym. Drugą okolicznością, której fizykochemia wiele zawdzięcza, było udoskonalenie metod obliczeniowych. Możliwe stało się powszechne stosowanie metod kwantowochemicznych, dynamiki molekularnej oraz metod statystycznych do rozwiązywania problemów wcześniej niedostępnych, ze względu na ich matematyczną złożoność. Wzajemne sprzężenie subtelnych narzędzi pomiarowych, komputerów wielkiej mocy i zaawansowanych metod teoretycznych otworzyło drogę do tak zdumiewających technik jak powszechnie dziś stosowana w medycynie tomografia, której podstawy mają ściśle fizykochemiczne wyjaśnienie.

Żywiotowo rozwijająca się fizykochemia stała się miejscem interdyscyplinarnej współpracy chemików, fizyków, informatyków, biochemików, specjalistów w inżynierii materiałowej i wielu dziedzin techniki. Przed nauczającymi przedmiotu chemia fizyczna staje więc ważne pytanie o granice tej dziedziny wiedzy; wiele jej działów bywa już wykładanych w formie autonomicznych przedmiotów. Podręcznik profesorów Pigionia i Ruziewicza był niezwykle udaną i nowoczesną próbą zdefiniowania kanonu przedmiotu chemia fizyczna. Zakreślał obszar wiedzy wyrastającej z fizycznych metod badawczych, stosowanych do zjawisk chemicznych zarówno w skali laboratoryjnej, jak i w skali molekularnej. Ważne dziedziny fizykochemii operujące wyodrębnioną techniką i nie wiążące się bezpośrednio z procesami przemian chemicznych zostały przez autorów wyłączone z obszaru chemii fizycznej (chemia jądrowa, krystalografia, analiza instrumentalna). Za-

chowano w nim natomiast kluczowe dla zrozumienia procesów chemicznych choć wyodrębnione dziedziny: chemię kwantową i termodynamikę statystyczną.

Powstające w tym samym okresie podręczniki światowe, które zyskały szerokie uznanie i są powszechnie używane w wielu krajach, wypracowały niezależnie podobny nowoczesny sposób prezentacji, jaki znajdujemy w książce Pigionia i Ruziewicza. Jednak wskutek ogromnego obszaru zagadnień fizykochemicznych, podręczniki, w których nie dokonano wyważonej selekcji materiału, przybrały rozmiary wyczerpujących poradników — ważnych, lecz niepraktycznych dla studiujących przedmiot chemia fizyczna.

Zespół podejmujący zadanie odnowienia podręcznika Pigionia i Ruziewicza wykonał kolejny krok na drodze dydaktycznej prezentacji przedmiotu chemia fizyczna. W podręczniku wyodrębniono dwie części: I. Podstawy fenomenologiczne, II. Fizykochemia molekularna. Tom I ma służyć jako rutynowy podręcznik dla studiujących przedmiot chemia fizyczna na pierwszym, ogólnodostępnym poziomie. Zaawansowanie oraz zawartość tej części są dostosowane do poziomu studenta początkowych lat studiów chemicznych, lecz książka może być z powodzeniem polecana również studiującym pokrewne dziedziny wiedzy. Będzie zrozumiała dla posiadających przygotowanie z chemii ogólnej, nieodzowna jest jednak znajomość podstaw fizyki oraz elementarnych metod matematyki. Przy wyborze zagadnień wykładanych i studiowanych w przedmiocie chemia fizyczna na poziomie podstawowym nie powinien zostać pominięty materiał żadnego z siedmiu rozdziałów tomu I, choć zakres, w jakim będą zalecane do studiowania, można kształtować w zależności od lokalnych potrzeb.

