
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 heterozeotropia	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 Galvaniego	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. Pomiar 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, 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