
Obsah

Předmluva	5
1. Základy klasické termodynamiky	13
1.1. Úvod – Obor klasické termodynamiky	13
1.2. Základní pojmy a definice	14
1.2.1. Systém	14
1.2.2. Stav a vlastnosti systému	15
1.2.3. Termodynamický děj a termodynamická rovnováha	16
1.3. Stavové proměnné a stavová rovnice	17
1.3.1. Teplota – Nultý termodynamický princip	17
1.3.2. Tlak	19
1.3.3. Objem	20
1.3.4. Molární hmota	20
1.3.5. Složení	22
1.3.6. Symbolika	23
1.3.7. Stavová rovnice	23
1.4. První termodynamický princip	24
1.4.1. Práce, energie, teplo	24
Práce	25
Energie	27
Teplo	27
1.4.2. Mechanický ekvivalent tepla	28
1.4.3. Princip zachování energie	29
1.4.4. Vnitřní energie	29
1.4.5. Matematická formulace prvního termodynamického principu	31
1.4.6. Děj adiabatický a děj, při němž systém nekoná práci	32
1.5. Enthalpie a tepelné kapacity	33
1.5.1. Enthalpie	33
1.5.2. Tepelné kapacity	35
1.5.3. Molární teplo za stálého objemu a molární teplo za stálého tlaku	36
1.5.4. Rozdíl molárních tepel za stálého tlaku a za stálého objemu	36
1.5.5. Závislost molárních tepel na teplotě	37
1.6. Reakční teplo	39
1.6.1. Slučovací teplo	41
1.6.2. Spalné teplo	43
1.6.3. Závislost reakčního tepla na teplotě	45

1.6.4.	Adiabatická reakční teplota	48
1.7.	Aplikace prvního termodynamického principu na ideální plyn	49
1.7.1.	Závislost vnitřní energie ideálního plynu na objemu	49
1.7.2.	Enthalpie ideálního plynu	51
1.7.3.	Rozdíl molárních tepel za stálého tlaku a za stálého objemu	52
1.7.4.	Expanse a komprese ideálního plynu	52
	Vratný isothermní děj	52
	Vratný adiabatický děj	54
1.8.	Druhý termodynamický princip	57
1.8.1.	Nevratné a vratné děje	57
1.8.2.	Matematická formulace druhého termodynamického principu	59
1.8.3.	Historické formulace druhého termodynamického principu	59
	1.8.3.1. Přeměna tepla na práci	60
	1.8.3.2. Carnotův cyklus	61
	1.8.3.3. Formulace Planckova – Kelvinova, formulace Clausiova, Carnotův teorém	64
	1.8.3.4. Entropie	66
1.8.4.	Carathéodoryho princip	69
	1.8.4.1. Existence nové stavové funkce	69
	1.8.4.2. Reciproká absolutní teplota jako možný integrační faktor	70
	1.8.4.3. Změna entropie při nevratném ději	72
1.8.5.	Termodynamická teplotní stupnice	74
1.8.6.	Spojené formulace I. a II. termodynamického principu	75
1.8.7.	Závislost entropie na stavových proměnných a na fyzikálním stavu systému	75
	1.8.7.1. Závislost entropie jednoduchého systému na teplotě a objemu	75
	1.8.7.2. Závislost entropie jednoduchého systému na teplotě a tlaku	76
	1.8.7.3. Změna entropie při fázových přeměnách	77
	1.8.7.4. Změna entropie při nevratných dějích	78
1.8.8.	Energetické funkce U a H	79
	1.8.8.1. Energetické funkce U a H a stavové chování	79
	1.8.8.2. Rozdíl molárních tepel za stálého tlaku a za stálého objemu	80
1.8.9.	Energetické funkce F a G	81
	1.8.9.1. Helmholtzova funkce F	81
	1.8.9.2. Gibbsova funkce G	83
	1.8.9.3. Závislost energetických funkcí F a G na stavových proměnných P, V, T	83
	1.8.9.4. Gibbsovy – Helmholtzovy rovnice	84
1.8.10.	Podmínky termodynamické rovnováhy	85
