

*Chemia fizyczna. Tom 3. Obliczenia fizykochemiczne*

pod redakcją  
**Andrzeja Olszowskiego**  
**Ludwika Komorowskiego**

Autorzy nowych tekstów dołączonych do wydania III:

Henryk Chojnacki – 8 (oprócz 8.1.2, 8.6.1), 9; Antoni Chyla – 4 (oprócz 4.2.2, 4.3.3–4.3.5, 4.4.2); Piotr Drożdżewski – 11.4.2–11.4.4, 11.5.1, 11.5.2, 5 zad. 11.11; Roman Gancarz – 11.8; 5 zad. 11.11; Krzysztof Jauns – 15.3; Małgorzata Komorowska – 11.9; Ludwik Komorowski – 6, komentarze 1.13 i 1.14; Józef Lipiński – 11.2.2; Jan Masalski – 5.4.3–5.4.5; Tomasz Misiaszek – 5.6.2–5.6.5; Piotr Nowak – 13.5; Andrzej Olszowski – 1.1.1, 1.1.3, 1.5.23, 2.1.1, 2.1.2, 2.1.4, 2.1.5, 2.1.6, 2.4.3, 3.2, 4.3.3, 5.2, 5.3.10, 5.3.12, 5.6.1, 7.1, 7.2, 7.5.2, 7.5.3, 7.7.1, 7.9.3, 8.1.2, 8.6.1, 10.1.3–10.1.5, 11.1–11.8 (oprócz 11.4.2, 11.4.3, 11.4.4, 11.5.1, 11.5.2), 13.1.2–13.1.4, wprowadzenia 1–3, 5, 7, 11, komentarze 1–5 i 7–13, tab. 16.20, 16.21, 5 zad. 1.6, 9 zad. 2.5, 6 zad. 3.3.7, 5 zad. 4.8, 12 zad. 5.7, 5 zad. 7.10, 3 zad. 10.4, 64 zad. 11.11, 3 zad. 13.6; Krystyna Palewska – 13.1–13.4, 13.6 (oprócz 13.1.9, 13.4.4); Juliusz Sworakowski – 12, tab. 16.22, 16.23; Monika Trzebiatowska-Gusowska – 10 (oprócz 10.1.3–10.1.5); Elżbieta Zienkiewicz – 14 (oprócz 14.1.2, 14.1.3).

Współautorzy (z J. Demichowicz-Pigoniową) tekstów znacznie zmienionych:

Antoni Chyla – 4.3.4, 4.3.5; Ludwik Komorowski – 3.2.10, 4.4.2; Andrzej Olszowski – 1.5.1, 1.5.20, 3.2.3, 3.5.22, 4.2.2, 5.1, 5.3, 5.5, 5.4.6, 7.3, 7.4, 7.5, 15.4, 33 zad. 5.7; Juliusz Sworakowski – 12.1.15, Elżbieta Zienkiewicz – 14.1.2, 14.1.3.

Wykonawcy uzupełnień i zmian w istniejącym tekście pierwotnym autorów:

Andrzej Olszowski – 1.1–1.6, 2.1.3, 2.2–2.5, 3.2–3.5, 3.7, 7.6–7.10, 15.1, 15.2, 16 (oprócz tabel 16.20–16.23, 16.25), bibliografia; Krystyna Palewska – 13.1.9, 13.4.4.

Projekt okładki i stron tytułowych

Ilustracja na okładce

Redaktor inicjujący AGNIESZKA PRZEDNOWEK

Redaktor MAŁGORZATA GALUS

Korekta

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA  
Warszawa 200.....

