

Obsah

Úvod	2
1 Základní pojmy	14
1.1 Termodynamická soustava	14
1.1.1 Izolovaná soustava	14
1.1.2 Uzavřená soustava	14
1.1.3 Otevřená soustava	14
1.1.4 Fáze, homogenní a heterogenní systém	15
1.2 Energie	15
1.2.1 Teplo	15
1.2.2 Práce	15
1.3 Termodynamické veličiny	16
1.3.1 Intenzivní a extenzivní termodynamické veličiny	16
1.4 Stav systému a jeho změny	17
1.4.1 Stav termodynamické rovnováhy	17
1.4.2 Postulát o přechodu systému do rovnovážného stavu	17
1.4.3 Termodynamický děj	18
1.4.4 Vratné a nevratné děje	18
1.4.5 Děje za konstantní veličiny	18
1.4.6 Kruhový děj	19
1.5 Některé základní a odvozené veličiny	19
1.5.1 Hmotnost m	19
1.5.2 Látkové množství n	19
1.5.3 Molární hmotnost M	19
1.5.4 Absolutní teplota T	20
1.5.5 Tlak p	20
1.5.6 Objem V	20
1.6 Čistá látka a směs	20
1.6.1 Molární zlomek i -té složky x_i	20
1.6.2 Hmotnostní zlomek w_i	21
1.6.3 Objemový zlomek ϕ_i	22
1.6.4 Látková koncentrace c_i	22
1.6.5 Molalita $\underline{m}_i$	23
2 Stavové chování	24
2.1 Důležité pojmy, veličiny a symboly	24
2.1.1 Molární objem V_m a látková hustota c	24
2.1.2 Měrný objem v a hustota ρ	24
2.1.3 Kompresibilitní faktor z	25

3.4	Spojené formulace I. a II. věty termodynamické	45
3.4.1	Gibbsovy rovnice	46
3.4.2	Derivace U , H , F a G podle přirozených proměnných	46
3.4.3	Maxwellovy relace	46
3.4.4	Totální diferenciál entropie jako funkce T, V a T, p	47
3.4.5	Přechod od přirozených proměnných k proměnným T, V nebo T, p	47
3.4.6	Podmínky termodynamické rovnováhy	48
3.5	Změny termodynamických veličin	49
3.5.1	Tepelné kapacity	50
3.5.2	Vnitřní energie	51
3.5.3	Entalpie	52
3.5.4	Entropie	53
3.5.5	Absolutní entropie	55
3.5.6	Helmholtzova energie	56
3.5.7	Gibbsova energie	57
3.5.8	Fugacita	58
3.5.9	Změny termodynamických veličin při nevratných dějích	58
4	Aplikace termodynamiky	60
4.1	Práce	60
4.1.1	Vratná objemová práce	60
4.1.2	Nevratná objemová práce	61
4.1.3	Jiné druhy práce	61
4.1.4	Technická práce	61
4.2	Teplo	62
4.3	Adiabatický děj - Poissonovy rovnice	63
4.3.1	Nevratný adiabatický děj	64
4.4	Tepelné stroje	64
4.4.1	Carnotův tepelný stroj	65
4.4.2	Chladicí stroj	67
4.4.3	Tepelný stroj s ustáleným tokem látky	68
4.4.4	Jouleův-Thomsonův efekt	69
4.4.5	Jouleův-Thomsonův koeficient	70
4.4.6	Inverzní teplota	70
5	Termochemie	73
5.1	Reakční teplo a reakční termodynamické veličiny	73
5.1.1	Lineární kombinace chemických reakcí	74
5.1.2	Hessův zákon	75
5.2	Standardní reakční entalpie ΔH_r°	75
5.2.1	Standardní slučovací entalpie ΔH_{sl}°	75
5.2.2	Standardní spalná entalpie ΔH_{sp}°	76
5.3	Kirchhoffova věta - závislost reakční entalpie na teplotě	76
5.4	Entalpické bilance	77
5.4.1	Adiabatická teplota reakce	78

