OBSAH

ÚVOD. *Vznik fysikální chemie a její úkoly*

I. STAVBA ATOMŮ 23

A. Počátky atomové teorie 23
1. Zákony zachování hmoty a energie 23
2. Zákony chemického slučování 25
3. Daltonova atomová hypothesa 26
4. Zákon Gay-Lussacův a zákon Avogadrův 27
5. Relativní hmota atomů a molekul 28
6. Pokusy o klasifikaci prvků 30
7. Mendělejevův periodický systém prvků 31

B. Elektron 35
1. Vztahy mezi hmotou a elektřinou 35
2. Objev elektronu 36
3. Náboj elektronu 37

C. Přirozená radioaktivita 41
1. Objev radioaktivity 41
2. Radioaktivní záření 42
3. Spontánní přeměna atomů a radioaktivní řady 48

D. Isotopy 52
1. Zákon posunu 52
2. Hmotová spektrometrie 54
3. Nuklidy vyskytující se v přírodě 60
4. Metody koncentrování isotopů 64
5. Deuterium a těžká voda 66
6. Zlomek stěsnání a vazebná energie jádra 67

E. Atomové jádro a jaderné reakce 70
1. Rozptyl částic α 70
2. Moseleyův zákon 72
3. Jaderné reakce 75
4. Umělá radioaktivita 80
5. Typy jaderných reakcí 82
6. Štěpení jádra uranu 86
7. Atomový reaktor 88
8. Termonukleární reakce 90
9. Další elementární částice 91

F. Kvantová výměna energie atomů s okolím 96
1. Klasický model atomu 96
2. Zákony záření 97
3. Základy kvantové teorie 101
4. Fotony 102
5. Atomová spektra 105
6. Bohrovy postuláty 106
7. Bohrův model vodíkového atomu 108
8. Spektrální linie ionisovaného helia 112

G. Výstavba elektronového obalu atomu 114
1. Roentgenova spektra 114
2. Optická spektra alkalických kovů 117
3. Rozšíření Bohrovy teorie. Vedlejší kvantové číslo 119
4. Magnetické kvantové číslo 122
5. Spin 124
6. Jaderný spin 126
7. Princip výlučnosti 126
8. Periodická výstavba elektronového obalu atomů 127
9. Multiplicita termů 132
10. Ionisační energie, elektronová afinita 135

H. Základy vlnové mechaniky 137
1. Nedostatky Bohrovy teorie 137
2. Dualismus elektromagnetického záření a částic 137
3. Princip neurčitosti 138
4. Schrödingerova rovnice 140
5. Částice pohybující se volně v omezeném prostoru 142
6. Částice pohybující se na povrchu koule 145
7. Lineární harmonický oscilátor 150
8. Vlnově mechanický model atomu vodíku 154
9. Atomy s více elektrony 161

II. CHEMICKÁ VAZBA 165

A. Základní druhy vazeb 165
1. Vazba iontová 165
2. Vazba kovalentní 167
3. Polarita kovalentní vazby 168
4. Koordinační vazba 170
5. Vodíková vazba 174

B. Intramolekulární posuny elektronů 177
1. Indukční a induktomerní efekt 178
2. Mesomerní efekt 179
3. Metoda resonance 181
4. Elektromerní efekt 185

C. Vlnově mechanický výklad chemické vazby 185
1. Molekula vodíku 186
2. Elektronová konfigurace biatomických molekul 194
3. Vazby ve složitějších molekulách 200

4. Chemická vazba v krystalech 204

III. SKUPENSKÉ STAVY HMOTY 209

A. Ideální plyny 210
1. Stavová rovnice ideálního plynu 210
2. Molární hmota a hustota plynu 216
3. Měření molární hmoty par kapalin 218
4. Anomální hustoty 219
5. Daltonův zákon 220
6. Střední molární hmota plynné směsi 222
7. Grahamův zákon 222

B. První věta termodynamická 223
1. Vnitřní energie 223
2. Změny vnitřní energie s objemem a tlakem 225
3. Reversibilní isotermická expanse a komprese ideálního plynu 226
4. Změny vnitřní energie s teplotou 228
5. Enthalpie 230
6. Adiabata ideálního plynu 231