	1.8.10.1. Systém izolovaný tepelně a mechanicky	85
	1.8.10.2. Isothermní systém izolovaný mechanicky	86
	1.8.10.3. Isothermní isobarický systém	86
1.8.11.	Přehled významných termodynamických vztahů	87
	Literatura	88
2.	Termodynamika jednofázové fluidní soustavy	89
2.1.	Stavové chování plynů	89
2.1.1.	Čistý plyn v oboru nízkých tlaků	89
2.1.2.	Plynná směs v oboru nízkých tlaků – Daltonův a Amagatův zákon	91
2.1.3.	Čistý plyn v oboru vyšších tlaků	92
	2.1.3.1. Viriální rozvoj	94
	2.1.3.2. Van der Waalsova rovnice	94
	2.1.3.3. Redlichova – Kwongova rovnice	97

2.1.3.4.	Beattieova – Bridgmanova stavová rovnice	97
2.1.3.5.	Stavová rovnice BWR	98
2.1.4.	Plynná směs v oboru vyšších tlaků	99
2.1.4.1.	Pravidlo o aditivitě objemů a tlaků	100
2.1.4.2.	Kombinační pravidla o konstantách stavových rovnic	101
2.1.5.	Kritický stav	103
2.1.5.1.	Kontinuita plynného a kapalného stavu	105
2.1.5.2.	Van der Waalsova rovnice a kritický stav	106
2.1.5.3.	Redukovaná van der Waalsova rovnice	108
2.1.5.4.	Teorém korespondujících stavů	109
2.2.	Stavové chování kapalin	112
2.3.	Energetické funkce plynů a kapalin	115
2.3.1.	Enthalpie	115
2.3.2.	Vnitřní energie	117
2.3.3.	Entropie	117
2.3.4.	Molární tepla	118
2.3.5.	Jouleův – Thomsonův efekt	119
2.3.6.	Inversní teplota	121
2.3.7.	Fugacita a fugacitní koeficient	122
3.	Termodynamika vícefázových soustav	128
3.1.	Fázová rovnováha v soustavě o jedné složce	128
3.1.1.	Intenzivní kritérium rovnováhy	128
3.1.2.	Jednoduchý fázový diagram soustavy o jedné složce	130
3.1.3.	Vztah mezi teplotou a rovnovážným tlakem v soustavě o jedné složce a dvou fázích – Clapeyronova rovnice	131
3.1.3.1.	Závislost tlaku nasycených par kapalin na teplotě – Clausiusova – Clapeyronova rovnice	132
3.1.3.2.	Antoineova a Calingaertova – Davisova rovnice	134
3.1.3.3.	Gamsonova – Watsonova rovnice	136
3.1.3.4.	Grafické metody vyjádření závislosti tlaku nasycených par na teplotě – Coxův – Othmerův diagram	136
3.1.3.5.	Výparné teplo kapalin	138
a)	Přibližný výpočet výparného tepla kapalin	138
b)	Závislost výparného tepla kapalin na teplotě	139
3.1.3.6.	Závislost tlaku nasycených par tuhých látek na teplotě	139
3.1.3.7.	Clapeyronova rovnice v soustavě o dvou kondenzovaných fázích	139
3.2.	Termodynamický popis soustavy o více složkách	140
3.2.1.	Parciální molární veličiny	141
3.2.1.1.	Parciální molární objem	141
3.2.1.2.	Gibbsova – Duhemova rovnice v soustavě o dvou složkách	143
3.2.1.3.	Vyhodnocení parciálních molárních veličin z experimentálních dat	144
a)	Metoda tečen	144
b)	Metoda zdánlivé molární veličiny	145
c)	Metoda úseků	147
d)	Metoda dodatkových směšovacích funkcí	150
3.2.1.4.	Parciální molární enthalpie a diferenciální molární teplo rozpouštěcí	151
a)	Vyhodnocení diferenciálních molárních rozpouštěcích tepel z experimentálních dat	152
b)	Enthalpická bilance v roztocích	154

3.2.1.5. Parciální molární veličiny v soustavě o k -složkách	155
3.2.2. Intenzivní kritérium fázové rovnováhy v soustavě o více složkách	157
3.2.2.1. Závislost Gibbsovy funkce otevřené soustavy na stavových proměnných	157
