

Obsah

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Základní pojmy a veličiny | 11 |
| 1.1 | Systém | 11 |
| 1.1.1 | Veličiny používané ve fyzikální chemii | 13 |
| 1.1.2 | Stav systému a jeho změny | 14 |
| 1.2 | Některé základní a odvozené veličiny | 15 |
| 1.2.1 | Vybrané základní veličiny | 15 |
| 1.2.2 | Některé odvozené veličiny | 17 |
| 1.3 | Čistá látka a směs | 18 |
| 1.3.1 | Způsoby vyjadřování složení směsí a roztoků | 19 |
| 2 | Stavové chování | 23 |
| 2.1 | Ideální plyn | 25 |
| 2.1.1 | Stavová rovnice ideálního plynu | 25 |
| 2.1.2 | Stavové chování směsi ideálních plynů | 30 |
| 2.2 | Reálný plyn | 32 |
| 2.2.1 | Van der Waalsova stavová rovnice | 32 |
| 2.2.2 | Kondenzace plynů a kritický bod | 34 |
| 3 | Základy termodynamiky I | 37 |
| 3.1 | Nultá věta termodynamická | 37 |
| 3.2 | Práce a teplo | 37 |
| 3.2.1 | Objemová práce | 38 |
| 3.2.2 | Vratná a nevratná objemová práce | 38 |
| 3.2.3 | Výpočet objemové práce v některých jednoduchých případech | 39 |
| 3.2.4 | Závislost práce na cestě | 40 |
| 3.2.5 | Teplo | 41 |
| 3.3 | Formulace I. věty termodynamické | 41 |
| 3.3.1 | Vnitřní energie | 41 |
| 3.3.2 | Matematická formulace I. věty termodynamické | 41 |
| 3.3.3 | Entalpie | 43 |
| 3.3.4 | Tepelné kapacity | 43 |
| 3.3.5 | Výpočet tepla a práce z I. věty termodynamické | 44 |
| 3.4 | Aplikace I. věty termodynamické na ideální plyn | 46 |
| 3.4.1 | Mayerův vztah | 46 |
| 3.4.2 | Adiabatický vratný děj a Poissonovy rovnice | 47 |
| 3.4.3 | Adiabatický nevratný děj | 49 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.5 | Termochemie | 49 |
| 3.5.1 | Standardní slučovací a standardní spalná entalpie | 51 |
| 3.5.2 | Hessův zákon | 53 |
| 3.5.3 | Kirchhoffův zákon | 55 |
| 3.5.4 | Adiabatická teplota reakce | 56 |
| 4 | Základy termodynamiky II | 59 |
| 4.1 | Tepelné stroje | 59 |
| 4.1.1 | Carnotův tepelný stroj | 61 |
| 4.1.2 | Carnotův stroj jako chladnička nebo tepelné čerpadlo | 62 |
| 4.2 | Druhá věta termodynamická | 63 |
| 4.2.1 | Slovní formulace druhé věty | 63 |
| 4.2.2 | Matematická formulace druhé věty – entropie | 64 |
| 4.2.3 | Obecné důsledky druhé věty | 64 |
| 4.2.4 | Perpetuum mobile druhého druhu | 65 |
| 4.3 | Spojené formulace první a druhé věty termodynamické | 65 |
| 4.3.1 | Helmholtzova a Gibbsova energie | 66 |
| 4.3.2 | Gibbsovy rovnice | 66 |
| 4.3.3 | Přirozené proměnné | 67 |
| 4.3.4 | Fyzikální význam Helmholtzovy a Gibbsovy energie | 68 |
| 4.3.5 | Maxwellovy vztahy | 69 |
| 4.3.6 | Závislost entropie na teplotě a objemu nebo tlaku | 70 |
| 4.3.7 | Vnitřní energie jako funkce T, V a entalpie jako funkce T, p | 70 |
| 4.4 | Změny termodynamických veličin | 71 |
| 4.4.1 | Změna entropie s teplotou | 71 |
| 4.4.2 | Změna entropie s objemem | 72 |
| 4.4.3 | Změna entropie s tlakem | 72 |
| 4.4.4 | Změna vnitřní energie s teplotou a objemem | 73 |
| 4.4.5 | Změna entalpie s teplotou a tlakem | 74 |
| 4.4.6 | Změna Helmholtzovy energie s objemem a Gibbsovy energie s tlakem | 75 |
| 4.4.7 | Změny termodynamických veličin při vratných fázových přechodech | 76 |