C. Kinetická teorie ideálního plynu 233
1. Základní rovnice kinetické teorie ideálního plynu 233
2. Ekvipartiční princip a molární tepelné kapacity plynů 235
3. Distribuční zákon Maxwellův-Boltzmannův 240
4. Počet srážek a střední volná dráha molekuly 246
5. Vlastnosti závislé na střední volné dráze molekul 248

D. Reálné plyny 252
1. Odchylky od Boyleova zákona 252
2. Jouleův-Thomsonův efekt 254
3. Van der Waalsova rovnice 255
4. Zkapalňování plynů 259
5. Měření kritických konstant 261
6. Kritické a van der Waalsovy konstanty 263
7. Redukovaná van der Waalsova rovnice 265
8. Metody zkapalňování plynů 266

E. Vypařování kapalin 268
1. Tlak nasycené páry 269
2. Měření tense páry 270
3. Závislost tense páry na teplotě a teorém korespondujících stavů 270
4. Výparné teplo 276
5. Clausiova-Clapeyronova rovnice 278

F. Další vlastnosti kapalin 280
1. Povrchové napětí 280
2. Měření povrchového napětí 281
3. Závislost povrchového napětí na teplotě 282
4. Viskosita a fluidita 283
5. Měření viskosity 285

G. Stav krystalický 286
1. Znaky tuhého skupenství 286
2. Tekuté krystaly 287
3. Krystalová struktura 289
4. Krystalová analysa pomocí Roentgenových paprsků 294
5. Roviny krychlové mřížky 297
6. Mřížkové typy krychlové soustavy 298
7. Vzdálenost mřížkových rovin 299
8. Další metody vyšetřování krystalové struktury 300
9. Různé typy krystalových mřížek 304
10. Polymorfie a alotropie 308
11. Isomorfie 309

H. Termodynamické vlastnosti tuhých látek 310
1. Tání a sublimace 310
2. Tepelné kapacity prvků 313
3. Střední energie lineárního oscilátoru 315
4. Einsteinova funkce 318
5. Debyeova funkce 320

IV. ROZTOKY 323

A. Obecné vlastnosti roztoků 323
1. Definice roztoku 323
2. Vlastnosti intensivní a extensivní 324
3. Parciální molární veličiny, rovnice Gibbsova-Duhemova 325
4. Parciální molární objem 327
5. Raoultův zákon 329

B. Zředěné roztoky netěkavých látek 330
1. Snížení tense páry 330
2. Zvýšení bodu varu 331
3. Snížení bodu tuhnutí 334
4. Osmotický tlak 336
5. Osmotický tlak a snížení tense páry 338
6. Osmotické jevy v roztocích elektrolytů 341

C. Difuse v roztocích 343
1. Prvý Fickův zákon 343
2. Druhý Fickův zákon 346

V. CHEMICKÁ ENERGETIKA 350

A. Termochemie 350
1. Termochemické rovnice 351
2. Termochemické zákony 354
3. Standardní slučovací a spalná tepla 355
4. Rozpouštěcí a zřeďovací tepla 360
5. Tepla iontových reakcí v roztoku 362
6. Kirchhoffova rovnice 363
7. Závislost výparného tepla na teplotě 366
8. Kalorimetrie 367

B. Druhá věta termodynamická 370
1. Formulace druhé věty 370
2. Entropie 376
3. Helmholtzova a Gibbsova energie 380
4. Základní vztahy pro funkce S, A a G 386

C. Třetí věta termodynamická 392
1. Nernstova věta 393
2. Planckova věta a absolutní entropie 394

D. Základy statistické termodynamiky 397
1. Boltzmannův distribuční zákon 397
2. Partiční funkce, statistická váha 400
3. Partiční funkce pro jednotlivé druhy energie 403
4. Výpočet termodynamických stavových funkcí z partičních funkcí 406
5. Výpočet rovnovážných konstant z partičních funkcí 409

