

Obsah

1	Základní pojmy a veličiny	15
1.1	Systém	15
1.1.1	Veličiny používané ve fyzikální chemii	17
1.1.2	Stav systému a jeho změny	18
1.2	Některé základní a odvozené veličiny	19
1.2.1	Vybrané základní veličiny	19
1.2.2	Některé odvozené veličiny	21
1.3	Čistá látka a směs	22
1.3.1	Způsoby vyjadřování složení směsí a roztoků	23
2	Stavové chování	27
2.1	Ideální plyn	29
2.1.1	Stavová rovnice ideálního plynu	29
2.1.2	Stavové chování směsi ideálních plynů	34
2.2	Reálný plyn	36
2.2.1	Van der Waalsova stavová rovnice	36
2.2.2	Kondenzace plynů a kritický bod	38
2.2.3	<i>Mezimolekulární síly</i>	40
2.2.4	<i>Stavové rovnice reálných plynů</i>	42
2.2.5	<i>Stavová rovnice a kritický bod</i>	49
2.2.6	<i>Teorém korespondujících stavů</i>	55
2.2.7	<i>Směsi reálných plynů a kapalin</i>	58
2.3	Stavové chování kapalin	63
2.3.1	<i>Objem (hustota) nasycené kapaliny</i>	64
2.3.2	<i>Závislost objemu kapaliny na teplotě a tlaku</i>	64
3	Základy termodynamiky I	67
3.1	Nultá věta termodynamická	67
3.2	Práce a teplo	67
3.2.1	Objemová práce	68
3.2.2	Vratná a nevratná objemová práce	68
3.2.3	Výpočet objemové práce v některých jednoduchých případech	69
3.2.4	Závislost práce na cestě	70
3.2.5	Teplo	71
3.3	Formulace I. věty termodynamické	71
3.3.1	Vnitřní energie	71

3.3.2	Matematická formulace I. věty termodynamické	71
3.3.3	Entalpie	73
3.3.4	Tepelné kapacity	73
3.3.5	Výpočet tepla a práce z I. věty termodynamické	74
3.4	Aplikace I. věty termodynamické na ideální plyn	76
3.4.1	Mayerův vztah	76
3.4.2	Adiabatický vratný děj a Poissonovy rovnice	77
3.5	Termochemie	79
3.5.1	Standardní slučovací a standardní spalná entalpie	81
3.5.2	Hessův zákon	83
3.5.3	Kirchhoffův zákon	85
3.5.4	Adiabatická teplota reakce	86
3.5.5	<i>Obecná tepelná bilance</i>	89
4	Základy termodynamiky II	93
4.1	Tepelné stroje	93
4.1.1	Carnotův tepelný stroj	95
4.1.2	Carnotův stroj jako chladnička nebo tepelné čerpadlo	96
4.2	Druhá věta termodynamická	97
4.2.1	Slovní formulace druhé věty	97
4.2.2	Matematická formulace druhé věty – entropie	98
4.2.3	<i>Molekulární interpretace druhé věty termodynamické</i>	98
4.2.4	Obecné důsledky druhé věty	99
4.2.5	Perpetuum mobile druhého druhu	99
4.3	Spojené formulace první a druhé věty termodynamické	100
4.3.1	Helmholtzova a Gibbsova energie	100
4.3.2	Gibbsovy rovnice	101
4.3.3	Přirozené proměnné	102
4.3.4	Fyzikální význam Helmholtzovy a Gibbsovy energie	102
4.3.5	Maxwellovy vztahy	103
4.3.6	Závislost entropie na teplotě a objemu nebo tlaku	104
4.3.7	Vnitřní energie jako funkce T, V a entalpie jako funkce T, p	105
4.4	Změny termodynamických veličin	106
4.4.1	Změna entropie s teplotou	106
4.4.2	Změna entropie s objemem	106
4.4.3	Změna entropie s tlakem	107
4.4.4	Změna vnitřní energie s teplotou a objemem	107
4.4.5	Změna entalpie s teplotou a tlakem	109
4.4.6	Změna Helmholtzovy energie s objemem a Gibbsovy energie s tlakem	109
4.4.7	<i>Tepelné kapacity</i>	110
4.4.8	Změny termodynamických veličin při vratných fázových přechodech	112
4.4.9	<i>Několik obecných poznámek</i>	113
4.5	Nevratné děje	114
4.5.1	Změny termodynamických veličin při míšení ideálních plynů	114
4.5.2	<i>Nevratná adiabatická expanze</i>	116

