

# Obsah

Úvod . . . . .	3
Seznam symbolů . . . . .	10
<b>1 Základní pojmy a veličiny</b>	<b>15</b>
1.1 Systém . . . . .	15
1.1.1 Veličiny používané ve fyzikální chemii . . . . .	16
1.1.2 Stav systému a jeho změny . . . . .	17
1.2 Některé základní a odvozené veličiny . . . . .	17
1.2.1 Vybrané základní veličiny . . . . .	17
1.2.2 Vybrané odvozené veličiny . . . . .	18
1.2.3 Čistá látka a směs . . . . .	20
1.2.4 Způsoby vyjadřování složení směsí a roztoků . . . . .	20
<b>2 Stavové chování plynů a kapalin</b>	<b>23</b>
2.1 Stavová rovnice ideálního plynu . . . . .	23
2.2 Kinetická teorie plynů za nízkého tlaku . . . . .	27
2.2.1 Tlak plynu . . . . .	27
2.2.2 Teplota plynu a střední kinetická energie molekul . . . . .	29
2.3 Chování plynů za vyšších tlaků . . . . .	30
2.3.1 Mezimolekulární síly . . . . .	30
2.4 Stavové rovnice reálných plynů . . . . .	33
2.4.1 Van der Waalsova stavová rovnice . . . . .	33
2.4.2 Další stavové rovnice . . . . .	35
2.4.3 Výpočet objemu ze stavové rovnice . . . . .	37
2.4.4 Posouzení jednotlivých stavových rovnic . . . . .	40
2.5 Kondenzace plynů a kritický bod . . . . .	40
2.5.1 Stavová rovnice a kritický bod . . . . .	44
2.6 Teorém korespondujících stavů . . . . .	48
2.7 Směsi reálných plynů a kapalin . . . . .	51
2.7.1 Daltonův a Amagatův zákon (ideální směs) . . . . .	51
2.7.2 Použití stavových rovnic u plynných směsí . . . . .	53
2.7.3 Teorém korespondujících stavů pro směsi . . . . .	54
2.8 Stavové chování kapalin . . . . .	54
2.8.1 Objem nasycené kapaliny . . . . .	54
2.8.2 Objem kapaliny za vyšších tlaků . . . . .	55
<b>3 Nultá a první věta termodynamická</b>	<b>57</b>
3.1 Postulát o existenci termodynamické rovnováhy . . . . .	57
3.2 Nultá věta termodynamická . . . . .	58
3.3 Práce . . . . .	58



3.3.1	Vratnost a nevratnost děje . . . . .	59
3.3.2	Výpočet objemové práce v jednoduchých případech . . . . .	60
3.3.3	Závislost práce na cestě . . . . .	61
3.4	Teplo . . . . .	61
3.4.1	Tepelné kapacity, definiční vztahy . . . . .	62
3.5	Formulace I. věty termodynamické . . . . .	63
3.5.1	Vnitřní energie . . . . .	63
3.5.2	Matematická formulace I. věty termodynamické . . . . .	64
3.5.3	Entalpie . . . . .	65
3.5.4	Výpočet tepla a práce z I. věty termodynamické . . . . .	66
3.5.5	Odvození rozdílu mezi tepelnými kapacitami $C_p - C_v$ . . . . .	67
3.6	Aplikace I. věty termodynamické na ideální plyn . . . . .	68
3.6.1	Tepelné kapacity . . . . .	69
3.6.2	Adiabatický vratný děj, Poissonovy rovnice . . . . .	70
3.6.3	Adiabatický nevratný děj . . . . .	71
3.6.4	Rozdíl mezi izotermním a adiabatickým dějem z hlediska vykonané práce . . . . .	72
3.7	Termochemie . . . . .	74
3.7.1	Standardní slučovací a spalná entalpie . . . . .	76
3.7.2	Hessův zákon . . . . .	77
3.7.3	Kirchhoffův zákon . . . . .	80
3.8	Entalpické bilance . . . . .	81
3.8.1	Adiabatická teplota reakce . . . . .	82
3.8.2	Entalpická bilance u jednoduchého chemického reaktoru . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Druhá a třetí věta termodynamická</b> . . . . .	<b>89</b>
4.1	Tepelné stroje . . . . .	89
4.1.1	Carnotův tepelný stroj . . . . .	91
4.1.2	Obrácený Carnotův stroj – chladnička a tepelné čerpadlo . . . . .	94
4.2	Druhá věta termodynamická . . . . .	95
4.2.1	Slovní formulace druhé věty . . . . .	95
4.2.2	Matematická formulace druhé věty – entropie . . . . .	96
4.2.3	Molekulární interpretace druhé věty termodynamické . . . . .	97
4.2.4	Obecné důsledky druhé věty . . . . .	97
4.2.5	Perpetuum mobile druhého druhu . . . . .	98
4.3	Spojené formulace první a druhé věty termodynamické . . . . .	98
4.3.1	Helmholtzova a Gibbsova energie . . . . .	98
4.3.2	Gibbsovy rovnice . . . . .	99
4.3.3	Přirozené proměnné . . . . .	99
4.3.4	Fyzikální význam Helmholtzovy a Gibbsovy energie . . . . .	100
4.3.5	Maxwellovy relace . . . . .	101
4.3.6	Závislost entropie na teplotě a objemu nebo na teplotě a tlaku . . . . .	102
4.3.7	Vnitřní energie jako funkce $T, V$ a entalpie jako funkce $T, p$ . . . . .	103
4.3.8	Magický čtverec . . . . .	103
4.4	Změny termodynamických veličin . . . . .	103
4.4.1	Změna entropie s teplotou . . . . .	104
4.4.2	Změna entropie s objemem . . . . .	104
4.4.3	Změna entropie s tlakem . . . . .	105
4.4.4	Změna vnitřní energie s teplotou a objemem . . . . .	105