ISBN 978-83-01-

Wydawnictwo Naukowe PWN SA  
00-950 Warszawa, ul. Postępu 18,  
tel. 022 69 54 321; faks 022 69 54 031  
e-mail: pwn@pwn.com.pl; www.pwn.pl

# Spis treści

<b>PRZEDMOWA</b> .....	VII
<b>1. TERMODYNAMIKA CHEMICZNA</b> .....	1
1.1. Pojęcia podstawowe .....	2
1.2. Pierwsza zasada termodynamiki .....	7
1.3. Termochemia, prawo Hessa i prawo Kirchhoffa .....	22
1.4. Druga zasada termodynamiki .....	40
1.5. Statyka chemiczna .....	58
1.6. Zadania .....	105
<b>2. UKŁADY JEDNOSKŁADNIKOWE: GAZY I FAZY SKONDENSOWANE</b> .....	116
2.1. Teoria kinetyczna gazów .....	116
2.2. Gazy rzeczywiste .....	124
2.3. Fazy skondensowane (fizykochemiczne właściwości cieczy) .....	138
2.4. Przemiany fazowe w układach jednoskładnikowych .....	139
2.5. Zadania .....	147
<b>3. RÓWNOWAGI W UKŁADACH WIELOSKŁADNIKOWYCH</b> .....	152
3.1. Reguła faz Gibbsa .....	153
3.2. Układy dwuskładnikowe .....	155
3.3. Zjawiska osmotyczne w układach dwuskładnikowych .....	176
3.4. Równowagi w układach trójskładnikowych .....	185
3.5. Współczynniki aktywności składnika w roztworze .....	195
3.6. Kinetyka i mechanizm przemian fazowych .....	197
3.7. Zadania .....	197
<b>4. FAZY POWIERZCHNIOWE I UKŁADY DISPERSYJNE</b> .....	204
4.1. Molekularna struktura warstwy powierzchniowej .....	205
4.2. Adsorpcja .....	206
4.3. Zjawiska powierzchniowe w fazach jednoskładnikowych .....	215
4.4. Zjawiska powierzchniowe w roztworach .....	220
4.5. Struktura warstwy powierzchniowej .....	228

4.6.	Procesy agregacji w układach wielofazowych	229
4.7.	Układy dyspersyjne	231
4.8.	Zadania	235
<b>5.</b>	<b>ELEKTROCHEMIA</b>	<b>241</b>
5.1.	Równowagi jonowe w roztworach	242
5.2.	Różnice potencjałów na granicy faz	260
5.3.	Ogniwa elektrochemiczne	266
5.4.	Polaryzacja elektrod i procesy elektrodowe	289
5.5.	Przewodnictwo elektryczne elektrolitów	297
5.6.	Elektrochemiczne metody analizy	317
5.7.	Zadania	325
<b>6.</b>	<b>ZJAWISKA TRANSPORTU I PROCESY NIEODWRACALNE</b>	<b>335</b>
6.1.	Zjawiska transportu	335
6.2.	Termodynamika procesów nieodwracalnych	352
6.3.	Zadania	357
<b>7.</b>	<b>KINETYKA CHEMICZNA</b>	<b>359</b>
7.1.	Podstawy kinetyki chemicznej	360
7.2.	Doświadczalne metody badań kinetycznych	362
7.3.	Podstawowe równania kinetyczne	363
7.4.	Kinetyka reakcji złożonych	390
7.5.	Reakcje łańcuchowe	398
7.6.	Mechanizm reakcji elementarnych	406
7.7.	Kataliza i autokataliza	415
7.8.	Kataliza heterogeniczna	421
7.9.	Kinetyka reakcji jonowych i homogenicznych reakcji katalizowanych w roztworach	423
7.10.	Zadania	430
<b>8.</b>	<b>PODSTAWY MECHANIKI KWANTOWEJ I STRUKTURA ELEKTRONOWA ATOMÓW</b>	<b>436</b>
8.1.	Podstawy doświadczalne teorii kwantów	436
8.2.	Dualistyczny charakter cząstek materii i podstawy mechaniki kwantowej	438
8.3.	Atom wodoru i jony wodoropodobne	440
8.4.	Struktura elektronowa atomów wieloelektronowych	442
8.5.	Przybliżone metody mechaniki kwantowej	443
8.6.	Widma atomowe	444
8.7.	Zadania	448
<b>9.</b>	<b>WIĄZANIA CHEMICZNE I ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE</b>	<b>450</b>
9.1.	Wiązania jonowe i kowalencyjne	450
9.2.	Elementy teorii wiązania kowalencyjnego	451
9.3.	Wiązanie chemiczne w cząsteczkach dwuatomowych i ich struktura elektronowa	453
9.4.	Zlokalizowane wiązania w cząsteczkach wieloatomowych	453
9.5.	Zlokalizowane wiązania w układach sprzężonych	454
9.6.	Związki międzycząsteczkowe	457
9.7.	Oddziaływania międzycząsteczkowe	457
9.8.	Zadania	458