Wspólną cechą siedmiu rozdziałów tomu I jest ich ściśle fenomenologiczny charakter: omawiają zjawiska obserwowane w skali laboratoryjnej przy użyciu języka fizyki doświadczalnej. Zadaniem tej części jest prezentacja ogólnych, ilościowych praw rządzących procesami przemian materiałów (reakcjami, przemianami fazowymi, przepływem ładunku, przepływem masy itp.). Mikroskopowe oddziaływania atomów i cząsteczek nie jest tu na ogół explicite widoczne, a kwantowa natura atomów i cząsteczek nie odgrywa poważniejszej roli na tym poziomie. Molekularny obraz materii jest tu przywoływany w wielu zagadnieniach w formie pomocniczych modeli (zachowanie gazów rzeczywistych, układów dyspersyjnych, roztworów jonowych itd.), które pozwalają wyjaśnić różnice we właściwościach materiałów w zależności od ich chemicznej natury (składu molekularnego).

Fizykochemia molekularna (tom II) jest podręcznikiem bardziej zawansowanym, przeznaczonym dla studentów wyższych lat studiów. Stanowi logiczną kontynuację materiału tomu I na studiach chemicznych lub niezależną wiedzę uzupełniającą w naukach przyrodniczych i technicznych. Spektroskopia molekularna, termodynamika statystyczna czy chemia kwantowa są nieodzownymi składnikami wiedzy fizykochemicznej, lecz wymagają poważniejszego przygotowania w zakresie fizyki i matematyki. Wspólnym mianownikiem siedmiu rozdziałów tomu II jest obraz molekularny uwzględniający kwantową naturę atomów i cząsteczek. Wyjaśnienia zjawisk obserwowanych eksperymentalnie i prezentowanych w tej części wymagają uwzględnienia mikroskopowej natury materii. Elementy tej wiedzy wchodzi dziś do standardowego kursu chemii podstawowej, gdzie wprowadzane są pojęcia niezbędne do jakościowego opisu właściwości ato-

mów i cząsteczek, np. orbitale atomowe i molekularne. Szczegółowa wiedza praktyczna w tym zakresie jest wykładana dopiero na zaawansowanym poziomie na specjalnościach w studiach chemicznych: metody obliczeniowe chemii kwantowej, termodynamika statystyczna, szczegółowe działy spektroskopii.

Fizykochemia molekularna (t. II) jest skomponowana tak, aby pokazać Czytelnikowi możliwości oraz wprowadzić w praktyczne zastosowania narzędzi obliczeniowych, technik eksperymentalnych i metod pomiarowych. Poziom, na jakim prezentowany jest ten materiał, zajmuje miejsce pośrednie pomiędzy elementarnym a specjalistycznym w podobny sposób, jak to ma miejsce w zagadnieniach fenomenologicznych w tomie I. Tom II podręcznika dostarcza Czytelnikowi informacji o fizycznej naturze zjawisk molekularnych oraz metod służących do ich obserwacji, lecz nie zawiera technicznych opisów metod doświadczalnych i obliczeniowych. Przeznaczona jest do studiowania na poziomie ogólnym jako kolejny niezbędny element studiów chemicznych. Wyodrębniając fizykochemię molekularną z obszaru klasycznej chemii fizycznej, kierowaliśmy się również doświadczeniem w nauczaniu fizykochemii jako wiedzy uzupełniającej studia na kierunkach niechemicznych. Fizykochemia molekularna może stanowić autonomiczny, niezależny przedmiot pomocniczy w dziedzinach, gdzie niezbędna jest dziś wiedza o metodach badań właściwości cząsteczek za pomocą narzędzi eksperymentalnych, teoretycznych i obliczeniowych (fizyka, biochemia, biotechnologia, inżynieria materiałowa, inżynieria biomedyczna i in.).

