

Obsah

ÚVOD	14
SEZNAM HLAVNÍCH SYMBOLŮ	16
1. STAVOVÁ ROVNICE IDEÁLNÍHO PLYNU	21
1.I Výpočet hmotnosti plynu ze stavové rovnice	25
1.II Stanovení molární hmotnosti metodou V. Meyera	25
1.III Přeypočet koncentrací a výpočet parciálních tlaků	26
1.IV Výpočet disociačního stupně látky z hustoty v plynné fázi	27
1.V Stanovení molární hmotnosti metodou limitních hustot	28
1.VI Přeypočet objemu plynu	29
1.VII Stanovení tenze par saturační metodou	29
1.VIII Výpočet složení spalin	30
1.IX Modifikace hypsometrického vztahu	31
1.X Teoretická nosnost balónu plněným plynem	32
Úlohy	33
Výsledky	36
2. KINETICKÁ TEORIE PLYNU	39
2.I Maxwellovo rozdělení rychlosti molekul	43
2.II Výpočet nejpravděpodobnější, střední a střední kvadratické rychlosti molekul	45
2.III Výpočet C_{Vm}^o podle ekvipartičního principu	46
2.IV Výpočet střední volné dráhy L	46
2.V Stanovení tenze par Knudsenovou metodou	47
2.VI Výpočet srážkového průměru z viskozity plynu	47
2.VII Výpočet počtu vzájemných srážek molekul	48
2.VIII Určení koeficientu samodifuze z tepelné vodivosti a viskozity	49
Úlohy	50
Výsledky	53
3. REÁLNÉ CHOVÁNÍ TEKUTIN	55
3.1 Reálné chování plynu	55
3.2 Plynné směsi	59
3.3 Stavové chování kapalin	60
3.4 Další vlastnosti kapalin	61
3.I Určení druhého viriálního koeficientu z jednoho experimentálního údaje	63
3.II Odhad druhého viriálního koeficientu	64
3.III Výpočet druhého viriálního koeficientu z několika údajů o hustotě plynu	64
3.IV Výpočet tlaku plynu z van der Waalsovy a Redlichovy-Kwongovy rovnice	66

3.V	Výpočet objemu plynu z van der Waalsovy stavové rovnice	67
3.VI	Určení tlaku plynu s použitím generalizovaného diagramu kompresibilitního faktoru	69
3.VII	Závislost tlaku v systému na látkovém množství	71
3.VIII	Výpočet tlaku směsi reálných plynů	72
3.IX	Použití kompresibilitních diagramů při výpočtu teploty směsi reálných plynů	73
3.X	Výpočet hustoty plynů a kapalin s použitím koeficientu stlačitelnosti a roztažnosti	75
3.XI	Výpočet hustoty kapalin Rackettovou rovnici	76
3.XII	Výpočet povrchového napětí z kapilární elevace	77
3.XIII	Výpočet povrchového napětí z Eötvösovy rovnice	78
3.XIV	Měření viskozity v kapilárním viskozimetru	79
3.XV	Aplikace Stokesova zákona	80
Úlohy		81
Výsledky		86
4.	PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMIKY	90
4.1	Tepelné kapacity	90
4.2	Objemová práce	91
4.3	První věta termodynamiky, vnitřní energie, entalpie	93
4.4	Adiabatický děj	94
4.5	Termochemie	95
4.6	Odhad slučovacích či reakčních tepel z vazebních energií	98
4.7	Závislost reakčního tepla na teplotě a entalpicke bilance	99
4.I	Stanovení tepelné kapacity na základě kalorimetrických měření	102
4.II	Výpočet Q , ΔH , ΔU za konstantní tlak ze závislosti tepelné kapacity na teplotě	102
4.III	Závislost entalpie benzenu na teplotě od 0 °C do 200 °C	104
4.IV	Výpočet práce při různých dějích	106
4.V	Výpočet ΔU , ΔH , Q , W při vypařování	108
4.VI	Adiabatická vratná a nevratná expanze	109
4.VII	Stanovení slučovacího tepla z kalorimetricky zjištěných dat	110
4.VIII	Výpočet reakčního tepla na základě slučovacích tepel látek	111
4.IX	Výpočet reakčního tepla podle Hessova zákona	111
4.X	Výpočet hydrogrenačního tepla z vazebních energií	113
4.XI	Závislost reakčního tepla na teplotě	113
4.XII	Závislost reakčního tepla na teplotě u reakce s fázovou přeměnou	114
4.XIII	Výpočet adiabatické teploty při spalování vodíku	116
4.XIV	Entalpicke bilance při konverzi SO_2 na SO_3	117
Úlohy		120
Výsledky		134
5.	DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY, ENTROPIE, HELMHOLTZOVÁ A GIBBSOVA ENERGIE; TŘETÍ VĚTA TERMODYNAMIKY A VÝPOČET ABSOLUTNÍ ENTROPIE	139
5.1	Druhá věta termodynamiky	139
5.2	Entropie	140
5.3	Helmholtzova a Gibbsova energie	144
5.4	Třetí věta termodynamiky a výpočet absolutní entropie	147
5.I	Aplikace Maxwellových vztahů	148
5.II	Změna entropie systému při vratném izobarickém ohřevu	149
5.III	Závislost entropie ideálního plynu na teplotě a tlaku	150