3.2.2.2. Chemický potenciál	158
3.2.2.3. Rovnováha v soustavě o více složkách a více fázích	160
3.2.2.4. Gibbsov fázový zákon	162
3.3. Fázové rovnováhy v soustavě o dvou složkách	163
3.3.1. Jednoduché fázové diagramy v soustavě o dvou složkách a dvou fázích	164
3.3.1.1. Isotermní diagram	164
3.3.1.2. Isobarický diagram	164
3.3.1.3. Pákové pravidlo	165
3.3.1.4. Diagram rovnovážných složení fází	166
3.3.2. Termodynamika rovnováhy mezi kapalnou a plynnou fází dvousložkových soustav v pojetí G. N. Lewise	166
3.3.2.1. Fugacita v soustavě o více složkách a její závislost na stavových proměnných	167
3.3.2.2. Definice ideálního roztoku	169
3.3.2.3. Důsledky plynoucí z definice ideálního roztoku	170
3.3.3. Rovnováha mezi kapalnou a plynnou fází v ideální soustavě o dvou složkách	171
3.3.3.1. Soustava za stálé teploty	172
3.3.3.2. Soustava za stálého tlaku	174
3.3.4. Rozpustnost plynů v kapalinách	176
3.3.4.1. Henryho zákon	177
3.3.4.2. Rozpustnost plyných směsí	178
3.3.4.3. Závislost rozpustnosti plynů na teplotě	179
3.3.5. Zředěné roztoky	180
3.3.5.1. Snížení tlaku nasycených par nad roztokem	180
3.3.5.2. Zvýšení bodu varu	182
3.3.5.3. Snížení bodu tání	185
3.3.5.4. Osmotický tlak	185
3.3.6. Rovnováha mezi kapalnou a plynnou fází v reálné soustavě o dvou složkách	188
3.3.6.1. Aktivita a aktivitní koeficient	190
3.3.6.2. Závislost aktivity a aktivitního koeficientu na stavových proměnných	191
3.3.6.3. Směšovací a dodatková změna Gibbsovy funkce	193
3.3.7. Rovnováha mezi plynnou fází a kapalnými fázemi v soustavě s omezenou mísitelností složek	198
3.3.7.1. Fázové diagramy soustav o dvou omezeně mísitelných složkách	198
3.3.7.2. Složky prakticky nemísitelné v kapalně fází – přehánění vodní parou	201
3.3.7.3. Kvantitativní vyjádření vzájemné závislosti rovnovážných proměnných v soustavě o dvou omezeně mísitelných složkách	202
3.3.8. Rovnováha mezi dvěma kapalnými fázemi za nepřítomnosti fáze plyné	204
3.4. Fázové rovnováhy v soustavě o třech složkách	205
3.4.1. Grafické znázornění složení soustav o třech složkách	205
3.4.2. Rovnováha mezi kapalnou a plynnou fází v soustavě o třech složkách	206
3.4.3. Rovnováha mezi kapalnými fázemi v soustavě o třech omezeně mísitelných složkách	208
3.4.3.1. Fázové diagramy soustav o třech omezeně mísitelných složkách	208
3.4.3.2. Vzájemná závislost rovnovážných složení kapalných fází v soustavě o třech složkách	210
3.4.4. Tuhá látka rozpustná ve dvou nemísitelných kapalinách	211
3.4.5. Rovnováha kapalných a tuhých fází v soustavě o třech složkách	212
Literatura	213

4. Chemické rovnováhy	215
4.1. Intenzivní kritérium chemické rovnováhy	215
4.2. Rovnovážná konstanta	216
4.2.1. Volba standardního stavu	217
4.2.2. Výpočet rovnovážné konstanty v plynné soustavě v oboru nízkých tlaků	218
4.2.3. Výpočet rovnovážné konstanty v plynné soustavě v oboru vyšších tlaků	219
4.2.4. Výpočet rovnovážné konstanty v heterogenní soustavě	220
4.3. Reakční isoterma	221
4.4. Výpočet rovnovážného složení	223