Przystosowując podręcznik do współczesnego stanu wiedzy, chcieliśmy zachować wartości książki Pignonia i Ruziewicza, które wyróżniały ją spośród wielu podręczników polskich i zagranicznych. Chemia fizyczna jest tu zaprezentowana jako wiedza praktyczna, pozwalająca na obliczenie żadanego wyniku w zadanych okolicznościach. Każdy formalizm (wzory) jest doprowadzony do takiej formy, aby mógł być wprost wykorzystany w obliczeniach, z jasną analizą układów jednostek włącznie. W rzadkich przypadkach bardziej złożonych zagadnień Czytelnik jest odsyłany do literatury specjalistycznej. Podręcznik będzie również pomocny w zrozumieniu natury zjawisk. Fizyczna metoda opisu pozwala pokazać związki i zależności między zjawiskami, a wykorzystuje w tym celu język matematyki. Pomocne są tu również przykłady, ilustracje i objaśnienia, których wnieśliśmy wiele do obecnego wydania książki. Ważnym celem naszej pracy było przywrócenie podręcznikowi tego nowoczesnego charakteru, który miał przy swoich narodzinach: referował najbardziej aktualny wówczas stan wiedzy fizykochemicznej. Włączyliśmy do podręcznika informacje z frontowych dziedzin fizykochemii w takim wyborze, aby pokazał współczesne możliwości i widoczne już nowe horyzonty zastosowań jej metod. Unikaliśmy natomiast tworzenia encyklopedycznego katalogu zjawisk, metod i przyrządów, gdyż temu celowi służą raczej wydawnictwa poradnikowe. Zaopatrzyliśmy książkę w obszerny wykaz literatury specjalistycznej. Rozszerzyliśmy wreszcie w podręczniku elementy historyczne, z których książka zawsze była znana, dodając syntetyczne informacje biograficzne o ludziach, którzy tę gałąź chemii budowali. Zadbaliśmy, aby pokazać znaczące postaci uczonych polskich.

„Chemia fizyczna” ma spełniać rolę przede wszystkim podręcznika przyjaznego dla studenta i wykładowcy. Pierwszym przewodnikiem dla Czytelnika jest spis treści. Ty-

tuły rozdziałów reprezentują jasno wyodrębnione działy fizykochemii, niekiedy ogromne (elektrochemia, kinetyka, spektroskopia molekularna), niekiedy szczupłe (termodynamika nierównowagowa, fotochemia). Każdy rozdział operuje własnym, charakterystycznym językiem i aparatem pojęciowym — sądzymy, że różnic tych nie należy zacierać, ani też nie należy tych dziedzin w sposób sztuczny fragmentować. Zadbano, by oznaczenia wielkości oraz ich nazwy były jednolite we wszystkich rozdziałach. Tematyka rozdziałów jest niekiedy bliska fizyki (termodynamika, zjawiska powierzchniowe, właściwości kryształów), jednakże tutaj prezentowany jest chemiczny, materiałowy opis, wskazujący związek zjawisk makroskopowych z oddziaływaniem atomów i cząsteczek w skali mikro.

Powszechne stosowanie metod fizykochemicznych w wielu dziedzinach wiedzy znajduje wyraz w składzie zespołu, który opracował obecne wydanie książki. Znaleźli się w nim czynni nauczyciele akademicki, w większości uczniowie profesorów Pigionia i Ruzewicza, dziś często specjaliści w szczegółowych działach fizykochemii. Obok nauczających chemii fizycznej są reprezentanci innych działów chemii: nieorganicznej, organicznej, analitycznej, technologii chemicznej, inżynierii chemicznej, jak również osoby czynne w zakresie fizyki, inżynierii materiałowej, biofizyki, informatyki, a nawet farmacji. Członkowie zespołu wnieśli do nowego podręcznika swoje doświadczenia oraz przekonanie, że w każdej z tych dziedzin podręcznik stanie się ważną pomocą dla kolejnych generacji studentów.

Znaczący udział w obecnym wydaniu podręcznika miała redagująca go dr Małgorzata Galusowa, której wyłącznym dziełem jest uaktualnienie nomenklatury chemicznej oraz sporządzenie na nowo skorowidzów. Długie dyskusje, które z jej inicjatywy prowadziliśmy nad kartami książki, uchroniły tekst od wielu potknięć i niejasności zarówno rzeczowych, jak i językowych.

*Ludwik Komorowski
Józef Lipiński*

Wrocław, 31 grudnia 2004 r.