5.IV	Grafické určení změny entropie systému s teplotou	151
5.V	Změna entropie ideálního plynu při vratné izotermické kompresi	153
5.VI	Změna entropie ideálního plynu při vratném adiabatickém ději	154
5.VII	Změna entropie při adiabatické expanzi ideálního plynu do vakua	155
5.VIII	Tepelný stroj	155
5.IX	Chladicí stroj, tepelné čerpadlo	159
5.X	Změna entropie při vratných fázových přechodech	160
5.XI	Změna entropie při nevratném izotermickém fázovém přechodu	161
5.XII	Nevratný fázový přechod v izolované soustavě	163
5.XIII	Změna entropie spojená s chemickou reakcí	164
5.XIV	Entropie jako míra vratnosti děje	165
5.XV	Změna Gibbsovy energie s tlakem při izotermickém ději	166
5.XVI	Změna Gibbsovy energie při izomorfni přeměně	167
5.XVII	Změna termodynamických funkcí při vratném fázovém přechodu	168
5.XVIII	Změna termodynamických funkcí při smíšení ideálních plynů	168
5.XIX	Entropie jako kritérium rovnováhy chemických reakcí	169
5.XX	Helmholtzova a Gibbsova energie jako kritérium rovnováhy chemických reakcí	173
5.XXI	Výpočet absolutní entropie ze III. věty termodynamiky	176
Úlohy		179
Výsledky		183
6.	APLIKACE TERMODYNAMIKY NA REÁLNÉ TEKUTINY	185
6.1	Výpočet tepla a práce	188
6.I	Změna vnitřní energie a entalpie u plynu, který se řídí van der Waalsovou rovnicí	189
6.II	Změna entropie, izotermická změna Gibbsovy energie a fugacitní koeficient systému v případě platnosti van der Waalsovy stavové rovnice	191
6.III	Výpočet ΔU , ΔH , ΔS a f podle van der Waalsovy rovnice pro známé hodnoty teploty T a objemu V	193
6.IV	Výpočet ΔU , ΔH podle van der Waalsovy rovnice pro zadanou teplotu a tlak	195
6.V	Výpočet tepla a práce na základě tabelovaných hodnot objemu, entalpie a entropie	196
6.VI	Výpočet tepla a práce s použitím van der Waalsovy rovnice u izobarického děje	197
6.VII	Výpočet tepla a práce při izotermickém ději pro plyn, který se řídí van der Waalsovou rovnicí	198
6.VIII	Adiabatický děj u plynu, který se řídí van der Waalsovou rovnicí	199
6.IX	Výpočet C_V , C_p a Jouleova–Thomsonova koeficientu pro reálný plyn	200
6.X	Výpočet inverzní teploty za nízkého tlaku	201
6.XI	Výpočet fugacity čisté látky různými metodami	202
6.XII	Výpočet fugacity na základě tabelovaných hodnot entalpie a entropie	203
6.XIII	Výpočet fugacity složky ve směsi s použitím Lewisova–Randallova pravidla	205
6.XIV	Fugacita látky a její vztah ke stabilitě fází	205
6.XV	Výpočet objemu nasycené kapaliny, objemu nasycené páry a tenze par podle stavové rovnice	206
Úlohy		209
Výsledky		216
7.	FÁZOVÉ ROVNOVÁHY	219
7.1	Jednosložkové soustavy	219
7.2	Vyjadřování složení vícесložkových systémů	221
7.3	Parciální molární veličiny	222

