

Obsah

Předmluva k českému vydání	13
Předmluva	15
Úvod	19
První část	
DEFINICE, METODY A EXPERIMENTÁLNÍ ÚDAJE	
1. Rozsah reakce a reakční rychlost	25
1.1 Uzavřené soustavy	25
1.11 Reakční proměnné charakterizující rozsah reakce	25
1.111 Homogenní soustavy	25
A) Jednoduchá chemická reakce	25
B) Soustava reakcí	29
1.112 Heterogenní soustavy	30
A) Obecný případ	30
B) Jednoduchý příklad reakce v soustavě tuhá látka — plyn	31
1.12 Reakční rychlost v uzavřených soustavách	34
1.121 Definice	34
1.122 Vztahy mezi reakční rychlostí a rychlostí vzrůstu látkového množství jedné složky	35
A) Jediná reakce probíhající v uzavřené homogenní soustavě	35
B) Několik reakcí probíhajících současně v uzavřené homogenní soustavě	37
C) Několik reakcí probíhajících současně v uzavřené heterogenní soustavě	37
1.123 Rychlostní rovnice	40
A) Jediná reakce v uzavřené homogenní soustavě	40
B) Současné reakce v uzavřené homogenní soustavě	41
C) Současné reakce v uzavřené heterogenní soustavě	41
1.2 Otevřené soustavy	42
1.21 Reakční rychlost	43
1.211 Jednoduchá reakce	43
1.212 Současné reakce	46
1.22 Rychlostní rovnice v otevřené soustavě tuhá látka — plyn	50
Literatura	51
2. Volba experimentálního zařízení a podmínek	52
2.1 Práškové tuhé vzorky	53
2.11 Dynamický režim	53
2.12 Statický režim	55

2.121	Uzavřená soustava	55
	A) Přímá měření uvnitř reaktoru	55
	B) Měření v měrné cele	56
2.122	Otevřená soustava	57
	A) Plynná směs výchozí a konečné látky	57
	B) Plynná směs jediné reakční složky, výchozí nebo konečné, zředěné inertním plynem	59
	C) Jediná plynná reakční složka, výchozí nebo konečná	60
	Ca) Proudění plynu nezpevněným vzorkem v blízkosti počátečního okamžiku	61
	Cb) Rozšíření předchozího problému na všechny hodnoty stupně přeměny	66
	Cc) Příklady reaktorů se zařízením pro vnitřní měření	70
	Cd) Přenos tepla	73
2.13	Smišený režim	76
2.14	Znalost složek chemické soustavy	77
	2.141 Charakteristické vlastnosti složek soustavy a jejich změny	77
	A) Strukturální a morfologické údaje	77
	Aa) Strukturální údaje	77
	Ab) Morfologické údaje	78
	B) Složení	79
	Ba) Tuhé látky	79
	Bb) Plyny	79
	C) Termodynamické údaje	80
	Ca) Stabilita složek soustavy	80
	Cb) Změny stavu	80
	D) Elektrické a magnetické vlastnosti	81
	E) Povrchové vlastnosti	81
	Ea) Studium chemisorpce	82
	Eb) Tepelná desorpce	83
	Ec) Povrchová elektrická vodivost	83
	Ed) Elektronová paramagnetická rezonance	83
	Ee) Infračervená spektroskopie	83
	Ef) Výstupní práce	84
	Eg) Povrchová elementární mikroanalýza	84
	2.142 Předběžné opracování vzorku	84
2.2	Polykrystalické nebo monokrystalické kompaktní vzorky	85
	2.21 Vyšetřování povrchů	85
	2.22 Mikroanalýza povrchových procesů	85
	2.221 Příprava čistých povrchů	86
	2.222 Metody povrchové mikroanalýzy	86
	A) Radioaktivní značkovací atomy	86
	B) Difrakce pomalých elektronů	87
	C) Augerova spektroskopie	87
	D) Iontová mikroanalýza podle Slodziana a Castainga	87
	E) Povrchová mikroanalýza pomocí jaderných reakcí	88
	Literatura	88
3.	Experimentální údaje o kinetice reakcí v soustavách tuhá látka — plyn	91
	3.1 Typické tvary křivek reakční přeměny	91

