

# Obsah

## ÚVOD

iii

## SEZNAM SYMBOLŮ

ix

## 1 STAVOVÉ CHOVÁNÍ LÁTEK

1

1.1	Stavové chování zředěných plynů . . . . .	2
1.1.1	Ideální plyn . . . . .	2
1.1.2	Viriální rozvoje . . . . .	3
1.2	Stavové rovnice . . . . .	5
1.2.1	Rovnice van der Waalsova . . . . .	5
1.2.2	Rovnice Berthelotova . . . . .	9
1.2.3	Rovnice Redlichova-Kwongova . . . . .	9
1.2.4	Rovnice Soaveho a Pengova-Robinsonova . . . . .	11
1.2.5	Moderní semiempirické rovnice . . . . .	11
1.3	Teorém korespondujících stavů . . . . .	12
1.3.1	Generalizovaný diagram kompresibilitního faktoru . . . . .	13
1.3.2	Generalizovaný expanzní diagram . . . . .	14
1.3.3	Další generalizované diagramy . . . . .	15
1.4	Stavové chování kapalin . . . . .	15
1.4.1	Saturační objem kapalin . . . . .	16
1.4.2	Povrchové napětí . . . . .	16
1.5	Stavové chování pevných látek . . . . .	17
1.6	Závěr . . . . .	18
1.7	Příklady . . . . .	19

## 2 ZÁKLADY TERMODYNAMIKY

23

2.1	Nultý termodynamický princip. Teplota . . . . .	24
2.2	První termodynamický princip . . . . .	24
2.2.1	Práce, energie, teplo . . . . .	24
2.2.2	Matematická formulace prvního termodynamického principu . . . . .	27
2.2.3	Reakční teplo při $T = 298,15$ K. Zákon Kirchhoffův . . . . .	29
2.2.4	Vnitřní energie a entalpie jako funkce $(T, V)$ a $(T, P)$ . . . . .	32

2.3	Druhý termodynamický princip . . . . .	34
2.3.1	Izotermní a adiabatická expanze. Poissonovy rovnice . . . . .	34
2.3.2	Matematická formulace druhého principu. Funkce Helmholtzova a Gibbsova . . . . .	39
2.4	Spojená formulace prvního a druhého principu . . . . .	40
2.4.1	Entropie jako funkce proměnných (T,V) a (T,P) . . . . .	42
2.4.2	Jouleův-Thompsonův koeficient . . . . .	43
2.5	Třetí termodynamický princip . . . . .	45
2.6	Závěr . . . . .	45
2.7	Dodatek: Maxwellovy relace . . . . .	46
2.8	Příklady . . . . .	47
<b>3</b>	<b>STATISTICKÁ TERMODYNAMIKA</b>	<b>51</b>
3.1	Základy statistické termodynamiky . . . . .	51
3.1.1	Postuláty statistické termodynamiky . . . . .	51
3.1.2	Pravděpodobnost kvantového stavu systému . . . . .	52
3.1.3	Termodynamické funkce z partiční funkce $Q$ . . . . .	54
3.2	Ideální plyn . . . . .	55
3.2.1	Partiční funkce translační . . . . .	57
3.2.2	Partiční funkce vnitřní . . . . .	60
3.2.3	Chemické rovnováhy v ideálním plynu . . . . .	66
3.3	Termodynamické funkce směsí . . . . .	67
3.4	Tekutiny . . . . .	68
3.4.1	Partiční funkce. Párový potenciál . . . . .	68
3.4.2	Viriální rozvoj. Viriální koeficienty . . . . .	70
3.4.3	Stavové rovnice . . . . .	72
3.5	Mřížková teorie (regulárních roztoků) . . . . .	74
3.6	Závěr . . . . .	76
3.7	Dodatek: Určení pravděpodobnosti v kanonickém systému . . . . .	77
3.8	Příklady . . . . .	79
<b>4</b>	<b>FÁZOVÉ ROVNOVÁHY ČISTÝCH LÁTEK</b>	<b>83</b>
4.1	Molární veličiny . . . . .	83
4.2	Fugacita čisté látky . . . . .	87
4.3	Dvoufázové rovnováhy . . . . .	89
4.3.1	Rovnováha kapalina-pára . . . . .	89
4.3.2	Rovnováha pevná látka-pára a pevná látka-kapalina . . . . .	90
4.3.3	Fázový diagram . . . . .	91