7.4	Rovnováha kapalina–pára	231
7.5	Rozpustnost plynů	234
7.6	Rovnováha kapalina–kapalina	235
7.7	Rovnováha kapalina–tuhá látka	237
7.8	Koligativní vlastnosti roztoků	238
7.I	Vliv tlaku na teplotu tání a ΔS , ΔG tuhnutí	239
7.II	Výpočet teploty varu	241
7.III	Kombinace Clausiový–Clapeyronovy rovnice s látkovou bilancí	241
7.IV	Aplikace Clausiový–Clapeyronovy rovnice se závislostí ΔH_{vyp} na teplotě	243
7.V	Výpočet výparného tepla	244
7.VI	Výpočet trojnáho bodu	245
7.VII	Vzájemné přepony koncentrací	247
7.VIII	Aplikace Gibbsova fázového pravidla	249
7.IX	Výpočet parciálního molárního objemu na základě definice	250
7.X	Stanovení parciálních molárních objemů ze závislosti objemu systému na molalitě roztoku	250
7.XI	Určení parciálních molárních objemů ze závislosti molárního objemu na složení	251
7.XII	Výpočet parciálního molárního objemu pomocí zdánlivého objemu složky	252
7.XIII	Určení parciálních molárních entalpií z integrálního rozpouštěcího tepla	253
7.XIV	Výpočet tepla při míšení látek a směsi	254
7.XV	Aplikace Gibbsovy–Duhemovy rovnice	256
7.XVI	Výpočet a_1 na základě hodnot $a_1 = f(x_1)$	257
7.XVII	Výpočet fugacitních koeficientů složek plynnej směsi	258
7.XVIII	Výpočet bodu varu a rosného bodu u směsi, které se řídí Raoultovým zákonem	259
7.XIX	Výpočet teploty varu ideální směsi za normálního tlaku	261
7.XX	Určení aktivitních koeficientů a aktivit složek na základě údajů o rovnováze kapalina–pára	262
7.XXI	Aplikace závislosti aktivitních koeficientů na složení u systémů s azeotropickým bodem	264
7.XXII	Látková bilance u jednoduché destilace	266
7.XXIII	Výpočet množství a složení destilátu při jednoduché destilaci	267
7.XXIV	Aplikace Raoultova zákona na ternární směsi	268
7.XXV	Výpočet Henryho konstanty, Bunsenova a Ostwaldova absorpčního koeficientu z experimentálních dat	269
7.XXVI	Odhad rozpustnosti plynu při jeho podkritické teplotě	271
7.XXVII	Výpočet rozpouštěcího tepla ze závislosti rozpustnosti plynu na teplotě	271
7.XXVIII	Vliv solí na rozpustnost plynu	272
7.XXIX	Vliv reálného chování plynnej fáze na rozpustnost plynu	273
7.XXX	Výpočet koncentrace CO_2 ve vodě v sifonové lávvi	273
7.XXI	Použití pákového pravidla u rovnováhy kapalina–kapalina v binárním systému	275
7.XXXII	Výpočet teploty varu a složení parní fáze při přehánění vodní párou	276
7.XXXIII	Aplikace závislosti aktivitního koeficientu na složení u nemisitelných látek	277
7.XXXIV	Extrakce fenolu z vody butylacetátem	278
7.XXXV	Aplikace pákového pravidla u rovnováhy kapalina–kapalina v ternárním systému	279
7.XXXVI	Výpočet rozpustnosti naftalenu v benzenu	281
7.XXXVII	Rozpustnost naftalenu v benzenu a benzenu v naftalenu	281
7.XXXVIII	Vliv neideálního chování kapalné fáze na rozpustnost látek	282
7.XXXIX	Výpočet eutektické teploty	283
7.XL	Závislost rozpustnosti KCl ve vodě na teplotě	284

