

1. Úvod . . . . .	13
2. Základy termodynamiky . . . . .	16
2.1. Obor klasické termodynamiky . . . . .	16
2.2. Základní pojmy, definice, symbolika . . . . .	17
2.2.1. Systém . . . . .	17
2.2.2. Stav a vlastnosti systému . . . . .	18
2.2.3. Termodynamický děj a termodynamická rovnováha . . . . .	19
2.2.4. Symbolika . . . . .	20
2.3. Stavové proměnné a stavová rovnice . . . . .	21
2.3.1. Teplota . . . . .	21
2.3.2. Tlak . . . . .	24
2.3.3. Objem . . . . .	24
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 . . . . .	29
c) Absolutní teplotní stupnice . . . . .	30
d) Ideální plyn . . . . .	31
e) Rozměr plynové konstanty $R$ a její hodnota v různých jednotkách . . . . .	33
2.4. I. věta termodynamická . . . . .	34
2.4.1. Práce, energie, teplo . . . . .	34
2.4.2. Mechanický ekvivalent tepla . . . . .	38
2.4.3. Princip zachování energie . . . . .	39
2.4.4. Vnitřní energie . . . . .	40
2.4.5. Matematická formulace I. věty termodynamické . . . . .	42
2.4.6. Děj adiabatický a děj, při němž systém nekoná práci . . . . .	43
2.5. Enthalpie a tepelné kapacity . . . . .	44
2.5.1. Enthalpie . . . . .	44
2.5.2. Tepelné kapacity . . . . .	46
2.5.3. Molární teplo za stálého objemu a molární teplo za stálého tlaku . . . . .	46
2.5.4. Rozdíl molárních tepel za stálého tlaku a za stálého objemu . . . . .	47
2.5.5. Závislost molárních tepel na teplotě . . . . .	48
2.6. Reakční teplo . . . . .	49
2.6.1. Slučovací teplo . . . . .	52

2.6.2.	Spalné teplo . . . . .	55
2.6.3.	Vazebné energie . . . . .	58
2.6.4.	Rozpouštěcí a zředovací teplo . . . . .	61
2.6.4.1.	Molární teplo směšovací a integrální molární teplo rozpouštěcí . . . . .	61
2.6.4.2.	Zředovací teplo . . . . .	62
2.6.5.	Závislost reakčního tepla na teplotě . . . . .	64
2.6.6.	Reakční teplota . . . . .	67
2.7.	Aplikace I. věty termodynamické na ideální plyn. . . . .	69
2.7.1.	Závislost vnitřní energie ideálního plynu na objemu . . . . .	69
2.7.2.	Některé vztahy plynoucí z definice ideálního plynu . . . . .	71
2.7.2.1.	Enthalpie ideálního plynu . . . . .	71
2.7.2.2.	Rozdíl molárních tepel za stálého tlaku a za stálého objemu . . . . .	71
2.7.3.	Expanse a komprese ideálního plynu . . . . .	72
2.7.3.1.	Vratný isotermní děj . . . . .	72
2.7.3.2.	Vratný adiabatický děj . . . . .	74
2.7.3.3.	Poissonovy rovnice . . . . .	75
2.8.	Přeměna tepla na práci . . . . .	77
2.8.1.	Kruhový děj . . . . .	77
2.8.2.	Tepelné stroje . . . . .	78
2.8.3.	Carnotův model tepelného stroje . . . . .	78
2.9.	Nevratné a vratné děje . . . . .	82
2.10.	II. věta termodynamická . . . . .	85
2.10.1.	Formulace Planckova-Kelvinova, formulace Clausiova, Carnotův teorém. . . . .	85
2.10.2.	Formulace matematická — Entropie . . . . .	87
2.10.3.	Spojené formulace I. a II. věty termodynamické. . . . .	90
2.10.4.	Termodynamická teplotní stupnice . . . . .	91
2.11.	Závislost entropie na stavových proměnných $P$ , $V$ , $T$ a na fyzikálním stavu systému . . . . .	92
