

C ELEKTROCHEMIE

=====	
Ú V O D	Str. 3
E L E K T R O L I 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	5
Debye-Hückelova teorie	6
Vztah mezi aktivitními koeficienty a změnou volné enthalpie	6
Výpočet elektrické práce	8
Výpočet aktivitních koeficientů	11
Střední aktivitní koeficient	13
Aktivitní koeficient ve směsi elektrolytů	14
Termodynamické funkce iontů	14
Slučovací změny volné enthalpie iontů	14
Entropie iontů	16
ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ	17
FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ	17
Rovnováha mezi roztokem elektrolytu a čistým rozpouštědlem	17
Raoultovy zákony	17
Molární zlomek rozpuštěných částic	18
Aktivitní koeficient rozpouštědla	19
Rovnováha mezi nasyceným roztokem elektrolytu a tuhou solí	20
Součin rozpustnosti	20
Změna rozpustnosti	20
CHEMICKÉ ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ	22
Základní chemické rovnováhy	22
Disociační konstanty kyselin a bazí	22
Disociace vody	24
Konstanta komplexity	24
Obecné schéma řešení rovnováh v roztocích elektrolytů	25
Základní matematické podmínky	25
Acidobazické titrační křivky	26
Rovnice titrační křivky	26
Počáteční bod titrační křivky	28
Bod poloviční ekvivalence	29
Bod ekvivalence	29
Bod dvojnásobné ekvivalence	31
Pufry	32
Skok na titrační křivce a její plochá část	32
Kapacita pufru	32
Rovnováhy v roztocích vícefunkčních elektrolytů	33
Vicesytné kyseliny a zásady	33
Amfolyty	34
Izotonické roztoky	36
Rovnováhy za účasti komplexů a sraženin	36
Základní systém rovníc	36
Rozpuštění halogenidů stříbra v amoniaku	36

VLIVY PROSTŘEDÍ NA ROVNOVÁHY ELEKTROLYTŮ	Str. 39
Brønstedova teorie kyselin a zásad	39
Kvalitativní popis	39
Konstanty kyselosti a záseditosti	41
Význam konstant kyselosti a záseditosti	42
Zobecněná definice pH	45
Vliv dielektrické konstanty na rovnovážnou konstantu	46
Elektrická práce a rovnovážná konstanta	46
Závislost protolytických konstant na prostředí	48
ELEKTRODOVÉ ROVNOVÁHY	51
FAZOVÉ ROVNOVÁHY NABITÝCH ČÁSTIC	51
Rovnováha typu kov-ionty	51
Elektrochemický potenciál	51
Potenciál kovové elektrody v roztoku odpovídajících iontů	52
Nernstova rovnice	53
Oxydačně redukční rovnováha	54
Rovnováha elektronů	54
Praktický význam standardního redox potenciálu	55
Posun redox-potenciálu se změnou pH	56
Redox-diagramy	58
Průběh reakce mezi dvěma redox-systémy	59
Rovnovážná konstanta redox-reakce	59
Míra průběhu redox-reakce	60
Titrační křivky redox-reakcí	61
Reakce a rovnováhy směsi několika redox-systémů	63
Vicestupňové titrační křivky	63
Lutherův vztah	
Membránové rovnováhy	68
Membránové potenciály	68
Rovnovážné složení	68
ELEKTRODY A ČLÁNKY	71
Jednotlivé typy elektrod a jejich použití	71
Dvojice elektrod jako články	74
Elektromotorická síla článku	74
Výpočet teoretické EMS	76
Aplikace Gibbs-Helmholtzovy rovnice na EMS	77
Koncentrační články a difuzní potenciál	78
Měření EMS	81
Typy článků a jejich použití	81
ELEKTROCHEMICKÉ SYSTÉMY ŽA PRŮCHODU PROUDU	84
VEDENÍ ELEKTRICKÉHO PROUDU ROZTOKEM ELEKTROLYTŮ	84
Putování iontů v elektrickém poli	84
Faradayovy zákony	84
Přenášení náboje ionty a vodivost	84
Ekvivalentová vodivost a její význam	87
Debye-Hückel-Onsagerova teorie	89
Převodová čísla	91
Pohyblivost a převodová čísla	91
Látková bilance na elektrodách	91
Pravá převodová čísla - hydratační čísla	93
Difuzní koeficient elektrolytů	94
ELEKTRODOVÉ DĚJE	98
Potenciály elektrod za průchodu proudem	98
Výměnné proudy	98
Výrazy pro koncentrace látek u povrchu elektrody	100
Křivky závislosti úhrnných proudů na potenciálu elektrod	101