Wstęp

Celem, jaki stawia sobie chemia fizyczna, jest poznanie prawidłowości rządzących właściwościami związków chemicznych — szczególnie właściwościami przejawiającymi się w reakcjach chemicznych między tymi związkami. Poznanie do głębi przyczyn rozstrzygających o tym, że dana reakcja w ogóle zachodzi, decydujących o szybkości jej przebiegu, o charakterze i ilości powstających w niej produktów, o towarzyszących reakcji efektach cieplnych, elektrycznych itp. stanowi najbardziej istotny obszar zainteresowań chemii fizycznej. Podejmując te zagadnienia, współczesna chemia fizyczna musi korzystać również z wiedzy zgromadzonej przez inne gałęzie nauk, przede wszystkim z metod badawczych i teorii rozwiniętych przez fizyków.

Granice między chemią fizyczną a fizyką są zatarte; pewne zjawiska opisywane są zarówno w kursie fizyki jak i chemii fizycznej. Przykładem mogą być takie zagadnienia, jak właściwości materii w różnych stanach skupienia (równanie stanu gazu, napięcie powierzchniowe cieczy itp.), zjawisko elektrolizy itp. Zagadnieniami tymi zajmowali się i zajmują nadal fizycy, jak również chemicy. Nasze zainteresowania ciążą bardziej w kierunku ustalenia związku między tymi zjawiskami a budową cząsteczki oraz w kierunku tych problemów, które bezpośrednio lub pośrednio wiążą się z przebiegiem reakcji chemicznych. Jak zobaczymy dalej, taki kierunek zainteresowań nie oddala, lecz z biegiem lat coraz bardziej zbliża do siebie obie te gałęzie wiedzy, zarówno pod względem stosowanych przez nie metod badawczych, jak i obszaru badań.

Chemia fizyczna jest nauką empiryczną. Oznacza to, że u jej podstaw leży obserwacja faktu doświadczalnego. Obserwacje takie gromadzone z biegiem lat pozwoliły na dostrzeżenie pewnych prawidłowości, sformułowanych w postaci empirycznych reguł. Następnym etapem procesu poznania jest stworzenie teorii, która nada ustalonym regułom rangę praw przyrodniczych. Rola teorii nie kończy się jednak na syntezie znanych obserwacji w prawach; dobra teoria pozwala przewidzieć związki przyczynowe jeszcze nie stwierdzone doświadczalnie, pozwala na postawienie hipotez, które zostaną następnie sprawdzone w doświadczeniach.

Teorie przyrodnicze można podzielić według sposobu, w jaki podchodzą one do zagadnienia, na teorie fenomenologiczne (opisowe) i modelowe. Przykładem pierwszych jest dynamika Newtona, w której z kilku ogólnych zasad dedukuje się drogą matema-

tyczną ogólne prawa ruchu. Należy do nich również termodynamika, w której z dwóch ogólnych zasad wynika ogrom informacji opisujących zachowanie się najróżnorodniejszych układów (od zbioru oscylatorów atomowych aż do układów gwiazdnych). Teorią modelową jest np. teoria kinetyczna gazu, w której dedukuje się szereg praw i zależności opisujących makroskopowe zachowanie się gazu (zależność ciśnienia od objętości i temperatury, zależność lepkości gazu od temperatury i ciśnienia itp.), operując pewnym przyjętym modelem molekularnym. Teorie fenomenologiczne dają opis ogólniejszy, teorie modelowe pozwalają na uzyskanie informacji bardziej szczegółowych.