<b>10. ELEKTRYCZNE, OPTYCZNE I MAGNETYCZNE WŁAŚCIWOŚCI CZĄSTECZEK</b>	460
10.1. Polaryzowalność i momenty dipolowe cząsteczek	460
10.2. Anizotropia polaryzowalności cząsteczek i związane z nią zjawiska optyczne	471
10.3. Właściwości magnetyczne cząsteczek	476
10.4. Zadania	478
<b>11. SPEKTROSKOPIA MOLEKULARNA</b>	481
11.1. Przegląd widm cząsteczkowych	482
11.2. Kwantowochemiczny opis oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią	492
11.3. Absorpcyjne widma rotacyjne	496
11.4. Absorpcyjne widma oscylacyjne i oscylacyjno-rotacyjne	503
11.5. Efekt Ramana i widma ramanowskie	512
11.6. Elektronowe widma cząsteczek dwuatomowych	520
11.7. Widma elektronowe cząsteczek wieloatomowych	530
11.8. Spektroskopia rezonansów magnetycznych	544
11.9. Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)	548
11.10. Paramagnetyczny rezonans elektronowy (EPR)	549
11.11. Zadania	550
<b>12. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI CIAŁ STAŁYCH</b>	559
12.1. Przykłady	559
12.2. Zadania	579
<b>13. FOTOCHEMIA</b>	585
13.1. Podstawowe pojęcia i prawa fotochemii	586
13.2. Doświadczalne metody fotochemii	594
13.3. Przekazywanie energii elektronowej i sensybilizowane reakcje fotochemiczne	599
13.4. Kinetyka reakcji fotochemicznych	605
13.5. Fotografia	614
13.6. Zadania	616
<b>14. ELEMENTY TERMODYNAMIKI STATYSTYCZNEJ</b>	621
14.1. Przykłady	621
14.2. Zadania	638
<b>15. O OBLICZENIACH</b>	641
15.1. Elementy zasad statystycznego opracowania wyników	641
15.2. Graficzne metody obliczeniowe	649
15.3. Numeryczne metody obliczeniowe	653
15.4. Jednostki	660
<b>ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH DANYCH LICZBOWYCH</b>	662
<b>ODPOWIEDZI</b>	697
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	721



---

# Przedmowa

„Obliczenia fizykochemiczne” powstawały równoległe z pierwszą wersją głównego dzieła profesorów Krzysztofa Pigionia i Zdzisława Ruzewicza „Chemia fizyczna”, jako niezależny podręcznik. Twórczynią jego była w latach 1975–1977 docent Jadwiga Demichowicz-Pigoniowa (1924–1978). Autorce nie było dane kontynuować rozpoczętej pracy. Książka wydana przez Oficynę Wydawniczą Politechniki Wrocławskiej stała się szeroko znaną i bezcenną pomocą dla studiujących przedmiot chemia fizyczna, w którym obliczenia stanowią element podstawowy. Kolejne wydania były poszerzane i unowocześniane: w roku 1984 (PWN) przez profesora Krzysztofa Pigionia, w latach 1997 i 2003 (OW PWr) przez profesora Andrzeja Olszowskiego. Obecne wydanie zbudowane zostało na tych doświadczeniach, lecz stanowi zupełnie nową wersję podręcznika. Przygotował je zespół nauczycieli akademickich korzystających przez lata z pierwotnego podręcznika J. Demichowicz-Pigoniowej w nauczaniu praktycznego stosowania obliczeń w chemii fizycznej. Materiał książki zmieniono: część opisową, obecną w poprzednich wydaniach zastąpiono odsyłaczami do podręcznika podstawowego natomiast zbiór przykładów oraz zadań znacznie poszerzono, dobierając tak problemy obliczeniowe, aby spójnie reprezentowały wszystkie obszary chemii fizycznej omawiane w czternastu rozdziałach odnowionego wydania podręcznika „Chemia fizyczna” (tom 1: Podstawy fenomenologiczne, tom 2: Fizykochemia molekularna, wyd. V i VI, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005, 2006).