VI. ROVNOVÁŽNÉ STAVY 411

A. Chemický potenciál 411
1. Definice chemického potenciálu 411
2. Chemický potenciál ideálního plynu 412
3. Chemický potenciál reálného plynu, fugacita 413
4. Chemický potenciál složky ideální směsi 416
5. Chemický potenciál složky reálné směsi, aktivita 417
6. Termodynamické funkce vícesložkových systémů 419
7. Podmínka fázové rovnováhy 421
8. Gibbsův zákon fází 422

B. Fázové rovnováhy jednosložkových soustav 425
1. Clapeyronova a Clausiova-Clapeyronova rovnice 425
2. Tense páry nad zakřivenými povrchy 426
3. Fázový diagram vody a síry 429
4. Zjišťování bodů zvratu 431

C. Fázové rovnováhy dvousložkových soustav 432
1. Kapalné roztoky plynů 433
2. Kapalné roztoky tuhých látek 435
3. Neomezeně mísitelné kapaliny 438
4. Omezeně mísitelné kapaliny 444
5. Soustavy tuhá fáze–plyn 449
6. Soustavy tuhá fáze–kapalina 451

D. Fázové rovnováhy třísložkových soustav 463
1. Trojúhelníkové souřadnice 463
2. Soustava tří kapalin 465
3. Rozdělovací rovnováha 467
4. Soustava tří čistých tuhých fází a jedné kapalné 471
5. Vodné roztoky dvou solí 473

E. Chemická rovnováha 474
1. Rovnovážná konstanta 476
2. Termodynamika chemické rovnováhy 484

3. Heterogenní chemická rovnováha 493

F. Rovnováhy na fázovém rozhraní 498
1. Povaha adsorpce 498
2. Adsorpční isoterma 501
3. Kapilární kondensace 503
4. Adsorpce rozpuštěných látek na povrchu roztoku, povrchové filmy 511
5. Chromatografie 517

VII. ELEKTROCHEMIE 522

A. Základní představy o elektrolytech a elektrolyse 522

B. Převod proudu v roztocích elektrolytů 526
1. Vodivost a její měření 526
2. Molární vodivost 527
3. Převodová čísla 536
4. Vodivost nevodných roztoků, tavenin a krystalů 539
5. Konduktometrické titrace 541

C. Aktivita a aktivitní koeficient elektrolytů 543
1. Aktivitní koeficient 543
2. Debyeova-Hückelova teorie 546
3. Osmotický koeficient 553
4. Vliv meziiontové interakce na molární vodivost 555

D. Slabé elektrolyty 559
1. Disociační konstanta 559
2. Slabé kyseliny a zásady 561
3. Ionisace rozpouštědel 568
4. Vodíkový exponent pH 569
5. Hydrolysa solí 571
6. Pufry 574
7. Amfolyty 578
8. Tautomerní rovnováhy elektrolytů 581
9. Komplexní elektrolyty 587
10. Základní představy Lewisovy teorie kyselin a zásad 588

E. Omezeně rozpustné elektrolyty 589

F. Elektromotorická síla a elektrodový potenciál 592
1. Základní představy o elektromotorické síle galvanického článku 592
2. Fázový a elektrochemický potenciál 595
3. Nernstova rovnice a elektrodový potenciál 596
4. Potenciometrie 600

G. Reversibilní elektrody 603
1. Elektrody prvého druhu 603
2. Elektrody druhého druhu 606
3. Elektrody redukčně oxidační 608
4. Galvanické články jako zdroje elektrické energie 614

H. Potenciál kapalinového rozhraní 615
1. Difusní potenciál 615

2. Donnanův potenciál 618
3. Měniče iontů 622
4. Iontově selektivní elektrody 624

J. Elektrická dvojvrstva 626
1. Helmholtzova dvojvrstva 627
2. Difusní dvojvrstva 628
3. Elektrokapilarita 630

VIII. KOLOIDNÍ SOUSTAVY 632

A. Obecné vlastnosti koloidního stavu 632

B. Koloidní roztoky 633
1. Příprava solů 633
2. Dialysa, elektrodialysa, ultrafiltrace 635
3. Lyofilní a lyofobní soly 636