6	Termodynamika homogenních směsí	80
6.1	Ideální směsi	80
6.1.1	Obecná ideální směs	80
6.1.2	Ideální směs ideálních plynů	81
6.2	Integrální veličiny	82
6.2.1	Směšovací veličiny	82
6.2.2	Dodatkové veličiny	83
6.2.3	Rozpouštěcí teplo (integrální)	83
6.3	Diferenciální veličiny	84
6.3.1	Parciální molární veličiny	85
6.3.2	Vlastnosti parciálních molárních veličin	85
6.3.3	Určování parciálních molárních veličin	86
6.3.4	Dodatkové parciální molární veličiny	87
6.3.5	Diferenciální rozpouštěcí a zředovací tepla	87
6.4	Termodynamika otevřeného systému a chemický potenciál	88
6.4.1	Termodynamické veličiny u otevřeného systému	88
6.4.2	Chemický potenciál	89
6.5	Fugacita a aktivita	90
6.5.1	Fugacita	90
6.5.2	Fugacitní koeficient	91
6.5.3	Standardní stavy	92
6.5.4	Aktivita	94
6.5.5	Aktivitní koeficient	95
6.5.6	Závislost dodatkové Gibbsovy energie a aktivitních koeficientů na složení	97
7	Fázové rovnováhy	99
7.1	Základní pojmy	99
7.1.1	Pojem fázové rovnováhy	99
7.1.2	Koexistující fáze	99
7.1.3	Fázový přechod	99
7.1.4	Bod varu	100
7.1.5	Normální bod varu	100
7.1.6	Rosný bod	100
7.1.7	Tlak nasycených par	101
7.1.8	Bod tání	101
7.1.9	Normální bod tání	101
7.1.10	Bod tuhnutí	101
7.1.11	Trojný bod	101
7.2	Termodynamické podmínky rovnováhy ve vícefázových systémech	102
7.2.1	Extenzivní a intenzivní kritéria fázové rovnováhy	102
7.2.2	Fázové přechody prvního a druhého druhu	103
7.3	Gibbsův fázový zákon	103
7.3.1	Nezávisle a závisle proměnné veličiny	103
7.3.2	Intenzivní nezávisle proměnné veličiny	103
7.3.3	Stupně volnosti	104
7.3.4	Gibbsův fázový zákon	104
7.4	Fázové diagramy	105
7.4.1	Obecné pojmy	105

7.4.2	Fázový diagram jednosložkových systémů	105
7.4.3	Fázové diagramy dvousložkových směsí	106
7.4.4	Fázové diagramy tříložkových směsí	107
7.4.5	Látková bilance	108
7.5	Fázové rovnováhy čistých látek	109
7.5.1	Clapeyronova rovnice	109
7.5.2	Clausiova-Clapeyronova rovnice	109
7.5.3	Rovnováha kapalina - pára	110
7.5.4	Rovnováha pevná fáze - pára	111
7.5.5	Rovnováha pevná fáze - kapalina	111
7.5.6	Rovnováha pevná fáze - pevná fáze	111
7.5.7	Rovnováha mezi třemi fázemi	111
7.6	Rovnováha kapalina - pára u směsí	112
7.6.1	Pojem rovnováhy kapalina - pára	112
7.6.2	Raoultův zákon	112
7.6.3	Rovnováha kapalina-pára s ideální parní a reálnou kapalnou fází	113
7.6.4	Obecné řešení rovnováhy kapalina - pára	114
7.6.5	Fázové diagramy dvousložkových systémů	114
7.6.6	Azeotropický bod	115
7.6.7	Vliv obsahu netěkavé látky na tlak a teplotu varu	116
7.6.8	Vysokotlaká rovnováha kapalina-pára	117
7.7	Rovnováha kapalina - plyn u směsí	117
7.7.1	Základní pojmy	118
7.7.2	Henryho zákon pro binární systém	118
7.7.3	Odhady Henryho konstanty	119
7.7.4	Vliv teploty a tlaku na rozpustnost plynu	119
7.7.5	Jiné způsoby vyjádření rozpustnosti plynů	120
7.7.6	Rovnováha kapalina - plyn ve složitějších soustavách	121
7.8	Rovnováha kapalina - kapalina	121
7.8.1	Podmínky rovnováhy za konstantní teploty a tlaku	122
7.8.2	Dvousložkový systém se dvěma kapalnými fázemi	122
7.8.3	Dvousložkový systém se dvěma kapalnými fázemi a fází plynou	122
7.8.4	Tříložkový systém se dvěma kapalnými fázemi	123
7.9	Rovnováha kapalina-pevná fáze u směsí	124
7.9.1	Základní pojmy	124
7.9.2	Obecná podmínka rovnováhy	125
7.9.3	Dvousložkové systémy s úplně nemísitelnými složkami v pevné fázi	125
7.9.4	Dvousložkové systémy s úplně mísitelnými složkami v kapalně i pevné fázi	126
7.9.5	Dvousložkové systémy s omezeně mísitelnými složkami v kapalně nebo pevné fázi	127
7.9.6	Tvorba sloučeniny v pevné fázi	128
7.9.7	Tříložkové systémy	128
7.10	Rovnováha plyn-pevná fáze u směsí	128
7.10.1	Obecná podmínka rovnováhy	128
7.10.2	Izobarická rovnováha v dvousložkovém systému	129
7.10.3	Izotermická rovnováha v dvousložkovém systému	129
7.11	Osmotická rovnováha	130