Obliczenia stanowią w chemii fizycznej element szczególny — wyjątkowy w porównaniu z innymi wielkimi obszarami chemii. Umiejętność bowiem obliczenia spodziewanej wartości, na przykład ciepła reakcji, stałej równowagi reakcji, czy siły elektromotorycznej ogniwa itp. jest w wymiarze praktycznym zasadniczą misją chemii fizycznej. Do wykonania tego zadania niezbędna jest wiedza podstawowa (formalizm chemii fizycznej), umiejętności matematyczne, biegłość rachunkowa, a także znajomość źródeł niezbędnych danych. Każdy z tych elementów składa się na proces kształcenia w chemii fizycznej, dlatego ćwiczenia rachunkowe są podstawą nauczania tego przedmiotu. Ta świadomość pozostaje żywa w inżynierskim środowisku Politechniki, w którym podręcznik powstawał.

Poznawcza rola chemii fizycznej realizuje się również poprzez obliczenia, co jest dziś najwyraźniej widoczne w fizykochemii molekularnej. Pięknym przykładem są informacje

o wewnętrznej strukturze cząsteczek (długości wiązań, poziomy energii, częstości oscylacji atomów itp.) uzyskiwane na podstawie pomiarów spektroskopowych, w wypadku których praktycznie mierzalne i wyrażane w liczbach położenia pasm widmowych należy drogą najpierw rozumowania, a potem rachunku, przełożyć na żadaną informację mającą również postać liczbową. Element poznawczy ujawnia się także na poziomie podstaw fenomenologicznych: na przykład obliczając energię aktywacji reakcji na podstawie pomiarów zmian stężenia reagentów w czasie, przy zmiennej temperaturze, pokonujemy te same etapy analizy formalnej oraz obliczeń, a dodatkowo dokonujemy także interpretacji wyniku, który nie jest wielkością fizyczną, lecz wprowadzonym *a priori* parametrem opisu właściwości układu reagującego.

Umiejętności rachunkowe są niezbędne w chemii fizycznej już na poziomie praktycznych obserwacji eksperymentalnych. Każde doświadczenie fizykochemiczne prowadzi do zestawu wartości liczbowych (wyników eksperymentu: temperatury, objętości miareczkowania itp.), znanych z ograniczoną dokładnością. Pomiaru takie mają służyć zdobyciu zaplanowanej informacji (np. wartości ciepła spalania, stałej dysocjacji itp.). Projekt doświadczenia musi wynikać z rozumowania: formalizm chemii fizycznej tworzy pomost między zbiorem wartości mierzonych oraz liczbowym wynikiem, którego znaczenie (niepewność) musi zostać precyzyjnie określone na podstawie niepewności pomiarów, ale i dokładności stosowanego formalizmu oraz metod rachunkowych.