2.11.1.	Závislost entropie jednoduchého systému na teplotě a objemu . . . . .	92
2.11.2.	Závislost entropie jednoduchého systému na teplotě a tlaku . . . . .	93
2.11.3.	Změna entropie při fázových přeměnách . . . . .	94
2.11.4.	Změna entropie při nevratných dějích . . . . .	95
2.12.	Energetické funkce $U$ a $H$ . . . . .	96
2.12.1.	Energetické funkce $U$ a $H$ a stavové chování . . . . .	96
2.12.2.	Rozdíl molárních tepel za stálého tlaku a za stálého objemu. . . . .	97
2.13.	Energetické funkce $F$ a $G$ . . . . .	99
2.13.1.	Helmholtzova funkce $F$ . . . . .	99
2.13.2.	Gibbsova funkce $G$ . . . . .	100
2.13.3.	Závislost energetických funkcí $F$ a $G$ na stavových proměnných $P$ , $V$ , $T$ . . . . .	101
2.13.4.	Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice . . . . .	102
2.14.	Podmínky termodynamické rovnováhy . . . . .	102
2.14.1.	Systém izolovaný tepelně a mechanicky . . . . .	103
2.14.2.	Isotermní systém izolovaný mechanicky . . . . .	103
2.14.3.	Isotermní isobarický systém . . . . .	104
2.15.	Přehled významných termodynamických vztahů . . . . .	105

2.15.1. Obecné vztahy . . . . .	105
2.15.2. Vztahy platné pro jednoduchý systém . . . . .	105
Literatura . . . . .	106
3. Stav hmoty . . . . .	108
3.1. Plyny . . . . .	108
3.1.1. Stavové chování plynů za nízkých tlaků, stanovení hustoty a molekulové váhy plynů . . . . .	108
3.1.2. Plynné směsi za nízkých tlaků . . . . .	110
3.1.2.1. Daltonův zákon o parciálních tlacích . . . . .	111
3.1.2.2. Amagatův zákon o parciálních objemech . . . . .	112
3.1.3. Stavové chování plynů za vyšších tlaků . . . . .	112
3.1.3.1. Čisté plyny . . . . .	112
a) Kompresibilitní faktor . . . . .	114
b) Stavové rovnice reálných plynů, viriální rozvoj . . . . .	115
c) Van der Waalsova stavová rovnice . . . . .	116
d) Berthelotova stavová rovnice . . . . .	121
e) Beattieova Bridgmanova stavová rovnice . . . . .	121
f) Benedictova stavová rovnice . . . . .	123
3.1.3.2. Plynné směsi . . . . .	124
a) Pravidlo o aditivitě objemů a tlaků . . . . .	125
b) Pravidlo o konstantách stavových rovnic . . . . .	126
3.1.4. Kritický jev . . . . .	127
3.1.4.1. Zkapalnění plynů . . . . .	127
3.1.4.2. Kritický stav . . . . .	128
3.1.4.3. Stanovení kritických konstant . . . . .	129
3.1.4.4. Kontinuita plynného a kapalného stavu . . . . .	132
3.1.4.5. Van der Waalsova rovnice a kritický stav . . . . .	133
3.1.4.6. Redukovaná van der Waalsova rovnice . . . . .	135
3.1.4.7. Teorém korespondujících stavů . . . . .	137
3.1.4.8. Generalisovaný kompresibilitní diagram . . . . .	137
3.1.5. Termodynamika plynných soustav . . . . .	141
3.1.5.1. Enthalpie plynů . . . . .	142
3.1.5.2. Vnitřní energie plynů . . . . .	144
3.1.5.3. Entropie plynů . . . . .	144
3.1.5.4. Molární tepla plynů . . . . .	145
3.1.5.5. Jouleův-Thomsonův efekt . . . . .	146
3.1.5.6. Inversní teplota . . . . .	148
3.1.5.7. Fugacita plynů . . . . .	149
