

OBSAH

1. Úvod	13
2. Základy termodynamiky	17
2.1. Obor klasické termodynamiky	17
2.2. Základní pojmy, definice, symbolika	18
2.2.1. Systém	18
2.2.2. Stav a vlastnosti systému	19
2.2.3. Termodynamický děj a termodynamická rovnováha	20
2.2.4. Symbolika	21
2.3. Stavové proměnné a stavová rovnice	22
2.3.1. Teplota	22
2.3.2. Tlak	24
2.3.3. Objem	25
2.3.4. Složení	25
2.3.5. Stavová rovnice	26
2.3.5.1. Stavová rovnice plynů za nízkých tlaků	27
a) Plyn za stálé teploty	27
b) Plyn za stálého tlaku	28
c) Absolutní teplotní stupnice	30
d) Ideální plyn	31
e) Rozměr plynové konstanty R a její hodnota v různých jednotkách	32
2.4. První věta termodynamická	33
2.4.1. Práce, energie, teplo	33
2.4.2. Mechanický ekvivalent tepla	37
2.4.3. Princip zachování energie	38
2.4.4. Vnitřní energie	39
2.4.5. Matematická formulace první věty termodynamické	40
2.4.6. Děj adiabatický a děj, při němž systém nekoná práci	42
2.5. Enthalpie a tepelné kapacity	43
2.5.1. Enthalpie	43
2.5.2. Tepelné kapacity	44
2.5.3. Molární teplo za stálého objemu a molární teplo za stálého tlaku	45
2.5.4. Rozdíl molárních tepel za stálého tlaku a za stálého objemu	46
2.5.5. Závislost molárních tepel na teplotě	46

2.6.	Reakční teplo	49
2.6.1.	Slučovací teplo	50
2.6.2.	Spalné teplo	52
2.6.3.	Vazebné energie.	54
2.6.4.	Rozpouštěcí a zředovací teplo.	57
2.6.4.1.	Molární teplo směšovací a integrální molární teplo rozpouštěcí	58
2.6.4.2.	Zředovací teplo	59
2.6.5.	Závislost reakčního tepla na teplotě	60
2.6.6.	Reakční teplota	63
2.7.	Aplikace první věty termodynamické na ideální plyn	65
2.7.1.	Závislost vnitřní energie ideálního plynu na objemu	65
2.7.2.	Některé vztahy plynoucí z definice ideálního plynu	66
2.7.2.1.	Enthalpie ideálního plynu	66
2.7.2.2.	Rozdíl molárních tepel za stálého tlaku a za stálého objemu	67
2.7.3.	Expanse a komprese ideálního plynu	67
2.7.3.1.	Vratný isotermní děj	67
2.7.3.2.	Vratný adiabatický děj	69
2.7.3.3.	Poissonovy rovnice	70
2.8.	Přeměna tepla na práci	71
2.8.1.	Kruhový děj	72
2.8.2.	Tepelné stroje	72
2.8.3.	Carnotův model tepelného stroje	73
2.9.	Ne vratné a vratné děje	76
2.10.	Druhá věta termodynamická	78
2.10.1.	Formulace Planckova-Kelvinova, formulace Clausiova, Carnotův teorém	78
2.10.2.	Formulace matematická	80
2.10.2.1.	Entropie	80
2.10.2.2.	Princip vzrůstu entropie	81
2.10.3.	Spojené formulace první a druhé věty termodynamické	83
2.10.4.	Termodynamická teplotní stupnice	84
2.11.	Závislost entropie na stavových proměnných P, V, T a na fyzikálním stavu systému	85
2.11.1.	Závislost entropie jednoduchého systému na teplotě a objemu.	85
2.11.2.	Závislost entropie jednoduchého systému na teplotě a tlaku.	86
2.11.3.	Změna entropie při fázových přeměnách	87
2.11.4.	Změna entropie při ne vratných dějích	88
2.12.	Energetické funkce U a H	89
2.12.1.	Energetické funkce U a H a stavové chování	89
2.12.2.	Rozdíl molárních tepel za stálého tlaku a za stálého objemu.	90
2.13.	Energetické funkce F a G	91
2.13.1.	Helmholtzova funkce F	91
2.13.2.	Gibbsova funkce G	92
2.13.3.	Závislost energetických funkcí F a G na stavových proměnných P, V, T	93
2.13.4.	Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice	94

