

# Obsah

## Úvod

## Seznam symbolů

<b>1</b>	<b>Základní pojmy</b>	<b>7</b>
1.1	Systém . . . . .	7
1.1.1	Izolovaný systém . . . . .	7
1.1.2	Uzavřený systém . . . . .	7
1.1.3	Otevřený systém . . . . .	7
1.1.4	Fáze, homogenní a heterogenní systém . . . . .	8
1.2	Energie . . . . .	8
1.2.1	Teplo . . . . .	8
1.2.2	Práce . . . . .	8
1.3	Veličiny . . . . .	9
1.3.1	Intenzivní a extenzivní veličiny . . . . .	9
1.4	Stav systému a jeho změny . . . . .	10
1.4.1	Stav termodynamické rovnováhy . . . . .	10
1.4.2	Postulát o přechodu systému do rovnovážného stavu . . . . .	11
1.4.3	Děj . . . . .	11
1.4.4	Vratné a nevratné děje . . . . .	11
1.4.5	Děje za konstantní veličiny . . . . .	12
1.4.6	Kruhový děj . . . . .	12
1.5	Některé základní a odvozené veličiny . . . . .	12
1.5.1	Hmotnost $m$ . . . . .	12
1.5.2	Látkové množství $n$ . . . . .	13
1.5.3	Molární hmotnost $M$ . . . . .	13
1.5.4	Absolutní teplota $T$ . . . . .	13
1.5.5	Tlak $p$ . . . . .	13
1.5.6	Objem $V$ . . . . .	13
1.6	Čistá látka a směs . . . . .	13
1.6.1	Molární zlomek $i$ -té složky $x_i$ . . . . .	13
1.6.2	Hmotnostní zlomek $w_i$ . . . . .	14
1.6.3	Objemový zlomek $\phi_i$ . . . . .	15
1.6.4	Molární koncentrace $c_i$ . . . . .	16
1.6.5	Molalita $\underline{m}_i$ . . . . .	16

<b>2</b>	<b>Stavové chování</b>	<b>17</b>
2.1	Důležité pojmy, veličiny a symboly . . . . .	17
2.1.1	Molární objem $V_m$ a molární hustota $\rho_m$ . . . . .	17
2.1.2	Specifický objem $V_{spec}$ a specifická hustota $\rho_{spec}$ . . . . .	17
2.1.3	Kompresibilitní faktor $z$ . . . . .	18
2.1.4	Kritický bod . . . . .	18
2.1.5	Redukované veličiny . . . . .	19
2.1.6	Koeficient izobarické roztažnosti $\alpha$ . . . . .	20
2.1.7	Koeficient izotermické stlačitelnosti $\beta$ . . . . .	20
2.1.8	Parciální tlak . . . . .	20
2.2	Stavové rovnice . . . . .	20
2.2.1	Obecná stavová rovnice . . . . .	20
2.2.2	Stavová rovnice ideálního plynu . . . . .	21
2.2.3	Viriální rozvoj . . . . .	21
2.2.4	Boyleova teplota . . . . .	22
2.2.5	Tlakový viriální rozvoj . . . . .	22
2.2.6	Van der Waalsova stavová rovnice . . . . .	23
2.2.7	Redlichova-Kwongova stavová rovnice . . . . .	23
2.2.8	Stavová rovnice Benedictova, Webbova a Rubinova . . . . .	24
2.2.9	Teorém korespondujících stavů (dvouparametrový) . . . . .	24
2.2.10	Použití stavových rovnic . . . . .	25
2.3	Stavové chování kapalin a pevných látek . . . . .	26
2.3.1	Stavové chování pomocí koeficientů izobarické roztažnosti $\alpha$ a izotermické stlačitelnosti $\beta$ . . . . .	26
2.3.2	Rackettova stavová rovnice . . . . .	26
2.3.3	Pevné látky . . . . .	27
2.4	Stavové chování směsí . . . . .	27
2.4.1	Daltonův zákon . . . . .	27
2.4.2	Amagatův zákon . . . . .	28
2.4.3	Ideální směs . . . . .	28
2.4.4	Pseudokritické veličiny . . . . .	29
2.4.5	Stavové rovnice směsí . . . . .	29
2.4.6	Kapalné a pevné směsi . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Základy termodynamiky</b>	<b>31</b>
3.1	Základní postuláty . . . . .	31
3.1.1	0. věta termodynamická . . . . .	31
3.1.2	I. věta termodynamická . . . . .	31
3.1.3	II. věta termodynamická . . . . .	33
3.1.4	III. věta termodynamická . . . . .	33
3.2	Definice základních termodynamických veličin . . . . .	33
3.2.1	Entalpie . . . . .	34
3.2.2	Helmholtzova energie . . . . .	34
3.2.3	Gibbsova energie . . . . .	35
3.2.4	Tepelné kapacity . . . . .	36
3.2.5	Molární termodynamické funkce . . . . .	37