a) Výpočet fugacity ze známého stavového chování plynu . . . . .	150
b) Generalisovaný fugacitní diagram . . . . .	151
3.1.6. Transportní jevy v plynných soustavách . . . . .	152
3.1.6.1. Viskozita plynů . . . . .	152
a) Poiseuillova rovnice . . . . .	154
b) Závislost viskozity plynů na teplotě a tlaku . . . . .	155
3.1.6.2. Vedení tepla v plynech . . . . .	156
3.1.6.3. Difuze v plynných soustavách . . . . .	157
3.2. Kapaliny . . . . .	159

3.2.1.	Stavové chování kapalin . . . . .	159
3.2.1.1.	Hustota, specifický objem, specifická váha kapalin . . . . .	159
3.2.1.3.	Stavové rovnice kapalin . . . . .	161
	a) Rovnice Tumlirzova . . . . .	161
	b) Rovnice van Laarova . . . . .	162
	c) Teorém korespondujících stavů u kapalin, generalisovaný ex- pansní diagram . . . . .	162
3.2.2.	Termodynamika kapalných systémů . . . . .	164
3.2.2.1.	Kohesní (vnitřní) tlak kapalin . . . . .	165
3.2.2.2.	Povrchové napětí a povrchová energie kapalin . . . . .	166
3.2.2.3.	Úhel smáčení . . . . .	169
3.2.2.4.	Měření povrchového napětí kapalin . . . . .	172
	a) Metoda kapilární elevace (deprese) . . . . .	172
	b) Metoda vážení kapek . . . . .	173
3.2.2.5.	Závislost povrchového napětí na teplotě . . . . .	175
3.2.3.	Transportní jevy v kapalných systémech . . . . .	176
3.2.3.1.	Viskóznost a fluidita kapalin . . . . .	176
3.2.3.2.	Měření viskóznosti kapalin . . . . .	177
	a) Kapilární viskosimetr . . . . .	177
	b) Metoda padající kuličky . . . . .	178
	c) Höpplerův viskosimetr . . . . .	179
3.2.3.3.	Závislost viskóznosti kapalin na teplotě . . . . .	180
3.3.	Tuhé látky . . . . .	181
3.3.1.	Krystalografie . . . . .	181
3.3.1.1.	Základní pojmy, definice a zákony . . . . .	181
3.3.1.2.	Krystalografické soustavy . . . . .	184
3.3.1.3.	Krystalová mřížka . . . . .	184
3.3.2.	Roentgenovy paprsky a struktura krystalů . . . . .	187
3.3.2.1.	Laueova metoda . . . . .	187
3.3.2.2.	Braggova metoda . . . . .	188
3.3.2.3.	Krystalová mřížka chloridu sodného . . . . .	190
3.3.2.4.	Metoda Debyeova, Scherrerova a Hullova . . . . .	193
3.3.2.5.	Metoda otáčivého krystalu . . . . .	194
3.4.	Isomorfie a polymorfie . . . . .	195
3.5.	Stavové chování a termodynamika tuhých látek . . . . .	196
3.5.1.	Závislost hustoty tuhých látek na teplotě a na tlaku . . . . .	196
3.5.2.	Tepelná kapacita tuhých látek . . . . .	198
	Literatura . . . . .	201
4.	Fázové rovnováhy . . . . .	202
4.1.	Soustava o jedné složce . . . . .	202
4.1.1.	Intenzivní kritérium rovnováhy . . . . .	202
4.1.2.	Jednoduchý fázový diagram soustavy o jedné složce . . . . .	204
4.1.3.	Experimentální stanovení tlaku nasycených par . . . . .	206
4.1.4.	Vztah mezi teplotou a rovnovážným tlakem v soustavě o jedné složce a dvou fázích . . . . .	207

4.1.4.1.	Závislost tlaku nasycených par kapalin na teplotě — Clausiusova-Clapeyronova rovnice . . . . .	208
	a) Ramsayovo-Youngovo pravidlo . . . . .	210
	b) Craftsovo pravidlo . . . . .	211
