

Obsah

Předmluva	9
Úvod	11
1. Rovnováhy v roztocích elektrolytů	13
11. Základní pojmy	13
12. Struktura roztoků elektrolytů, solvatace iontů	20
13. Termodynamika roztoků elektrolytů	29
13.1. Chemický potenciál	29
13.2. Aktivita a aktivitní koeficient	32
13.3. Vztahy pro termodynamické rovnováhy v roztocích elektrolytů	39
14. Teorie aktivitního koeficientu iontů	41
14.1. Debyeova-Hückelova teorie	42
14.11. Debyeův-Hückelův limitní vztah	43
14.12. Přesnější vztahy pro aktivitní koeficient	48
14.13. Osmotický koeficient	52
14.2. Další zpřesnění teorie silných elektrolytů	54
14.3. Směsi silných elektrolytů	57
14.4. Termodynamické metody měření aktivitních koeficientů	59
15. Teorie kyselin a zásad	60
15.1. Arrheniova teorie elektrolytické disociace	60
15.2. Brønstedova teorie kyselin a zásad	61
15.3. Kyselost roztoků	68
15.31. Stupnice pH	68
15.32. Funkce kyselosti	70
15.4. Další představy o kyselinách a zásadách	72
16. Vodné roztoky slabých elektrolytů	74
16.1. Disociace kyselin a zásad	74
16.2. Vlastní ionizace vody	77
16.3. Hydrolyza solí	78
16.4. Pufry	80
16.5. Omezeně rozpustné soli	84
17. Některé zvláštní případy rovnováh elektrolytů	86
17.1. Amfolity	86
17.2. Tautomerie	89
17.3. Komplexní elektrolyty	92
17.4. Asociace iontů	94
17.5. Roztavené soli	97
17.6. Polyelektrolyty	97
Literatura	99

2. Transportní děje v roztocích elektrolytů	101
21. Ireverzibilní děje	101
21.1. Povaha transportních dějů	101
21.2. Společné vlastnosti toků termodynamických veličin	102
21.3. Základy termodynamiky ireverzibilních dějů	103
21.4. Základní empirické vztahy pro transportní děje	105
22. Vedení elektřiny v elektrolytech	108
22.1. Klasifikace vodičů	108
22.2. Vodivost elektrolytů	111
22.3. Teorie koncentrační závislosti molární vodivosti	116
22.4. Wienův a Debyeův-Falkenhagenův efekt	120
22.5. Konduktometrie	122
22.51. Princip měření vodivosti roztoků elektrolytů	122
22.52. Konduktometrické určování disociačních konstant	124
22.6. Převodová čísla	125
23. Difúze a migrace v roztocích elektrolytů	129
23.1. Časový průběh difúze	130
23.2. Současný průběh difúze a migrace	134
23.3. Difúzní potenciál a potenciál kapalinového spoje	135
23.4. Difúzní koeficient v roztocích elektrolytů	140
23.5. Metody měření difúzního koeficientu	142
23.51. Metody stacionární	143
23.52. Metody nestacionární	144
24. Mechanismus pohyblivosti iontů v roztocích, v taveninách a v pevných látkách	147
25. Difúze v proudící kapalině	152
25.1. Základní pojmy	152
25.2. Teorie konvektivní difúze	153
25.3. Konvektivní difúze k rotujícímu disku	156
25.4. Konvektivní difúze k rostoucí kouli	157
Literatura	158
3. Rovnováhy v heterogenních elektrochemických soustavách	160
31. Termodynamika rovnováhy na elektricky nabitých fázových rozhraních	160
31.1. Klasifikace fázových rozhraní	160
31.2. Elektrické potenciály na fázových rozhraních	161
31.21. Klasifikace elektrických potenciálů	161
31.22. Galvaního potenciálové rozdíly	162
31.23. Voltovy potenciálové rozdíly	166
31.3. Elektromotorické napětí galvanického článku	171
31.4. Elektroodový potenciál	175
32. Reverzibilní elektrody	181
32.1. Elektrody prvního druhu	182
32.2. Elektrody druhého druhu	186
32.3. Redukčně oxidační elektrody	189
32.31. Redukčně oxidační elektroodové potenciály	189
32.32. Aditivita elektroodových potenciálů, disproporcionace	192
32.33. Chinhydronová elektroda	194
32.4. Standardní elektroodové potenciály	197
32.41. Standardní potenciály a rovnovážné konstanty	197
32.42. Určování standardních elektroodových potenciálů	198
33. Potenciometrie	201