3.2.6	Fugacita . . . . .	37
3.2.7	Fugacitní koeficient . . . . .	38
3.2.8	Absolutní a relativní termodynamické veličiny . . . . .	38
3.3	Některé vlastnosti totálního diferenciálu . . . . .	39
3.3.1	Totální diferenciál . . . . .	39
3.3.2	Totální diferenciál a stavové funkce . . . . .	40
3.3.3	Totální diferenciál součinu a podílu dvou funkcí . . . . .	41
3.3.4	Integrace totálního diferenciálu . . . . .	41
3.4	Spojené formulace I. a II. věty termodynamické . . . . .	42
3.4.1	Gibbsovy rovnice . . . . .	42
3.4.2	Derivace $U$ , $H$ , $F$ a $G$ podle přirozených proměnných . . . . .	42
3.4.3	Maxwellovy relace . . . . .	43
3.4.4	Totální diferenciál entropie jako funkce $T$ , $V$ a $T$ , $p$ . . . . .	43
3.4.5	Přechod od přirozených proměnných k proměnným $T, V$ nebo $T, p$ . . . . .	44
3.4.6	Podmínky termodynamické rovnováhy . . . . .	45
3.5	Změny termodynamických veličin . . . . .	46
3.5.1	Tepelné kapacity . . . . .	46
3.5.2	Vnitřní energie . . . . .	48
3.5.3	Entalpie . . . . .	49
3.5.4	Entropie . . . . .	50
3.5.5	Absolutní entropie . . . . .	52
3.5.6	Helmholtzova energie . . . . .	54
3.5.7	Gibbsova energie . . . . .	55
3.5.8	Fugacita . . . . .	55
3.5.9	Změny termodynamických veličin při nevratných dějích . . . . .	56
<b>Aplikace termodynamiky</b>		<b>59</b>
4.1	Práce . . . . .	59
4.1.1	Vratná objemová práce . . . . .	59
4.1.2	Nevratná objemová práce . . . . .	60
4.1.3	Jiné druhy práce . . . . .	60
4.1.4	Technická práce . . . . .	60
4.2	Teplo . . . . .	61
4.3	Adiabatický děj - Poissonovy rovnice . . . . .	62
4.3.1	Nevratný adiabatický děj . . . . .	63
4.4	Tepelné stroje . . . . .	64
4.4.1	Carnotův tepelný stroj . . . . .	64
4.4.2	Chladicí stroj . . . . .	67
4.4.3	Tepelný stroj s ustáleným tokem látky . . . . .	68
4.4.4	Jouleův-Thomsonův efekt . . . . .	69
4.4.5	Jouleův-Thomsonův koeficient . . . . .	70
4.4.6	Inverzní teplota . . . . .	71

7.1.8	Bod tání . . . . .	103
7.1.9	Normální bod tání . . . . .	103
7.1.10	Bod tuhnutí . . . . .	103
7.1.11	Trojný bod . . . . .	104
7.2	Termodynamické podmínky ve vícefázových systémech . . . . .	104
7.2.1	Extenzivní a intenzivní kritéria fázové rovnováhy . . . . .	104
7.2.2	Fázové přechody prvního a druhého druhu . . . . .	105
7.3	Gibbsův fázový zákon . . . . .	105
7.3.1	Nezávisle a závisle proměnné veličiny . . . . .	105
7.3.2	Intenzivní nezávisle proměnné veličiny . . . . .	106
7.3.3	Stupně volnosti . . . . .	106
7.3.4	Gibbsův fázový zákon . . . . .	106
7.4	Fázové diagramy . . . . .	107
7.4.1	Obecné pojmy . . . . .	107
7.4.2	Fázový diagram jednosložkových systémů . . . . .	107
7.4.3	Fázové diagramy dvousložkových směsí . . . . .	108
7.4.4	Fázové diagramy tříložkových směsí . . . . .	109
7.4.5	Hmotná bilance . . . . .	110
7.5	Fázové rovnováhy čistých látek . . . . .	112
7.5.1	Clapeyronova rovnice . . . . .	112
7.5.2	Clausiova-Clapeyronova rovnice . . . . .	112
7.5.3	Rovnováha kapalina - pára . . . . .	113
7.5.4	Rovnováha pevná fáze - pára . . . . .	114
7.5.5	Rovnováha pevná fáze - kapalina . . . . .	114
7.5.6	Rovnováha pevná fáze - pevná fáze . . . . .	115
7.5.7	Rovnováha mezi třemi fázemi . . . . .	115
7.6	Rovnováha kapalina - pára u směsí . . . . .	115
7.6.1	Pojem rovnováhy kapalina - pára . . . . .	115
7.6.2	Raoultův zákon . . . . .	115
7.6.3	Rovnováha kapalina-pára s ideální parní a reálnou kapalnou fází . . . . .	117
7.6.4	Obecné řešení rovnováhy kapalina - pára . . . . .	117
7.6.5	Fázové diagramy dvousložkových systémů . . . . .	118
7.6.6	Azeotropický bod . . . . .	118
7.6.7	Vliv obsahu netěkavé látky na tlak a teplotu varu . . . . .	121
7.6.8	Vysokotlaká rovnováha kapalina-pára . . . . .	121
7.7	Rovnováha kapalina - plyn u směsí . . . . .	122
7.7.1	Základní pojmy . . . . .	122
7.7.2	Henryho zákon pro binární systém . . . . .	122
7.7.3	Odhady Henryho konstanty . . . . .	123
7.7.4	Vliv teploty a tlaku na rozpustnost plynu . . . . .	124
7.7.5	Jiné způsoby vyjádření rozpustnosti plynů . . . . .	125
7.7.6	Rovnováha kapalina - plyn ve složitějších soustavách . . . . .	126
7.8	Rovnováha kapalina - kapalina . . . . .	126
7.8.1	Podmínky rovnováhy za konstantní teploty a tlaku . . . . .	126
7.8.2	Dvousložkový systém se dvěma kapalnými fázemi . . . . .	127
7.8.3	Dvousložkový systém se dvěma kapalnými fázemi a fází plynou . . . . .	127

