

Obsah

SEZNAM SYMBOLŮ	9
PŘEDMLUVA	13
ÚVOD DO PROBLEMATIKY	14
1 VYBRANÉ PARTIE KLASICKÉ TERMODYNAMIKY	15
1.1 Parciální molární veličiny	15
1.1.1 Metoda úseků	16
1.1.2 Metoda dodatkových směšovací veličin	17
1.2 Stavové rovnice plynů a kapalin	18
1.2.1 Stavové rovnice ideálního plynu	18
1.2.2 Viriální stavová rovnice s druhým viriálním koeficientem	20
1.2.3 Redlichova–Kwongova rovnice	23
1.2.4 Stavové chování kapalin	26
1.2.5 Amagatův zákon	27
1.2.6 Výpočet termodynamických veličin	28
1.2.7 Určení termodynamických veličin ve stavu ideálního plynu	29
1.2.8 Výpočet termodynamických veličin reálného plynu	30
1.2.9 Výpočet termodynamických veličin podle Amagatova zákona	32
1.2.10 Výpočet tepla	32
1.3 Aktivita elektrolytů ve vodných roztocích	36
1.3.1 Základní pojmy	36
1.3.2 Výpočet aktivitních koeficientů elektrolytů v binárních systémech	37
1.3.3 Aktivitní koeficienty elektrolytů ve vícesložkových systémech	39
2 FÁZOVÉ ROVNOVÁHY	42
2.1 Podmínky termodynamické rovnováhy v heterogenní soustavě. Gibbsovo fázové pravidlo	42
2.2 Jednosložkové soustavy	43
2.3 Rovnováha tuhá látka–kapalina v dvousložkových soustavách	47
2.3.1 Jednoduché eutektické soustavy	48
2.3.1.1 Odvození závislosti $a(i) = f(T)$	49
2.3.1.2 Průběh křivky liquidu dané složky v blízkosti jejího bodu tání	52
2.3.1.3 Závislost teploty liquidu dané složky na jejím obsahu v nasyceném roztoku	52
2.3.1.4 Soustavy I. druhu	53
2.3.1.4.1 Ideální soustavy	53
2.3.1.4.2 Rozbor rovnice liquidu v ideálních soustavách	54
2.3.1.4.3 Statistický přístup k ideálním roztokům	56
2.3.1.4.4 Reálné soustavy – obecné zákonitosti	58

2.3.1.4.5	Regulární roztoky	63
2.3.1.5	Soustavy II. druhu — obecné zákonitosti	66
2.3.1.5.1	Temkinův vztah pro závislost aktivit složek kapalně fáze na složení	67
2.3.2	Soustavy s polymorfními modifikacemi složek v tuhém skupenství	73
2.3.3	Soustavy s komplexními sloučeninami	75
2.3.3.1	Sloučeniny s explicitním maximem na křivce liquidu	75
2.3.3.1.1	Sloučeniny s explicitním maximem zcela stabilní při tání	75
2.3.3.1.2	Sloučeniny s explicitním maximem při tání částečně termicky disociující	76
2.3.3.2	Sloučeniny s implicitním maximem na křivce liquidu	82
2.3.4	Soustavy s tuhými roztoky	83
2.3.4.1	Soustavy s omezenými tuhými roztoky	83
2.3.4.2	Soustavy s neomezenými tuhými roztoky	85
2.4	Rovnováha mezi plynnou a kapalnou fází	87
2.4.1	Problémy řešené při studiu rovnovážných soustav plyn–kapalina	88
2.4.2	Chování rovnovážných soustav kapalina–pára	89
2.4.3	Realizace a použití rovnovážných vztahů kapalina–pára	91
2.4.4	Rovnovážný poměr a relativní těkavost	94
2.4.5	Zjednodušení rovnovážných stavů	96
2.4.5.1	Plynná fáze — ideální plyn, kapalina — reálný roztok	96
2.4.5.2	Plynná fáze — ideální plyn, kapalina — ideální roztok	99
2.4.5.3	Rovnováha ideální plyn–kapalina, rozpustnost plynů v kapalinách	101
2.5	Třísluškové soustavy	104
2.5.1	Znárodnění ternárních soustav v trojúhelníkovém diagramu	104
2.5.1.1	Polyterma ternární soustavy	105
2.5.1.2	Izotermy ternárních soustav	108
2.5.1.3	Krystalizace solí při izotermním odpařování roztoku	111
2.5.1.4	Soustavy solí tvořící hydráty	113
2.5.1.5	Soustavy s podvojnými sloučeninami	115
2.5.1.6	Soustavy s trojnými sloučeninami	120
2.5.1.7	Soustavy s tuhými roztoky sloučenin	120
2.6	Čtyřsluškové soustavy	122
2.6.1	Soustavy složené ze tří sloučenin se společným iontem a vody	122
2.6.1.1	Centrální projekce prostorové izotermy podle Jäneckeého	124
2.6.2	Soustavy složené ze dvou sloučenin bez společného iontu a vody	135
2.6.2.1	Grafické znázornění soustav reciprokých sloučenin podle Jäneckeého	136
3	CHEMICKÁ ROVNOVÁHA	156
3.1	Formální popis soustavy s jednou chemickou reakcí	157
3.2	Reakční teplo	160
3.2.1	Reakční entalpie	160
3.2.2	Závislost reakční entalpie na teplotě	161
3.2.3	Výpočet standardní reakční entalpie z tabulkových údajů	162
3.2.3.1	Slučovací tepla	162
3.2.3.2	Spalné teplo	165
3.2.3.3	Výpočet reakční entalpie z reakčních entalpií jiných reakcí	166
3.2.4	Výpočet entalpie výchozích látek a reakčních produktů	167
3.3	Rovnováha chemických reakcí	170
3.3.1	Kritérium chemické rovnováhy, rovnovážná konstanta	170
3.3.2	Rovnovážná konstanta reakce při různých standardních stavech	172
3.3.2.1	Homogenní plynné soustavy	173