4.5.3	<i>Nevratné ztuhnutí podchlazené kapaliny</i>	117
4.5.4	<i>Vynucené děje</i>	119
4.6	<i>Podmínky termodynamické rovnováhy</i>	119
4.6.1	<i>Extenzivní podmínky</i>	119
4.6.2	<i>Gibbsovy rovnice v otevřeném systému – chemický potenciál</i>	121
4.6.3	<i>Závislost chemického potenciálu na tlaku a teplotě</i>	122
4.6.4	<i>Fyzikální význam chemického potenciálu</i>	122
4.6.5	<i>Fugacita a fugacitní koeficient</i>	122
4.7	<i>Některé další aplikace</i>	123
4.7.1	<i>Jouleův-Thomsonův jev</i>	123
4.7.2	<i>Izoentropické škrcení</i>	127
4.7.3	<i>Zkapalňování plynů</i>	128
4.8	<i>Třetí věta termodynamická</i>	128
4.8.1	<i>Formulace třetí věty</i>	128
4.8.2	<i>Nedosažitelnost absolutní nuly</i>	129
4.8.3	<i>Statisticko-termodynamická interpretace třetí věty</i>	129
4.8.4	<i>Absolutní entropie</i>	130
4.8.5	<i>K čemu je absolutní entropie dobrá?</i>	131
4.8.6	<i>Absolutní a relativní termodynamické veličiny</i>	132
4.9	<i>Přehled důležitých termodynamických vztahů</i>	133
4.9.1	<i>Obecné vztahy</i>	133
4.9.2	<i>Vztahy platné pro jednoduchý systém</i>	133
4.9.3	<i>Práce a teplo při některých dějích</i>	134
5	Termodynamika směsí	135
5.1	<i>Termodynamický popis plyných směsí</i>	135
5.1.1	<i>Termodynamické veličiny směsi ideálních plynů</i>	135
5.2	<i>Termodynamický popis kapalných a tuhých směsí</i>	136
5.2.1	<i>Termodynamické veličiny ideální směsi</i>	137
5.2.2	<i>Termodynamické veličiny reálné směsi – směšovací a dodatkové veličiny</i>	137
5.2.3	<i>Experimentální stanovení dodatkového objemu a entalpie</i>	138
5.3	<i>Parciální molární veličiny</i>	141
5.3.1	<i>Určování $\bar{Y}_i$ ze závislosti $Y_m(x_1)$ u binárních směsí</i>	144
5.4	<i>Parciální molární Gibbsova energie – chemický potenciál</i>	146
5.4.1	<i>Chemický potenciál složky v ideální plyné směsi</i>	147
5.4.2	<i>Chemický potenciál u kondenzovaných směsí – aktivita a aktivitní koeficient</i>	147
5.4.3	<i>Standardní stav nekonečného zředění</i>	149
5.5	<i>Termodynamický popis reálných směsí</i>	151
5.5.1	<i>Termodynamické veličiny směsi reálných plynů</i>	151
5.5.2	<i>Fugacita složky ve směsi</i>	153
5.5.3	<i>Aktivitní koeficienty v roztocích neelektrolytů</i>	156
5.5.4	<i>Chemický potenciál elektrolytu a jeho aktivita</i>	159
5.5.5	<i>Aktivitní koeficienty v roztocích elektrolytů, Debyeova-Hückelova rovnice</i>	162