33.1. Princip měření elektromotorického napětí	201
33.2. Měření pH	203
33.3. Měření aktivitních koeficientů	205
33.4. Měření disociačních konstant	207
34. Rovnováhy na nepolarizovatelných rozhraních s nevodnými elektrolyty	210
34.1. Přenos mezi dvěma rozpouštědly	210
34.2. Standardní Gibbsova energie přenosu	212
34.3. Oddělení příspěvku kationtu a aniontu k energii přenosu	213
34.4. Potenciály na fázovém rozhraní dvou nemísitelných roztoků elektrolytů	214
35. Elektrická dvojrstva	215
35.1. Obecné vlastnosti elektrické dvojrstvy	215
35.2. Elektrokapilarita	219
35.3. Teorie stavby elektrické dvojrstvy	226
35.3.1. Difúzní část dvojrstvy	226
35.3.2. Kompaktní část dvojrstvy	231
35.3.3. Adsorpce neutrálních částic ve dvojrstvě	235
35.4. Metody studia elektrické dvojrstvy	240
35.5. Elektrická dvojrstva na rozhraní elektrolytu s jinou fází než kovovou	243
35.5.1. Fázové rozhraní polovodič/elektrolyt	243
35.5.2. Fázové rozhraní dvou nemísitelných roztoků elektrolytů	245
35.5.3. Fázové rozhraní izolátor/elektrolyt	246
Literatura	247
4. Procesy v heterogenních elektrochemických soustavách	249
41. Základní pojmy a definice	249
42. Rychlost reakce přenosu náboje přes elektricky nabitě fázové rozhraní	255
42.1. Fenomenologická teorie	255
42.2. Molekulární teorie	266
42.3. Vliv struktury elektrické dvojrstvy na rychlost elektroodové reakce	272
43. Transportní procesy a elektrodový děj	275
43.1. Látkový tok a rychlost elektroodové reakce	275
43.2. Řešení jednotlivých případů	276
43.3. Koncentrační přepětí	284
44. Experimentální metody elektroodové kinetiky	285
44.1. Ohmický rozdíl elektrického potenciálu	285
44.2. Přechodové metody	286
44.3. Periodické metody	292
44.4. Stacionární metody	294
44.5. Coulometrie	295
44.6. Neelektrochemické metody	297
44.7. Příprava elektrod	297
45. Elektroodové děje řízené chemickými reakcemi	298
45.1. Objemové reakce	298
45.2. Povrchové reakce	301
46. Elektrokatalýza a inhibice elektroodových dějů	302
47. Některé významnější elektroodové děje	313
47.1. Vylučování a oxidace kovů	313
47.2. Elektroodové procesy vodíku	323
47.3. Elektroodové procesy kyslíku	326
47.4. Organické elektroodové děje	328
47.5. Smíšený potenciál a korozní jevy	332

48. Fotoelektrochemie	334
48.1. Fotogalvanický děj	334
48.2. Elektrochemický fotovoltaický efekt	337
48.3. Elektrochemické fotovoltaické články	338
48.4. Fotoelektrolyzéry	339
49. Využití elektrodových dějů v praxi	341
49.1. Průmyslové elektrolytické procesy	341
49.2. Elektrochemické zdroje proudu	343
49.3. Elektroanalýza	346
Literatura	348
5. Membránová elektrochemie a bioelektrochemie	352
51. Základní pojmy a definice	352
51.1. Klasifikace membrán	352
51.2. Membránový potenciál	352
52. Iontoměničové membrány	355
52.1. Klasifikace pórovitých membrán	356
52.2. Potenciál iontoměničové membrány	357
52.3. Transport iontoměničovou membránou s jemnými póry	359
53. Iontově selektivní elektrody	366
53.1. Iontově selektivní elektrody s kapalnou membránou	366
53.2. Iontově selektivní elektrody s fixovanými iontoměničovými místy	369
53.3. Kalibrace iontově selektivních elektrod	372
54. Biologické membrány	373
54.1. Složení biologických membrán	376
54.2. Struktura biologických membrán	379
54.3. Modely biologických membrán	379
54.4. Membránový transport	382
54.4.1. Pasivní transport	382
54.4.2. Aktivní transport	388
55. Příklady biologických membránových dějů	391
55.1. Děje v buňkách vzrušivých tkání	391
55.2. Membránové principy bioenergetiky	396
Literatura	401
Dodatek	403
Použité hodnoty konstant	403
Historický vývoj elektrochemie	403
Rejstřík	406