| 4.5 | Nevratné děje | 76 |
| 4.5.1 | Změny termodynamických veličin při míšení ideálních plynů | 77 |
| 4.6 | Extenzivní podmínky termodynamické rovnováhy | 79 |
| 4.7 | Třetí věta termodynamická | 80 |
| 4.7.1 | Formulace třetí věty | 80 |
| 4.7.2 | Nedosažitelnost absolutní nuly | 81 |
| 4.7.3 | Absolutní entropie | 81 |
| 5 | Termodynamika směsí | 83 |
| 5.1 | Termodynamický popis plyných směsí | 83 |
| 5.1.1 | Termodynamické veličiny směsi ideálních plynů | 83 |
| 5.2 | Termodynamický popis kapalných a tuhých směsí | 84 |
| 5.2.1 | Termodynamické veličiny ideální směsi | 85 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2.2 | Termodynamické veličiny reálné směsi – směšovací a dodatkové veličiny | 85 |
| 5.2.3 | Experimentální stanovení dodatkového objemu a entalpie | 86 |
| 5.3 | Parciální molární veličiny | 89 |
| 5.3.1 | Určování \bar{Y}_i ze závislosti $Y_m(x_1)$ u binárních směsí | 92 |
| 5.4 | Parciální molární Gibbsova energie – chemický potenciál | 94 |
| 5.4.1 | Chemický potenciál složky v ideální plyné směsi | 95 |
| 5.4.2 | Chemický potenciál u kondenzovaných směsí – aktivita a aktivitní koeficient | 95 |
| 5.4.3 | Standardní stav nekonečného zředění | 97 |
| 6 | Fázové rovnováhy | 101 |
| 6.1 | Intenzivní kritérium rovnováhy | 101 |
| 6.1.1 | Gibbsův fázový zákon | 104 |
| 6.2 | Fázové rovnováhy jednosložkových soustav | 105 |
| 6.2.1 | Fázový diagram jednosložkového systému | 105 |
| 6.2.2 | Clapeyronova rovnice | 106 |
| 6.2.3 | Rovnováha mezi kapalnou a parní fází, Clausiova-Clapeyronova rovnice | 107 |
| 6.2.4 | Rovnice pro teplotní závislost tlaku nasycených par, výparné teplo | 108 |
| 6.2.5 | Experimentální stanovení tlaku nasycených par | 109 |
| 6.2.6 | Rovnováha látky v pevné a plyné fázi | 110 |
| 6.2.7 | Rovnováha látky v pevné a kapalně fázi | 110 |
| 6.2.8 | Rovnováha látky ve dvou pevných modifikacích | 111 |
| 6.2.9 | Vztah mezi G_m^\bullet a G_m° | 112 |
| 6.3 | Rovnováha kapalina–pára u vícetložkových systémů | 113 |
| 6.3.1 | Grafické vyjádření rovnováhy kapalina–pára v binárních systémech | 113 |
| 6.3.2 | Látková bilance, pákové pravidlo | 117 |
| 6.3.3 | Termodynamický popis rovnováhy kapalina–pára | 118 |
| 6.3.4 | Rovnováha kapalina–pára u ideální směsi | 119 |
| 6.3.5 | Rovnováha kapalina–pára v systémech s neideální kapalnou směsí | 120 |
| 6.3.6 | Snížení tlaku nasycených par a ebullioskopie | 123 |
| 6.4 | Rozpustnost plynů v kapalinách, Henryho zákon | 125 |
| 6.4.1 | Faktory ovlivňující rozpustnost plynu | 127 |
| 6.5 | Rovnováha kapalina–kapalina | 128 |
| 6.5.1 | Grafické vyjádření rovnováhy kapalina–kapalina v binárních systémech | 128 |
| 6.5.2 | Termodynamický popis rovnováhy kapalina–kapalina v binárních systémech | 130 |
| 6.5.3 | Rovnováha mezi kapalnými fázemi a parní fází | 132 |
| 6.5.4 | Tlak par nad heterogenním systémem – přehánění s vodní parou | 134 |
| 6.5.5 | Ternární systémy – trojúhelníkové diagramy | 135 |
| 6.5.6 | Základní typy ternárních rovnovážných diagramů | 137 |
| 6.5.7 | Nernstův rozdělovací zákon | 138 |