3.11	Nulová počáteční rychlost	92
3.111	Fyzikálně chemické přeměny bez difúze	92
3.112	Vlastní chemické přeměny	94
A)	Rozklady tuhých látek	94
Aa)	Endotermické rozklady	94
Ab)	Exotermické rozklady	97
B)	Redukce oxidů kovů	107
C)	Oxidace kovů	109
D)	Sulfidace kovů a solí	110
E)	Jiné reakce	114
3.12	Počáteční rychlost není nulová	114
3.121	Počáteční rychlost je maximální	115
A)	Rozklady tuhých látek	115
Aa)	Exotermické rozklady	115
Ab)	Endotermické rozklady	116
B)	Redukce oxidů kovů	118
C)	Oxidace solí	120
D)	Sulfidace solí	121
E)	Oxidace kovů a slitin	121
F)	Sulfidace kovů a oxidů kovů	126
3.13	Závěry	128
3.131	Faktory a opracování vzorků, které mohou vyvolat změny kinetického režimu	130
3.132	Faktory, které ovlivňují indukční periodu nebo mají katalytický či inhibiční účinek	132
3.133	Další důležité faktory: struktura, morfologie, teplota a tlak	133
3.2	Anomální závislosti reakční rychlosti na teplotě a na tlaku	137
3.21	Vliv zvýšení teploty na rychlost oxidace uhlíkového vlákna nad 1000 °C	137
3.22	Vliv snížení tlaku vodní páry na rychlost tepelného rozkladu některých hydrátů	138
3.3	Experimentální údaje o některých nukleačních procesech	142
3.31	Nukleace v adsorbovaných vrstvách	143
3.32	Povrchová nukleace trojrozměrných fází	147
Literatura		147
4.	Zpracování experimentálních výsledků a tvar rychlostních rovnic	152
4.1	Separace proměnné α v rychlostní rovnici	152
4.11	Afinní transformace v řadě experimentálních křivek	152
4.12	Funkce $f(\alpha)$ charakteristická pro velikost reakční oblasti	155
4.13	Experimentální údaje o funkci $k(T, P_j)$	156
4.14	Souvislost rychlostních rovnic v kinetice heterogenních a homogenních reakcí. Základní pravidla	159
4.2	Křivky reakčního rozsahu nejsou afinně transformovatelné	167
4.21	Reakční oblast je rozdělena do několika homogenních reakčních zón	167
4.22	Účinná reakční oblast rozdělená na části, které jsou separovány jak časově, tak i prostorově	169
4.221	Tvorba jediného zárodku	169
4.222	Tvorba několika zárodků	173
Literatura		182

5. Morfologické modely tvorby a růstu zárodků	185
5.1 Nukleace a růst zárodků	186
5.11 Zákony nukleace	186
5.111 Homogenní a heterogenní nukleace	186
A) Termodynamický přístup	186
Aa) Homogenní nukleace v tuhé látce	186
Ab) Heterogenní nukleace	188
Ac) Homogenní prenukleace	188
B) Kinetický přístup	189
Ba) Rychlost nukleace v homogenním prostředí	189
Bb) Rychlost nukleace v tuhé fázi	190
5.112 Nukleace v jediném kroku	191
5.113 Nukleace v několika krocích	192
5.12 Morfologické modely tvorby a růstu zárodků	196
5.121 Náhodná nukleace v mřížce výchozí tuhé látky	199
A) Avramiho rovnice	200
B) Jerofějevova rovnice	201
C) Zobecnění Avramiho rovnice v teorii Alnatta a Jacobse	202
5.122 Akcelerační periody v exponenciálním tvaru	203
5.123 Nukleace výlučně na povrchu tuhé látky	208
A) Rovinný model	208
B) Kulový model	214
5.124 Velmi rychlá povrchová nukleace	224
A) Ochranná vrstva není přítomna	225
B) Nukleace a růst v povrchu ochranných vrstev	227
5.2 Teoretický přehled růstu tenkých vrstev oxidů kovů	227
5.21 Výpočet limitní tloušťky x_0 na mezifázi kov — oxid	228
5.22 Různé případy	231
5.221 Tloušťka vrstvy X je mnohem větší než x_0	231
5.222 Tloušťka vrstvy je malá ve srovnání s x_0	231
A) Růst tenkých vrstev	232
Aa) Příklad polovodiče typu n ; parabolický zákon	232
Ab) Příklad polovodiče typu p ; kubický zákon	233
B) Růst velmi tenkých vrstev; nepřímý logaritmický zákon	234
Literatura	236
6. Molekulární modely a elementární děje	238
6.1 Elementární transportní kroky reagujících látek	238
6.11 Adsorpční procesy	238
6.111 Adsorpční kapacita povrchu	238
6.112 Disociace adsorbovaných molekul	241
A) Pevná vazba a volná částice	242
B) Pevná vazba a slabá vazba	242
C) Dvě pevné vazby	243
D) Dvě slabé vazby	243
6.113 Langmuirův model; výpočet rychlosti adsorpce a desorpce	244
A) Adsorpce bez disociace	244
B) Dvoucentrová adsorpce bez disociace	246

