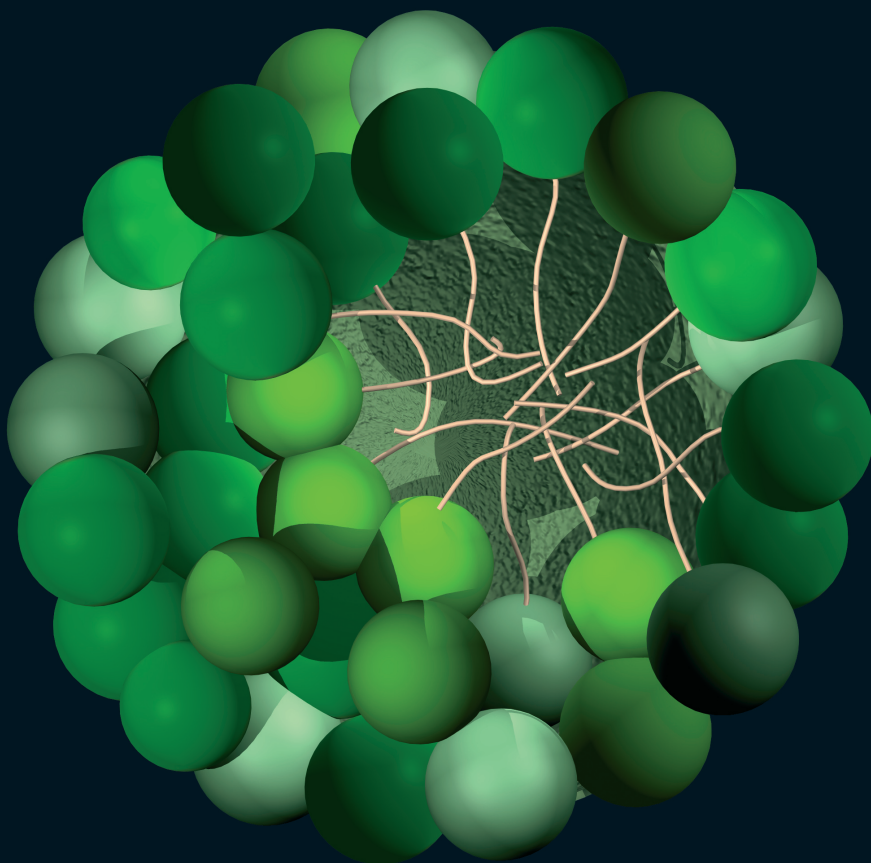


**Krzysztof Pigoń
Zdzisław Ruziewicz**



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 książek Benedykt Chmielowski na wstępie swych *Nowych Aten*.

Jeśli Autor w czym zblądził, 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

[Kup książkę](#)

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

[Kup książkę](#)

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 przewodnic- two 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, woltamperometria 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 następne	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 Pigonia 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 Pigonia 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 zaawansowanym, 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 pokazać 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 ciecz–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