| 6.6 | Rovnováha kapalina–tuhá fáze | 140 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.6.1 | Systém, jehož složky se neomezeně mísí v kapalně fázi, ale v tuhé fázi jsou nemísitelné | 140 |
| 6.6.2 | Experimentální stanovení rovnováhy mezi kapalnou a tuhou fázi | 141 |
| 6.6.3 | Kryoskopie | 143 |
| 6.6.4 | Systém, jehož složky jsou v kapalně i tuhé fázi neomezeně mísitelné | 144 |
| 7 | Chemická rovnováha | 145 |
| 7.1 | Rovnice látkové bilance | 145 |
| 7.1.1 | Látkové bilance u jedné chemické reakce | 146 |
| 7.1.2 | Použití stupně přeměny | 147 |
| 7.1.3 | Bilance pomocí jiných veličin | 148 |
| 7.2 | Podmínka rovnováhy | 149 |
| 7.2.1 | Reakční Gibbsova energie | 149 |
| 7.2.2 | Rovnovážná konstanta | 151 |
| 7.2.3 | Volba standardních stavů a vyjádření aktivity | 152 |
| 7.3 | Určení rovnovážné konstanty | 154 |
| 7.3.1 | Výpočet rovnovážné konstanty z experimentálních dat | 155 |
| 7.3.2 | Výpočet rovnovážné konstanty z termochemických dat | 155 |
| 7.3.3 | Teplotní závislost rovnovážné konstanty | 156 |
| 7.4 | Rovnovážné složení a reakční podmínky | 157 |
| 7.4.1 | Vliv teploty | 157 |
| 7.4.2 | Vliv tlaku | 157 |
| 7.4.3 | Vliv vstupního složení | 159 |
| 7.5 | Aplikační část | 160 |
| 7.5.1 | Směr reakce | 160 |
| 7.5.2 | Reakce v plynné fázi | 161 |
| 7.5.3 | Rozkladné reakce pevných látek | 162 |
| 7.5.4 | Reakce bez plynné fáze | 163 |
| 7.5.5 | Výpočet rovnovážného stavu za konstantní teploty a objemu | 165 |
| 7.5.6 | Reakce ve zředěných vodných roztocích elektrolytů | 166 |
| 7.5.7 | Disociace slabých elektrolytů | 167 |
| 7.5.8 | Iontový součin a výpočet pH | 168 |
| 7.5.9 | Součin rozpustnosti | 171 |
| 7.6 | Závěrečné poznámky | 173 |
| 8 | Elektrochemie | 175 |
| 8.1 | Základní pojmy | 175 |
| 8.1.1 | Oxidačně redukční děje | 176 |
| 8.2 | Elektrolýza | 177 |
| 8.2.1 | Faradayovy zákony | 177 |
| 8.2.2 | Technické využití elektrolýzy | 179 |
| 8.3 | Galvanické články | 180 |
| 8.3.1 | Rovnovážné napětí článku a elektrodové potenciály | 182 |
| 8.3.2 | Standardní redukční potenciály | 183 |
| 8.3.3 | Vratné články | 185 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 8.3.4 | Termodynamika vratného článku | 186 |
| 8.3.5 | Některé aplikace měření elektromotorických napětí | 188 |
| 8.3.6 | Galvanické články jako zdroj energie | 188 |
| 9 | Chemická kinetika | 191 |
| 9.1 | Základní pojmy a vztahy | 191 |
| 9.1.1 | Rychlost chemické reakce | 191 |
| 9.1.2 | Kinetická rovnice, jednoduchá reakce, poločas | 192 |
| 9.1.3 | Elementární reakce | 194 |
| 9.1.4 | Látková bilance | 194 |
| 9.2 | Jednoduché reakce | 196 |
| 9.2.1 | Reakce prvního řádu | 196 |
| 9.2.2 | Reakce druhého řádu | 197 |
| 9.2.3 | Reakce n -tého řádu s jednou výchozí látkou | 199 |
| 9.3 | Závislost rychlosti reakce na teplotě | 199 |
| 9.4 | Měření a vyhodnocování dat v chemické kinetice | 201 |
| 9.4.1 | Integrální metoda určování řádu reakce | 202 |
| 9.4.2 | Metoda poločasů | 202 |
| 9.4.3 | Diferenciální metoda | 203 |
| 9.4.4 | Izolační metoda | 204 |
| 9.5 | Katalýza | 204 |
| | Seznam symbolů a zkratk | 207 |
| | Rejstřík | 211 |