4.1.4.2.	Antoineova a Calingaertova-Davisova rovnice . . . . .	212
4.1.4.3.	Gamsonova-Watsonova rovnice . . . . .	215
4.1.4.4.	Grafické metody vyjádření závislosti tlaku nasycených par na teplotě — Coxův-Othmerův diagram . . . . .	216
4.1.4.5.	Výparné teplo kapalin . . . . .	217
	a) Výpočet výparného tepla kapalin ze vztahů vyjadřujících závislost tlaků nasycených par na teplotě . . . . .	218
	b) Přibližný výpočet výparného tepla kapalin . . . . .	219
	c) Závislost výparného tepla kapalin na teplotě . . . . .	220
4.1.4.6.	Závislost tlaku nasycených par tuhých látek na teplotě . . . . .	220
4.1.4.7.	Clapeyronova rovnice v soustavě o dvou kondenzovaných fázích . . . . .	220
4.1.5.	Soustavy o jedné složce, která krystaluje v několika tuhých modifikacích . . . . .	222
4.1.5.1.	Fázový diagram síry . . . . .	222
4.1.5.2.	Enantiotropie a monotropie . . . . .	223
4.1.5.3.	Fázový diagram vody za vysokých tlaků . . . . .	225
4.2.	Termodynamika soustav o několika složkách, které spolu chemicky nereagují . . . . .	225
4.2.1.	Parciální molární veličiny . . . . .	225
4.2.1.1.	Parciální molární objem . . . . .	225
4.2.1.2.	Gibbsova-Duhemova rovnice v soustavě o dvou složkách . . . . .	228
4.2.1.3.	Vyhodnocení parciálních molárních veličin z experimentálních dat . . . . .	229
	a) Metoda tečen . . . . .	229
	b) Metoda úseků . . . . .	231
4.2.1.4.	Parciální molární enthalpie a diferenciální molární teplo rozpouštěcí . . . . .	235
	a) Vyhodnocení diferenciálních molárních tepel rozpouštěcích z experimentálních dat . . . . .	236
	b) Enthalpická bilance v roztocích . . . . .	238
4.2.1.5.	Parciální molární veličiny v obecné soustavě o k složkách . . . . .	240
4.2.2.	Intenzivní kritérium rovnováhy v soustavě o několika fázích a několika složkách . . . . .	241
4.2.2.1.	Závislost volné enthalpie otevřené soustavy na stavových proměnných . . . . .	241
4.2.2.2.	Chemický potenciál . . . . .	242
4.2.2.3.	Rovnováha v soustavě o několika složkách a několika fázích . . . . .	244
4.2.2.4.	Gibbsův fázový zákon . . . . .	246
4.3.	Fázové rovnováhy v soustavě o dvou složkách . . . . .	248
4.3.1.	Jednoduché fázové diagramy v soustavě o dvou složkách a dvou fázích . . . . .	249
4.3.1.1.	Isoternní diagram . . . . .	249
4.3.1.2.	Isobarický diagram . . . . .	249
4.3.1.3.	Pákové pravidlo . . . . .	250
4.3.1.4.	Diagram rovnovážných složení fází . . . . .	252
4.3.2.	Rovnováha mezi plynou a kapalnou fází v soustavě o dvou složkách . . . . .	252
4.3.2.1.	Othmerova metoda . . . . .	252
4.3.2.2.	Gillespieova metoda . . . . .	253

4.3.3.	Termodynamika rovnováhy mezi kapalnou a plynou fází dvousložkových soustav v pojetí G. N. Lewise . . . . .	254
4.3.3.1.	Fugacita v soustavě o několika složkách a její závislost na stavových proměnných . . . . .	254
4.3.3.2.	Definice ideálního roztoku . . . . .	258
4.3.3.3.	Důsledky plynoucí z definice ideálního roztoku . . . . .	258