4.4.5	Změna entalpie s teplotou a tlakem . . . . .	107
4.4.6	Změna Helmholtzovy energie s objemem a Gibbsovy energie s tlakem	108
4.4.7	Tepelné kapacity . . . . .	108
4.4.8	Změny termodynamických veličin při vratných fázových přechodech	110
4.4.9	Několik obecných poznámek . . . . .	111
4.5	Nevratné děje . . . . .	112
4.5.1	Změny termodynamických veličin při míšení ideálních plynů . . .	112
4.5.2	Nevratná adiabatická expanze . . . . .	114
4.5.3	Nevratné ztuhnutí podchlazené kapaliny . . . . .	115
4.5.4	Vynucené děje . . . . .	117
4.6	Podmínky termodynamické rovnováhy . . . . .	118
4.6.1	Extenzivní kritéria termodynamické rovnováhy . . . . .	118
4.6.2	Gibbsovy rovnice v otevřeném systému – chemický potenciál . . .	120
4.6.3	Závislost chemického potenciálu na tlaku a teplotě . . . . .	120
4.6.4	Fyzikální význam chemického potenciálu . . . . .	121
4.6.5	Fugacita a fugacitní koeficient . . . . .	121
4.7	Některé další aplikace . . . . .	122
4.7.1	Jouleův – Thomsonův jev . . . . .	122
4.7.2	Izoentropické škrcení . . . . .	126
4.7.3	Zkapalňování plynů . . . . .	127
4.8	Třetí věta termodynamická . . . . .	127
4.8.1	Nernstova formulace třetí věty . . . . .	127
4.8.2	Planckova formulace třetí věty . . . . .	128
4.8.3	Formulace Lewise a Randalla – nedosažitelnost absolutní nuly. . .	128
4.8.4	Statisticko-termodynamická interpretace třetí věty . . . . .	129
4.8.5	Absolutní entropie . . . . .	130
4.8.6	K čemu je absolutní entropie dobrá? . . . . .	131
4.8.7	Absolutní a relativní termodynamické veličiny . . . . .	132
4.9	Přehled důležitých termodynamických vztahů . . . . .	133
4.9.1	Obecné vztahy . . . . .	133
4.9.2	Vztahy platné pro jednoduchý systém . . . . .	133
4.9.3	Práce a teplo při některých dějích . . . . .	134
<b>5</b>	<b>Termodynamika směsí</b> . . . . .	<b>135</b>
5.1	Termodynamický popis plynných směsí . . . . .	135
5.1.1	Termodynamické veličiny ideální směsi ideálních plynů . . . . .	136
5.1.2	Termodynamické veličiny reálného plynu . . . . .	136
5.2	Termodynamický popis kapalných a tuhých směsí . . . . .	137
5.2.1	Termodynamické veličiny u ideální směsi . . . . .	138
5.2.2	Termodynamické veličiny u reálné směsi - směšovací a dodatkové veličiny . . . . .	138
5.2.3	Vztah mezi $G_{mi}^o(g)$ a $G_{mi}(\ell)$ či $G_{mi}(s)$ . . . . .	139
5.2.4	Dodatkový objem - experimentální stanovení . . . . .	140
5.2.5	Tepelné efekty při směšování a rozpouštění látek . . . . .	141
5.3	Parciální molární veličiny . . . . .	144
5.3.1	Termodynamická definice parciálních molárních veličin . . . . .	146
5.3.2	Určování parciálních molárních objemů z experimentálních dat u binárních systémů . . . . .	147
5.3.3	Výpočet parciálních molárních entalpií . . . . .	150