7.XLI	Rozpustnost v ternární směsi KCl–NaCl–H ₂ O	284
7.XLII	Výpočet všech koligativních vlastností	286
7.XLIII	Určení molární hmotnosti a vzorce látky ze snížení tenze par rozpuštědla	288
7.XLIV	Výpočet ztuhlého množství rozpuštědla s použitím kryoskopie a snížení tenze par	288
7.XLV	Výpočet stupně disociace z ebulioskopických údajů	289
Úlohy		291
Výsledky		312
8.	CHEMICKÁ ROVNOVÁHA	320
8.1	Rovnovážná konstanta	320
8.2	Volba standardních stavů	320
8.3	Výpočet rovnovážného složení	323
8.4	Teplotní závislost rovnovážné konstanty	324
8.5	Vliv stavových proměnných na stupeň přeměny	325
8.6	Výpočet rovnovážné konstanty z termických dat	326
8.I	Výpočet rovnovážné konstanty	327
8.II	Vyjádření stupně přeměny při různém složení nástřiku	328
8.III	Výpočet rovnovážného složení	332
8.IV	Vyjádření rovnovážné konstanty s použitím parciálních tlaků	335
8.V	Ředění reakční směsi inertním plymem	336
8.VI	Reakce za stálého tlaku a za stálého objemu	338
8.VII	Výpočet rovnovážné konstanty z hodnot molárních koncentrací	340
8.VIII	Chemická rovnováha za vysokého tlaku	341
8.IX	Rovnováha v reakci s tuhou fází	343
8.X	Kombinace chemických reakcí	344
8.XI	Výpočet změny standardní Gibbsovy energie mimo rovnováhu	345
8.XII	Výpočet rovnovážné konstanty při teplotě 298 K z tabulovaných údajů	346
8.XIII	Výpočet rovnovážného složení minimalizací Gibbsovy energie	347
8.XIV	Výpočet slučovací Gibbsovy energie látky	349
8.XV	Výpočet středního reakčního tepla z hodnot rovnovážné konstanty při různých teplotách	351
8.XVI	Výpočet změn termochemických veličin při reakci z teplotní závislosti rovnovážné konstanty	352
8.XVII	Vliv tlaku na rovnovážnou konstantu	353
8.XVIII	Přepočet slučovací Gibbsovy energie na kapalný stav	354
8.XIX	Reakce v roztocích	355
8.XX	Simultánní reakce	357
8.XXI	Výpočet rovnovážné konstanty z termických dat	359
8.XXII	Výpočet rozkladné teploty tuhé látky	362
8.XXIII	Chemická rovnováha za adiabatických podmínek	364
8.XXIV	Entalpická bilance v soustavě s chemickou rovnováhou	368
Úlohy		372
Výsledky		385
9.	CHEMICKÁ KINETIKA	389
9.1	Rychlosť reakcie	389
9.2	Rychlostní rovnice	390
9.3	Predikce hodnoty rychlostní konstanty reakcie	390