C. Vlastnosti solů 639
1. Rozptyl světla 639
2. Brownův pohyb a sedimentace v tíhovém poli 641
3. Sedimentace v centrifugálním poli 643

D. Elektrokinetické jevy 646
1. Elektroosmosa 647
2. Elektroforesa 649
3. Potenciál proudění a sedimentační potenciál 653

E. Gely, emulse, pěny 653

IX. REAKČNÍ KINETIKA 658

A. Kinetické rovnice 658
1. Rychlost a řád reakce 658
2. Reakce prvého řádu 661
3. Reakce druhého řádu 664
4. Reakce třetího řádu 667
5. Reakce vyšších a necelistvých řádů 668
6. Zvratné reakce 669
7. Bočné reakce 672
8. Následné reakce 673
9. Autokatalytické reakce 679

B. Teorie reakční rychlosti 680
1. Arrheniova rovnice 681
2. Srážková teorie 682
3. Mechanismus monomolekulárních reakcí 685
4. Sterický faktor 687
5. Teorie absolutní reakční rychlosti 688
6. Potenciálová plocha 689
7. Eyringova rovnice 691
8. Aktivační entropie 695

C. Řetězové reakce volných radikálů 697
1. Podstata řetězových reakcí 697
2. Tvorba bromovodíku, příklad kinetického rozboru 699
3. Radikálové mechanismy organických reakcí 704
4. Rozvětvené řetězové reakce 706
5. Radikálové polymerace 708

D. Reakce iontů v roztocích 711
1. Kinetický aktivitní faktor 711
2. Primární solný efekt 712

E. Katalysa 714
1. Acidobasická katalysa 716
2. Sekundární solný efekt 718
3. Další příklady homogenní katalysy 719
4. Heterogenní katalysa 719
5. Průtokový reaktor 723
6. Kinetika heterogenních reakcí 726
7. Enzymatické reakce 730

F. Elektrodové děje 731
1. Kinetická teorie elektrodového potenciálu 731
2. Elektrodové reakce 734
3. Rychlost elektrodové reakce 736
4. Vliv transportních dějů na elektrodový děj 740
5. Kinetické proudy 744
6. Přepětí vodíku a kyslíku 745
7. Katodické vylučování a anodické rozpouštění kovů 748
8. Korose 751

X. INTERAKCE HMOTY A ZÁŘENÍ 753

A. Dielektrická polarisace 753
1. Index lomu 753
2. Indukovaná polarisace 754
3. Orientační polarisace 758
4. Molární refrakce a struktura molekul 760
5. Deformabilita iontů 761
6. Dipólový moment a struktura molekul 764
7. Anisotropie polarisace 769

B. Optická aktivita 771
1. Specifická a molární otáčivost 771
2. Přechodná optická aktivita 772
3. Trvalá optická aktivita 774

C. Absorpce světla 775
1. Lambertův-Beerův zákon 775
2. Absorpční spektra 776
3. Barevnost látek 779

D. Molekulová spektra 780
1. Rotační spektra 782

2. *Vibračně rotační spektra* 784
3. *Elektronová spektra* 789
4. *Vlnově mechanická analysa jaderných pohybů v biatomické molekule* 795

E. Magnetická jaderná a elektronová resonance 799

F. Sekundární světelné záření 803
1. *Fluorescence a fosforescence* 803
2. *Ramanův jev* 806

G. Fotochemie 808
1. *Zákon fotochemické ekvivalence* 808
2. *Reakce vyvolané fotodisociací* 809
3. *Reakce fotochemicky aktivovaných molekul* 810
4. *Fotografický proces* 812
5. *Fotosynthesa* 813
6. *Chemiluminiscence* 815

H. Radiační chemie 815
1. *Chemické účinky ionisujícího záření* 815
2. *Příklady radiačně chemických reakcí* 818
3. *Účinek ionisujícího záření na tuhé látky* 820

Dodatek 1. Veličiny a jednotky ve fysikální chemii 821
Dodatek 2. Seznam nejdůležitějších symbolů 825
Dodatek 3. Některé použité matematické vztahy 829
Dodatek 4. Hodnoty základních konstant 832
Literatura 833
Rejstřík 843