4.3.4.	Rovnováha mezi kapalnou a plynou fází v ideální soustavě o dvou složkách . . . . .	260
4.3.4.1.	Soustava za stálé teploty . . . . .	261
4.3.4.2.	Soustava za stálého tlaku . . . . .	263
4.3.5.	Destilace a rektifikace . . . . .	266
4.3.6.	Rozpustnost plynů v kapalinách . . . . .	268
4.3.6.1.	Experimentální stanovení rozpustnosti plynů v kapalinách . . . . .	268
4.3.6.2.	Henryho zákon . . . . .	269
4.3.6.3.	Rozpustnost plynných směsí . . . . .	270
4.3.6.4.	Závislost rozpustnosti plynů na teplotě . . . . .	271
4.3.7.	Zředěné roztoky . . . . .	272
4.3.7.1.	Snížení tlaku nasycených par nad roztokem . . . . .	273
4.3.7.2.	Zvýšení bodu varu . . . . .	275
4.3.7.3.	Stanovení molekulární váhy látek ebullioskopickou metodou . . . . .	278
4.3.7.4.	Snížení bodu tání . . . . .	279
4.3.7.5.	Stanovení molekulární váhy látek krysokopickou metodou . . . . .	280
4.3.7.6.	Osmotický tlak . . . . .	282
4.3.7.7.	Stanovení molekulární váhy látek osmometrickou metodou . . . . .	285
4.3.8.	Rovnováha mezi plynou a kapalnou fází v reálných soustavách o dvou složkách . . . . .	286
4.3.8.1.	Aktivita a aktivitní koeficient . . . . .	289
4.3.8.2.	Závislost aktivity a aktivitního koeficientu na stavových proměnných . . . . .	290
4.3.8.3.	Směšovací a dodatková volná enthalpie . . . . .	293
	a) Margulesova rovnice . . . . .	294
	b) van Laarova rovnice . . . . .	295
4.3.9.	Rovnováha mezi plynou a kapalnými fázemi v soustavách s omezenou mísitelností složek . . . . .	298
4.3.9.1.	Fázové diagramy soustav o dvou omezeně mísitelných složkách . . . . .	298
4.3.9.2.	Složky prakticky nemísitelné v kapalně fází — přehánění vodní parou . . . . .	301
4.3.9.3.	Kvantitativní vyjádření vzájemné závislosti rovnovážných proměnných v soustavě o dvou omezeně mísitelných složkách . . . . .	303
4.3.10.	Fázové rovnováhy v kondensovaných soustavách . . . . .	304
4.3.10.1.	Rovnováha mezi dvěma kapalnými fázemi ze nepřítomnosti fáze plynné . . . . .	305
4.3.10.2.	Rovnováha mezi kapalnými a tuhými fázemi . . . . .	307
	a) Experimentální stanovení rovnováhy mezi kapalnými a tuhými fázemi v soustavách o dvou složkách . . . . .	308
	b) Klasifikace kondensovaných soustav o dvou složkách . . . . .	309
4.4.	Fázové rovnováhy v soustavě o třech složkách . . . . .	319
4.4.1.	Grafické znázornění složení soustav o třech složkách . . . . .	320
4.4.2.	Rovnováha mezi kapalnou a plynou fází v soustavě o třech složkách . . . . .	321

4.4.3.	Rovnováha mezi kapalnými fázemi v soustavě o třech omezeně mísitelných složkách . . . . .	323
4.4.3.1.	Fázové diagramy soustav o třech omezeně mísitelných složkách . . . . .	323
4.4.3.2.	Experimentální určení rovnováhy kapalina–kapalina . . . . .	325
4.4.3.3.	Vzájemná závislost rovnovážných složení kapalných fází v soustavě o třech složkách . . . . .	325
4.4.4.	Tuhá látka rozpustná ve dvou nemísitelných kapalinách . . . . .	326
4.4.5.	Rovnováha kapalných a tuhých fází v soustavě o třech složkách . . . . .	328