9.4	Časový průběh reakce	392
9.I	Vyjádření reakční rychlosti	396
9.II	Různé vyjádření reakční rychlosti a rychlostní konstanty	398
9.III	Reakce prvního řádu	400
9.IV	Závislost tlaku v nádobě na době reakce	401
9.V	Reakce druhého řádu	402
9.VI	Stanovení řádu reakce integrální metodou	403
9.VII	Stanovení řádu reakce metodou počáteční reakční rychlosti	408
9.VIII	Stanovení řádu reakce diferenciální metodou	411
9.IX	Stanovení řádu reakce Ostwaldovou izolační metodou	415
9.X	Stanovení řádu reakce metodou poločasů	417
9.XI	Výpočet aktivační energie reakce z teplotní závislosti rychlostní konstanty	419
9.XII	Srážková teorie reakční rychlosti	420
9.XIII	Teorie aktivovaného komplexu	422
9.XIV	Bočné reakce	425
9.XV	Protisměrné reakce I	428
9.XVI	Protisměrné reakce II	430
9.XVII	Stanovení rychlostních konstant rychlých protisměrných reakcí relaxační metodou	433
9.XVIII	Následné reakce	435
9.XIX	Kinetika složité řetězové reakce	439
9.XX	Kvantový výtěžek fotoreakce	441
9.XXI	Řetězové reakce vyvolané zářením	442
9.XXII	Řešení průtočného izotermického ideálně míchaného reaktoru	444
9.XXIII	Izotermický reaktor s pistovým tokem	445
9.XXIV	Adiabatický reaktor	448
9.XXV	Homogenní katalýza I – acidobazická katalýza	451
9.XXVI	Homogenní katalýza II – enzymatická katalýza	453
	Úlohy	456
	Výsledky	472
10.	ELEKTROCHEMIE	478
10.1	Faradayův zákon	478
10.2	Převodová čísla	478
10.3	Elektrická vodivost roztoků elektrolytů	479
10.4	Disociace, aktivita	480
10.5	Definice pH a dalších rovnovážných konstant	481
10.6	Nernstova rovnice	482
10.7	Galvanické články	483
10.8	Přepětí	485
10.I	Faradayův zákon	485
10.II	Stanovení převodových čísel Hittorfovou metodou	486
10.III	Výpočet převodových čísel z posunu rozhraní	487
10.IV	Výpočet rozpustnosti málo rozpustné soli z vodivostních měření	488
10.V	Výpočet disociační konstanty z vodivostních měření	489
10.VI	Stanovení aktivitních koeficientů z údajů o rozpustnosti a z Debyeova–Hückelova vztahu	491
10.VII	Stanovení aktivitních koeficientů z údajů o rozpustnosti	493
10.VIII	Stanovení aktivitních koeficientů elektrolytů v nevodném prostředí z rovnováhy kapalina–kapalina	495
10.IX	Stanovení aktivitních koeficientů elektrolytů z tlaku páry rozpouštědla	496

10.X	Stanovení aktivitních koeficientů izopiesticou metodou	498
10.XI	Přibližný výpočet hodnot pH vodních roztoků kyselin a zásad	501
10.XII	Přibližný výpočet pH při složitějších iontových rovnováhách	503
10.XIII	Výpočet iontové rovnováhy v roztoku	505
10.XIV	Popis galvanického článku a elektrodových reakcí	508
10.XV	Výpočet standardního potenciálu elektrody (standardního elektromotorického napětí článku) ze závislosti elektromotorického napětí na koncentraci	509
10.XVI	Výpočet pH z elektromotorických napětí galvanických článků	511
10.XVII	Stanovení součinu rozpustnosti z elektromotorického napětí článku	512
10.XVIII	Stanovení středních aktivitních koeficientů z elektromotorického napětí galvanických článků	514
10.XIX	Výpočet termodynamických funkcí z elektrochemických dat	515
10.XX	Aplikace Helmholtzovy rovnice v elektrochemii	516
10.XXI	Koncentrační článek a převodové číslo	517
10.XXII	Redukčně-oxidační systém a jeho rovnovážná konstanta	518
10.XXIII	Vylučování kovů ze směsi	520
10.XXIV	Vodíkové přepětí	520
10.XXV	Využití Tafelovy rovnice	521
	Úlohy	523
	Výsledky	535
11.	STRUKTURA A VLASTNOSTI MOLEKUL	541
11.1	Aditivní vlastnosti	541
11.2	Polarizace molekul a dipólový moment	542
11.3	Kvantová mechanika	543
11.4	Spektroskopie	546
11.5	Výpočet termodynamických veličin ideálního plynu	552
11.I	Neumannovo–Koppovo pravidlo	554
11.II	Parachor	555
11.III	Molární refrakce	556
11.IV	Optická exaltace v molární refrakci	557
11.V	Výpočet polarizovatelnosti nepolární molekuly	558
11.VI	Výpočet dipólového momentu plynné látky	559
11.VII	Výpočet dipólového momentu kapalné látky	562
11.VIII	Výpočet vlnové délky hmotných vln	564
11.IX	Částice v krabici	566
11.X	Polarimetrie	566
11.XI	Lambertův–Beerův zákon	567
11.XII	Atomová spektra	568
11.XIII	Rentgenová spektra	569
11.XIV	Rotační spektra	570
11.XV	Výpočet silové konstanty molekuly z vibračního spektra	572
11.XVI	Vibračně–rotační spektra	572
11.XVII	Ramanova spektra	574
11.XVIII	Výpočet disociační energie molekuly z vibračního spektra	575
11.XIX	Výpočet elektronového spektra molekuly s použitím modelu volného elektronu	577
11.XX	Výpočet termodynamických veličin látek v ideálním plynitém stavu ze spektrálních dat	578
11.XXI	Ověření platnosti ekvipartičního principu	584
	Úlohy	586
	Výsledky	592