C) Adsorpce s disociaí	246
D) Pohyblivost adsorbovaných molekul	248
6.114 Interakce a povrchová heterogenita	248
6.115 Reakce mezi dvěma adsorbovanými částicemi; bimolekulární proces	248
6.12 Difúzní přeskok	249
6.121 Pravděpodobnost difúzního přeskoků v jednom směru	250
6.122 Efektivní frekvence difúzních přeskoků v jednom krystalografickém směru	253
6.2 Mezifázové kroky	254
6.21 Elementární kroky na mezifázích při oxidaci kovů (ochranné vrstvy)	254
6.211 Tuhá látka MG je typu n s intersticiálními kationty	258
A) Mezifázové vnější kroky	259
B) Mezifázové vnitřní kroky	261
C) Anihilace vakancí v kovu	262
6.212 Tuhá látka MG je typu n s aniontovými vakancemi	266
A) Vnější mezifázové kroky	266
B) Vnitřní mezifázové kroky	267
6.213 Tuhá látka MG je typu p s kationtovými vakancemi	270
A) Vnější mezifázové kroky	270
B) Vnitřní mezifázové kroky	272
C) Anihilace vakancí v kovu	274
6.214 Tuhá látka MG je typu p s intersticiálními anionty	274
A) Vnější mezifázové kroky	274
B) Vnitřní mezifázové kroky	274
6.22 Elementární procesy v mezifázi za nepřítomnosti ochranné vrstvy	277
6.221 Endotermický vratný rozklad	277
6.222 Redukce oxidu kovu vodíkem	281
6.23 Vrstvy bez ochranného účinku; krok chemické nukleace	283
Literatura	287
7. Kombinace elementárních kroků v aproximaci kvazistacionárního stavu	289
7.1 Aproximace kvazistacionárního stavu	289
7.11 Reakce v heterogenních systémech	290
7.12 Kombinace elementárních kroků, o nichž předpokládáme, že jsou vratné a stejně lokalizovány	292
7.121 Jednoduchá otevřená sekvence	293
7.122 Jednoduchá uzavřená sekvence	295
7.2 Nepřítomnost ochranné vrstvy	299
7.21 Tepelné rozklady	299
7.22 Redukce oxidů kovů vodíkem	300
7.3 Růst ochranné vrstvy	301
7.31 Obecná hlediska	301
7.311 Základní teorie	301
A) Difúzní teorie	302
B) Kvazitermodynamická teorie	304
C) Elektrochemické teorie	305
D) Teorie krystalové neuspořádanosti	305
7.312 Vliv tlaku a teploty u mezifázových rovnováh	308