8	Chemická rovnováha	131
8.1	Základní pojmy	131
8.2	Systémy s jednou chemickou reakcí	131
8.2.1	Obecný zápis chemické reakce	131
8.2.2	Látková bilance	132
8.2.3	Gibbsova energie soustavy	134
8.2.4	Podmínka chemické rovnováhy	136
8.2.5	Přehled standardních stavů	137
8.2.6	Rovnovážná konstanta	138
8.2.7	Reakce v plynné a kapalně fázi	138
8.2.8	Reakce v pevné fázi	139
8.2.9	Heterogenní reakce	142
8.3	Závislost rovnovážné konstanty na stavových proměnných	143
8.3.1	Závislost na teplotě	143
8.3.2	Závislost na tlaku	144
8.4	Výpočet rovnovážné konstanty	145
8.4.1	Výpočet z rovnovážného složení	145
8.4.2	Výpočet z tabelovaných údajů	145
8.4.3	Výpočet z rovnovážných konstant jiných reakcí	147
8.4.4	Přepočty	148
8.5	Le Chatelierův princip	149
8.5.1	Vliv počátečního složení na rovnovážný rozsah reakce	149
8.5.2	Vliv tlaku	149
8.5.3	Vliv teploty	151
8.5.4	Vliv inerty	151
8.6	Simultánní reakce	151
8.6.1	Látková bilance	151
8.6.2	Chemická rovnováha složitého systému	152
9	Chemická kinetika	153
9.1	Základní pojmy a vztahy	153
9.1.1	Rychlost chemické reakce	153
9.1.2	Kinetická rovnice	155
9.1.3	Jednoduché reakce, řád reakce, rychlostní konstanta	155
9.1.4	Poločas reakce	156
9.1.5	Látková bilance	156
9.1.6	Metody řešení kinetických rovnic	157
9.2	Systematika jednoduchých reakcí	158
9.2.1	Reakce nultého řádu	158
9.2.2	Reakce prvního řádu	160
9.2.3	Reakce druhého řádu	161
9.2.4	Reakce třetího řádu	163
9.2.5	Reakce n -tého řádu s jednou výchozí složkou	165
9.2.6	Reakce n -tého řádu s dvěma a více výchozími složkami	166
9.2.7	Shrnutí vztahů	166
9.3	Metody určování řádů reakcí a rychlostních konstant	167
9.3.1	Formulace problému	167
9.3.2	Integrální metoda	167
9.3.3	Diferenciální metoda	169

9.3.4	Metoda poločasů	170
9.3.5	Zobecněná integrální metoda	170
9.3.6	Ostwaldova izolační metoda	170
9.4	Simultánní průběh chemických reakcí	171
9.4.1	Typy simultánních reakcí	171
9.4.2	Rychlost přírůstku látky u simultánních reakcí	172
9.4.3	Látková bilance u simultánních reakcí	172
9.4.4	Paralelní reakce prvního řádu	173
9.4.5	Paralelní reakce druhého řádu	173
9.4.6	Paralelní reakce prvního a druhého řádu	174
9.4.7	Vratné reakce prvního řádu	175
9.4.8	Vratné reakce a chemická rovnováha	175
9.4.9	Následné reakce prvního řádu	176
9.5	Mechanismy chemických reakcí	177
9.5.1	Elementární reakce, molekularita, mechanismus	177
9.5.2	Kinetické rovnice pro elementární reakce	178
9.5.3	Řešení mechanismů	178
9.5.4	Řídící děj	179
9.5.5	Bodensteinův princip ustáleného stavu	179
9.5.6	Lindemannův mechanismus reakcí prvního řádu	179
9.5.7	Princip předrovnováhy	180
9.5.8	Mechanismus některých reakcí třetího řádu	181
9.5.9	Řetězové reakce	181
9.5.10	Radikálové polymerace	182
9.5.11	Fotochemické reakce	183
9.6	Závislost rychlosti chemické reakce na teplotě	183
9.6.1	Van't Hoffovo pravidlo	184
9.6.2	Arrheniova rovnice	184
9.6.3	Srážková teorie	185
9.6.4	Teorie absolutních reakčních rychlostí	185
9.6.5	Obecný vztah pro závislost rychlostní konstanty na teplotě	186
9.7	Chemické reaktory	186
9.7.1	Typy reaktorů	186
9.7.2	Vsádkový reaktor	187
9.7.3	Průtočný reaktor	187
9.8	Katalýza	189
9.8.1	Základní pojmy	189
9.8.2	Homogenní katalýza	190
9.8.3	Heterogenní katalýza	190
9.8.4	Enzymová katalýza	191
10	Transportní děje	192
10.1	Základní pojmy	192
10.1.1	Pojem transportního děje	192
10.1.2	Tok a hnací síla	192
10.1.3	Základní rovnice transportních dějů	193
10.2	Tok tepla - tepelná vodivost	193
10.2.1	Způsoby přenosu tepla	193
10.2.2	Fourierův zákon	193