3.3.2.2	Kapalné roztoky	176
3.3.2.3	Heterogenní reakce	176
3.3.3	Vliv tlaku a teploty na rovnovážnou konstantu chemické reakce	180
3.3.3.1	Vliv tlaku na K_a	180
3.3.3.2	Vliv teploty na K_a	181
3.3.4	Výpočet standardní Gibbovy energie a rovnovážné konstanty z tabelovaných údajů	184
3.3.5	Materiálová bilance soustav s jednou chemickou reakcí	188
3.3.5.1	Výpočet rovnovážného rozsahu reakce a stupně konverze	191
3.3.5.2	Vliv podmínek při reakci na výtěžky reakčních produktů	193
3.3.6	Tepelná bilance reagujícího systému – výpočet teploty reakce	196
3.4	Systém s několika simultánními reakcemi	200
3.4.1	Rovnováha u simultánních reakcí	200
3.4.2	Simultánní reakce se stejným rozsahem	202
3.4.3	Matice stechiometrických koeficientů	204
3.4.3.1	Stanovení nezávislosti chemických reakcí	204
3.4.3.2	Gibbovo stechiometrické pravidlo – sestavení matice stechiometrických koeficientů	205
3.4.3.3	Materiálová bilance soustav se simultánními reakcemi	209
3.4.4	Výpočet rovnovážného složení reakční směsi v plynné soustavě	210
3.4.4.1	Minimalizace Gibbovy energie systému – Whitova–Johnsonova–Dantzigova metoda	210
4	TEORETICKÉ ZÁKLADY ELEKTROCHEMICKÝCH PROCESŮ	226
4.1	Základní pojmy	226
4.2	Základní jednotky používané v elektrochemii	232
4.3	Faradayův zákon	234
4.4	Transportní děje v roztocích elektrolytů	236
4.4.1	Transportní děje u povrchu elektrod	240
4.4.2	Migrační korekce k toku částic	250
4.5	Elektrická vodivost elektrolytů	252
4.5.1	Vodivost slabých elektrolytů	260
4.5.2	Teorie vodivosti elektrolytů	262
4.5.3	Vliv intenzity pole a frekvence na vodivost elektrolytu	266
4.6	Rovnováhy v elektrochemických soustavách	267
4.7	Rovnovážné napětí na fázových rozhraních	277
4.7.1	Donnanův potenciál a membránový potenciál	286
4.8	Termodynamické vztahy pro oblast mezifázového rozhraní elektroda–elektrolyt	289
4.9	Elektrická dvojrivrsta na rozhraní elektroda–elektrolyt	293
4.9.1	Specifická adsorpce iontů	299
4.9.2	Adsorpce neutrálních částic ve dvojrivrstvě	300
4.9.3	Proces vytvoření potenciálu na elektrodě	304
4.10	Kinetika elektrodových reakcí	305
4.11	Přenos náboje přes mezifázové rozhraní elektroda–elektrolyt	310
4.11.1	Elektrodové reakce probíhající ve více krocích	319
4.11.2	Vliv difúzní části dvojrivrstvy na kinetiku elektrodové reakce	323
4.12	Ovlivnění elektrodových dějů transportními ději u povrchu elektrody	325
4.13	Chemické reakce v objemové fázi elektrolytu u povrchu elektrody	329
4.14	Adsorpce na povrchu elektrody	332
4.14.1	Přepětí vodíku	334
4.14.2	Kyslíkové přepětí	340
4.15	Krystalizace kovů a vznik pasivních vrstev na povrchu elektrody	342

341	DODATEK 1: HOMOGENNÍ FUNKCE	346
341	DODATEK 2: METODA LANGRANGEOVÝCH MULTIPLIKÁTORŮ	348
341	TABULKA TERMODYNAMICKÝCH VELIČIN LÁTEK	350
341	REJSTRÍK	