- Ad-atom** 315
adenosintrifosfát 390—391, 396—400
adsorpce neutrálních částic 235—240
 — vodíku 303—309, 323—324
adsorpční izotermny 237
akční potenciál 392, 393, 396
aktivita 17, 32—33
aktivitní koeficient 17—18, 33—38
 — —, měření 59—60
 — —, — potenciometrické 205—207
 — — směsi elektrolytů 57—59
 — —, teorie 41—52
aktivní transport 388—391
akumulátor 345—347
amalgamová elektroda 183
amfion 86
amfiprotní rozpouštědlo 64
amfolyt 86—89
aminokyseliny 86—89
aprotické rozpouštědlo 64
Arrheniova teorie kyselin a zásad 60—61
asociace iontů 94—97
autoprotolýza 63, 65
 — vody 77
axon 391
- Bakteriorhodopsin** 390
biologická membrána 373—379, 382—400
 — —, model 379—382
BLM 380—381
Bornova rovnice 20—22
Brønstedova teorie kyselin a zásad 61—68
- Coulometrie** 295—296, 348
coulostatická metoda 297
cyklická voltametrie 290
- Článeková reakce** 171, 172
- Debyeova šířka** 45, 116, 227
Debyeův-Falkenhagenův efekt 122
Debeyova-Hückelova teorie 42—53
 — —, zpřesnění 54—57
Debyův-Hückelův limitní vztah 46—47
diferenciální kapacita 222, 224, 227—230, 238 až 240
 — —, měření 242—243
diferenciální pulsní polarografie 290—291, 346
difúze 101, 105—106
 —, časový průběh 130—134
 — v elektrodovém ději 275—284
 — v elektrolytech 140—141
 — v pevných elektrolytech 150—152
difúzní elektrická dvojvrstva 226—230
difúzní koeficient 105
 — — efektivní 141
 — —, měření 141—147
 — —, teorie 148—149
difúzní potenciál 135—136
difúzní vrstva 132
disipační funkce 104—105, 362
disk — prsteneč 295
disociační konstanta 18—20, 75—77
 — —, konduktometrické měření 124—125
 — —, potenciometrické měření 207—209
Donnanova rovnováha 353—355
dvojná lipidová membrána 380—381
- Einsteinova-Smoluchowského rovnice** 147
elektrická dvojvrstva 215—247
 — — difúzní 226—230
 — —, fázové rozhraní dvou nemísitelných roztoků elektrolytů 245
 — —, izolátor 246—247
 — —, kompaktní 231—235
 — —, polovodič 243—245
 — —, vliv na elektrodovou reakci 272—274

- elektroanalýza 346—348
 elektroda 171
 — druhého druhu 181, 186—189
 — ideálně polarizovaná 218—219
 — prvního druhu 181—186
 —, příprava 297—298
 elektroda redukčně oxidační 189—192
 — reverzibilní 181—201
 elektrodialýza 364—366
 elektrodová reakce 250—255
 — —, aktivací energie 256, 265—266, 270 až 271
 — —, vliv pH 283
 — —, teorie 255—274
 elektrodový děj 250
 — —, vliv chemické reakce 298—302
 — —, vliv transportu 275—284
 elektrodový potenciál 175—181
 elektroforetický efekt 116
 elektroforéza
 elektroforéza 246—247
 elektrochemické zdroje proudu 343—347
 elektrochemický potenciál 161, 162
 elektrokapilarita 219—225
 elektrokatalýza 302—310
 elektrokystalizace 314—319
 elektrolyt silný 13—14
 — —, teorie 41—59
 elektrolyt slabý 13
 elektrická pohyblivost 111
 elektrolýza solanky 341—342
 — vody 341
 elektrolyzér 249
 elektromotorické napětí 171, 173—175
 — —, měření 201—203
 elektronová spinová rezonance, elektrolýza 297
 — — —, membrány 381—382
 elektroosmotický tlak 364
 elektroosmotický tok 359—360, 364
 elipsometrie 297
 emise elektronů do roztoku 250