Literatura . . . . .		329
5.	Chemické rovnováhy . . . . .	331
5.1.	Rovnováha v soustavě, jejíž složky spolu reagují . . . . .	331
5.1.1.	Rovnovážná konstanta . . . . .	331
5.1.2.	Soustava mimo rovnováhu-reakční isoterma . . . . .	333
5.1.3.	Standardní změna volné entalpie $\Delta G^0$ . . . . .	335
5.2.	Výpočet rovnovážné konstanty ze složení soustavy v rovnováze . . . . .	336
5.2.1.	Volba standardních stavů . . . . .	336
5.2.2.	Reakce mezi plynnými složkami . . . . .	337
5.2.3.	Oprava na neidealitu plynné fáze . . . . .	339
5.2.4.	Heterogenní reakce . . . . .	341
5.2.5.	Reakce v kapalných roztocích . . . . .	342
5.3.	Výpočet rovnovážného složení . . . . .	343
5.3.1.	Hmotová bilance . . . . .	343
5.3.2.	Simultánní rovnováhy . . . . .	350
5.4.	Vliv počátečního složení a tlaku na stupeň přeměny reakce . . . . .	353
5.4.1.	Vliv počátečního složení . . . . .	353
5.4.2.	Vliv inertních látek . . . . .	355
5.4.3.	Vliv tlaku . . . . .	355
5.5.	Závislost rovnovážné konstanty na teplotě . . . . .	358
5.5.1.	Teplotní koeficient rovnovážné konstanty . . . . .	358
5.5.2.	Rovnovážná konstanta jako funkce teploty . . . . .	359
a)	Teplotní závislost $K_a$ při konstantním reakčním teplu . . . . .	359
b)	Výpočet reakčního tepla . . . . .	361
c)	Rozvoj teplotní závislosti $K_a$ . . . . .	363
d)	Výpočet rovnovážné teploty . . . . .	367
5.5.3.	Vliv teploty na stupeň přeměny reakce . . . . .	369
5.6.	Třetí věta termodynamická . . . . .	372
5.6.1.	Nernstův tepelný teorém . . . . .	372
5.6.2.	Experimentální ověření třetí věty . . . . .	375
5.6.3.	Nedosažitelnost absolutní nuly a uskutečňování velmi nízkých teplot . . . . .	376
5.6.4.	Výpočet absolutní entropie . . . . .	379
5.6.5.	Standardní entropie . . . . .	382
5.7.	Úplný výpočet rovnovážné konstanty z termických dat . . . . .	385
5.7.1.	Příklad výpočtu . . . . .	385

5.7.2. Tabele volných enthalpií . . . . .	392
Literatura . . . . .	393
6. Základy nevratné termodynamiky . . . . .	395
6.1. Základní pojmy a definice . . . . .	395
6.2. Postulát o tocích . . . . .	398
6.3. Produkce entropie . . . . .	399
6.4. Fenomenologické rovnice, Onsagerův postulát . . . . .	401
6.5. Aplikace nevratné termodynamiky . . . . .	403
6.5.1. Termoelektrický jev . . . . .	403
6.5.2. Difuze v plynných soustavách . . . . .	408
Literatura . . . . .	410
Dodatek 1 . . . . .	411
D.1. Funkce o několika proměnných . . . . .	411
D.2. Některé obecné vztahy mezi částečnými derivacemi . . . . .	412
D.3. Vlastnosti celkového diferenciálu . . . . .	414
D.3.1. Dvě nezávisle proměnné . . . . .	414
D.3.2. Několik nezávisle proměnných . . . . .	416
Dodatek 2 . . . . .	418
Základní standardy a jednotky délky, hmoty a času v soustavě MKS . . . . .	418
Dodatek 3 . . . . .	419
Mezinárodní teplotní stupnice . . . . .	419
Dodatek 4 . . . . .	421
Hodnoty fyzikálně chemických konstant . . . . .	421
Závěrečné poznámky . . . . .	424
Rejstřík . . . . .	425