5.3.4	Tepelný efekt při směšování dvou roztoků . . . . .	152
5.3.5	Gibbsova-Duhemova rovnice . . . . .	153
5.4	Parciální molární Gibbsova energie - chemický potenciál . . . . .	154
5.4.1	Chemický potenciál v plynných směsích . . . . .	155
5.4.2	Fugacita složky v plynné směsi . . . . .	156
5.4.3	Chemický potenciál u kondenzovaných směsí - aktivita a aktivitní koeficient látek . . . . .	157
5.4.4	Závislost aktivity a aktivitního koeficientu na teplotě a tlaku . . . . .	159
5.4.5	Empirické a semiempirické vztahy pro dodatkové veličiny . . . . .	159
5.4.6	Standardní stav nekonečného zředění . . . . .	160
5.4.7	Chemický potenciál elektrolytu a jeho aktivita . . . . .	163
5.4.8	Debyeova-Hückelova rovnice . . . . .	166
5.4.9	Rozšířená verze Debyeova-Hückelova vztahu . . . . .	168
5.4.10	Aktivitní koeficienty a aktivity iontů ve směsi elektrolytů . . . . .	169
<b>6</b>	<b>Chemická rovnováha</b> . . . . .	<b>171</b>
6.1	Rovnice látkové bilance . . . . .	171
6.1.1	Látková bilance u jedné chemické reakce . . . . .	171
6.1.2	Látková bilance u dvou a více chemických reakcí . . . . .	173
6.1.3	Použití stupně přeměny . . . . .	173
6.1.4	Bilance pomocí jiných fyzikálních veličin . . . . .	174
6.2	Podmínka rovnováhy . . . . .	175
6.2.1	Reakční Gibbsova energie . . . . .	176
6.2.2	Rovnovážná konstanta . . . . .	177
6.3	Volba standardních stavů a její důsledky . . . . .	178
6.3.1	Standardní stav pro látky v plynném stavu . . . . .	179
6.3.2	Standardní stav pro látky v kondenzovaném stavu . . . . .	180
6.3.3	Standardní stav pro látky při nízkých koncentracích . . . . .	180
6.4	Určení rovnovážné konstanty . . . . .	183
6.4.1	Výpočet rovnovážné konstanty z experimentálních dat . . . . .	183
6.4.2	Výpočet rovnovážné konstanty z termochemických dat . . . . .	184
6.5	Směr reakce . . . . .	187
6.6	Rovnovážné složení a reakční podmínky . . . . .	188
6.6.1	Vliv teploty . . . . .	188
6.6.2	Vliv tlaku . . . . .	188
6.6.3	Vliv vstupního složení . . . . .	189
6.7	Aplikační část . . . . .	192
6.7.1	Reakce v systému plynná fáze a jednosložkové kondenzované fáze . . . . .	192
6.7.2	Rozkladné reakce pevných látek . . . . .	195
6.7.3	Reakce bez plynné fáze . . . . .	196
6.7.4	Reakce v nezředěných roztocích . . . . .	198
6.7.5	Reakce ve zředěných roztocích neelektrolytů . . . . .	200
6.7.6	Výpočet rovnovážného stavu za jiných než izotermně - izobarických podmínek . . . . .	202
6.7.7	Výpočet chemické rovnováhy velkého systému . . . . .	205
6.8	Reakce ve zředěných vodných roztocích elektrolytů . . . . .	206
6.8.1	Disociace slabých elektrolytů . . . . .	207
6.8.2	Definice a použití pH . . . . .	209
6.8.3	Výpočet pH v komplikovanějších případech - hydrolyza . . . . .	210



6.8.4	Thlumičí roztoky . . . . .	213
6.8.5	Součin rozpustnosti . . . . .	213

**Dodatky** **217**

D 1.	Matematické poznámky . . . . .	217
D1.1	Křivkový integrál a jeho vlastnosti . . . . .	217
D1.2	Integrující faktor . . . . .	222
D1.3	Nerovnosti mezi diferenciály . . . . .	223
D 2.	Ekvivalence slovních formulací II. věty termodynamické . . . . .	225
D2.1	Neplatí Clausius $\implies$ neplatí Thomson . . . . .	225
D2.2	Neplatí Carnot $\implies$ neplatí Thomson . . . . .	225
D 3.	Magický čtverec . . . . .	227