 Faktor hrubosti 250
 Faradayův zákon 111, 135, 252
 fázové rozhraní dvou nemísitelných roztoků
 elektrolytů 210—215
 — — — — —, elektrická dvojrůzstva 245
 — — — — —, potenciál 214—215
 — — — — —, přenos náboje 252
 Fermiho funkce 163
 Fermiho hladina 163, 244, 271
 Fickův zákon 105, 130
 Fladeho potenciál 321
 fosfolipid 376—377
 fotoelektrolýzér 339—346
 fotogalvanický děj 334—336
 fotosyntéza 399—400
 fotovoltaiický efekt elektrochemický 337—339
 Frenkelova porucha 150—151
 Frumkinova izoterma 237
 fugacita 30
 funkce kyselosti 70—72

 Galvanický článek 171—175
 — — bez převodu 179, 183
 — — s převodem 179, 183
 Galvaniho potenciálový rozdíl 162—166
 galvanostatická metoda 290—291
 geometrický povrch elektrody 249
 Gibbsova adsorpční izoterma 220, 236
 Gibbsova-Lippmannova rovnice 221
 Gouy-Chapmanova teorie 226
 Grotthusův výklad transportu náboje 149

 Hammettova rovnice 332
 Harnedovo pravidlo 59
 H⁺-ATPasa 400
 Helmholtzova-Smoluchowského rovnice 360
 Hendersonova rovnice 136—137
 Heyrovského reakce 323
 HSAB teorie 73—74
 hydratace iontů 20—22, 24—28
 hydrofobní efekt 25
 hydrolyza solí 78—79
 hyperfiltrace 363—364

 Chemický potenciál 29—32
 chinhydronová elektroda 194—197
 chronopotenciometrie 290—291

 Ilkovičova rovnice 288
 imedanční metody 292—295
 indiferentní elektrolyt 60, 93, 140, 141
 indikátor acidobazický 90—92
 inhibice elektrodové reakce 310—312
 interakce dipól-dipól 24
 — ion-dipól 24
 ionofor 384—387
 iontoměničová membrána 355—366

iontová atmosféra 43—45, 116—117
iontová vodivost 111
iontové kapaliny viz roztavené soli
iontově selektivní elektroda 366—373
iontově selektivní kanál 384, 387
iontový součin vody 77
izelektrický bod 87—89
izolátor 108
—, elektrická dvojvrstva 246—247
Kapalinový spoj 136—140
kapilární elektrometr 240—241
katalytický proud 299
— — vodíku 325—326
klidový potenciál axonu 392—394
koeficient efektu prostředí 210, 212
— — —, na proton 67, 69
koeficient přenosu náboje α 256, 271
Kolbeho reakce 331
kompaktní elektrická dvojvrstva 231—235
komplex 92—94
—, disociace 314
—, elektroodová reakce 313
koncentrační článek 182—183
koncentrační stupnice 14—16
konduktometrie 122—124
konstanta stability 92—93
konvekce 101, 107
—, přirozená 154
—, vynucená 154
konvektivní difúze 152—158
— —, k rostoucí kouli 157—158
— —, k rotujícímu disku 156—157
koroze 332—334, 341
kov 109
krystalizační zárodek 316—317
Kučerova metoda 241
kyselina, definice 61—62, 65—66, 72—74
—, disociace 74—77
kyselost roztoků 68—72
kyslík, elektroodové reakce 326—328

Langmuirova izoterma 237
Lewisova-Sargentova rovnice 137—139
Lewisova teorie kyselin a zásad 72—73
limitní proud 279
— —, kinetický 301
liposom 381
Lugginova kapilára 286
lyátový ion 63
lyoniový ion 63

Mediátor transportu 384
membrána 352, 355—400
membránová elektroda 348
membránový potenciál 352—353, 355, 357—359,
389, 393—394
migrace 101, 106
mikropotenciál 232—233
Mitchellova teorie 397—398
mitochondrie 376, 377, 396—398

Na⁺, K⁺-ATPasa 290—291
Nernstova-Hartleyova rovnice 141
Nernstova-Planckova rovnice 134
Nernstova rovnice 182, 189, 257
Nernstova vrstva 155
Nernstův-Einsteinův vztah 135
Nernstův potenciál 353,
nervová buňka 391, 392
Nikolského rovnice 369