2.14.	Podmínky termodynamické rovnováhy	94
2.14.1.	Systém izolovaný tepelně a mechanicky	95
2.14.2.	Isotermní systém izolovaný mechanicky	95
2.14.3.	Isotermní isobarický systém	96
2.15.	Přehled nejdůležitějších termodynamických vztahů	97
2.15.1.	Obecné vztahy	97
2.15.2.	Vztahy platné pro jednoduchý systém	97
	Literatura	98
3.	Stavy hmoty	99
3.1.	Plyny	99
3.1.1.	Stavové chování plynů za nízkých tlaků, stanovení hustoty a molekulové váhy plynů	99
3.1.2.	Plynné směsi za nízkých tlaků	101
3.1.2.1.	Daltonův zákon o parciálních tlacích	101
3.1.2.2.	Amagatův zákon o parciálních objemech	102
3.1.3.	Stavové chování plynů za vyšších tlaků	103
3.1.3.1.	Čisté plyny	103
a)	Kompresibilitní faktor	105
b)	Stavové rovnice reálných plynů, viriální rozvoj	105
c)	Van der Waalsova stavová rovnice	107
d)	Berthelotova stavová rovnice	111
e)	Beattieova-Bridgmanova stavová rovnice	111
f)	Benedictova stavová rovnice	112
3.1.3.2.	Plynné směsi	113
a)	Pravidlo o aditivitě objemů a tlaků	114
b)	Pravidlo o konstantách stavových rovnic	115
3.1.4.	Kritický jev	116
3.1.4.1.	Zkapalnění plynů	116
3.1.4.2.	Kritický stav	117
3.1.4.3.	Stanovení kritických konstant	118
3.1.4.4.	Kontinuita plynného a kapalného stavu	119
3.1.4.5.	Van der Waalsova rovnice a kritický stav	120
3.1.4.6.	Redukovaná van der Waalsova rovnice	122
3.1.4.7.	Teorém korespondujících stavů	123
3.1.4.8.	Generalizovaný kompresibilitní diagram	124
3.1.5.	Termodynamika plynných soustav	128
3.1.5.1.	Enthalpie plynů	128
3.1.5.2.	Vnitřní energie plynů	130
3.1.5.3.	Entropie plynů	131
3.1.5.4.	Molární tepla plynů	132
3.1.5.5.	Jouleův-Thomsonův efekt	133
3.1.5.6.	Inverzní teplota	134
3.1.5.7.	Fugacita plynů	135
a)	Výpočet fugacity ze známého stavového chování plynu.	136
b)	Generalizovaný fugacitní diagram	137