10.2.3	Tepelná vodivost	194
10.2.4	Fourierův-Kirchhoffův zákon	195
10.3	Tok hybnosti - viskozita	195
10.3.1	Newtonův zákon	195
10.3.2	Viskozita	195
10.3.3	Poisseeuillova rovnice	196
10.4	Tok látky - difuze	197
10.4.1	První Fickův zákon	197
10.4.2	Difuzní koeficient	197
10.4.3	Druhý Fickův zákon	198
10.4.4	Samodifuze	198
10.4.5	Termodifuze	198
10.5	Kinetická teorie transportních dějů ve zředěném plynu	198
10.5.1	Molekulární podstata transportních dějů	198
10.5.2	Molekulární modely	199
10.5.3	Základní pojmy kinetické teorie	199
10.5.4	Transportní veličiny pro model tuhých koulí	200
10.5.5	Knudsenova oblast	200
11	Elektrochemie	201
11.1	Základní pojmy	201
11.1.1	Vodiče elektrického proudu	201
11.1.2	Elektrolyt a ionty	201
11.1.3	Nábojové číslo iontu	202
11.1.4	Podmínka elektroneutality	203
11.1.5	Stupeň disociace	203
11.1.6	Nekonečně zředěný roztok elektrolytu	203
11.1.7	Elektrochemická soustava	204
11.2	Elektrolýza	204
11.2.1	Reakce při elektrolýze	204
11.2.2	Faradayův zákon	205
11.2.3	Coulometry	206
11.2.4	Převodová čísla	207
11.2.5	Koncentrační změny při elektrolýze	207
11.2.6	Hittorfova metoda určování převodových čísel	208
11.3	Elektrická vodivost elektrolytů	209
11.3.1	Měrný odpor a měrná vodivost	209
11.3.2	Konstanta vodivostní nádoby	209
11.3.3	Molární elektrická vodivost	210
11.3.4	Kohlrauschův zákon o nezávislém putování iontů	210
11.3.5	Molární vodivost a stupeň disociace	211
11.3.6	Molární vodivost a převodová čísla	211
11.3.7	Závislost molární vodivosti na koncentraci	211
11.4	Chemický potenciál, aktivita a aktivitní koeficient v roztocích elektrolytů	212
11.4.1	Standardní stavy	212
11.4.2	Střední molalita, koncentrace, aktivita a aktivitní koeficient	213
11.4.3	Iontová síla roztoku	214
11.4.4	Debyeův - Hückelův limitní zákon	214
11.4.5	Aktivitní koeficienty při vyšších koncentracích	216