7.313 Úplný vztah pro oxidaci kovů v termodynamickém přepisu difúzní teorie	310
7.32 Kombinace elementárních dějů v limitních případech strukturní teorie	315
7.321 Sekvence difúzních přeskoků	315
A) Výraz pro difúzní koeficient v teorii náhodného pohybu	316
B) Použití aproximace stacionárního stavu při zpracování sekvence difúzních přeskoků	319
C) Velikost ekvipotenciálních ploch závislá na souřadnici	323
7.322 Použití aproximace kvazistacionárního stavu v různých limitních případech krystalové neuspořádanosti	325
A) Rovinný vzorek	327
B) Částice s válcovou nebo kulovou symetrií	327
C) Řešení soustavy rovnic	330
Ca) Elementární kroky na vnějším mezifázi	331
Cb) Elementární kroky na vnitřním mezifázi	332
Cc) Příklad kombinace rovnic 3., 4. a 6. v případě nestechiometrie intersticiálních kationtů	335
D) Zákon reciprokých rychlostí a doplňkové rovnice v případě, že ochranná vrstva je polovodičem typu n nebo p	338
Literatura	341
8. Zjednodušená kinetika, závislost na tlaku a na teplotě a změny režimu	343
8.1 Závislost na tlaku a na teplotě v jednoduchých případech	343
8.11 Ochranná vrstva se netvoří; závislost na tlaku	343
8.111 Tepelný rozklad oxidů kovů	343
8.112 Redukce oxidů kovů vodíkem	344
A) Řídicím krokem je adsorpce vodíku a ostatní kroky probíhají rovnovážně	344
B) Řídicím krokem je mezifázový proces	345
C) Řídicím krokem je desorpce vodní páry	346
8.12 Růst ochranné vrstvy; závislost na tlaku a na teplotě	347
8.121 Příklad odvození výrazů pro reakční rychlost jako funkci tlaku, je-li ochranná vrstva polovodičem typu n	347
A) Neuspořádanost kationtových intersticiálních poloh	347
Aa) Řídicím krokem je adsorpce plynu G	347
Ab) Řídicím je jeden z kroků 2., 3., 4., 5. nebo 6., které jsou zahrnuty ve spojené rychlostní rovnici 3', 4., 6'.	348
Ac) Řídicím krokem je difúze vakancí v kovu	349
Ad) Řídicím dějem je zaplňování vakancí v kovu na vnějším povrchu kovu	349
B) Jiné typy krystalové neuspořádanosti	349
8.122 Pokus o interpretaci experimentální aktivizační energie v různých limitních případech krystalové neuspořádanosti	354
8.123 Diskuse platnosti zjednodušujících předpokladů	360
8.124 Identifikace kroků, které určují reakční rychlost	362
A) Způsob zjištění, že řídicím dějem je jediný krok	362
B) Lokalizace řídicího kroku	363
Ba) Rovinný kovový vzorek	363
Bb) Válcový nebo kulový kovový vzorek	364

Bc) Příklad s rovinnou symetrií	364
Bd) Příklad s kulovou symetrií	366
8.2 Změny kinetického režimu	369
8.21 Změny režimu prvního druhu	369
8.211 Definice	369
8.212 Příklad	369
8.213 Identifikace změny režimu prvního druhu	370
A) Změna režimu je důsledkem přechodu z jednoho řídicího kroku na druhý	370
Aa) Řídicím krokem byl mezifázový děj a v novém režimu se stává řídicí difúzní sekvence nebo naopak	370
Ab) Řídicí krok byl lokalizován na jednom mezifázi a v novém režimu je lokalizován na druhé mezifázi	370
B) Změna režimu prvního druhu je důsledkem přechodu řídicí kombinace elementárních kroků na jinou kombinaci nebo na jediný řídicí krok	371
8.214 Vliv na morfologii	371
8.22 Změny režimu druhého druhu	371
8.221 Definice	371
8.222 Příklad	372
8.223 Vliv změny velikosti částic	372
8.23 Změny smíšeného režimu	372
8.231 Definice	372
8.232 Příklady u reakcí s tvorbou ochranné vrstvy	373
8.24 Závěry	374
8.3 Studium faktorů charakteristických pro reakční průběh v systému tuhá látka — plyn	375
8.31 Typy reakčního průběhu	375
8.32 Příklady	376
8.321 Příklad spojeného účinku pnutí a struktury	376
8.322 Význam iontové pohyblivosti	376
8.4 Závěr	377
Literatura	379
Význam použitých symbolů	380
Věcný rejstřík	385
Jmenný rejstřík	391