Oblast prostorového náboje 243
ohmický spád potenciálu 285—286
Onsagerovy fenomenologické vztahy 104
Onsagerův limitní vztah 119
organické látky, elektroodové reakce 328—332
osmotický koeficient 38—39
— —, teorie 52—53
osmotický tlak 38—39
osmotický tok 363
ouabain 389
oxidace kovů 320—323
oxidace organických látek 309—310
oxidačně redukční potenciál viz redukčně oxi-
dační potenciál
oxidační fosforylace 396—399

Palivový článek 346—347
parabolický zákon 322
pasivita 321
pasivní transport 382—388
pásová teorie pevného stavu 108—110
pevný elektrolyt 150—151
pH, definice 68
—, měření potenciometrické 203—205
—, stupnice 68—70
pohyblivost 106, 111, 147—148
polarizační křivka 261
polarizační odpor 261
polarografie 288—289
poločlanková reakce 173, 179

polokrystalová poloha 315
polovodič 109—110
—, elektrická dvojrůzstva 243—245
—, elektrodoová reakce 252
—, elektrochemický fotoefekt 335, 337—340
polyelektrolyt 97—99
potenciál kapalinového spoje 136—140
potenciál nulového náboje 222—223
potenciodynamická metoda 284—290
potenciometrie 201—209
potenciostat 286—288
—, čtyřelektrodoový 394
potenciostatická metoda 289
potential-decay 291
povrchová reakce 301—302
povrchový elektrický potenciál 161—162
povrchový přebytek 220
povrchový tlak 236—237
primární článek 345, 347
produkt rozpustnosti viz součin rozpustnosti
protické rozpouštědlo 64
protofilní rozpouštědlo 64
protogenní rozpouštědlo 64
protolytická reakce 62, 66—67
proton, přenos 149
průmyslová elektrochemie 341—342
přechodový čas 133, 278
přepětí 255, 260—261
—, koncentrační 284
převodové číslo 106, 112
— —, měření 125—129
pufr 80—84
půlvlnový potenciál 277, 281—283

Reálný potenciál 166
reakce elektrodoová viz elektrodoová reakce
reakce následná 299
— předřazená 299—301
reakční vrstva 301
redox potenciál viz redukčně oxidační potenciál
redukčně oxidační potenciál 189—192, 194—197
reflektanční spektroskopie 297
relaxační efekt 117—118
reorganizace solvatačního obalu 269
rhodopsin 390
Robinsonova-Stokesova rovnice 56—57
rotující disk 294
rozdělovací koeficient 40, 212
rozdělovací potenciál 215
rozpuštěcí analýza 346, 348

rozpuštědlo, struktura 22—25
—, acidobazické vlastnosti 64—67
rozpustnost 84—85
roztavené soli 97, 151

Sedimentační potenciál 247
separační faktor 325
Schottkyho porucha 151
skleněná elektroda 369—372
skutečný povrch elektrody 249
smáčecí úhel 241
smíšený potenciál 332—334
snížení bodu tuhnutí 39—40
solný můstek 139
solvatace 20—29
solvatovaný elektron 151—152
součin rozpustnosti 40—41, 84—85
spirální růst 318
standardní elektrodoový potenciál 178—179
— — —, měření 198—201
standardní Gibbsova energie přenosu 28—29,
210
surfaktant 235, 311
svalová buňka 395—396

Tafelova reakce 323
Tafelova rovnice 262
TATB předpoklad 213
tautomerie keto-enol 89—90
Temkinova izoterma 303
teorie kyselin a zásad 60—68
termodynamika ireverzibilních dějů 103—108
tetradotoxin 395
transportní děj, definice 101—103
tunelový přenos elektronu 268
tunelový přenos protonu 150

Valinomycin 385—387, 398
vlastní ionizace 77
vnější Helmholtzova rovina 217—218
vnitřní elektrický potenciál 161
vnitřní Helmholtzova rovina 218
voda, struktura 22—25
vodík, elektrodoová reakce 323—326
vodíková elektroda 183—186
vodíkové hospodářství 341
vodivost elektrolytů 111—129
vodivostní koeficient 120
Volmerova reakce 323
voltage-clamp 394—395

Voltův potenciálový rozdíl 162, 166—170
vylučování kovů 313—320
výměnný proud 258
výstupní práce 166, 170
vztah reciprocity 104

Waldenovo pravidlo 149

Warburgova impedance 294
Westonův článek 202—203
whisker 320
Wienův efekt 120—122

Zásada, definice 61—22, 65—66, 72—74
—, disociace 75—77

Okresní knihovna SOKOLOV