7.8.4	Třísložkový systém se dvěma kapalnými fázemi . . . . .	128
7.9	Rovnováha kapalina-pevná fáze u směsí . . . . .	129
7.9.1	Základní pojmy . . . . .	130
7.9.2	Obecná podmínka rovnováhy . . . . .	130
7.9.3	Dvousložkové systémy s úplně nemísitelnými složkami v pevné fázi . . . . .	130
7.9.4	Dvousložkové systémy s úplně mísitelnými složkami v kapalně i pevné fázi . . . . .	132
7.9.5	Dvousložkové systémy s omezeně mísitelnými složkami v kapalně nebo pevné fázi . . . . .	132
7.9.6	Tvorba sloučeniny v pevné fázi . . . . .	133
7.9.7	Třísložkové systémy . . . . .	133
7.10	Rovnováha plyn-pevná fáze u směsí . . . . .	133
7.10.1	Obecná podmínka rovnováhy . . . . .	135
7.10.2	Izobarická rovnováha v dvousložkovém systému . . . . .	135
7.10.3	Izotermická rovnováha v dvousložkovém systému . . . . .	136
7.11	Osmotická rovnováha . . . . .	136

## Rejstřík

<b>5</b>	<b>Termochemie</b>	<b>73</b>
5.1	Reakční teplo a reakční termodynamické veličiny . . . . .	73
5.1.1	Lineární kombinace chemických reakcí . . . . .	74
5.1.2	Hessův zákon . . . . .	75
5.2	Standardní reakční entalpie $\Delta H_r^\circ$ . . . . .	75
5.2.1	Standardní slučovací entalpie $\Delta H_{sl}^\circ$ . . . . .	75
5.2.2	Standardní spalná entalpie $\Delta H_{sp}^\circ$ . . . . .	76
5.3	Kirchhoffova věta - závislost reakční entalpie na teplotě . . . . .	77
5.4	Entalpické bilance . . . . .	78
5.4.1	Adiabatická teplota reakce . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Termodynamika homogenních směsí</b>	<b>81</b>
6.1	Ideální směsi . . . . .	81
6.1.1	Obecná ideální směs . . . . .	81
6.1.2	Ideální směs ideálních plynů . . . . .	82
6.2	Integrální veličiny . . . . .	83
6.2.1	Směšovací veličiny . . . . .	83
6.2.2	Dodatkové veličiny . . . . .	84
6.2.3	Rozpouštěcí teplo (integrální) . . . . .	84
6.3	Diferenciální veličiny . . . . .	86
6.3.1	Parciální molární veličiny . . . . .	86
6.3.2	Vlastnosti parciálních molárních veličin . . . . .	86
6.3.3	Určování parciálních molárních veličin . . . . .	87
6.3.4	Dodatkové parciální molární veličiny . . . . .	88
6.3.5	Diferenciální rozpouštěcí a zředovací tepla . . . . .	89
6.4	Termodynamika otevřeného systému a chemický potenciál . . . . .	91
6.4.1	Termodynamické veličiny u otevřeného systému . . . . .	91
6.4.2	Chemický potenciál . . . . .	91
6.5	Fugacita a aktivita . . . . .	92
6.5.1	Fugacita . . . . .	92
6.5.2	Fugacitní koeficient . . . . .	93
6.5.3	Referentní stavy . . . . .	94
6.5.4	Aktivita . . . . .	95
6.5.5	Aktivitní koeficient . . . . .	98
6.5.6	Závislost dodatkové Gibbsovy energie a aktivitních koeficientů na složení . . . . .	100
<b>7</b>	<b>Fázové rovnováhy</b>	<b>101</b>
7.1	Základní pojmy . . . . .	101
7.1.1	Pojem fázové rovnováhy . . . . .	101
7.1.2	Koexistující fáze . . . . .	101
7.1.3	Fázový přechod . . . . .	101
7.1.4	Bod varu . . . . .	102
7.1.5	Normální bod varu . . . . .	102
7.1.6	Rosný bod . . . . .	103
7.1.7	Tenze par . . . . .	103