

ELEKTROCHEMIE

Ú V O D	Str.	3
E L E K T R O L Y T Y		3
VLASTNOSTI ELEKTROLYTŮ		3
Termodynamický popis elektrolytů		3
Pojem elektrolytů a jejich třídění		3
Podmínka elektroneutality		4
Chemický potenciál rozpuštěné soli		5
Střední hodnoty		6
Výraz pro střední aktivitní koeficient		8
Aktivitní koeficient ve směsi elektrolytů		9
Termodynamické funkce iontů		10
Slučovací změny Gibbsovy energie		10
Entropie iontů		11
R O V N O V Á H Y V R O Z T O C Í C H E L E K T R O L Y T Ů		12
FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ		12
Rovnováha mezi roztokem elektrolytu a čistým rozpouštědlem		12
Raoultovy zákony		12
Molární zlomek rozpuštěných částic		13
Aktivitní koeficient rozpouštědla		14
Rovnováha mezi nasyceným roztokem elektrolytu a tuhousolí		14
Součinn rozpustnosti		14
Změna rozpustnosti		15
CHEMICKÉ ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ		16
Základní chemické rovnováhy		16
Disociační konstanty kyselin a bází		16
Disociace vody		19
Konstanta stability		19
Obecné schema řešení rovnováh v roztocích elektrolytů		20
Základní matematické podmínky		20
Acidobazické titrační křivky		22
Rovnice titrační křivky		22
Pufry		24
Skok na titrační křivce a její plochá část		24
Kapacita pufry		25
Rovnováhy v roztocích vícefunkčních elektrolytů		26
Vícesytné kyseliny a zásady		26
Amfolyty		27
Izoionické roztoky		28
Rovnováhy za účasti komplexů a sraženin		29
Základní systém rovnic		29
Rozpuštění halogenidů stříbra v amoniaku		30
V L I V Y P R O S T Ě R Ě D Í N A R O V N O V Á H Y E L E K T R O L Y T Ů		31
Brönstedova teorie kyselin a zásad		31
Kvalitativní popis		31
Konstanty kyselosti a zásaditosti		33
Význam konstant kyselosti a zásaditosti		34
Zobecněná definice pH		38

ELEKTRODOVÉ ROVNOVÁHY	Str.	38
FÁZOVÉ ROVNOVÁHY NABITÝCH ČÁSTIC		38
Rovnováha typu kov-ionty		38
Elektrochemický potenciál		38
Potenciál kovové elektrody v roztoku odpovídajících iontů		40
Nernstova rovnice		41
Oxidačně redukční rovnováha		42
Rovnováha elektronů		42
Praktický význam standardního redox potenciálu		44
Posun redox-potenciálu se změnou prostředí		45
Průběh reakce mezi dvěma redox-systémy		48
Rovnovážná konstanta redox-reakce		48
Míra průběhu redox-reakce		49
Titrační křivky redox-reakcí		50
Lutherův vztah		51
Membránové rovnováhy		52
Membránové potenciály		52
ELEKTRODY A ČLÁNKY		54
Jednotlivé typy elektrod a jejich použití		54
Dvojice elektrod jako článek		57
Elektromotorické napětí článku		57
Výpočet teoretického EMN		60
Aplikace Gibbs-Helmholtzovy rovnice na EMN		61
Koncentrační články a difuzní potenciál		62
Měření EMN		65
Typy článků a jejich použití		65
ELEKTROCHEMICKÉ SYSTÉMY ZA PRŮCHODU PROUDU		67
VEDENÍ ELEKTRICKÉHO PROUDU ROZTOKEM ELEKTROLYTŮ		67
Putování iontů v elektrickém poli		67
Faradayovy zákony		67
Přenášení náboje ionty a vodivost		68
Molární vodivost a její význam		71
Debye-Hückel-Onsagerova teorie		73
Převodová čísla		74
Pohyblivostí a převodová čísla		74
Látková bilance na elektrodách		74
Pravá převodová čísla - hydratační čísla		76
ELEKTRODOVÉ DĚJE		76
Potenciály elektrod za průchodu proudu		76
Výměnné proudy		76
Výrazy pro koncentrace látek u povrchu elektrody a křivky potenciál - proud		79
Systém dvou elektrod		81
Polarizace elektrod		81
Průběh I - U křivky		82
Rozkladné napětí elektrolytu, přepětí		84
Pasivita kovů		86
Koroze kovů		87
Elektrolýzy se rtuťovou kapkovou elektrodou		88
Polarografie		88
D <u>REAKČNÍ KINETIKA</u>		90