6 Fázové rovnováhy	165
6.1 Intenzivní kritérium rovnováhy	165
6.1.1 Gibbsův fázový zákon	168
6.2 Fázové rovnováhy jednosložkových soustav	169
6.2.1 Fázový diagram jednosložkového systému	169
6.2.2 Clapeyronova rovnice	170
6.2.3 Rovnováha mezi kapalnou a parní fází, Clausiova-Clapeyronova rovnice	172
6.2.4 Rovnice pro teplotní závislost tlaku nasycených par, výparné teplo	172
6.2.5 Experimentální stanovení tlaku nasycených par	173
6.2.6 Rovnováha látky v pevné a plynné fázi	174
6.2.7 Rovnováha látky v pevné a kapalně fázi	174
6.2.8 Rovnováha látky ve dvou pevných modifikacích	175
6.2.9 Vztah mezi $G_m^\bullet$ a G_m°	176
6.3 Rovnováha kapalina-pára u vícesložkových systémů	177
6.3.1 Grafické vyjádření rovnováhy kapalina-pára v binárních systémech	177
6.3.2 Látková bilance, pákové pravidlo	181
6.3.3 Termodynamický popis rovnováhy kapalina-pára	182
6.3.4 Rovnováha kapalina-pára u ideální směsi	183
6.3.5 Rovnováha kapalina-pára v systémech s neideální kapalnou směsí	184
6.3.6 Snížení tlaku nasycených par a ebullioskopie	187
6.4 Rozpustnost plynů v kapalinách, Henryho zákon	189
6.4.1 Faktory ovlivňující rozpustnost plynu	191
6.5 Rovnováha kapalina-kapalina	192
6.5.1 Grafické vyjádření rovnováhy kapalina-kapalina v binárních systémech	192
6.5.2 Termodynamický popis rovnováhy kapalina-kapalina v binárních systémech	194
6.5.3 Rovnováha mezi kapalnými fázemi a parní fází	196
6.5.4 Tlak par nad heterogenním systémem – přehánění s vodní parou	198
6.5.5 Ternární systémy – trojúhelníkové diagramy	199
6.5.6 Základní typy ternárních rovnovážných diagramů	201
6.5.7 Nernstův rozdělovací zákon	202
6.6 Rovnováha kapalina-tuhá fáze	204
6.6.1 Systém, jehož složky se neomezeně mísí v kapalně fázi, ale v tuhé fázi jsou nemísitelné	204
6.6.2 Experimentální stanovení rovnováhy mezi kapalnou a tuhou fází	205
6.6.3 Kryoskopie	207
6.6.4 Systém, jehož složky jsou v kapalně i tuhé fázi neomezeně mísitelné	208
6.6.5 Další typy fázových diagramů kapalina-tuhá fáze	209
6.6.6 Fázové diagramy kapalina-tuhá fáze v ternárních systémech	216
6.6.7 Termodynamický popis rovnováh kapalina-tuhá fáze	218

7 Chemická rovnováha	221
7.1 Rovnice látkové bilance	221
7.1.1 Látkové bilance u jedné chemické reakce	222
7.1.2 Použití stupně přeměny	223
7.1.3 Bilance pomocí jiných veličin	224
7.2 Podmínka rovnováhy	225
7.2.1 Reakční Gibbsova energie	225
7.2.2 Rovnovážná konstanta	227
7.2.3 Volba standardních stavů a vyjádření aktivity	228
7.3 Určení rovnovážné konstanty	230
7.3.1 Výpočet rovnovážné konstanty z experimentálních dat	231
7.3.2 Výpočet rovnovážné konstanty z termochemických dat	231
7.3.3 Teplotní závislost rovnovážné konstanty	232
7.4 Rovnovážné složení a reakční podmínky	233
7.4.1 Vliv teploty	233
7.4.2 Vliv tlaku	233
7.4.3 Vliv vstupního složení	235
7.5 Aplikační část	236
7.5.1 Směr reakce	236
7.5.2 Reakce v plynné fázi	237
7.5.3 Rozkladné reakce pevných látek	238
7.5.4 Reakce bez plynné fáze	239
7.5.5 Výpočet rovnovážného stavu za konstantní teploty a objemu	241
7.5.6 Reakce ve zředěných vodných roztocích elektrolytů	242
7.5.7 Disociace slabých elektrolytů	243
7.5.8 Iontový součin a výpočet pH	244
7.5.9 Součin rozpustnosti	247
7.6 Závěrečné poznámky	249
7.7 <i>Chemická rovnováha v reálných systémech</i>	250
7.7.1 <i>Rovnice látkové bilance ve složitějších případech</i>	250
7.7.2 <i>Vyjádření aktivity v reálných systémech</i>	254
7.7.3 <i>Zředěné vodné roztoky elektrolytů</i>	255
7.7.4 <i>Reakce v plynné fázi</i>	256
7.7.5 <i>Reakce v kapalně fázi</i>	257
7.7.6 <i>Výpočet chemické rovnováhy velkého systému</i>	259

Druhý svazek 261

8 Elektrochemie	263
8.1 Základní pojmy	263
8.1.1 Oxidačně redukční děje	264
8.2 Elektrolýza	265
8.2.1 Faradayovy zákony	265
8.2.2 Technické využití elektrolýzy	267
8.3 Galvanické články	268