Aparat matematyczny, jakiego dostarcza teoria, otwiera drogę do jej zastosowań. Przewidywanie praktyczne oraz ilościowe przebiegu zjawisk jest podstawową misją chemii fizycznej w wymiarze, w jakim jest prezentowana w tomie 1. Chemia fizyczna pozwala, na przykład, przewidywać możliwość przebiegu reakcji chemicznej, ciepła wydzielonego w tej reakcji, szybkości, z jaką ta reakcja przebiega, stężeń, jakie ustalają się w stanie równowagi reakcji. Jednak w przeciwieństwie do fizyki, w której równaniach właściwości materiałów odgrywają często tylko rolę poprawki (np. współczynnik tarcia w równaniach kinematyki), w zjawiskach chemicznych różnorodność właściwości materiałów jest kluczowa dla przebiegu nawet najprostszych procesów (np. rozpuszczalność substancji w wodzie). Właściwości materiałowe wykorzystywane w chemii fizycznej mają w pierwszym rzędzie charakter empirycznych wielkości fizycznych (np. temperatura topnienia, ciepło właściwe), dostępnych w formie tabel w poradnikach i innych zestawieniach. Wykorzystanie ich w obliczeniach fizykochemicznych jest ważną umiejętnością.

Drugą i poważniejszą trudnością, z jaką musi się zmierzyć fizykochemik w przewidywaniach ilościowych przebiegu zjawisk chemicznych, jest ograniczona stosowalność formalizmu matematycznego dostępnego na podstawie teorii (np. równania stanu gazu doskonałego), która jest skutkiem zaniedbywanych w pierwszym przybliżeniu teorii oddziaływań międzycząsteczkowych w materiałach. Typowym w chemii fizycznej postępowaniem jest wprowadzenie do równań poprawek (np. współczynników lotności, współczynników aktywności), przy zachowaniu formy równań teorii. Przewidywanie wartości tych poprawek jest często możliwe, lecz jest przedmiotem odrębnych teorii, operujących modelami oddziaływań międzycząsteczkowych (np. równania stanu gazów rzeczywistych, współczynniki aktywności elektrolitu w roztworze). Ocena zakresu słuszności stosowania takiego postępowania jest kolejnym i niezbędnym etapem wiedzy fizykochemicznej.

Materiał przedstawiany w tomie pierwszym zawiera wszystkie niezbędne narzędzia do wykształcenia przedstawionych wyżej umiejętności. Praktyczne ich doskonalenie wymaga jeszcze samodzielnego rozwiązywania problemów rachunkowych oraz laboratoryjnych w chemii fizycznej, w czym pomocne są inne podręczniki o charakterze przewodników, zawierające przykładowe rozwiązania problemów rachunkowych i doświadczalnych.

Termodynamika chemiczna

Termodynamika chemiczna jest działem teorii termodynamicznej, zajmującym się głównie: a) efektami cieplnymi (lub ogólniej — energetycznymi), towarzyszącymi reakcjom chemicznym (termochemia), b) stanami równowagi, jakie ustalają się w wyniku reakcji chemicznych (statyka chemiczna). Metody termodynamiki chemicznej i wypracowane w niej pojęcia są również bardzo pomocne w systematyzowaniu faktów doświadczalnych z dziedziny nauki o fazach i to zarówno przy opisie właściwości faz czystych, jednoskładnikowych (np. gazów doskonałych i rzeczywistych), jak i wieloskładnikowych (roztworów), czy też wreszcie układów wielofazowych (równowag ciec–para, procesów krystalizacji itp.). Korzystamy też z nich w elektrochemii (problem SEM ogniw) i w niektórych zagadnieniach kinetyki chemicznej (nauki o szybkości przebiegu reakcji chemicznych). Tak różnorodne zastosowania termodynamiki chemicznej wynikają z wielkiej ogólności tej teorii, która oparta jest na dwóch fundamentalnych zasadach i operuje pewnymi podstawowymi pojęciami (jak energia, temperatura itp.). Może więc być z powodzeniem stosowana do dedukowania nowych praw na podstawie pewnych informacji makroskopowych, uzyskanych w prosty sposób z doświadczenia. Na przykład z dość oczywistego faktu nieistnienia substancji, która by zwiększała swoją objętość, gdy poddać ją działaniu ciśnienia zewnętrznego, można metodą termodynamiczną wydedukować wniosek, że dla żadnej substancji ciepło właściwe mierzone pod stałym ciśnieniem (c_p) nie może być mniejsze od ciepła właściwego mierzonego przy zachowaniu stałej objętości (c_v).