11.5	Disociace v roztocích slabých elektrolytů	216
11.5.1	Některé obecné poznámky	216
11.5.2	Iontový součin vody	216
11.5.3	Disociace slabé jednosytné kyseliny	217
11.5.4	Disociace slabé jednosytné zásady	218
11.5.5	Disociace slabých vícesytných kyselin a zásad	219
11.5.6	Disociace silných vícesytných kyselin a zásad	219
11.5.7	Hydrolyza solí	220
11.5.8	Hydrolyza soli slabé kyseliny a silné zásady	220
11.5.9	Hydrolyza soli slabé zásady a silné kyseliny	220
11.5.10	Hydrolyza soli slabé kyseliny a slabé zásady	221
11.6	Výpočty pH	221
11.6.1	Definice pH	221
11.6.2	pH vody	222
11.6.3	pH neutrálního roztoku	222
11.6.4	pH silné jednosytné kyseliny	222
11.6.5	pH silné jednosytné zásady	223
11.6.6	pH silné dvojsytné kyseliny a silné dvojsytné zásady	223
11.6.7	pH slabé jednosytné kyseliny	224
11.6.8	pH slabé jednosytné zásady	225
11.6.9	pH slabých vícesytných kyselin a zásad	225
11.6.10	pH soli slabé kyseliny a silné zásady	226
11.6.11	pH soli silné kyseliny a slabé zásady	226
11.6.12	pH soli slabé kyseliny a slabé zásady	226
11.6.13	Tlumivé roztoky	227
11.7	Rozpustnost málo rozpustných solí	228
11.8	Termodynamika galvanických článků	229
11.8.1	Základní pojmy	229
11.8.2	Značení galvanických článků	230
11.8.3	Elektrická práce	230
11.8.4	Nernstova rovnice	231
11.8.5	Elektromotorické napětí a termodynamické veličiny	232
11.8.6	Standardní vodíková elektroda	232
11.8.7	Nernstova rovnice pro poločlánek	233
11.8.8	Elektromotorické napětí a potenciály elektrod	233
11.8.9	Členění poločlánků	233
11.8.10	Příklady poločlánků	234
11.8.11	Členění galvanických článků	236
11.8.12	Elektrolytové koncentrační články s převodem	236
11.8.13	Elektrolytové koncentrační články bez převodu	237
11.8.14	Plynové elektrodové koncentrační články	237
11.8.15	Amalgamové elektrodové koncentrační články	238
11.9	Polarizace elektrod	238
12	Základní pojmy chemické fyziky	239
12.1	Interakce systémů s elektrickým a magnetickým polem	239
12.1.1	Permitivita	239
12.1.2	Molární polarizace a refrakce	240
12.1.3	Dipólový moment	240

12.1.4	Polarizovatelnost	241
12.1.5	Claussiova-Mossottiho a Debyeova rovnice	241
12.1.6	Permeabilita a susceptibilita	242
12.1.7	Molární susceptibilita	243
12.1.8	Magnetizovatelnost a magnetický moment	243
12.1.9	Interakce systému se světlem	243
12.2	Základy kvantové mechaniky	244
12.2.1	Schrödingerova rovnice	244
12.2.2	Řešení Schrödingerovy rovnice	244
12.2.3	Translace molekuly	245
12.2.4	Rotace	245
12.2.5	Vibrace	246
12.2.6	Pohyb elektronů kolem jádra	247
12.3	Interakce molekul s elektromagnetickým zářením	248
12.3.1	Vlnové charakteristiky záření	248
12.3.2	Částicové charakteristiky záření	249
12.3.3	Spektrum	249
12.3.4	Elektronová spektra	250
12.3.5	Vibrační a rotační spektra	251
12.3.6	Ramanova spektra	252
12.3.7	Spektra magnetické rezonance	252
13	Fyzikální chemie povrchů	254
13.1	Fázová rozhraní	254
13.1.1	Mezifázové napětí	254
13.1.2	Zobecněné Gibbsovy rovnice	254
13.1.3	Mezifázová energie	255
13.1.4	Povrchové napětí a povrchová energie	255
13.1.5	Kohezní práce, adhezní práce a rozestírací koeficient	256
13.1.6	Úhel smáčení	256
13.1.7	Laplaceova-Youngova rovnice a Kelvinova rovnice	257
13.1.8	Závislost povrchového napětí na teplotě	259
13.1.9	Závislost povrchového napětí na složení roztoku	259
13.1.10	Gibbsova adsorpční izoterma	260
13.1.11	Povrchové filmy	261
13.2	Adsorpční rovnováhy	262
13.2.1	Kvalitativní popis adsorpce	263
13.2.2	Adsorpční teplo	263
13.2.3	Fyzikální adsorpce a chemisorpce	264
13.2.4	Kvantitativní popis adsorpční izotermy u čistých plynů	264
13.2.5	Langmuirova izoterma u směsi plynů	265
13.2.6	Kapilární kondenzace	265
13.2.7	Adsorpce z roztoků na pevných látkách	265
14	Disperzní systémy	267
14.1	Základní rozdělení	267
14.2	Vlastnosti koloidních systémů	268
14.2.1	Rozptyl světla	268
14.2.2	Sedimentace koloidních částic	269

14.2.3 Membránové rovnováhy	270
Tabulky	272
Rejstřík	273