8.3.1	Rovnovážné napětí článku a elektrodové potenciály	270
8.3.2	Standardní redukční potenciály	271
8.3.3	Vratné články	273
8.3.4	Termodynamika vratného článku	274
8.4	<i>Typy elektrod</i>	275
8.4.1	<i>Elektrody prvního druhu</i>	277
8.4.2	<i>Elektrody druhého druhu</i>	279
8.4.3	<i>Oxidačně-redukční elektrody</i>	280
8.4.4	<i>Iontově selektivní elektrody</i>	281
8.5	<i>Roztřídění článků</i>	282
8.5.1	<i>Chemické články</i>	283
8.5.2	<i>Koncentrační články</i>	284
8.6	<i>Aplikace měření rovnovážných napětí</i>	288
8.6.1	<i>Stanovení standardních redukčních potenciálů a aktivitních koeficientů</i>	288
8.6.2	<i>Stanovení termodynamických veličin pro reakce probíhající v článku</i>	289
8.6.3	<i>Určování rozpustnosti málo rozpustných solí</i>	291
8.6.4	<i>Měření pH</i>	291
8.6.5	<i>Stanovení disociačních konstant</i>	292
8.6.6	<i>Potenciometrické titrace</i>	292
8.7	<i>Kinetika elektrodových dějů</i>	292
8.7.1	<i>Polarizace elektrod</i>	292
8.7.2	<i>Přepětí</i>	295
8.7.3	<i>Koroze</i>	295
8.8	<i>Galvanické články jako zdroj energie</i>	296
8.8.1	<i>Články primární</i>	296
8.8.2	<i>Články sekundární (akumulátory)</i>	297
8.8.3	<i>Palivové články</i>	298
9	<i>Transport molekul a iontů</i>	303
9.1	<i>Difuze</i>	304
9.1.1	<i>Difuzní tok</i>	304
9.1.2	<i>První Fickův zákon</i>	304
9.1.3	<i>Druhý Fickův zákon</i>	306
9.2	<i>Pohyb iontů v elektrickém poli</i>	308
9.2.1	<i>Měrná vodivost a vlastnosti iontů</i>	308
9.2.2	<i>Molární vodivost</i>	310
9.2.3	<i>Zákon o nezávislé migraci (putování) iontů</i>	312
9.2.4	<i>Molární vodivost a stupeň disociace</i>	312
9.2.5	<i>Vodivostní měření</i>	313
9.2.6	<i>Aplikace vodivostních měření</i>	314
9.2.7	<i>Převodová čísla</i>	316
9.2.8	<i>Měření převodových čísel</i>	319

10 Fázová rozhraní	323
10.1 Charakteristika fázového rozhraní	324
10.1.1 Povrchová a mezifázová energie, povrchové a mezifázové napětí	324
10.1.2 Teplotní závislost povrchového a mezifázového napětí	326
10.1.3 Celková mezifázová (povrchová) energie	328
10.2 Podmínky rovnováhy v systémech s významnou plochou fázového rozhraní	328
10.2.1 Snížení energie systému zmenšením plochy fázového rozhraní	329
10.2.2 Snížení energie systému záměnou fázových rozhraní	333
10.2.3 Povrchové filmy nerozpustných látek na kapalinách	337
10.2.4 Adsorpce	340
10.3 Elektrické vlastnosti fázových rozhraní	354
10.4 Měření některých fyzikálně-chemických charakteristik fázového rozhraní	356
10.4.1 Měření povrchového a mezifázového napětí	356
10.4.2 Měření úhlu smáčení	359
10.4.3 Měření adsorpce plynů na pevných látkách	360
10.4.4 Adsorpce z kapalné fáze na pevných látkách	361
10.4.5 Měření povrchového tlaku	361
10.4.6 Měření elektrokinetických jevů	362
11 Disperzní systémy	365
11.1 Rozdělení disperzních soustav	365
11.1.1 Rozdělovací funkce	366
11.2 Kinetické vlastnosti disperzních soustav	368
11.2.1 Difuze v koloidních soustavách	368
11.2.2 Sedimentace	368
11.2.3 Osmóza	370
11.2.4 Membránové rovnováhy	374
11.3 Viskozita disperzních soustav	377
11.3.1 Newtonské a neneutonské kapaliny	377
11.3.2 Závislost viskozity disperzních systémů na koncentraci – Einsteinova rovnice pro viskozitu	379
11.4 Optické vlastnosti disperzních systémů	379
11.4.1 Rozptyl světla	379
11.4.2 Dvojloz za toku	382
11.4.3 Ultramikroskopie	382
11.5 Heterogenní disperze	383
11.5.1 Stabilita heterogenních disperzních soustav	383
11.5.2 Příprava lyofobních disperzí	386
11.5.3 Popis heterogenních koloidních disperzí	386
11.6 Micelární (asociativní) koloidy	392
11.6.1 Kritická micelární koncentrace	393
11.6.2 Struktura, velikost a tvar micel	394
11.6.3 Solubilizace	395
11.7 Koloidní roztoky makromolekul	396
11.7.1 Něco o makromolekulách	396
11.7.2 Roztoky vysokomolekulárních neelektrolytů	397