1.1. Pojęcia podstawowe

W wykładzie termodynamiki będziemy często operować pojęciem **układu**. Przez układ rozumiemy pewną część przyrody, której zachowanie się w rozważanym procesie nas interesuje. Wszystko, co znajduje się poza układem, zwiemy jego **otoczeniem**. Układ może być oddzielony od otoczenia wyraźnymi granicami (np. zlewka z wodą) lub granice te mogą być tylko pomyślane (np. cienka warstwa wody na powierzchni i tuż pod powierzchnią w tej zlewce). Układ nazywamy **zamkniętym**, jeżeli nie zachodzi przepływ

masy między układem a jego otoczeniem; **otwartym**, jeżeli przepływ taki zachodzi. Układ nazywamy **izolowanym**, jeżeli nie zachodzi ani przepływ masy, ani energii między układem a otoczeniem; **nieizolowanym**, jeżeli zachodzi przepływ bądź masy, bądź energii, bądź też i masy, i energii równocześnie. Wynika stąd, że każdy układ izolowany jest układem zamkniętym (lecz nie na odwrót) i każdy układ otwarty jest nieizolowany (lecz może być układ nieizolowany i równocześnie zamknięty). Wreszcie wyróżnia się układy **izolowane adiabatycznie**, tj. takie, które nie wymieniają z otoczeniem masy i ciepła, lecz mogą wymieniać energię pod innymi postaciami (np. wykonywać pracę mechaniczną).

Aby opisać jakiś układ, musimy podać pewną liczbę informacji dotyczących jego masy, objętości, temperatury, składu chemicznego, panującego w nim ciśnienia itp. Określiwszy te wielkości, znamy już **stan układu**. Wielkości fizyczne wymienione wyżej (m , V , T , stężenie c_i , p) nazywamy **zmiennymi stanu układu**. Rozważmy dowolny układ A, w którym w każdym punkcie panują: jednakowa temperatura, ciśnienie oraz stężenia składników. Podzielmy go w myśli na dwa układy, A_1 i A_2 . Pewne zmienne stanu układu A_1 (czy A_2) mają takie same wartości, jak w pierwotnym układzie A (T , p , stężenia c_i), inne natomiast — wartości odpowiednio mniejsze (m , V , liczby moli cząsteczek składników n_i). Pierwszy rodzaj zmiennych stanu nosi nazwę **zmiennych intensywnych**, drugi — **zmiennych ekstensywnych**. Wartości zmiennych ekstensywnych są wprost proporcjonalne do masy układu, a wartości zmiennych intensywnych nie zależą od masy.

Dwa układy uważamy za identyczne, gdy wartości wszystkich zmiennych stanu są dla obu układów jednakowe. Dwa układy uważamy za podobne, jeżeli nie różnią się one pod względem wartości zmiennych intensywnych, chociaż masy ich nie są jednakowe (np. 1 dm³ i 1 m³ powietrza o identycznym składzie w tej samej temperaturze i pod jednakowym ciśnieniem).

Często rozważanym typem układu są roztwory. Aby opisać stan fizykochemiczny roztworu, trzeba określić m.in. stężenia składników tego roztworu. W chemii fizycznej stosowane są najczęściej trzy sposoby definiowania stężenia: stężenie molowe składnika i

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (1.1)$$

molalność składnika i

$$m_i = \frac{n_i}{m} \quad [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (1.2)$$

ułamek molowy składnika i

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (\text{liczba bezwymiarowa}) \quad (1.3)$$

W powyższych definicjach n_i oznacza liczbę moli cząsteczek składnika i , V — objętość roztworu w dm³, m — masę rozpuszczalnika w kilogramach.

W kursie termodynamiki najczęściej posługujemy się ułamkiem molowym. Stężenie molowe jest rzadko stosowaną miarą stężenia, gdyż jego wartość zależy od temperatury