3.1.6.	Transportní jevy v plynných soustavách	138
3.1.6.1.	Viskozita plynů	138
a)	Poiseuillova rovnice	139
b)	Závislost viskozity plynů na teplotě a tlaku	141
3.1.6.2.	Vedení tepla v plynech	141
3.1.6.3.	Difuze v plynných soustavách	142
3.2.	Kapaliny	143
3.2.1.	Stavové chování kapalin	144
3.2.1.1.	Hustota, specifický objem, specifická váha kapalin	144
3.2.1.2.	Vliv teploty a tlaku na hustotu kapalin	145
3.2.1.3.	Stavové rovnice kapalin	146
a)	Rovnice Tumlirzova	146
b)	Rovnice van Laarova	146
c)	Teorém korespondujících stavů u kapalin, generalisovaný expansní diagram	146
3.2.2.	Termodynamika kapalných systémů	148
3.2.2.1.	Kohesní (vnitřní) tlak kapalin	149
3.2.2.2.	Povrchové napětí a povrchová energie kapalin	150
3.2.2.3.	Úhel smáčení	153
3.2.2.4.	Měření povrchového napětí kapalin	154
a)	Metoda kapilární elevace (deprese)	155
b)	Metoda vážení kapek	155
3.2.2.5.	Závislost povrchového napětí na teplotě	156
3.2.3.	Transportní jevy v kapalných systémech	158
3.2.3.1.	Viskozita a fluidita kapalin	158
3.2.3.2.	Měření viskozity kapalin	158
a)	Kapilární viskosimetr	158
b)	Metoda padající kuličky	159
c)	Höpplerův viskosimetr	159
3.2.3.3.	Závislost viskozity kapalin na teplotě	160
3.3.	Tuhé látky	161
3.3.1.	Krystalografie	162
3.3.1.1.	Základní pojmy, definice a zákony	162
3.3.1.2.	Krystalografické soustavy	164
3.3.1.3.	Krystalová mřížka	164
3.3.2.	Roentgenovy paprsky a struktura krystalů	167
3.3.2.1.	Laueova metoda	167
3.3.2.2.	Braggova metoda	168
3.3.2.3.	Krystalová mřížka chloridu sodného	169
3.3.2.4.	Metoda Debyeova, Scherrerova a Hullova	171
3.3.2.5.	Metoda otáčivého krystalu	172
3.4.	Isomorfie a polymorfie	174
3.5.	Stavové chování a termodynamika tuhých látek	174
3.5.1.	Závislost hustoty tuhých látek na teplotě a na tlaku	174
3.5.2.	Tepelná kapacita tuhých látek	176
Literatura	179

4. Fázové rovnováhy	181
4.1. Soustava o jedné složce	181
✓ 4.1.1. Intenzivní kritérium rovnováhy	181
✓ 4.1.2. Jednoduchý fázový diagram soustavy o jedné složce	183
4.1.3. Experimentální stanovení tlaku nasycených par	184
4.1.4. Vztah mezi teplotou a rovnovážným tlakem v soustavě o jedné složce a dvou fázích	185
✓ 4.1.4.1. Závislost tlaku nasycených par kapalin na teplotě — Clausiusova-Clapeyronova rovnice	186
a) Ramsayovo-Youngovo pravidlo	188
b) Craftsovo pravidlo	189
4.1.4.2. Antoineova a Calingaertova-Davisova rovnice	190
4.1.4.3. Gamsonova-Watsonova rovnice	192
4.1.4.4. Grafické metody vyjádření závislosti tlaku nasycených par na teplotě — Coxův-Othmerův diagram	192
✓ 4.1.4.5. Výparné teplo kapalin	194
a) Výpočet výparného tepla kapalin ze vztahů vyjadřujících závislost tlaků nasycených par na teplotě	194
b) Přibližný výpočet výparného tepla kapalin	195
c) Závislost výparného tepla kapalin na teplotě	196
4.1.4.6. Závislost tlaku nasycených par tuhých látek na teplotě	196
4.1.4.7. Clapeyronova rovnice v soustavě o dvou kondenzovaných fázích	196
4.1.5. Soustavy o jedné složce, která krystaluje v několika tuhých modifikacích	197
4.1.5.1. Fázový diagram síry	198
4.1.5.2. Enantiotropie a monotropie	198
4.1.5.3. Fázový diagram vody za vysokých tlaků	200
4.2. Termodynamika soustav o několika složkách, které spolu chemicky nereagují	201
✓ 4.2.1. Parciální molární veličiny	201
4.2.1.1. Parciální molární objem	201
✓ 4.2.1.2. Gibbsova-Duhemova rovnice v soustavě o dvou složkách	203
4.2.1.3. Vyhodnocení parciálních molárních veličin z experimentálních dat	204
a) Metoda tečen	204
b) Metoda úseků	206
4.2.1.4. Parciální molární enthalpie a diferenciální molární teplo rozpouštěcí	208
a) Vyhodnocení diferenciálních molárních tepel rozpouštěcích z experimentálních dat	209
b) Enthalpická bilance v roztocích	210
✓ 4.2.1.5. Parciální molární veličiny v obecné soustavě o k složkách	212
4.2.2. Intenzivní kritérium rovnováhy v soustavě o několika fázích a několika složkách	214
4.2.2.1. Závislost volné enthalpie otevřené soustavy na stavových proměnných	214
✓ 4.2.2.2. Chemický potenciál	215
4.2.2.3. Rovnováha v soustavě o několika složkách a několika fázích	216
✓ 4.2.2.4. Gibbsův fázový zákon	219

