

# Spis treści

Przedmowa . . . . .	XI
Wstęp . . . . .	1
<b>1. TERMODYNAMIKA CHEMICZNA . . . . .</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Pojęcia podstawowe . . . . .</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Pierwsza zasada termodynamiki . . . . .</b>	<b>8</b>
1.2.1. Sformułowanie pierwszej zasady termodynamiki . . . . .	8
1.2.2. Praca . . . . .	10
1.2.3. Energia wewnętrzna . . . . .	12
<b>1.3. Podstawy termochemii . . . . .</b>	<b>16</b>
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 $\Delta H_r$ a $\Delta U_r$ . . . . .	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
<b>1.4. Druga zasada termodynamiki . . . . .</b>	<b>31</b>
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
<b>1.5. Statyka chemiczna . . . . .</b>	<b>45</b>
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
<b>2. UKŁADY JEDNOSKŁADNIKOWE: GAZY I FAZY SKONDENSOWANE . . . . .</b>	<b>81</b>
<b>2.1. Teoria kinetyczna gazów . . . . .</b>	<b>81</b>
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
<b>2.2. Gazy rzeczywiste . . . . .</b>	<b>92</b>
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
<b>2.3. Fazy skondensowane . . . . .</b>	<b>120</b>
2.3.1. Funkcja rozkładu w fazach skondensowanych . . . . .	120
2.3.2. Stan ciekły . . . . .	121
2.3.3. Równania stanu cieczy . . . . .	123
<b>2.4. Równowagi fazowe w układach jednoskładnikowych . . . . .</b>	<b>126</b>
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
<b>3. RÓWNOWAGI FAZOWE W UKŁADACH WIELOSKŁADNIKOWYCH . . . . .</b>	<b>147</b>
<b>3.1. Reguła faz Gibbsa . . . . .</b>	<b>147</b>
3.1.1. Stopnie swobody . . . . .	148
3.1.2. Składniki niezależne . . . . .	150
3.1.3. Prawo przesunięć równowagi . . . . .	154
<b>3.2. Układy dwuskładnikowe . . . . .</b>	<b>155</b>
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 heterozeotropia . . . . .	173
3.2.6. Rozpuszczalność gazów w cieczach . . . . .	177
3.2.7. Równowaga cieczy i fazy stałej w układzie dwuskładnikowym . . . . .	179
<b>3.3. Zjawiska osmotyczne w układach dwuskładnikowych . . . . .</b>	<b>189</b>
3.3.1. Ebulliometria i kriometria . . . . .	189
3.3.2. Ciśnienie osmotyczne roztworu . . . . .	195

<b>3.4. Układy trójskładnikowe</b>	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
<b>3.5. Współczynniki aktywności składnika w roztworze</b>	210
<b>3.6. Kinetyka i mechanizm przemian fazowych</b>	218
<b>4. FAZY POWIERZCHNIOWE I UKŁADY DISPERSYJNE</b>	224
<b>4.1. Molekularna struktura warstwy powierzchniowej</b>	224
<b>4.2. Adsorpcja</b>	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
<b>4.3. Zjawiska powierzchniowe w fazach jednoskładnikowych</b>	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
<b>4.4. Zjawiska powierzchniowe w roztworach</b>	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
<b>4.5. Struktura warstw powierzchniowych</b>	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
<b>4.6. Procesy agregacji w układach wielofazowych</b>	268
<b>4.7. Układy dyspersyjne</b>	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
<b>5. ELEKTROCHEMIA</b>	307
<b>5.1. Równowagi jonowe w roztworach</b>	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
<b>5.2.</b>	<b>Różnice potencjałów na granicach faz</b>	<b>334</b>
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
<b>5.3.</b>	<b>Ogniwa elektrochemiczne</b>	<b>345</b>
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. Pomiar pH	365
5.3.9.	Ogniwa jako źródła energii	370
<b>5.4.</b>	<b>Polaryzacja elektrod i procesy elektrodowe</b>	<b>376</b>
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
<b>5.5.</b>	<b>Przewodnictwo elektryczne elektrolitów</b>	<b>390</b>
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
<b>5.6.</b>	<b>Elektrochemiczne metody analizy</b>	<b>419</b>
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
<b>6.</b>	<b>ZJAWISKA TRANSPORTU I PROCESY NIEODWRACALNE</b>	<b>433</b>
<b>6.1.</b>	<b>Zjawiska transportu</b>	<b>434</b>
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
<b>6.2. Termodynamika procesów nieodwracalnych . . . . .</b>	<b>447</b>
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
<b>7. KINETYKA CHEMICZNA . . . . .</b>	<b>467</b>
<b>7.1. Podstawy kinetyki chemicznej . . . . .</b>	<b>468</b>
7.1.1. Szybkość i rząd reakcji . . . . .	468
7.1.2. Reakcje elementarne . . . . .	470
<b>7.2. Doświadczalne metody badań kinetycznych . . . . .</b>	<b>473</b>
7.2.1. Metody pomiarów kinetycznych . . . . .	473
7.2.2. Badanie kinetyki szybkich reakcji . . . . .	476
7.2.3. Wykrywanie przejściowych produktów reakcji . . . . .	479
<b>7.3. Podstawowe równania kinetyczne . . . . .</b>	<b>481</b>
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
<b>7.4. Kinetyka reakcji złożonych . . . . .</b>	<b>495</b>
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
<b>7.5. Reakcje łańcuchowe . . . . .</b>	<b>512</b>
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
<b>7.6. Mechanizm reakcji elementarnych . . . . .</b>	<b>523</b>
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
<b>7.7. Kataliza i autokataliza . . . . .</b>	<b>559</b>
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
<b>7.8. Kataliza heterogeniczna . . . . .</b>	<b>578</b>
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
<b>7.9. Kinetyka reakcji jonowych i homogenicznych reakcji katalitycznych w roztworach . . . . .</b>	<b>593</b>
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
<b>7.10. Kinetyka niektórych procesów w układach wielofazowych . . . . .</b>	<b>610</b>
7.10.1. Kinetyka rozpuszczania i krystalizacji z roztworów . . . . .	610
7.10.2. O kinetyce reakcji z udziałem faz stałych . . . . .	612
<b>Dodatki . . . . .</b>	<b>617</b>
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
<b>Literatura uzupełniająca . . . . .</b>	<b>620</b>
<b>Skorowidz nazwisk . . . . .</b>	<b>624</b>
<b>Skorowidz rzeczowy . . . . .</b>	<b>628</b>