4.4	Semiempirické vztahy . . . . .	92
4.4.1	Rovnice Antoineova a Calingaertova-Davisova . . . . .	92
4.4.2	Vztah pro výparné teplo, rovnice Wagnerova . . . . .	94
4.5	Klasifikace fázových přechodů . . . . .	95
4.6	Závěr . . . . .	96
4.7	Příklady . . . . .	97
<b>5</b>	<b>FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH</b>	<b>99</b>
5.1	Parciální molární veličiny . . . . .	100
5.1.1	Definice parciálních molárních veličin . . . . .	100
5.1.2	Určení parciálních molárních veličin . . . . .	103
5.1.3	Směšovací a dodatkové termodynamické funkce . . . . .	105
5.2	Podmínky fázové rovnováhy v roztocích. Gibbsův zákon fází . . . . .	106
5.2.1	Gibbsův zákon fází . . . . .	106
5.3	Závislost $\mu$ na teplotě, tlaku a složení . . . . .	107
5.3.1	Fugacita složky v roztoku . . . . .	107
5.3.2	Aktivita složky v roztoku . . . . .	109
5.4	Ideální roztok. Raoultův a Henryho zákon . . . . .	110
5.4.1	Rovnováha kapalina-pára ideálního roztoku . . . . .	111
5.4.2	Rozpustnost plynů . . . . .	112
5.4.3	Koligativní vlastnosti . . . . .	113
5.5	Reálné roztoky . . . . .	114
5.5.1	Rovnováha kapalina-pára za nízkých tlaků . . . . .	114
5.5.2	Rovnováha kapalina-pára za vyšších tlaků . . . . .	116
5.5.3	Rovnováha kapalina-kapalina . . . . .	117
5.5.4	Extrakce rozpouštědlem; extrakce superkritickým čí- nidlem . . . . .	118
5.5.5	Rovnováha kapalina-pevná látka . . . . .	120
5.6	Třísložkové soustavy . . . . .	121
5.6.1	Rovnováha kapalina-pára . . . . .	122
5.6.2	Rovnováha kapalina-kapalina . . . . .	122
5.7	Závěr . . . . .	124
5.8	Příklady . . . . .	124
<b>6</b>	<b>CHEMICKÁ ROVNOVÁHA</b>	<b>127</b>
6.1	Podmínky chemické rovnováhy . . . . .	128
6.1.1	Reakční izoterma . . . . .	130

6.2	Volba standardního stavu . . . . .	130
6.2.1	Chemické reakce v plynné fázi . . . . .	131
6.2.2	Chemická reakce v kapalně fázi . . . . .	133
6.2.3	Chemická reakce v pevné fázi . . . . .	134
6.2.4	Chemická reakce v roztocích elektrolytů . . . . .	134
6.2.5	Simultánní reakce . . . . .	136
6.3	Chemická rovnováha v heterogenní soustavě . . . . .	136
6.3.1	Chemické reakce v biochemických systémech . . . . .	138
6.4	Určení standardní reakční Gibbsovy energie . . . . .	140
6.4.1	Standardní reakční Gibbsova energie při $T = 298,15 \text{ K}$ . . . . .	140
6.4.2	Standardní reakční Gibbsova energie při obecné teplotě . . . . .	141
6.5	Nernstova formulace třetího termodynamického principu . . . . .	144
6.6	Závěr . . . . .	146
6.7	Příklady . . . . .	147
<b>7</b>	<b>ROZTOKY ELEKTROLYTŮ</b>	<b>151</b>
7.1	Základní termodynamické vztahy . . . . .	151
7.1.1	Standardní stav. Aktivita. Střední aktivitní koeficient . . . . .	151
7.1.2	Definice pH. Tlumící směsi . . . . .	155
7.2	Galvanické články . . . . .	158
7.2.1	Nernstova rovnice . . . . .	158
7.2.2	Základní uspořádání . . . . .	159
7.2.3	Typy poločlánků . . . . .	161
7.2.4	Standardní rovnovážné napětí článku . . . . .	163
7.3	Termodynamické a analytické aplikace . . . . .	165
7.3.1	Termodynamické funkce z měření rovnovážného napětí . . . . .	165
7.3.2	Potenciometrická titrace . . . . .	167
7.4	Baterie, akumulátory, palivové články . . . . .	168
7.5	Teorie Debyeova–Hückelova . . . . .	170
7.5.1	Distribuční funkce v roztoku elektrolytů . . . . .	170
7.5.2	Termodynamické funkce roztoků elektrolytů . . . . .	173
7.6	Závěr . . . . .	176
7.7	Příklady . . . . .	176
	<b>LITERATURA</b>	<b>181</b>
	<b>FYZIKÁLNÍ KONSTANTY</b>	<b>183</b>