4.3. Fázové rovnováhy v soustavě o dvou složkách	220
4.3.1. Jednoduché fázové diagramy v soustavě o dvou složkách a dvou fázích	221
4.3.1.1. Isotermní diagram	221
4.3.1.2. Isobarický diagram	221
4.3.1.3. Pákové pravidlo	222
4.3.1.4. Diagram rovnovážných složení fází	223
4.3.2. Rovnováha mezi plynou a kapalnou fází v soustavě o dvou složkách	223
4.3.2.1. Othmerova metoda	223
4.3.2.2. Gillespieova metoda	224
4.3.3. Termodynamika rovnováhy mezi kapalnou a plynou fází dvousložkových soustav v pojetí G. N. Lewise	224
4.3.3.1. Fugacita v soustavě o několika složkách a její závislost na stavových proměnných	225
4.3.3.2. Definice ideálního roztoku	228
4.3.3.3. Důsledky plynoucí z definice ideálního roztoku	228
4.3.4. Rovnováha mezi kapalnou a plynou fází v ideální soustavě o dvou složkách	229
4.3.4.1. Soustava za stálé teploty	230
4.3.4.2. Soustava za stálého tlaku	232
4.3.5. Destilace a rektifikace	235
4.3.6. Rozpustnost plynů v kapalinách	236
4.3.6.1. Experimentální stanovení rozpustnosti plynů v kapalinách	236
4.3.6.2. Henryho zákon	237
4.3.6.3. Rozpustnost plyných směsí	238
4.3.6.4. Závislost rozpustnosti plynů na teplotě	239
4.3.7. Zředěné roztoky	240
4.3.7.1. Snížení tlaku nasycených par nad roztokem	241
4.3.7.2. Zvýšení bodu varu	242
4.3.7.3. Stanovení molekulární váhy látek ebullioskopickou metodou	245
4.3.7.4. Snížení bodu tání	245
4.3.7.5. Stanovení molekulární váhy látek kryoskopickou metodou	246
4.3.7.6. Osmotický tlak	247
4.3.7.7. Stanovení molekulární váhy látek osmometrickou metodou	250
4.3.8. Rovnováha mezi plynou a kapalnou fází v reálných soustavách o dvou složkách	251
4.3.8.1. Aktivita a aktivitní koeficient	252
4.3.8.2. Závislost aktivity a aktivitního koeficientu na stavových proměnných	254
4.3.8.3. Směšovací a dodatková volná enthalpie	256
a) Margulesova rovnice	257
b) Van Laarova rovnice	257
4.3.9. Rovnováha mezi plynou a kapalnými fázemi v soustavách s omezenou mísitelností složek	260
4.3.9.1. Fázové diagramy soustav o dvou omezeně mísitelných složkách	260
4.3.9.2. Složky prakticky nemísitelné v kapalně fází — přehánění vodní parou	263
4.3.9.3. Kvantitativní vyjádření vzájemné závislosti rovnovážných proměnných v soustavě o dvou omezeně mísitelných složkách	265