12.	KOLOIDNÍ CHEMIE	596
12.1	Fázová rozhraní	596
12.2	Disperzní systémy	599
12.3	Metody stanovení molární hmotnosti vysokomolekulárních látek	603
12.4	Osmotická membránová rovnováha (Donnanova rovnováha)	605
12.5	Elektrokinetické jevy	606
12.I	Tlak páry nad malými kapkami	607
12.II	Výpočet adsorpce s použitím Gibbsovy rovnice	607
12.III	Adsorpce z roztoku řídící se Freundlichovou adsorpční izotermou	608
12.IV	Výpočet plochy povrchu tuhého adsorbantu	609
12.V	Kinetika heterogenní katalýzy řídící se Langmuirovou rovnici	610
12.VI	Povrchové filmy	611
12.VII	Sedimentační rovnováha v gravitačním poli	612
12.VIII	Sedimentační rychlosť v ultracentrifuze	614
12.IX	Sedimentační rovnováha v ultracentrifuze	615
12.X	Stanovení molární hmotnosti polymeru osmoticky	617
12.XI	Viskozimetrické stanovení molární hmotnosti polymeru	618
12.XII	Stanovení molární hmotnosti z rozptylu světla	619
12.XIII	Řešení Donnanovy rovnováhy	621
12.XIV	Elektrokinetické jevy	623
	Úlohy	624
	Výsledky	629
13.	TABULKY	631
I	Základní fyzikální konstanty	631
II	Tabulka prvků	632
III	Kritické veličiny látek	635
IV	Konstanty van der Waalsovy rovnice	637
V	Vlastnosti kapalin při teplotě 20 °C	639
VI	Termochemické vlastnosti látek	640
VII	Vazebné energie a standardní změny entalpie při vzniku prvků v plynném jednoatomovém stavu za teploty 298 K	645
VIII	Teploty a tepla fázových přeměn	647
IX	Konstanty Antoineovy rovnice (7-7)	649
X.	Hodnoty $-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$ při různých teplotách	651
XI	Dekadicke logaritm rovnovážných sloučovacích konstant	653
XII	Převodová čísla kationtů (při nekonečném zředění) při 25 °C	655
XIII	Převodová čísla aniontů ve vodném roztoku při 18 °C	655
XIV	Měrná vodivost velmi čisté vody při různých teplotách	655
XV	Měrná vodivost roztoků chloridu draselného	656
XVI	Limitní molární vodivosti iontů ve vodě při 25 °C	656
XVII	Disociaci konstanty kyselin a zásad ve vodních roztocích při 25 °C	657
XVIII	Iontový součin vody v závislosti na teplotě	657
XIX	Součin rozpustnosti málo rozpustných látek při 25 °C	658
XX	pH některých standardních tlumicích roztoků	658
XXI	Rozsah pH tlumicích roztoků	659
XXII	Standardní elektrodové potenciály kovů a nekovů ve vodních roztocích při 25 °C	659
XXIII	Standardní redoxní potenciály kovů ve vodním roztoku při 25 °C	660
XXIV	Standardní potenciály elektrod druhého druhu ve vodním roztoku při 25 °C	660

XXV	Potenciály (ve voltech) kalomelové, argentchloridové a chinhydronové elektrody ve vodném roztoku při různých teplotách	660
XXVI	Elektromotorické napětí Westonova normálního článku	661
XXVII	Vodikové přepěti (ve voltech) na kovových elektrodách	661
XXVIII	Hodnoty konstant Debyeova-Hückelova vztahu (10-22) při různých teplotách	661
XXIX	Hodnoty příspěvků k molárnímu objemu při teplotě normálního bodu varu	662
XXX	Hodnoty příspěvků k parachoru při teplotě 20°C	662
XXXI	Hodnoty příspěvků k molární refrakci pro sodikovou čáru D při teplotě 20°C	663
XXXII	Spektroskopické konstanty dvouatomových molekul	663
DOPORUČENÁ LITERATURA		664

DOPORUČENÁ LITERATURA

(1)(b-4)