Metodyka nauczania chemii fizycznej we wszystkich jej obszarach jest najbliższa fizyki doświadczalnej i wyraźnie kontrastuje z chemią nieorganiczną lub chemią organiczną, studiowanymi zwykle na wcześniejszych etapach, gdzie duże znaczenie ma dla studiującego suma wiadomości encyklopedycznych. W chemii fizycznej elementem podstawowym w nauczaniu jest analiza problemu, jego matematyczne sformułowanie i rozwiązanie. W „obliczeniach fizykochemicznych” stosujemy sprawdzoną metodę pokonywania tej trudności — zasadniczą treścią książki są przykładowe rozwiązania problemów fizykochemicznych. Każdy przykład rozpoczyna się od tematu — sformułowania problemu, a następujące po nim rozwiązanie zawiera opis wszystkich kroków analizy formalnej, źródeł dodatkowych danych oraz prezentuje kolejne etapy rachunkowe, z analizą niepewności włącznie. Lista przykładów jest przebogata, reprezentują one wszystkie istotne i typowe problemy z obszaru chemii fizycznej. Obok przykładów zamieszczono również zadania: problemy do samodzielnego rozwiązania, pozwalające studiującemu ćwiczyć i sprawdzać stopień opanowania sztuki obliczeń fizykochemicznych.

Oryginalną i niezwykle cenną cechą podręcznika, obecną w nim od pierwszych wydań i znacznie wzmocnioną przez zespół opracowujący obecną poszerzoną wersję, jest autentyczność prezentowanych przykładów. Stanowią one w większości streszczenie rzeczywistych eksperymentów, opisują pomysły i pomiary z realnych laboratoriów. Ich źródłem jest literatura chemiczna — książka zawiera bogatą listę odnośników literaturowych. Szereg przykładów pochodzi z prac naukowych: doktorskich, magisterskich bądź realizowanych w ramach innych projektów. Prezentacja w formie przykładu w podręczniku przeznaczonym dla studenta wymagała często uproszczenia opisu lub skrócenia listy zadań do wykonania, takie zabiegi nie naruszyły jednak podstawowej wartości: wprowadza-

ją studiującego w świat rzeczywistych problemów rozwiązywanych skutecznie metodami fizykochemicznymi.

Materiał „Obliczeń fizykochemicznych” podzielony został na rozdziały ściśle zgodne z listą rozdziałów tomu 1 oraz tomu 2 odnowionego podręcznika „Chemia fizyczna”. Ich objętość wskazuje na rolę jaką poszczególne zagadnienia (rozdziały) pełnią w chemii fizycznej: termodynamika (rozd. 1), elektrochemia (rozd. 5), kinetyka (rozd. 7) i spektroskopia (rozd. 11) są bardzo obszerne, w tych właśnie bowiem obszarach chemia fizyczna ma najszersze zastosowania. Inne rozdziały, choć szersze, są w swoim zakresie w pełni reprezentatywne dla praktycznej fizykochemii. Zawartość rozdziałów, które dla fizykochemii mają znaczenie pomocnicze, została ograniczona do listy reprezentatywnych zagadnień, ilustrujących materiał w tomów 1 i 2 podręcznika „Chemia fizyczna”, lecz nie wyczerpujących wszystkich znanych możliwości. Są to rozdziały 8 i 9 omawiające podstawy chemii kwantowej (ta dziedzina ma własny kanon problemów obliczeniowych, który wykracza poza zagadnienia niezbędne w fizykochemii); rozdział 12 omawiający strukturę i właściwości ciał stałych (tu zaprezentowano wyłącznie zagadnienia o charakterze chemicznym, pomijając krytalografię o wyodrębnionym aparacie obliczeniowym oraz właściwości metali, bogato reprezentowane w podręcznikach fizyki); rozdział 14 o podstawach termodynamiki statystycznej (istnieje wyodrębniona literatura w tej dziedzinie). W ten sposób granice obszaru chemii fizycznej, zarysowane w tomach 1 i 2, zostają przez materiał tomu 3 doprecyzowane. Ponadto dodano do podręcznika dwa rozdziały, obecne w poprzednich wydaniach. Rozdział 15 „O obliczeniach”, w którym Czytelnik znajdzie praktyczne wiadomości dotyczące techniki obliczeń, był dawniej rozdziałem 1. Został przeniesiony na koniec głównie z uwagi na to, by nie zaburzał numeracji merytorycznych rozdziałów, których kolejność, taką samą jak w tomach 1 i 2, chcieliśmy zachować. Z uwagi na ogromny postęp, jaki się dokonał w ciągu ostatnich lat w metodach i technikach obliczeniowych, rozdział ten został radykalnie zmieniony. Ostatni 16. rozdział zawiera wykaz jednostek, stałych fizycznych, przeliczniki stałych z różnych układów jednostek oraz tabele wielkości fizykochemicznych, które autorom wydały się przydatne w prowadzeniu obliczeń. Do danych zawartych w tych tabelach wielokrotnie się odwołujemy, szczególnie w zadaniach przeznaczonych do samodzielnego rozwiązania.