✓ 4.3.10.	Fázové rovnováhy v kondenzovaných soustavách	265
4.3.10.1.	Rovnováha mezi dvěma kapalnými fázemi za nepřítomnosti fáze plynné	266
4.3.10.2.	Rovnováha mezi kapalnými a tuhými fázemi	267
a)	Experimentální stanovení rovnováhy mezi kapalnými a tuhými fázemi v soustavách o dvou složkách	268
b)	Klasifikace kondenzovaných soustav o dvou složkách	269
4.4.	Fázové rovnováhy v soustavě o třech složkách	278
4.4.1.	Grafické znázornění složení soustav o třech složkách	278
4.4.2.	Rovnováha mezi kapalnou a plynnou fází v soustavě o třech složkách	279
4.4.3.	Rovnováha mezi kapalnými fázemi v soustavě o třech omezeně mísit- elných složkách	281
4.4.3.1.	Fázové diagramy soustav o třech omezeně mísitelných slož- kách	281
4.4.3.2.	Experimentální stanovení rovnováhy kapalina—kapalina	283
4.4.3.3.	Vzájemná závislost rovnovážných složení kapalných fází v soustavě o třech složkách	283
4.4.4.	Tuhá látka rozpustná ve dvou nemísitelných kapalinách	284
4.4.5.	Rovnováha kapalných a tuhých fází v soustavě o třech složkách	286
	Literatura	286
5.	Chemické rovnováhy	289
5.1.	Rovnováha v soustavě, jejíž složky spolu reagují	289
5.1.1.	Rovnovážná konstanta	289
5.1.2.	Soustava mimo rovnováhu — reakční isoterma	291
5.1.3.	Standardní změna volné enthalpie ΔG^0	293
5.2.	Výpočet rovnovážné konstanty ze složení soustavy v rovnováze	293
5.2.1.	Volba standardních stavů	294
5.2.2.	Reakce mezi plynnými složkami	294
5.2.3.	Oprava na neidealitu plynné fáze	296
5.2.4.	Heterogenní reakce	297
5.2.5.	Reakce v kapalných roztocích	298
5.3.	Výpočet rovnovážného složení	299
5.3.1.	Hmotná bilance	299
5.3.2.	Simultánní rovnováhy	304
5.4.	Vliv počátečního složení a tlaku na stupeň přeměny reakce	307
5.4.1.	Vliv počátečního složení	307
5.4.2.	Vliv inertních látek	309
5.4.3.	Vliv tlaku	309
✓ 5.5.	Závislost rovnovážné konstanty na teplotě	312
5.5.1.	Teplotní koeficient rovnovážné konstanty	312
5.5.2.	Rovnovážná konstanta jako funkce teploty	312
a)	Teplotní závislost K_a při konstantním reakčním teplu	312
b)	Výpočet reakčního tepla	314
c)	Řadový rozvoj teplotní závislosti K_a	315
d)	Výpočet rovnovážné teploty	318
5.5.3.	Vliv teploty na stupeň přeměny reakce	321

5.6. Třetí věta termodynamická	323
5.6.1. Nernstův tepelný teorém	323
5.6.2. Experimentální ověření třetí věty	325
5.6.3. Nedosažitelnost absolutní nuly a uskutečňování velmi nízkých teplot	327
5.6.4. Výpočet absolutní entropie	328
5.6.5. Standardní entropie	331
5.7. Úplný výpočet rovnovážné konstanty z termických dat	334
5.7.1. Příklad výpočtu	334
5.7.2. Tabulace volných enthalpií	339
Literatura	341
 Dodatek 1	 343
D.1. Funkce o několika proměnných	343
D.2. Některé obecné vztahy mezi částečnými derivacemi	344
D.3. Vlastnosti celkového diferenciálu	345
D.3.1. Dvě nezávisle proměnné	345
D.3.2. Několik nezávisle proměnných	347
 Dodatek 2	 349
Základní standardy a jednotky délky, hmoty a času v absolutní (CGS) soustavě	349
 Dodatek 3	 351
Mezinárodní teplotní stupnice	351
 Dodatek 4	 353
Hodnoty základních fyzikálně chemických konstant	353