Problematika reakční kinetiky	90
Základní pojmy	91
H O M O G E N N Í R E A K C E V U Z A V Ř E N Ě M S Y S T Ě M U	93
KINETIKA REAKČNÍCH SCHEMAT (FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA)	93
Derivace koncentrací reakčních komponent a vztahy mezi nimi	93
Reakční rychlost izolované reakce	93
Rychlost reakce v jednotkovém objemu v systému simultánních reakcí	95
Kinetické rovnice izolovaných reakcí	97
Rychlost reakce v jednotkovém objemu jako funkce koncentrací	97
Rychlost reakce v jednotkovém objemu jako funkce zreagovaného množství	99
Integrované formy kinetických rovnic izolovaných reakcí	101
Reakce I. řádu	101
Komplexní charakter monomolekulárních reakcí	102
Reakce II. řádu	103
Reakce III. řádu	105
Metody určení stechiometrie a řádu izolované reakce	109
Stechiometrie a reakční řád	109
Stechiometrie reakce	112
Určení reakčního řádu reakční komponenty	112
Kinetické rovnice jednoduchých simultánních reakcí	115
Reakce bočné	115
Reakce zvrátané - protisměrné	117
Reakce následné	118
Teorie ustáleného stavu	121
NĚKTERÉ ZVLÁŠTNÍ TYPY REAKCÍ	122
Řetězové reakce	122
Úvodní pojmy	122
Jednotlivá stadia řetězové reakce	125
Polyreakce	126
Základní pojmy	126
Spřažené reakce	127
TEORIE RYCHLOSTNÍ KONSTANTY	128
Arrheniova rovnice	128
Závislost rychlostní konstanty na teplotě	128
Rovnice pro rychlostní konstantu	129
Srážková teorie	131
Frekvenční faktor bimolekulárných plyných reakcí	131
Teorie aktivovaného komplexu	134
Potenciálová plocha	134
Frekvence aktivovaného komplexu a rychlostní konstanta	136
Reakce v roztocích a vlivy prostředí	137
Rychlostní konstanta reakce v plynné a kapalně fázi	137
Vliv iontové síly na rychlostní konstantu	137
Vliv permitivity rozpouštědla	138
Chemické vlivy na velikost rychlostní konstanty	140
Homogenní katalýza	142
Obecné principy katalýzy	142
Redox-katalýza	144
Acidobazická katalýza	145
Rychlostní konstanty acidobazické katalýzy	146

HETEROGENNÍ REAKCE	Str. 146
Obecné principy	146
Třídění heterogenních reakcí	146
Matematický popis	147
Heterogenní (kontaktní) katalýza	148
Kinetické vztahy	148
Výklad katalytického efektu tuhé fáze	150
REAKCE NEIZOCHORICKÉ	152
Obecnější definice reakční rychlosti	152
<u>OPTICKÉ, ELEKTRICKÉ A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI ČÁSTIC</u>	153
ČÁSTICE V POLÍCH BEZ ABSORPCE ENERGIE	153
Molekuly v elektrostatickém poli	154
Vliv střídavého elektrického pole	157
Platnost a použití Clausius-Mossottiho-Debyeovy a Lorenz-Lorentzovy rovnice	157
Vlastnosti molární refrakce	158
Vlastnosti molární polarizace	161
Dipolové momenty vazeb	161
Význam permanentního dipolového momentu	163
Zachariasenovo pravidlo	164
Částice v elektromagnetickém poli bez absorpce energie	165
Polarizace světla	165
Rozptyl světla	167
Částice v magnetickém poli	168
Vlastnosti molární magnetické susceptibility a její měření	170
Teoretická hodnota permanentního magnetického momentu	172
ČÁSTICE V ELEKTROMAGNETICKÉM POLI PŘI ABSORPCI NEBO EMISI ENERGIE	174
Různé druhy molekulárních (atomárních) pohybů a jim příslušející hodnoty energií	175
Rotace dvouatomové molekuly	176
Vibrace dvouatomové molekuly	178
Rotačně-vibrační spektra	179
Význam rotačně-vibračních spekter	180
Ramanova spektra	181
Spektra odpovídající změnám energetických stavů elektronů	184
Optická spektra atomů (iontů)	184
Rontgenova spektra	185
Elektronicko-rotačně-vibrační spektra molekul	186
Luminiscenční spektra	189
MAGNETICKÁ RESONANČNÍ SPEKTRA	190
Magnetická resonanční spektra elektronu	190
Magnetická resonanční spektra jader	192
Význam NMR spektroskopie	193
HMOTOVÁ SPEKTRA	196