Przykłady prezentowane w podręczniku odwołują się bezpośrednio do potrzebnego materiału tomów 1 i 2, których odpowiednie sekcje (lecz nie bezpośrednio wzory) są przywoływane w każdym koniecznym przypadku. Kształt wzorów oraz symbole są identyczne. W szeregu przykładów obliczeniowych wykorzystywane są także szczegółowe wiadomości (wzory), dla których zabrakło miejsca w tomach 1 i 2 z racji ich specjalistycznego i wycinkowego charakteru. Konieczne informacje tego typu podano w formie komentarzy.

Tom 3 podręcznika „Chemia fizyczna” może być wykorzystywany we wszelkich programach studiów wyższych wszędzie tam, gdzie nauczana jest chemia fizyczna (fizykochemia). Książka może być szczególnie użyteczna przy planowaniu i prowadzeniu samodzielnej pracy laboratoryjnej i badawczej na każdym poziomie. Wśród przykładów znaleźć można opis i rozwiązanie praktycznie każdego typowego problemu fizykochemicznego od najprostszych (np. obliczenie temperatury wrzenia pod zmienionym ciśnieniem)

do zaawansowanych (np. obliczenie wartości stałej równowagi metodami termodynamiki statystycznej). Niezależnie od stopnia złożoności problemu, rozwiązany przykład wskazuje nie tylko sposób obliczenia, lecz podpowiada sposób zaplanowania pracy eksperymentalnej oraz sposób rozumowania, prowadzący do zdobycia poszukiwanej informacji. Język prezentacji ukształtowano tak, aby podręcznik był czytelny już na poziomie studenta po raz pierwszy spotykającego zagadnienia fizykochemiczne, a poziom prezentowanej wiedzy odpowiada ściśle poziomowi czternastu rozdziałów tomów 1 i 2.

Podręcznik przygotowany został przez zespół autorów o dużym doświadczeniu w praktycznym nauczaniu obliczeń fizykochemicznych. Autorzy są przeświadczeni, że nauczanie chemii fizycznej bez obliczeń byłoby nieskuteczne i niecelowe. Wiedzą także, że zdobywanie umiejętności obliczeniowych bywa mozolne wtedy, gdy uwaga studiumujących skupia się wyłącznie na „rozwiązaniu zadania”, tzn. na odgadywaniu formuły zawierającej gotowy do obliczenia wynik. W chemii fizycznej taka metoda rzadko bywa skuteczna. Autorzy dołożyli starań, aby pokazać, że każde „zadanie” w tej książce jest w istocie opisem rozwiązania jakiegoś problemu, do czego potrzebna jest elementarna wiedza chemiczna, świadomość dostępnych metod fizykochemicznych, biegłość i wyobraźnia w matematyce, a wreszcie precyzja rachunkowa. Oddając niniejszy tom Czytelnikowi autorzy są przekonani, że droga wskazywana na kolejnych kartach podręcznika otwiera przed Nim nowe horyzonty — pozwala nie tylko docenić istniejące możliwości fizykochemii, ale i zauważyć szeroką panoramę innych problemów, których rozwiązanie pozostaje w Jego zasięgu.

*Ludwik Komorowski  
Andrzej Olszowski*

Wrocław, 31 października 2008