System dvou elektrod	Str.	103
Polarizace elektrod		103
Průběh i-E křivky		105
Rozkladné napětí elektrolytu, přepětí		107
Pasivita kovů		108
Koroze kovů		110
Elektrolýzy se rtuťovou kapkovou elektrodou		112
Polarografie		112
Příbuzné metody		115
ELEKTRICKÉ JEVY NA STYKU DVOU FÁZÍ		119
ELEKTRICKÉ DVOJVrstvy v mezifázi		119
Teorie dvojrstvy		119
Struktura elektrodové dvojrstvy		119
Průběh potenciálu v difuzní dvojrstvě		120
Vyjádření hustoty náboje		123
Průběh potenciálu v přílehlé dvojrstvě		124
Adsorpce v přílehlé dvojrstvě		124
Polarita elektrokinetického potenciálu		126
Závislost elektrokinetického potenciálu na koncentraci		126
Závislost elektrokinetického potenciálu na potenciálu elektrody		127
Sférická mezifáze		128
Elektrokinetické jevy		129
Základní pojmy		129
Elektroforéza		130
Potenciál proudění		132
Elektroosmóza		132
Vliv elektrokinetického potenciálu na rychlost elektrodových dějů		134
Elektrokapilarita		135
Elektrokapilární parabola		135
Kapacita elektrodové dvojrstvy		138
Pokrytí elektrody		139
D REAKČNÍ KINETIKA		140
=====		
Ú V O D		
Problematika reakční kinetiky		140
Základní pojmy		140
HOMOGENNÍ REAKCE V UZAVŘENÉM SYSTÉMU		142
KINETIKA REAKČNÍCH SCHEMAT (FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA)		142
Derivace koncentrací reakčních komponent a vztahy mezi nimi		142
Reakční rychlost izolované reakce		142
Reakční rychlost v systému simultánních reakcí		143
Kinetické rovnice izolovaných reakcí		146
Reakční rychlost jako funkce koncentrací		146
Reakční rychlost jako funkce zreagovaného množství		148
Integrované formy kinetických rovnic izolovaných reakcí		150
Reakce I. řádu		150
Komplexní charakter monomolekulárních reakcí		151
Reakce II. řádu		152
Reakce III. řádu		154
Metody určení stechiometrie a řádu izolované reakce		158
Stechiometrie a reakční řád		158
Stechiometrie reakce		161
Určení reakčního řádu reakční komponenty		161

Kinetické rovnice jednoduchých simultánních reakcí	Str. 165
Reakce bočné	165
Reakce zvrátné	167
Reakce následné	170
Teorie ustáleného stavu	177
NĚKTERÉ ZVLÁŠTNÍ TYPY REAKCÍ	179
Řetězové reakce	179
Úvodní pojmy	179
Jednotlivá stadia řetězové reakce	182
Matematický popis řetězových reakcí	183
Nerozvětvené řetězové reakce	183
Rozvětvené řetězové reakce	186
Polyreakce	188
Základní pojmy	188
Kinetika polyreakcí	189
Spřažené reakce	192
TEORIE RYCHLOSTNÍCH KONSTANT	194
Arrheniova rovnice	194
Závislost rychlostní konstanty na teplotě	194
Rovnice pro rychlostní konstantu	195
Srážková teorie	196
Frekvenční faktor bimolekulárných plynných reakcí	196
Aktivace ve více stupních volnosti	199
Reakce ostatních molekularit	201
Srážková teorie bimolekulárních reakcí v roztocích	202
Teorie aktivovaného komplexu	204
Potenciální plocha	204
Frekvence aktivovaného komplexu a rychlostní konstanta	205
Rovnovážná konstanta aktivovaného komplexu a partiční funkce	206
Srovnání teorie aktivovaného komplexu s teorií srážkovou	209
Reakce ostatních molekularit v teorii aktivovaného komplexu	210
Termodynamika aktivacího procesu	212
Reakce v roztocích a vlivy prostředí	214
Rychlostní konstanta reakce v plynné a v kapalné fázi	214
Vliv iontové síly na rychlostní konstantu	215
Vliv dielektrické konstanty rozpouštědla	216
Chemické vlivy na velikost rychlostní konstanty	217
Homogenní katalýza	220
Obecné principy katalýzy	220
Redox-katalýza	222
Acidobazická katalýza	223
Rychlostní konstanty acidobazické katalýzy	226
HETEROGENNÍ REAKCE	227
Obecné principy	227
Třídění heterogenních reakcí	227
Matematický popis	228
Heterogenní (kontaktní) katalýza	229
Kinetické vztahy	229
Výklad katalytického efektu tuhé fáze	230
REAKCE NEIZOCHORICKÉ	233
Obehnější definice reakční rychlosti	233
Kinetické rovnice	233
Statické uspořádání	233
Průtokové uspořádání	234
L I T E R A T U R A	236
O B S A H	237