11.7.3	<i>Roztoky vysokomolekulárních elektrolytů (polyelektrolytů)</i>	398
11.7.4	<i>Vlastnosti roztoků makromolekul</i>	399
11.8	<i>Gely</i>	400
11.8.1	<i>Reverzibilní (elastické) gely</i>	400
11.8.2	<i>Ireverzibilní (neelastické) gely</i>	402
11.8.3	<i>Vlastnosti gelů</i>	402
12	Chemická kinetika	405
12.1	<i>Základní pojmy a vztahy</i>	405
12.1.1	<i>Rychlost chemické reakce</i>	405
12.1.2	<i>Kinetická rovnice, jednoduchá reakce, poločas</i>	406
12.1.3	<i>Elementární reakce</i>	408
12.1.4	<i>Látková bilance</i>	408
12.2	<i>Jednoduché reakce</i>	410
12.2.1	<i>Reakce prvního řádu</i>	410
12.2.2	<i>Reakce druhého řádu</i>	411
12.2.3	<i>Reakce n-tého řádu s jednou výchozí látkou</i>	413
12.3	<i>Závislost rychlosti reakce na teplotě</i>	413
12.4	<i>Měření a vyhodnocování dat v chemické kinetice</i>	415
12.4.1	<i>Integrální metoda určování řádu reakce</i>	416
12.4.2	<i>Metoda poločasů</i>	416
12.4.3	<i>Diferenciální metoda</i>	417
12.4.4	<i>Izolační metoda</i>	418
12.5	<i>Katalýza</i>	418
12.6	<i>Simultánní reakce</i>	419
12.6.1	<i>Rychlost úbytku a přírůstku složky, látková bilance</i>	420
12.6.2	<i>Bočné reakce</i>	420
12.6.3	<i>Následné reakce</i>	422
12.6.4	<i>Vratné reakce</i>	424
12.6.5	<i>Vratné reakce a chemická rovnováha</i>	426
12.7	<i>Mechanismy chemických reakcí</i>	427
12.7.1	<i>Některá zjednodušení při řešení mechanismů</i>	428
12.7.2	<i>Lindemannův mechanismus</i>	429
12.7.3	<i>Fotochemické reakce</i>	430
12.7.4	<i>Řetězové reakce</i>	431
12.7.5	<i>Homogenní katalýza</i>	432
12.7.6	<i>Enzymově katalyzované reakce</i>	434
12.7.7	<i>Heterogenní katalýza</i>	436
13	Atomy a molekuly	439
13.1	<i>Od jader a elektronů k atomům a molekulám</i>	441
13.1.1	<i>Hyperplocha potenciální energie – nástroj k pochopení molekulové struktury a reaktivity</i>	441
13.1.2	<i>Elektrické vlastnosti molekul</i>	447
13.1.3	<i>Jednoduché modely</i>	449
13.1.4	<i>Složitě molekuly</i>	450

13.2 Molekulová spektroskopie a difrakce	451
13.3 Statistická termodynamika	453
13.3.1 Pravděpodobnost	453
13.3.2 Termodynamika	459
13.3.3 Viriálová stavová rovnice	462
13.3.4 Regulární roztok	464
13.4 Kinetická teorie plynů	465
13.4.1 Ideální plyn	466
13.4.2 Pravděpodobnostní rozložení molekulárních rychlostí	468
13.4.3 Transportní jevy v plynech	472
13.4.4 Rychlostní konstanta ze srážkové teorie	475
13.5 Molekulární modelování a simulace	477
13.6 Příspěvkové metody	478
13.7 Elektrické síly	479
13.7.1 Dielektrika	479
13.7.2 Debyeova-Hückelova teorie	482
Seznam symbolů a zkratek	487
Rejstřík	493