4.4.1. Plynná soustava v oboru nízkých tlaků	225
4.4.2. Plynná soustava v oboru vyšších tlaků	226
4.4.3. Simultánní chemické rovnováhy	229
4.5. Vliv počátečního složení a tlaku na stupeň přeměny reakce	231
4.5.1. Vliv počátečního složení	231
4.5.2. Vliv tlaku	233
4.5.3. Vliv inertních látek	235
4.6. Závislost rovnovážné konstanty na teplotě	235
4.6.1. Rozvoj teplotní závislosti rovnovážné konstanty	236
4.6.2. Výpočet reakčního tepla	241
4.6.3. Výpočet reakční teploty	242
4.6.4. Vliv teploty na stupeň přeměny reakce	245
4.7. Třetí termodynamický princip	247
4.7.1. Nernstův tepelný teorém	247
4.7.2. Nedosažitelnost absolutní nuly	251
4.7.3. Výpočet absolutní entropie	252
4.7.4. Úplný výpočet rovnovážné konstanty z termických dat	257
4.7.5. Tabulace termodynamických dat	260
4.8. Rovnováhy v soustavách elektrolytů	264
4.8.1. Termodynamický popis roztoků elektrolytů	266
4.8.1.1. Zředěný roztok jako referenční soustava	266
4.8.1.2. Racionální, praktická a molaritní aktivita složky	267
4.8.1.3. Aktivita a aktivitní koeficienty iontů	270
4.8.2. Experimentální stanovení aktivitních koeficientů složek v roztocích elektrolytů	276
4.8.2.1. Metoda snížení bodu tuhnutí	276
4.8.2.2. Aktivitní koeficienty z měření rozpustnosti	280
4.8.3. Iontová síla	282
4.8.4. Galvanické články	285
4.8.4.1. Elektromotorické napětí galvanického článku	285
4.8.4.2. Měření elektromotorického napětí článku	287
4.8.4.3. Nernstova rovnice	288
4.8.4.4. Závislost elektromotorického napětí článku na tlaku a teplotě	293
4.8.4.5. Potenciály elektrod	295
a) Konvence o značení článků a o znaménku elektromotorického napětí a elektrodových potenciálů	295
b) Základní typy elektrod	299
4.8.4.6. Aplikace měření elektromotorického napětí galvanických článků	302
a) Určení změn termodynamických funkcí	302
b) Určení součinu rozpustnosti	303
c) Určení pH vodných roztoků	305
d) Potenciometrické titrace	309

4.8.5. Rovnováhy v roztocích slabých elektrolytů	312
4.8.5.1. Kyseliny a zásady	312
4.8.5.2. Brønstedovo pojetí kyselin a zásad	313
4.8.5.3. Protolytické reakce ve vodném a nevodném prostředí	314
4.8.5.4. Neutralisace a hydrolysa	318
4.8.5.5. Tlumící směsi (pufry)	320
4.8.6. Rovnováhy v soustavách silných elektrolytů	325
4.8.6.1. Rovnováha mezi kapalnou a plynnou fází v soustavě o více složkách, které spolu reagují	325
4.8.6.2. Závislost parciálních tlaků komponent ve vicesložkové soustavě na složení kapalně fáze	330
Literatura	337
Dodatek 1	339
Dl. 1. Funkce o několika proměnných	339
Dl. 2. Některé obecné vztahy mezi částečnými derivacemi	340
Dl. 3. Vlastnosti celkového diferenciálu	341
Dl. 4. Homogenní funkce	344
Dodatek 2. Základní standardy a jednotky délky, hmoty a času v soustavě MKS	346
Dodatek 3. Hodnoty fyzikálně chemických konstant	347
Dodatek 4. Vztahy mezi molárním zlomkem, molalitou a molaritou	350
Dodatek 5. Lineární diferenciální formy	356
D5.1 Kategorie lineárních diferenciálních forem	356
D5.2 Carathéodoryho věty	362
D5.3 Příklady forem holonomních a anholonomních	365
Rejstřík	369